

SECCIONES EFICACES MULTIPLES DIFERENCIALES PARA IONIZACIÓN DE AGUA LÍQUIDA: EFECTOS DE LA ORIENTACIÓN MOLECULAR.

MULTIPLE DIFFERENTIAL CROSS SECTIONS OF LIQUID WATER: MOLECULAR ORIENTATION EFFECTS.

M.L. de Sanctis^{*1}, R. Vuilleumier², M.-F. Politis³, C. Stia¹ and O. Fojón¹

¹Instituto de Física Rosario, UNR-CONICET, Pellegrini 250, (2000) Rosario, Argentina

²École Normale Supérieure, Département de Chimie, UMR 8640 CNRS-ENS-UPMC, 24, rue Lhomond, 75005 Paris, France

³Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, CNRS UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard François Mitterrand 91025 Evry, France
e-mail: mldesanc@fceia.unr.edu.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 25/06/2012

Estudiamos la ionización simple de moléculas de agua en estado líquido por impacto de electrones rápidos en una geometría coplanar y bajo condiciones cinemáticas asimétricas. En el marco de una aproximación de electrones independientes y mediante un modelo de primer orden, calculamos secciones eficaces múltiple diferenciales. Los orbitales moleculares del agua líquida se describen de manera realista a través de un formalismo de orbitales de Wannier. Analizamos el efecto de la orientación molecular sobre las secciones de ionización desde cada uno de estos orbitales y comparamos con resultados teóricos previos para la fase gaseosa. Encontramos que la eyección electrónica está determinada fuertemente por la orientación molecular.

Palabras Claves: ionización, agua líquida, orientaciones moleculares.

We study the single ionization of water molecules in liquid phase by impact of fast electrons in a coplanar geometry and under asymmetric kinematic conditions. In the framework of an independent electron approximation, we compute multiple differential cross sections through a first order model. The molecular orbitals for liquid water are represented in a realistic way through a Wannier orbital formalism. We analyze the effect of the molecular orientation on the cross sections for ionization from each water orbital and a comparison with previous theoretical results for the gas phase is performed. We found that electron ejection is highly influenced by molecular orientation.

Key Word: ionization, liquid water, molecular orientation.

I. INTRODUCCIÓN

En diversas terapias para el tratamiento de tumores malignos se utilizan radiaciones ionizantes, como por ejemplo, rayos Gamma en la Cobaltoterapia, electrones energéticos en la terapia con haces de electrones, etc. Para aumentar la eficiencia de estos tratamientos se requiere conocer en detalle los procesos involucrados. El efecto biológico final de las radiaciones ionizantes sobre la materia viva resulta de una serie de eventos y transformaciones químicas iniciados por las mismas. Dicho efecto se debe en gran medida a la acción ejercida sobre el agua en fase líquida que compone de forma mayoritaria los tejidos biológicos. Por lo tanto, el estudio de esta fase es fundamental para comprender los procesos fisico-químicos que se producen. Uno de los más relevantes es la ionización de moléculas de agua por impacto de electrones veloces. En particular, es de sumo interés el estudio del espectro de los electrones eyectados con baja velocidad (electrones lentos) debido a su potencial capacidad de dañar las estructuras celulares. Sin embargo, a pesar de existir numerosos

trabajos para la ionización en el estado gaseoso⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾, sólo unos pocos se dedican a la fase líquida⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾. Para tratar adecuadamente esta fase es necesario describir de forma realista los estados electrónicos de las moléculas. Esta es una tarea complicada que sumada a las complejidades del problema de colisión en sí (entre ellas, una correcta descripción de las interacciones coulombianas entre los fragmentos cargados del canal final de la reacción) vuelve al problema prácticamente intratable. Por lo tanto, en la obtención de los observables de la reacción (las secciones eficaces múltiples diferenciales, SEMD) se requiere de aproximaciones que faciliten el estudio de los procesos de interés.

El objetivo de este trabajo es estudiar de manera sencilla la influencia de la orientación molecular en las reacciones de ionización simple ($e,2e$) de agua en fase líquida. Empleamos un modelo perturbativo de primer orden obtenido en el marco de una aproximación de electrones independientes⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾. Para una apropiada descripción de la fase líquida utilizamos un formalismo basado en orbitales de Wannier⁽¹⁴⁾ que permite describir

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

el estado ligado de una molécula individual de agua en fase líquida. Consideramos una geometría coplanar en la cual los electrones incidente, eyectado y dispersado yacen en el plano de la colisión (definido por las direcciones de incidencia y dispersión). Trabajamos con condiciones cinemáticas asimétricas para las cuales en el canal final de la reacción se tienen un electrón rápido y uno lento. De acuerdo a lo mencionado anteriormente en relación a la capacidad de daño celular, analizamos en detalle la distribución angular de los electrones eyectados lentos. Estudiamos la influencia de la orientación espacial de la molécula sobre dichos espectros mostrando además cómo se encuentran representados en las SEMD los mecanismos clásicos de colisión.

Utilizamos unidades atómicas (a.u.) a menos que se especifique lo contrario.

II. TEORIA

Cálculo de las secciones

Con nuestro modelo de primer orden⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾, obtenemos SEMD mediante una aproximación monoeléctronica que permite reducir el problema multielectronico a un problema de un electrón *activo*. Dicha aproximación ha arrojado buenos resultados en diversos sistemas multielectronicos⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ e incluso con agua líquida⁽¹⁰⁾, estando su validez dada por el hecho de que a altas energías de incidencia la relajación del blanco es despreciable durante el tiempo efectivo de la colisión.

Las SEMD para una orientación molecular determinada por los ángulos de Euler α , β y γ , resultan:

$$\frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_s d\Omega_{mol}} = N(2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \left| \langle \Psi_f^- | V_i | \Psi_i^j \rangle \right|^2 \quad (1)$$

donde Ψ_i^j y Ψ_f^- representan las funciones de onda inicial y final (esta última con condiciones asintóticas de onda entrante), respectivamente. E_e es la energía de eyección y V_i es la perturbación en el estado inicial. Los vectores momento correspondientes a los electrones incidente, eyectado y dispersado, se representan por \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_e y \mathbf{k}_s , respectivamente. $d\Omega_e$ y $d\Omega_s$ son los ángulos sólidos correspondientes a \mathbf{k}_e y \mathbf{k}_s , respectivamente, mientras que $d\Omega_{mol} = \sin\beta da d\beta d\gamma$. No tenemos en cuenta el intercambio electrónico ya que nos interesan colisiones asimétricas. Entonces, $N=2$ representa el número de electrones en cada orbital considerado.

La función de onda inicial se elige como:

$$\Psi_i^j = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (2)$$

donde los vectores \mathbf{R} y \mathbf{r} representan la posición del electrón incidente y del electrón activo, respectivamente, respecto al centro de masa de la molécula. El orbital molecular inicial $\Phi_j(\mathbf{r})$ corresponde a alguno de los cuatro orbitales moleculares más externos del agua líquida.

La función de onda final se elige como:

$$\Psi_f^- \approx \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\nu, \mathbf{k}_e; \mathbf{r}) \quad (3)$$

donde la función coulombiana:

$$C(\nu, \mathbf{k}_e; \mathbf{r}) = \Gamma(1-i\nu) e^{-\frac{\pi\nu}{2}} \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} {}_1F_1(i\nu, 1; -i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}))$$

describe al electrón ionizado del canal final en el campo del blanco residual a distancias asintóticamente grandes, siendo ${}_1F_1$ la función hipergeométrica confluyente y $\nu = -Z^*/k_e = -1/k_e$ el parámetro de Sommerfeld. La carga $Z^*=1$ representa la interacción del electrón eyectado con el blanco residual a distancias asintóticas. Esto es, se supone que los electrones pasivos apantallan totalmente las cargas nucleares a distancias suficientemente alejadas del blanco.

Despreciamos la distribución de carga de los electrones pasivos en la molécula y la de los núcleos, considerando una interacción coulombiana efectiva entre el proyectil y estas partículas descrita por una carga efectiva igual a la unidad. Así la perturbación en el canal inicial resulta:

$$V_i = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} - \frac{1}{R} \quad (4)$$

Orbitales moleculares para el agua líquida

Para obtener las funciones de onda de una molécula de agua en la fase líquida, se utiliza una representación introducida por Vuilleumier *et al*⁽¹⁸⁾. En la misma se parte de los orbitales de Wannier máximamente localizados, obtenidos a través de una transformación unitaria de los orbitales deslocalizados de Kohn-Sham, tal que minimice la dispersión espacial (para más detalles ver Ref. (11)). Agrupando los orbitales de Wannier correspondientes a una molécula determinada y diagonalizando en cada subespacio molecular se obtienen orbitales electrónicos *efectivos* localizados sobre cada una de las moléculas. Estos resultan similares a los orbitales moleculares estándar de la molécula de agua aislada de simetría C_{2v} y en consecuencia, su nomenclatura es semejante a la de la fase gaseosa: $1B_1$, $2A_1$, $1B_2$ y $1A_1$ (no se incluye el orbital más interno del Oxígeno). En la Fig. 1 Se encuentran representados dichos orbitales efectivos.

La fase líquida se simula con 128 moléculas de agua contenidas en una caja cúbica de 30 a.u. de lado bajo condiciones periódicas y en equilibrio térmico a 300K. A fin de que las funciones de onda satisfagan las condiciones de borde correspondientes a estados ligados, esto es, que tiendan a cero sobre las caras de la caja, la simulación se realizó con una de mayores dimensiones que las empleadas en el trabajo original de Hunt *et al*⁽¹⁴⁾. Así, las energías medias de ionización para los orbitales $1B_1$, $2A_1$, $1B_2$ y $1A_1$ resultan -8.26eV, -10.24eV, -13.15eV, -25.66eV, respectivamente.

III. RESULTADOS

Mediante cuadraturas numéricas, calculamos las SEMD para energías de incidencia $E_i=250\text{eV}$, eyección $E_e=5\text{eV}$ y ángulos de dispersión $\theta_s=0^\circ$ y $\theta_s=15^\circ$ en una geometría coplanar. Obtenemos las SEMD a orientaciones moleculares fijas para estudiar la influencia de la orientación. Además, para hacer un análisis comparativo de las características físicas de la reacción confrontamos nuestros resultados con predicciones para la fase gaseosa⁽¹⁹⁾. Con respecto a la fase líquida, no hay publicados aún resultados experimentales ni teóricos para estas secciones a orientaciones moleculares fijas, a excepción de los presentados en nuestros trabajos para el orbital $1B_1$ ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾. Por último, analizamos las contribuciones a las SEMD de cada término de la perturbación V_i (ver Ec. 4) por separado.

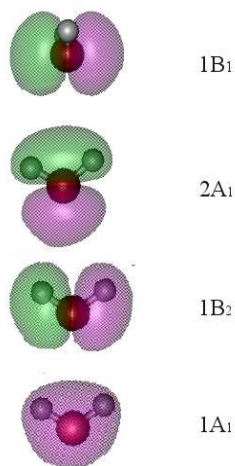


Figura 1: Orbitales moleculares efectivos de una molécula de agua en la fase líquida.

En la Fig. 2 se muestran las orientaciones estudiadas que denominaremos *Normal* y *Coplanar*. En la primera, el plano de colisión es perpendicular al plano molecular mientras que para la segunda orientación considerada ambos planos son coincidentes. El plano molecular es el que contiene a la molécula y está dado por los versores \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 . Elegimos la dirección de incidencia como la del eje z . Dichas orientaciones moleculares corresponden a las rotaciones de Euler $R_0=(\theta,90^\circ,180^\circ)$ y $R_0(\theta-90^\circ,90^\circ,-90^\circ)$ donde el operador rotación está definido según Ref. (20) como $R_0(\alpha,\beta,\gamma)=R_z(\gamma)R_y(\beta)R_x(\alpha)$, siendo θ el ángulo medio entre \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 tomado respecto de \mathbf{u}_1 .

Las predicciones disponibles para la fase gaseosa⁽¹⁹⁾ corresponden a un modelo también de primer orden pero en el cual los orbitales se describen por funciones de Moccia⁽²¹⁾ centradas en el átomo de oxígeno. Dichas predicciones contemplan solo el primer término del potencial perturbativo dado por la Ec. 4, que es el que representa la interacción electrón incidente-electrón activo, fundamental para describir el mecanismo de colisión clásico que da lugar al pico binario. Sin embargo, como señalamos en Ref. (12), el término $1/R$, omitido en Ref. (19), es de suma relevancia para

representar adecuadamente las características físicas de la reacción observadas en los experimentos (como el pico de retroceso). Entonces, únicamente con el fin de comparar con estos resultados para el gas, en lo que sigue presentamos solo las contribuciones del término $1/r_p$ de la perturbación.

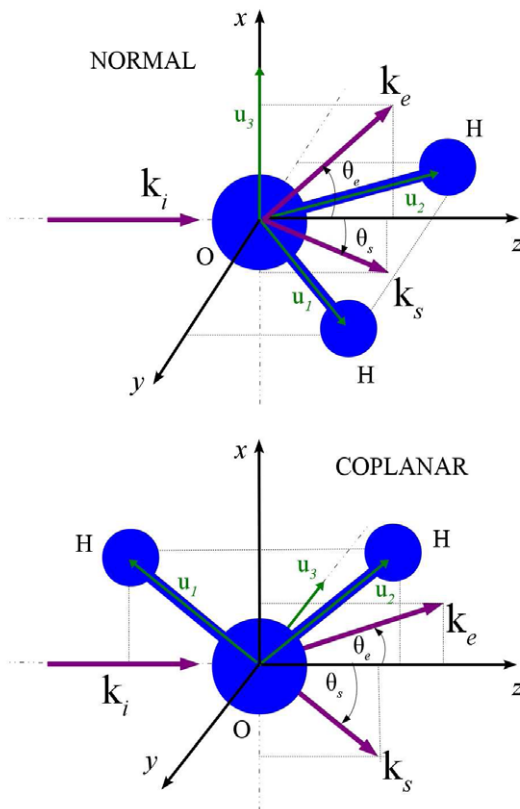


Figura 2: Orientaciones moleculares estudiadas.

En la Fig. 3, mostramos resultados para $\theta_s=0^\circ$. En este caso, la transferencia de momento, dada por $\mathbf{q}=\mathbf{k}_i-\mathbf{k}_s$, es relativamente pequeña ($q=0.11\text{a.u.}$) y la colisión es mayoritariamente de carácter dipolar: la distribución angular de los electrones eyectados es similar a la de fotoelectrones eyectados desde blancos atómicos. Los valores angulares correspondientes a los máximos y mínimos de las SEMD se pueden explicar en función de las características de los orbitales involucrados. Analicemos el caso del orbital más externo, el $1B_1$. El mismo posee un fuerte carácter p concentrando la distribución de carga sobre el átomo de oxígeno y en dirección perpendicular al plano molecular. Su alta direccionalidad aumenta la eyección en la dirección del orbital y la disminuye en direcciones contenidas en el plano nodal. Para la orientación *Normal* este orbital yace a lo largo del eje x , con su plano nodal en el plano yz , de manera que las SEMD para dicho orbital presentan máximos en $\theta_e=90^\circ$ y $\theta_e=270^\circ$ (dirección del orbital), y mínimos para $\theta_e=0^\circ, 180^\circ$ y 360° (o sea, en la dirección z que en este caso está contenida en el plano nodal). Por otra parte, las SEMD para la orientación *Coplanar* (no incluidas en la gráfica) resultan aproximadamente dos órdenes menores que las correspondientes a la *Normal*.

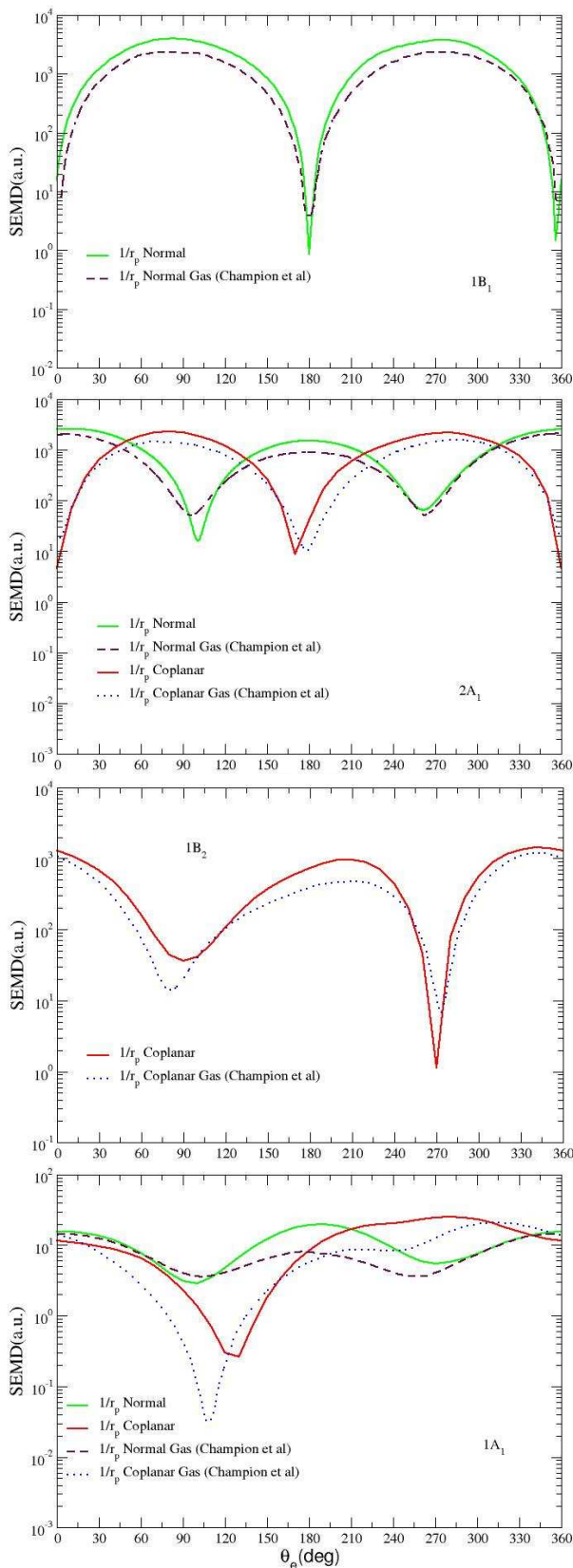


Figura 3: SEMD (per electron) en función del ángulo de eyección θ_e para las orientaciones moleculares de la Fig. 2. Se considera solo la contribución del término $1/r_p$ de V_i (ver texto). $E_i=250\text{eV}$, $E_e=5\text{eV}$ y $\theta_s=0^\circ$. Resultados para fase gaseosa extraídos de Ref. (19).

Los orbitales $2A_1$ y $1B_2$ poseen también un considerable carácter p . Como se puede apreciar en la

Fig. 1, el orbital $2A_1$ acumula su densidad de carga a ambos lados del oxígeno, con un lóbulo alrededor de los núcleos de hidrógeno y otro en la dirección opuesta. Para la orientación *Normal* este orbital se distribuye preferencialmente alrededor del eje z y tiene una superficie nodal en el plano xy . Consecuentemente, las SEMD presentan máximos en $\theta_e=0^\circ$ y 180° , y mínimos en $\theta_e=90^\circ$ y 270° (ver Fig. 3). Para la orientación *Coplanar*, los máximos y mínimos aparecen desplazados 90° respecto a los anteriores. El orbital $1B_2$ concentra su densidad de carga a lo largo de cada enlace O-H. En la orientación *Normal* la superficie nodal coincide con el plano de la colisión, lo que provoca valores despreciables para las correspondientes SEMD (no se muestran en la Fig. 3). En contraposición, para la configuración *Coplanar* las secciones son considerablemente mayores, presentando máximos en $\theta_e=0^\circ$ y alrededor de 180° , y mínimos en $\theta_e=90^\circ$ y 270° , ya que la superficie nodal coincide con el plano xy .

Por otra parte, el orbital $1A_1$ posee un alto carácter s . La densidad de carga se distribuye alrededor de todos los núcleos, siendo mayor cerca del plano molecular y alrededor de los dos protones. Esto se reflejaría claramente en la forma de las secciones, que para la orientación *Normal* presentan valores mayores en $\theta_e=0^\circ$ y 180° . Los mínimos están en la dirección normal al plano de la molécula, alrededor de $\theta_e=90^\circ$ y 270° .

Para la eyección a $\theta_s=15^\circ$ (Fig. 4), \mathbf{q} es relativamente grande ($q=1.1\text{a.u.}$) y la ionización resulta esencialmente un fenómeno de colisión binaria electrón-electrón. En este caso, los máximos relativos se encuentran desplazados hacia la región binaria, con un mínimo abrupto, para el caso de los orbitales con alto contenido p , aproximadamente en la posición de \mathbf{q} . En efecto, para los orbitales $1B_1$, $2A_1$ y $1B_2$ de alto carácter p , aparece alrededor de la posición del pico binario la característica estructura de doble lóbulo de los orbitales p . También se observa otro mínimo más pronunciado aún en la región del pico de retroceso. Por otro lado, para el orbital $1A_1$ (mayoritariamente de carácter s) en la región del pico binario se observa un pico simple.

Las posiciones de los picos binarios y de retroceso son respectivamente para cada orbital, $\theta_e=284^\circ$ y $\theta_e=104^\circ$ para el orbital $1B_1$, $\theta_e=285^\circ$ y $\theta_e=105^\circ$ para el $2A_1$, $\theta_e=286^\circ$ y $\theta_e=106^\circ$ para el $1B_2$, y $\theta_e=292^\circ$ y $\theta_e=112^\circ$ para el $1A_1$.

En general, se observa que los resultados para la fase gaseosa presentan un comportamiento cualitativo similar al de la fase líquida con diferencias en las magnitudes de las secciones y posiciones de los extremos relativos. La mayor discrepancia se encuentra para el orbital $2A_1$ en la orientación *Coplanar* para $\theta_s=15^\circ$, donde los máximos de las SEMD del líquido y del gas difieren aproximadamente un orden de magnitud. Además, se encuentra una mayor diferencia en las estructuras de estas secciones en comparación a los otros casos estudiados. Por otro lado, para $\theta_s=0^\circ$ las secciones del líquido resultan mayores que las del gas, mientras que para $\theta_s=15^\circ$ este hecho se invierte.

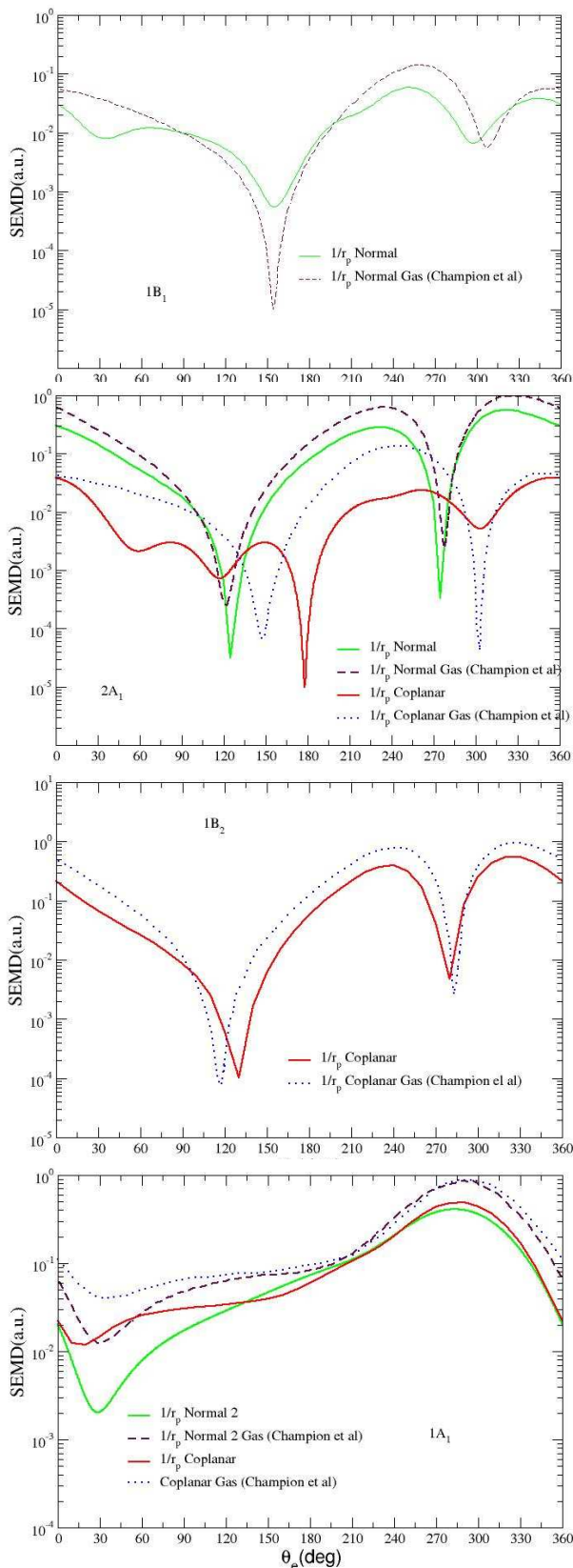


Figura 4: *idem* Fig. 3 pero $\theta_s=15^\circ$.

Para una descripción completa de la reacción, presentamos ahora SEMD obtenidas con la perturbación total V_i dada por la Ec. (4) para ángulos de dispersión $\theta_s=0^\circ$ y $\theta_s=15^\circ$. En las Figs. 5 y 6 se muestran nuestras SEMD para los orbitales $1B_1$ y $2A_1$ para la orientación

Normal. En general, las SEMD correspondientes a dispersión nula exhiben valores mayores. La contribución del término $1/R$ muestra un comportamiento cualitativo similar en todos los casos considerados. Además, a dispersión nula, su contribución es muy cercana a la del término $1/r_p$ para ambos orbitales (Fig. 5). Contrariamente, para $\theta_s=15^\circ$ (Fig. 6), la contribución del término $1/R$ presenta diferencias apreciables frente a las propias del término $1/r_p$. Finalmente, el comportamiento de las SEMD calculadas con la perturbación completa V_i queda determinado por la Ec. 1, es decir, es el resultante de la suma de las amplitudes provenientes de ambas contribuciones del potencial perturbativo. Así, para el caso de dispersión nula, aparece una estructura de máximos y mínimos como resultado de la suma coherente de cada término de la perturbación. El valor de la SEMD es considerablemente menor al que daría cada término de la perturbación por separado. Por el contrario, para $\theta_s=15^\circ$ se observa que para el orbital $1B_1$ la SEMD está dominada prácticamente por el término $1/R$ mientras que para el orbital $2A_1$ la contribución del mecanismo de colisión binario resulta más importante.

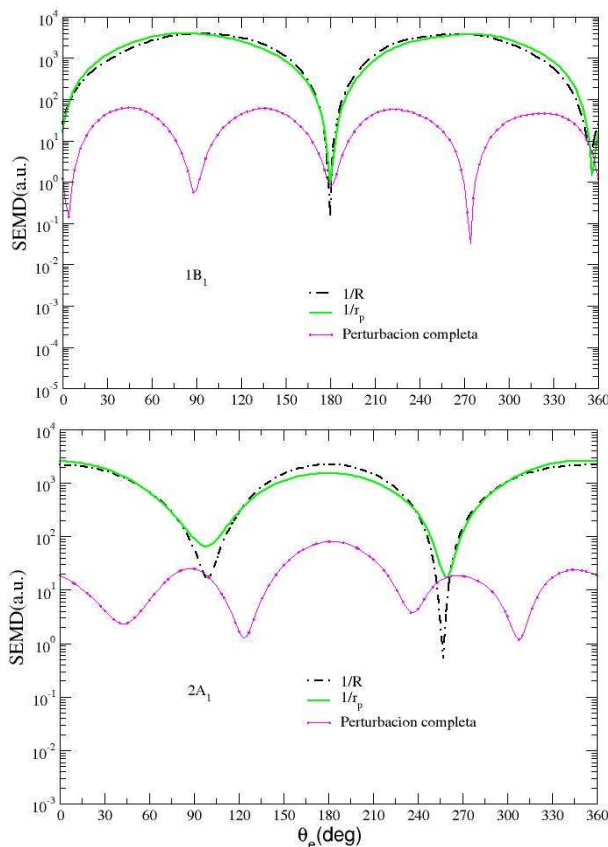


Figura 5: SEMD (per electron) en función del ángulo de eyección θ_e para la orientación Normal de Fig. 2. Contribuciones de los términos $1/r_p$ y $1/R$ de V_i (ver texto). $E_i=250eV$, $E_e=5eV$ y $\theta_s=0^\circ$.

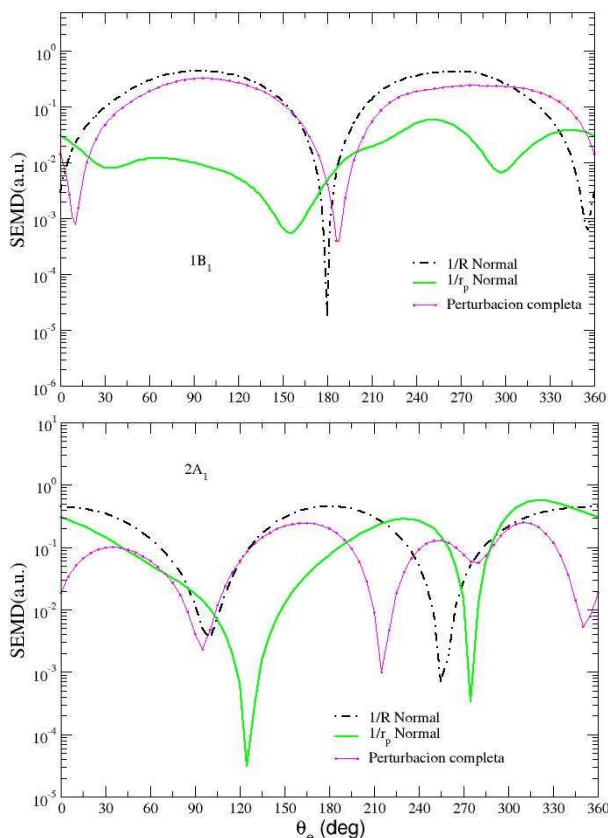


Figura 6: ídem Fig. 5 pero $\theta_s=15^\circ$.

III. CONCLUSIONES

Estudiamos la ionización por impacto de electrones rápidos de moléculas de agua en la fase líquida. Aplicamos un modelo perturbativo simple de primer orden utilizando una aproximación de electrones independientes. El estado ligado de una única molécula de agua en la fase líquida se obtiene empleando técnicas basadas en orbitales de Wannier⁽¹⁴⁾. Analizamos la influencia de la orientación molecular para la ionización desde los diferentes orbitales moleculares del agua líquida considerando la dispersión a valores relativamente pequeños y grandes de transferencia de momento \mathbf{q} . Para valor pequeño de \mathbf{q} , la distribución angular de los electrones eyectados, similar a la de fotoionización, está determinada por el tipo de orbital involucrado y su distribución electrónica para una orientación molecular dada. Por otra parte, para valor mayor de \mathbf{q} , la reacción exhibe un carácter mayoritariamente binario, resultando altamente influenciada por la dirección del momento transferido. Las SEMD obtenidas, si bien son aproximadas, podrían ser usadas como datos de entrada en simulaciones numéricas tales como códigos de Monte Carlo para estudiar la composición y mecanismos responsables de la traza provocada por el pasaje de las radiaciones ionizantes. Completamos así un análisis preliminar del efecto de la orientación molecular sobre las SEMD⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾, para valores fijos de energía de eyección, incidencia y dirección de dispersión. El

estudio de la influencia de la orientación molecular en secciones diferenciales integradas en las energías y/o en las direcciones de dispersión será tema para futuros trabajos.

IV. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente por la ANPCYT (PICT No. 01912) y el CONICET (PIP No. 11220090101026) de la República Argentina.

Referencias

- 1 - Schutten, J. *et al*, J. Chem. Phys, **44**, 3924 (1966).
- 2 - Opal, C.B., E.C. Beaty, W.K. Peterson. Data **4**, 209 (1972).
- 3 - Vroon, D.A., R.L. Palmer J. Chem Phys, **66**, 3720 (1977).
- 4 - Bolarisadeh, M.A., M.E. Rudd, Phys. Rev. A, **33**, 882 (1986).
- 5 - Hollman, K.W. *et al*, Phys. Rev. A., **38**, 3299 (1988).
- 6 - Straub, H.C. *et al*, Phys. Rev. A, **54**, 2146 (1996).
- 7 - Itikawa, Y., N.G. Mason. J. Phys. Chem. Ref. Data **34**, 1 (2005).
- 8-Kaiser, C. *et al*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **40**, 2563 (2007).
- 9 - Hafied, H. *et al*, Chem. Phys. Lett., **439**, 55 (2007).
- 10 - Champion, C. Phys. Med. Biol., **55**, 11 (2010).
- 11 - de Sanctis, M.L., M.-F. Politis, R. Vuilleumier, C. Stia and O.A. Fójón, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **45**, 045206 (2012)
- 12 - Fójón, O.A., M.L. de Sanctis, R. Vuilleumier, C. Stia y M.-F. Politis. J. Phys. C.S., **288**, 012010 (2011)
- 13 - de Sanctis, M.L., O. Fójón, C. Stia, R. Vuilleumier and M.-F. Politis, Anales AFA, Vol. 22, en edición.
- 14 - Hunt, P., M. Sprik and R. Vuilleumier. Chem. Phys. Lett., **376**, 68 (2003).
- 15 - Dal Capello, C. *et al*, Phys. Rev. A, **78**, 042702 (2008).
- 16 - Champion, C. *et al*, Phys. Med. Biol., **55**, 6053 (2010).
- 17 - Stolterforht, N., R.D. DuBois, and R.D. Rivarola. Electron Emission in Heavy Ion-Atom Collisions, Ed., Springer, Berlin (1997).
- 18 - Vuilleumier, R., M. Sprik, J. Chem. Phys., **115**, 3454 (2001).
- 19 - Champion, C., J. Hanssen and P.-A. Hervieux. Phys. Rev. A, **63**, 052720 (2001); *ibidem* **72**, 059906 (2005).
- 20 - Messiah, A., Mecánica Cuántica, Vol 2, Ed., Tecnos, Madrid (1983).
- 21 - Moccia, R. J. Chem. Phys. **40**, 2186 (1964).