

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**LAS FUNCIONES DEL OSCILADOR ARMONICO EN
MUCHOS CENTROS APLICADOS A FISICA
MOLECULAR**

T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

p r e s e n t a:

FERNANDO MATIAS MORENO YNTRIAGO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas sin cuya ayuda no hubiera sido posible el desarrollo de esta tesis: A los doctores Thomas H. Seligman y Marcos Moshinsky por haber propuesto y dirigido este trabajo; a mi hermano Héctor y a mi tío, el doctor Virgilio Moreno, por su apoyo durante el transcurso de la carrera. Asimismo, quiero agradecer la ayuda económica recibida de la Comisión Nacional de Energía Nuclear y de la Dirección General del Profesorado de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Esta tesis la dedico a mi madre.

CONTENIDO

Sección	Página
I. INTRODUCCION	1
II. LA MOLECULA ION DE HIDROGENO	3
III. CALCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ	9
IV. CALCULOS Y RESULTADOS NUMERICOS	20
V. CONCLUSIONES	29
REFERENCIAS	31

I. INTRODUCCION

Las funciones del oscilador armónico han demostrado su eficacia como funciones de prueba en el método variacional de Ritz para un gran número de problemas de física molecular y nuclear. Hasta ahora estas funciones se han utilizado centradas en un punto de tal forma que se aprovecha la ortonormalidad de la base. Ahora bien, se han usado otro tipo de funciones centradas en varios puntos con resultados satisfactorios, estas funciones son usualmente gaussianas, hidrogénicas o de Slater¹⁾.

Sin embargo, en algunos casos la convergencia de las funciones del oscilador en un centro no es suficientemente rápida al aumentar el número de funciones usadas; por otra parte, en física molecular es muy importante conocer la energía de amarre de la molécula al variar la distancia entre sus componentes y con esta función de prueba los resultados son muy malos para distancias grandes.

En cambio las funciones de prueba en varios centros son muy eficientes en el último aspecto pero presentan otros inconvenientes; por ejemplo si se usan gaussianas se tiene una convergencia lenta y cuando se utilizan funciones de Slater o hidrogénicas se requieren integraciones numéricas que observen mucho tiempo de computación.

El objetivo de esta tesis es investigar el comportamiento de las funciones del oscilador centradas en varios puntos y en esta forma combinar algunas de las ventajas

de las funciones del oscilador, notablemente la de no utilizar integraciones numéricas, con las de los métodos de funciones de prueba en varios centros.

Para ilustrar dicho comportamiento se usará la molécula no monoatómica más sencilla, la H_2^+ ; como los siguientes puntos se dedicarán a resolver este problema es conveniente dejar claro aquí que no se pretende dar solución a un problema muchas veces resuelto²⁾, sino de investigar la convergencia de las funciones de oscilador armónico en varios centros.

II. LA MOLECULA ION DE HIDROGENO

Planteamiento del Problema.

En la aproximación de Born-Oppenheimer y utilizando un sistema de unidades adecuado³⁾ se tiene que el hamiltoniano de la molécula H_2^+ es:

$$H = \frac{1}{2} \epsilon^2 p^2 - \sqrt{2} \epsilon \left[\frac{1}{|\bar{x} - \bar{R}|} + \frac{1}{|\bar{x} + \bar{R}|} - \frac{1}{2|\bar{R}|} \right], \quad (2.1)$$

con $\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar^2 \omega}{E_B}}$ $E_B = \frac{m e^2}{2 \hbar^2} \simeq 13.6 \text{ eV}$ donde $\bar{R}$ es la

semidistancia entre los núcleos y $\bar{x}$ es la posición del electrón respecto al centro de carga de los núcleos, la situación se muestra en la figura 1. La relación entre las unidades de

(2.1) $\bar{x}$ H $\bar{R}$ p ; y unidades comunes x $\mathcal{H}$ R p

es la siguiente:

$$\bar{R} = \frac{1}{a_0} \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} \bar{R}, \quad H = \frac{1}{E_B} \mathcal{H}, \quad (2.2)$$

con $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \simeq 0.528 \times 10^{-8} \text{ cm.}$, que es el radio de la primera órbita de Bohr.

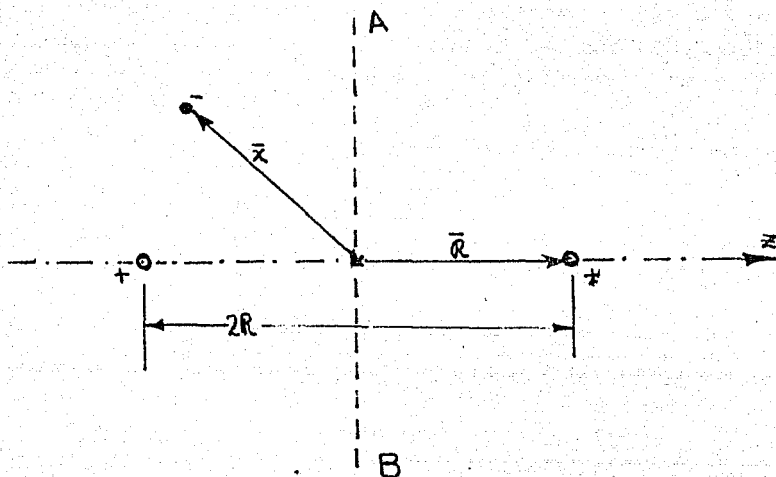


Fig. 1 ESQUEMA DE LA MOLECULA

El problema es resolver la ecuación de Schrödinger utilizando el método variacional de Ritz con la siguiente función de prueba:

$$\Psi = \sum_{n l m} A_{n l m} \Psi_{n l m}(\vec{r} + \vec{R}) + A'_{n l m} \Psi_{n l m}(\vec{r} - \vec{R}) ; \quad (2.3)$$

en donde los parámetros de la variación serán ϵ , $A_{n l m}$, $A'_{n l m}$, y $|\vec{R}|$, y las $\Psi_{n l m}$ son eigenfunciones del oscilador armónico isotrópico:

$$\Psi_{n l m}(\vec{r}) \equiv R_{n l}(r) Y_{l m}(\theta, \varphi) , \quad (2.4)$$

con

$$R_{n l}(r) = \left[\frac{2(n!)}{\Gamma(n+l+\frac{3}{2})} \right]^{1/2} r^l e^{-\frac{1}{2}r^2} \left[\frac{\Gamma(n+l+\frac{3}{2})}{n!} \right]^{1/2} \quad (2.4a)$$

los $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son armónicos esféricos y los $L_m^{l+1/2}(r^2)$ son polinómios de Laguerre⁴⁾.

Simetrías.

Las integrales de movimiento del hamiltoniano 2.1 incluyen la proyección del momento angular, el operador que permuta los núcleos, i.e reflexiones en el plano AB de la figura 1 y también las reflexiones en cualquier plano que contenga el eje por esto es que la matriz del hamiltoniano en la base dada en 2.3 será diagonal en , debe ser simétrica ante el intercambio de la función $\Psi_{mlm}(\bar{x}+\bar{R})$ y la función $\Psi_{mlm}(\bar{x}-\bar{R})$ y no debe mezclar funciones de l par con l impar; con estas consideraciones la función de prueba queda

$$\Psi = \Psi_{m,\pm} = \sum_{m,l} \frac{A_{ml}}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{mlm}(\bar{x}+\bar{R}) \pm \Psi_{mlm}(\bar{x}-\bar{R}) \right] \quad (2.5)$$

con l par o impar.

Es conveniente introducir en este momento la siguiente notación para el vector de posición entre el electrón y un núcleo:

$$\bar{x}^{\pm} \equiv \bar{x} \pm \bar{R} \quad (2.6a)$$

y para las eigenfunciones del oscilador se utilizarán indistintamente

$$\Psi_{mlm}(\bar{x}^{\pm}) \equiv |m, l, m, \pm\rangle \equiv |\Psi_{mlm}(\bar{x}^{\pm})\rangle \quad (2.6b)$$

Ahora se verá cuales elementos de matriz se requieren calcular, un elemento de matriz es del tipo:

$$\begin{aligned}
 E M_{\beta} &\equiv \frac{1}{2} \langle \psi_{m'l'm}(\bar{x}^+) \pm \psi_{m'l'm}(\bar{x}^-) | H | \psi_{mlm}(\bar{x}^+) \pm \psi_{mlm}(\bar{x}^-) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left[\langle \psi_{m'l'm}(\bar{x}^+) | H | \psi_{mlm}(\bar{x}^+) \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \langle \psi_{m'l'm}(\bar{x}^-) | H | \psi_{mlm}(\bar{x}^-) \rangle \right] + \\
 &\quad \pm \frac{1}{2} \left[\langle \psi_{m'l'm}(\bar{x}^+) | H | \psi_{mlm}(\bar{x}^-) \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \langle \psi_{m'l'm}(\bar{x}^-) | H | \psi_{mlm}(\bar{x}^+) \rangle \right].
 \end{aligned}$$

Es claro que como la m es la misma en los bra y en los ket se tiene que los elementos de matriz son reales, por lo que

$$E M_{\beta} = \langle m'l'm+ | H | m l m+ \rangle \pm \langle m'l'm+ | H | m l m- \rangle, \quad (2.7)$$

y tomando en cuenta la forma de H , dada en 2.1, se tiene que son necesarios los siguientes tipos de integrales:

- | | |
|---|---|
| a) $\langle m'l'm+ m l m+ \rangle,$ | e) $\langle m'l'm+ m l m- \rangle,$ |
| b) $\langle m'l'm+ p^2 m l m+ \rangle,$ | f) $\langle m'l'm+ p^2 m l m- \rangle,$ |
| c) $\langle m'l'm+ \frac{1}{ \bar{x}^+ } m l m+ \rangle,$ | g) $\langle m'l'm+ \frac{1}{ \bar{x}^+ } m l m- \rangle,$ |
| d) $\langle m'l'm+ \frac{1}{ \bar{x}^- } m l m+ \rangle,$ | h) $\langle m'l'm+ \frac{1}{ \bar{x}^- } m l m- \rangle.$ |
- (2.8)

De estas integrales se darán fórmulas explícitas en el siguiente punto, se puede observar que 2.8 a, b, c y d se reducen por medio de una translación, de a integrales bien conocidas³⁾ y que 2.8 g y 2.8 h cumplen con la siguiente relación:

$$\langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}-|} | m'l'm - \rangle = (-)^{l+l'} \langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}+|} | m'l'm - \rangle \quad (2.9)$$

que se demuestra en seguida.

Se observa que:

$$\langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}-|} | m'l'm - \rangle = \langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}-\vec{R}|} \mathbb{I}^{-1} \mathbb{I} | m'l'm - \rangle,$$

donde $\mathbb{I}$ es tal que $\mathbb{I}^{-1} f(\vec{x}) = f(-\vec{x})$ puede obtenerse de una reflexión en el plano AB y una rotación de 180° en el eje $\vec{Z}$, como ambas son unitarias $\mathbb{I}$ es unitaria, i.e. $\mathbb{I}^{-1} = \mathbb{I}^\dagger$, por lo que

$$\langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}+|} | m'l'm - \rangle = (-)^{l+l'} \langle m'l'm - | \frac{1}{|\vec{x}+|} | m'l'm + \rangle,$$

donde se usó $\psi_{m'l'm}(-\vec{x}) = (-)^l \psi_{m'l'm}(\vec{x})$; de donde se sigue que

$$\langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}-|} | m'l'm - \rangle = (-)^{l+l'} \langle m'l'm + | \frac{1}{|\vec{x}+|} | m'l'm - \rangle^* \quad (2.10)$$

esta igualdad se reduce a 2.9 tomando en cuenta que el elemento de matriz es real puesto que la misma m aparece en el bra y el ket.

Con lo dicho en el párrafo anterior se simplifica considerablemente el trabajo; una vez conocida la matriz del hamiltoniano, H , y la matriz de normalización

IN , el problema se reduce a encontrar los eigenvalores, en este caso el eigenvalor mínimo ya que interesará el estado base, de una ecuación del siguiente tipo:

$$IH\alpha = EIN\alpha, \quad (2.11)$$

donde α es el vector de las funciones de prueba, como las matrices IH y IN son reales y simétricas se pueden usar métodos comunes, como el de Jacobi⁵⁾, para efectuar la diagonalización. Supongase que U es la matriz que diagonaliza a IN y sea Δ la matriz diagonalizada, entonces 2.11 se puede poner en la forma

$$IH\alpha = E U^{-1} \Delta U \alpha \quad (2.12)$$

esta ecuación se reduce a

$$\Delta^{-1/2} U I H U^{-1} \Delta^{-1/2} \beta = E \beta \quad (2.12a)$$

con

$$\beta = \Delta^{1/2} U \alpha$$

y donde es claro que el producto de matrices en el primero miembro de (2.12a) es también una matriz simétrica⁺ por lo que se puede utilizar de nuevo el método de Jacobi para diagonalizarla y así encontrar los eigenvalores del problema.

Sólo hace falta agregar que para los fines de esta tesis será suficiente con estudiar el estado base de H_2^+ y que en consecuencia se tomará $m = 0$.

⁺ $\Delta^{-1/2}$ existe porque Δ es una matriz positiva definida. La comprobación de que la matriz en 2.12a es simétrica real es

$$\Delta^{-1/2} U I H U^{-1} \Delta^{-1/2} = \widetilde{\Delta}^{-1/2} \widetilde{U}^{-1} \widetilde{I} \widetilde{H} \widetilde{U} \widetilde{\Delta}^{-1/2} = \Delta^{-1/2} U I H U^{-1} \Delta^{-1/2}$$

en la última igualdad se usa que $\Delta^{-1/2}$ es diagonal, U es unitaria y IH simétrica.

III. CALCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ

Integrales Conocidas.

Se observa que la integral 2.8a es directa puesto que las funciones del oscilador en un centro, definidas en 2.4, son ortonormales; la 2.8b puede obtenerse³⁾ facilmente considerando que

$$H_{0.A.} = \frac{1}{2}(p^2 + r^2)$$

y las relaciones de recurrencia de los polinómios de Laguerre, sin embargo no se dará la forma explícita puesto que esta integral se sigue de la 2.8f cuando $R \rightarrow 0$; para la derivación de 2.8c y 2.8d puede consultarse en la referencia³⁾ haciendo antes la transformación

$$\bar{x}' = \bar{x} - \bar{R}$$

Se dan a continuación los resultados para m' y m arbitrarios:

$$\langle n'l'm+ | m l m+ \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \quad , \quad (3.1)$$

$$\langle n'l'm+ | \frac{1}{|\bar{x}+1|} | m l m+ \rangle = \delta_{l,l'} \sum_{s=l}^{l+m'+m} B(n'l', m l, s) \frac{s!}{\Gamma(s+\frac{3}{2})} \quad , \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned}
 \langle n'l'm + \frac{1}{2} | \frac{1}{1x-2R} | m'l'm \rangle &= \langle n'l'm | \frac{1}{1x-2R} | m'l'm \rangle = \\
 &= \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}} \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} \langle l'k00 | l'0 \rangle \langle lkm0 | l'm \rangle \sum_{p=\frac{1}{2}(l+l')}^{\frac{1}{2}(l+l')+m+m'} \frac{B(m'l', ml, p)}{\Gamma(p+\frac{3}{2})} \times \\
 &\times \left[\sum_{q=0}^{p-k/2} \frac{(2R)^{2q+k} (p-\frac{k}{2})!}{q!} - \sum_{q=0}^{p+k/2} \frac{(2R)^{2q-k}}{2^{p+\frac{k}{2}-q}} \frac{(2p+k+1)!!}{(2q+1)!!} \right] e^{-4R^2} + (3.3) \\
 &+ \frac{(2p+k+1)!!}{2^{p+k/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\text{erfi}(2R)}{(2R)^{k+1}} \Big\}.
 \end{aligned}$$

Los coeficientes $B(m'l', ml, p)$ se definen ⁵⁾ de

la siguiente manera

$$B(m'l', ml, p) = \frac{\Gamma(p+\frac{3}{2})}{2} \sum_{k=\alpha}^{\beta} a_{mlk} a_{m'l'}(p-k-\frac{1}{2}[l+l']) \quad (3.4)$$

en donde

$$\alpha = \max[0, p - \frac{1}{2}[l+l'] - m'] \quad (3.5)$$

$$\beta = \min\{m, p - \frac{1}{2}(l+l')\} \quad ,$$

y

$$\begin{aligned}
 a_{mlk} &= \left[\frac{2(m!)}{\Gamma(m+l+\frac{3}{2})} \right]^{1/2} C_{mlk} \\
 &= \frac{(-)^k}{k!} \left[\frac{2(m!)}{\Gamma(m+l+\frac{3}{2})} \right]^{1/2} \frac{\Gamma(m+l+\frac{3}{2})}{(m-k)! \Gamma(k+l+\frac{3}{2})} \quad ; \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

las a_{mlk} son los coeficientes que aparecen en el desarrollo de la parte radial, ver 2.4, de las soluciones del oscilador, (C_{mlk} es el coeficiente que multiplica a la

k -ésima potencia en el polinomio de Laguerre $L_m^{k+1/2}(x)$.

Integrales de la Energía Cinética y de la Normalización.

Para calcular las integrales de normalización y de energía cinética se aprovecharán los siguientes hechos: primero, debido a la simetría del hamiltoniano frente al intercambio de $\bar{p}$ y $\bar{r}$ se cumple que sus eigenfunciones en el espacio de configuración y en espacio momental difieren en forma funcional solamente por un factor de fase; en segundo lugar se tiene que el operador que traslada el argumento de una función de $\bar{x}$ a $\bar{x} + \bar{a}$ puede expresarse como

$$e^{i\bar{p} \cdot \bar{a}} ; \quad (3.7)$$

de esta forma

$$e^{i\bar{p} \cdot \bar{a}} \psi(\bar{x}) = \psi(\bar{x} + \bar{a}) , \quad (3.7a)$$

o sea que las integrales (2.8e) y (2.8f) pueden ponerse en la forma

$$\langle n'l'm+1 | p_j | m l m \rangle = \langle n'l'm+1 | p_j e^{i\bar{p} \cdot \bar{a}} | m l m \rangle , \quad (3.8)$$

para $j=0,2$ y $\bar{a}=2\bar{R}$. Cambiando la variable de $\bar{x}$ a $\bar{x}-\bar{R}$ y tomando en cuenta que la integración se lleva a cabo a todo el espacio resulta que

$$\langle n'l'm+1 | p_j | m l m \rangle = \langle n'l'm+1 | p_j e^{i\bar{p} \cdot \bar{a}} | m l m \rangle \quad (3.9)$$

puesto que $\bar{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\bar{x}} = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\bar{x}+\bar{a}}$ y $\bar{a}$ es una constante para la integración.

Utilizando la primera anotación del párrafo anterior se tiene que

$$\langle m'l'm+1 | p | m'l'm \rangle = e^{i\theta} \int \psi_{m'l'm}^*(\bar{p}) e^{i\bar{p} \cdot \bar{x}} p_i \psi_{m'l'm}(\bar{p}) d^3 p \quad (3.10)$$

donde $e^{i\theta}$ es un factor de fase que proviene de las dos funciones de onda; este factor puede calcularse recordando que la función $\psi_{m'l'm}(\bar{x})$ se expresa en términos de los operadores de creación y del estado base, $\psi_{000}(\bar{x})$, de la siguiente manera (ver 6)):

$$\psi_{m'l'm}(\bar{x}) = A_{m'l} (\bar{\eta} \cdot \bar{\eta})^m y_{l'm}(\bar{\eta}) \psi_{000}(\bar{x}), \quad (3.11)$$

donde $y_{l'm}(\bar{\eta}) \equiv r^l Y_{l'm}(\theta, \varphi)$ y $\bar{\eta} \equiv (\eta_x, \eta_y, \eta_z)$; recordando que

$$\eta_w = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_w - i p_w), \quad w = x, y, z, \quad (3.12)$$

y que en el espacio de configuración esto se ve

$$\eta_w = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_w - \frac{\partial}{\partial w})$$

mientras que en el de momento toma la forma

$$\eta_w = \frac{i}{\sqrt{2}} (\frac{\partial}{\partial p_w} - p_w);$$

resulta claro que como $(\bar{\eta} \cdot \bar{\eta})^m y_{l'm}(\bar{\eta})$ es un polinomio homogéneo de grado $2m+l$ en η_x, η_y y η_z se tendrá

$$\psi_{m'l'm}(p) = (-i)^{2m+l} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i\bar{p} \cdot \bar{x}} \psi_{m'l'm}(\bar{x}) d^3 x; \quad (3.13)$$

y el factor $e^{i\theta}$ de la fórmula (3.10) será simplemente

$$e^{i\theta} = (-i)^{l_m+l - (2m'+l')} = (-i)^{m+m'+l} i^{l+l'} \quad (3.14)$$

En resumen, se ha logrado expresar una integral de dos centros en términos de una de un centro

$$\langle m'l'm | p^j | m'l'm \rangle = (-i)^{m+m'+l} i^{l+l'} \langle m'l'm | e^{i2\vec{R} \cdot \vec{r}} \vec{r}^j | m'l'm \rangle, \quad (3.15)$$

en esta expresión se utilizó (3.13) cambiando el nombre de la variable de integración $\vec{p}$ por $\vec{r}$. La integral involucrada en la última fórmula puede obtenerse desarrollando la onda plana, $e^{i\vec{r} \cdot \vec{a}}$, en armónicos esféricos⁷⁾:

$$e^{i\vec{r} \cdot \vec{a}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi i^l j_l(a r) Y_{lm}^*(\Theta, \Phi) Y_{lm}(\Theta, \varphi) \quad (3.16)$$

en este caso $\vec{a} = 2\vec{R} = (a, \Theta, \Phi)$ son las coordenadas esféricas de $\vec{a}$, (r, θ, φ) son las de $\vec{r}$ y j_l es una función Bessel esférica de orden l .

Entonces se tiene

$$\begin{aligned} \langle m'l'm | p^j | m'l'm \rangle &= 4\pi e^{i\theta} \sum_{\lambda\mu} \langle m'l'm | i^\lambda Y_{\lambda\mu}^*(\Theta, \Phi) Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi) | m'l'm \rangle \\ &= 4\pi e^{i\theta} \sum_{\lambda\mu} i^\lambda Y_{\lambda\mu}^*(\Theta, \Phi) \langle m'l'm | j_\lambda(a r) | m'l'm \rangle \langle l'm | Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi) | l'm \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

utilizando el teorema de Wigner Eckart⁸⁾ se tiene que:

$$\langle l'm | Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi) | l'm \rangle = \langle l\lambda m \mu | l'm \rangle \sqrt{\frac{(2l+1)(2\lambda+1)}{2l+1}} \langle l\lambda 0 0 | l'0 \rangle, \quad (3.18)$$

$$\langle m'l'm+1 | p^2 | m'l'm \rangle = 4\pi e^{i\theta} \sum_{\lambda\mu} i^\lambda Y_{\lambda\mu}^*(\theta, \Phi) \langle m'l' | j_\lambda(ar) | m'l \rangle \cdot \\ \cdot \langle l\lambda m\mu | l'm \rangle \sqrt{\frac{(2l+1)(2\lambda+1)}{2l'+1}} \langle l\lambda 00 | l'0 \rangle, \quad (3.19)$$

donde μ sólo puede ser cero pues $\theta = 0$, i.e. $Y_{\lambda\mu}(0, \Phi) = \sqrt{\frac{2\lambda+1}{4\pi}} \delta_{\mu 0}$; el último coeficiente de Clebsch Gordan asegura que el elemento de matriz es real pues impone la restricción de que $l + l' + \lambda$ sea par⁹⁾ y por tanto $i^{l+l'+\lambda}$ es real.

Falta ahora calcular $\langle m'l' | j_\lambda(ar) | m'l \rangle$ para esto¹⁰⁾ se utilizará:

$$\langle m'l' | j_\lambda(ar) | m'l \rangle = \sum_s B(m'l', m'l, s) I_s, \quad (3.20)$$

donde

$$I_s = \frac{2}{\Gamma(s+3/2)} \int_0^\infty e^{-r^2} r^{2s+j+2} j_\lambda(ar) dr; \quad (3.20a)$$

I_s se puede calcular usando¹¹⁾:

$$L_m^\alpha(x) = \frac{e^x x^{-\alpha}}{m!} \int_0^\infty e^{-t} t^{m+\frac{\alpha}{2}} J_\alpha(2\sqrt{tx}) dt \quad (3.21)$$

y la relación entre Bessel esféricos y Bessel

$$j_\lambda(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{\lambda+1/2}(z) \quad (3.21a)$$

obteniéndose finalmente

$$I_s = \frac{\sqrt{\pi}}{2\Gamma(s+3/2)} (s' - \frac{\lambda}{2})! e^{-\frac{a^2}{4}} \left(\frac{a}{2}\right)^{s' - \frac{\lambda}{2}} \left[\frac{s' - \frac{\lambda}{2}}{s' - \frac{\lambda}{2}}\right] \quad (3.22)$$

y entonces

$$\begin{aligned}
 & \langle m'l'm + | p^2 | n l m - \rangle = \\
 & = (-)^{m+m'+l} \sum_{\lambda=|l-l'|}^{l+l'} i^{l'+l+\lambda} \langle l \lambda 0 0 | l' 0 \rangle (2\lambda+1) \langle l \lambda m 0 | l' 0 \rangle \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2l+1}} \\
 & \times \left[\sum_{s=\frac{1}{2}(l+l')}^{\frac{1}{2}(l+l')+m+m'} B(m'l', n l, s) \frac{\sqrt{\pi}}{2 \Gamma(s+\frac{3}{2})} (s'-\frac{\lambda}{2})! e^{-R^2} R^\lambda \left[L_{s'-\frac{\lambda}{2}}^{l+\frac{1}{2}}(R^2) \right] \right] \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

con $S' = S$ si $j = 0$ y $S' = S+1$ si $j = 2$. De esta forma quedan calculadas (2.8b, e y f).

Integrales de Energía Potencial en Dos Centros.

Las integrales hasta ahora obtenidas pueden generalizarse facilmente a problemas de un cuerpo y muchos centros. En este caso claramente m no será ya un buen número cuántico y el bra y el ket tendrán en general m diferente; sin embargo, los elementos de matriz del tipo

$$\langle m'l'm' \alpha | \frac{1}{|\vec{r} \alpha|} | n l m \alpha \rangle,$$

o del tipo

$$\langle m'l'm' \alpha | p^2 | n l m \beta \rangle,$$

donde α y β representan el punto en que se centra la función del oscilador, pueden ser expresados en términos de una suma sobre m de elementos de matriz, del tipo (3.3) ó (3.23) respectivamente, si las funciones en el bra y en el ket son expresadas en términos de funciones con proyección de momento angular a lo largo del eje definido por α y β , lo cual se puede lograr por medio de las matrices $D_{m'm}^{\lambda}(\theta, \theta_2, \theta_3)$ ¹²⁾; otro método consistiría en no hacer ∇ cero en la derivación de (3.3) y (3.23).

Algo equivalente puede hacerse para

$$\langle m'l'm'\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_\alpha|} | m'l m \beta \rangle ;$$

sin embargo, como no es demasiado complicado y si puede ser útil se resolverá en seguida la integral más general para la energía potencial en el problema de muchos centros y un cuerpo:

$$\langle m'l'm'\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_\alpha|} | m'l m \beta \rangle , \quad (3.24)$$

ya que si γ es diferente de α y β no se puede utilizar el método del párrafo anterior para librarse de $m \neq m'$ una vez obtenido el resultado se particularizará para (2.8g) y (2.8h).

Se observa que definiendo A como

$$A \equiv \langle m'l'm'\alpha | f(\vec{r}) | m'l m \beta \rangle = \int [\psi_{m'l'm'\alpha}^*(\vec{r}) \psi_{m'l m \beta}(\vec{r})] f(\vec{r}) d^3x \quad (3.25)$$

donde $f(\vec{r})$ es una función arbitraria de $\vec{r}$, y desarrollando el término entre paréntesis cuadrados con coeficientes de Clebsch Gordan, utilizando la notación de paréntesis de transformación:

$$\langle \vec{r} | \vec{r} | m'l'm'\alpha | m'l m \beta \rangle = [\psi_{m'l'm'\alpha}(\vec{r}) \psi_{m'l m \beta}(\vec{r})]_{\lambda \mu} \quad (3.26)$$

se tiene que

$$A = \int \sum_{\lambda \mu} \langle \lambda \mu | l' m' l m \rangle [\psi_{m'l'm'\alpha}(\vec{r}) \psi_{m'l m \beta}(\vec{r})] f(\vec{r}) d^3x$$

que usando los paréntesis de transformación de Brody y Moshinsky¹³⁾ para cambiar de

$(\bar{x}^\alpha, \bar{x}^\beta)$ a $(\sqrt{2}\bar{x}, \sqrt{2}\bar{R})$ se llega a que

$$A = \sum_{\lambda\mu} \langle \lambda\mu | l^\alpha l^\beta - m^\alpha m^\beta \rangle \sum_{\substack{NL \\ m}} \langle NLm | \lambda | m^\alpha l^\alpha m^\beta l^\beta | \lambda \rangle \times \\ \times \int [\psi_{NL}(\sqrt{2}\bar{R}) \psi_{m\lambda}(\sqrt{2}\bar{x})] f(\bar{x}) d^3x, \quad (3.27)$$

siguiendose que

$$\langle m^\alpha l^\alpha m^\alpha | f(\bar{x}) | m^\beta l^\beta m^\beta \rangle = \sum_{\lambda\mu} \langle \lambda\mu | l^\alpha l^\beta - m^\alpha m^\beta \rangle \sum_{N \geq NL} \langle NLm | \lambda | m^\alpha l^\alpha m^\beta l^\beta | \lambda \rangle \\ \times \sum_{mM} \langle \lambda\mu | L | M \rangle \psi_{NLm}(\sqrt{2}\bar{R}) \int \psi_{m\lambda m}(\sqrt{2}\bar{x}) f(\bar{x}) d^3x; \quad (3.26)$$

en la última ecuación se tienen las siguientes restricciones

$$|l^\alpha - l^\beta| \leq \lambda \leq l^\alpha + l^\beta,$$

$$\mu = -m^\alpha m^\beta = m + M, \quad (3.26a)$$

$$|L - \lambda| \leq \lambda \leq L + \lambda,$$

$$2m^\alpha + l^\alpha + 2m^\beta + l^\beta = 2N + L + 2m + l;$$

Estas son las bien conocidas coordenadas de Jacobi definidas a través de:

$$\sqrt{2}\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{x}^\alpha + \bar{x}^\beta) \quad \gamma \quad \sqrt{2}\bar{R} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{x}^\alpha - \bar{x}^\beta).$$

con lo cual el número de sumatorias en 3.26 se reduce.

Del resultado arriba obtenido es posible encontrar (3.24), para lo cual se necesita solamente calcular la integral

$$B \equiv \int \psi_{lm}(\sqrt{2}x) \frac{1}{|\bar{x} - \bar{R}_Y|} d^3x \quad ; \quad (3.27)$$

ésta puede calcularse usando el desarrollo¹⁴⁾

$$\frac{1}{|\bar{x} - \bar{R}_Y|} = \sum_{k=0}^{\infty} h_k(x, R_Y) \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\Theta, \Phi) Y_{kq}(\theta, \varphi), \quad (3.28)$$

donde $\bar{R}_Y = (R_Y, \Theta, \Phi)$ y $\bar{x} = (x, \theta, \varphi)$ en coordenadas esféricas y además

$$h_k(x, R_Y) = \begin{cases} x^k / R_Y^{k+1} & \text{si } x \leq R_Y \\ R_Y^k / x^{k+1} & \text{si } x > R_Y \end{cases} ; \quad (3.28a)$$

sustituyendo (3.28) en (3.27) se obtiene

$$B = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\Theta, \Phi) \int Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{k-q}(\theta, \varphi) d\Omega \int h_k(x, R_Y) R_m^{(\sqrt{2}x)} x^2 dx,$$

y de aquí

$$\begin{aligned} \int \psi_{lm}(\sqrt{2}x) \frac{1}{|\bar{x} - \bar{R}_Y|} d^3x &= \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^*(\Theta, \Phi) 2^{3/2} \times \\ &\times \sum_{k=0}^{\infty} 2^k a_{m,k} \left\{ \left[\sum_{q=0}^k R_Y^{2q+l} \frac{k!}{q!} - \sum_{q=0}^{l+k} \frac{R_Y^{2q-l}}{2^{l+k-q}} \frac{(2l+k+1)!!}{(2q+1)!!} \right] \frac{e^{-R_Y^2}}{2} + \right. \\ &\left. + \frac{(2l+k+1)!!}{R_Y^{l+1} 2^{l+k+1}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(R_Y) \right\} , \quad (3.29) \end{aligned}$$

con lo que (3.24) queda calculada a través de (3.26) y (3.29).

Para obtener de aquí (2.8h) se observa que en ese caso $\bar{R}_Y = \bar{R}$, con lo que escogiendo $\bar{R}$ a lo largo del eje Z se obtiene que $Y_{\lambda\mu}^*(0, \Phi) = \sqrt{\frac{2\lambda+1}{4\pi}} \delta_{\mu 0}$ que por (3.26a) m^k deberá ser igual a m^B , que corresponde al hecho de que el la componente Z del momento angular es en este caso una integral de movimiento. La expresión que resulta para la integral (2.8h) es:

$$\begin{aligned} \langle m^+ l^+ m + | \frac{1}{1\bar{x}-\bar{R}} | m^- l^- m - \rangle &= \sum_{\substack{\lambda \\ N L}} \langle \lambda 0 | L 2 0 0 \rangle \langle N L m l \lambda | m^+ l^+ m^- l^- \rangle \\ &\times \langle \lambda 0 | l^+ l^- m m \rangle R_{NL}(\sqrt{2}R) \sqrt{\frac{2L+1}{2\lambda+1}} 2^{\frac{L}{2}} \sum_{k=0}^m 2^k a_{m l k} \times \\ &\times \left\{ \left[\sum_{q=0}^k R^{2q+1} \frac{k!}{q!} - \sum_{q=0}^{l+k} \frac{R^{2q-1}}{2^{l+k-q}} \frac{(2l+2k+1)!!}{(2q+1)!!} \right] \frac{e^{-R^2}}{2} + \right. \\ &\left. + \frac{(2l+2k+1)!!}{R^{l+1} 2^{l+k+1}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(R) \right\} \quad (3.30) \end{aligned}$$

IV. CALCULOS Y RESULTADOS NUMERICOS

Cálculo.

El cálculo de la curva de energía contra distancia internuclear fue directo aunque laborioso; al respecto se pueden hacer las siguientes observaciones:

- 1) Como antes se menciona se uso $m=0$ ya que el resultado experimental es que el estado base es de este tipo; además de otra forma no sería posible usar la función de cero cuantos.
- 2) La variación se efectuó así: Para R y E fijas se minimizó con respecto a los coeficientes A_{ml} diagonalizando la matriz del hamiltoniano, usando para ello el método descrito al final del punto 2; se repitió esta operación para varias E a R constantes y en esta forma se minimizó respecto a E ; por último se tomaron suficientes valores de R para determinar la curva arriba mencionada.
- 3) Se utilizó un programa redactado en Fortran que calculó los paréntesis de transformación de Brody-Moshinsky que aparecen en 3.26 con la subrutina BRASH del Ing. T. Brody. El programa fue ejecutado en las computadoras Burroughs B5500 y B6700 del CIMASS de la Universidad Nacional.

Resultados.

La Tabla I muestra los resultados obtenidos; en la primera columna se especifica la semidistancia R entre los núcleos y en el primer renglón se dan las funciones

de prueba, un número entero indica que se tomaron todas las funciones correspondientes a ese número de cuantas. La inexactitud de los cálculos fue de $0.001 E_0$ en la energía; proviene de no haber calculado con mayor precisión el valor para el que ϵ minimiza la energía; tocaremos de nuevo este punto más adelante.

En la figura 2 se graficaron los resultados para las f_i de p 0, 0+2, 0+2+4 y 0+2+4+6 y también el resultado exacto²⁾. La característica sobresaliente es que las gráficas de 0 y 0+2+4 se confunden con las de 0+2 y 0+2+4+6 respectivamente; este resultado se ha observado también en los átomos de $H^{15)}$ y $He^{16)}$.

La aproximación lograda para el estado base es del 88.0% de la energía exacta a 0 cuantos, 88.2% a 0+2, a 74.9% a 0+2+4 y 95.4% a 0+2+4+6. Es conveniente señalar que no se pudo seguir con este análisis a mayor número de cuantos porque el tiempo de ejecución creció rápidamente al pasar a 0+2+...+8, el problema radica en que el programa BRASH no es el más adecuado para este problema.

Con la restricción en el tiempo de máquina y en vista de que las funciones de 2 y 6 cuantas no provocaban una mejoría notable en la energía se probó la función 0+4; en la figura 3 se observa que efectivamente la diferencia entre 0+4 y 0+2+4 no es grande, para $R=1a_0$ en el estado base la primera da el 93.8% de la energía exacta y la segunda como se mencionó antes, da el 94.9%.

A continuación se analizó cuáles funciones de cuatro cuantos son más importantes, se probaron $0+|200\rangle$ y $0+|200\rangle + |120\rangle$. La figura 4 muestra los resultados para estos casos, para 0+4 y el resultado exacto; es claro de ahí que $|120\rangle$ no es muy importantes para el cálculo. Esto condujo a probar funciones con $\hat{X}=0$, como se sabe que las

funciones de 2 y 6 cuantas no producen muy buenos resultados se intentó la función $0+|200\rangle + |400\rangle$; se obtuvo una energía del 95.2%, esto es un poco menos buena que la de $0+2+4+6$ y mejor que la de $0+2+4$ con solamente tres funciones en vez de diez o de seis respectivamente; con la ventaja adicional de que los valores asintóticos de la energía son mejores para la $0+|200\rangle + |400\rangle$ que para la $0+2+4+6$ *o para la última en $R \rightarrow \infty$ se obtiene el 94.3% de la energía del átomo de hidrógeno mientras que la primera es el 95.4%. El hecho de que las curvas se crucen no contradice el principio variacional puesto que la función $|400\rangle$ no está incluida en las de $0+2+4+6$.

Por último se analizó también la función $0+4+|400\rangle$, obteniéndose una mejor aproximación que para $0+2+4+6$ en toda la curva. Para el mínimo se obtuvo el 95.8% de la energía exacta.

La figura 5 muestra el comportamiento de la $\mathcal{E}$ que minimiza la energía contra la semidistancia internuclear, R , se graficaron las curvas correspondientes a 0, $0+2+4$ y $0+2+4+6$; el resto de funciones producen curvas muy cercanas a las de cero cuantas. La exactitud de $\mathcal{E}$ es de ± 0.05 , esto se puede observar con mayor claridad en la figura 6 en la que se muestra el comportamiento típico de la energía al variar $\mathcal{E}$ cerca del mínimo, en $R=1a_0$ y $R=5a_0$ para la aproximación $0+2+4$; entonces es claro que la diferencia entre las curvas de la aproximación de $0+2+4$ y $0+2+4+6$ no es significativa.

*Esta indica que se puede aproximar mejor la función de onda del estado base del átomo de hidrógeno por las funciones $0+|200\rangle + |400\rangle$ que con los $0+|200\rangle + |200\rangle + |300\rangle$ las funciones con $l \neq 0$ claramente no pueden contribuir.

Función de Prueba	0 0+ 1000>+ 1000>+ 0+ 0+ 1000>+ 0+ 0+								
	0	2	1200>	1200>+	4	2+	1200>+	4+	4+
				1200>		4	1400>	6	1400>
R(a ₀)	ENERGIA DE AMARRE (E _B)								
0.5	-0.706	-0.708	-0.825	-0.826	-0.827	-0.841	-0.850	-0.841	-0.851
0.75	-1.008	-1.011	-1.086	-1.086	-1.090	-1.102	-1.109	-1.106	-1.115
0.875	-1.049	-1.051	-1.117	-1.119	-1.123	-1.135	-1.141	-1.141	-1.147
1.0	-1.061	-1.063	-1.124	-1.127	-1.130	-1.144	-1.147	-1.149	-1.153
1.125	-1.058	-1.059	-1.118	-1.121	-1.124	-1.139	-1.142	-1.143	-1.146
1.25	-1.046	-1.047	-1.106	-1.108	-1.111	-1.127	-1.128	-1.130	-1.131
1.50	-1.013	-1.013	-1.073	-1.075	-1.077	-1.095	-1.095	-1.097	-1.097
2.0	-0.945	-0.945	-1.011	-1.011	-1.012	-1.033	-1.034	-1.033	-1.034
2.5	-0.894	-0.896	-0.970	-0.971	-0.971	-0.988	-0.995	-0.988	-0.995
3.0	-0.864	-0.866	-0.947	-0.947	-0.947	-0.963	-0.973	-0.964	-0.974
4.0	-0.849	-0.849	-0.929	-0.929	-0.929	-0.947	-0.957	-0.947	-0.957
5.0	-0.849	-0.849	-0.927	-0.927	-0.927	-0.945	-0.954	-0.945	-0.954

TABLA I.- ENERGIA DE AMARRE DE LA MOLECULA H₂⁺ PARA VARIAS FUNCIONES DE PRUEBA.

Función de Prueba	0	0+	1000>+ 1200>	1000>+ 1200>+ 1120>	0+	0+ 2+	1000>+ 1200>+ 1400>	0+ 2+ 4+	0+ 4+ 1400>
R(a ₀)	ENERGIA DE AMARRE (E _B)								
0.5	-0.706	-0.708	-0.825	-0.826	-0.827	-0.841	-0.850	-0.841	-0.851
0.75	-1.008	-1.011	-1.086	-1.086	-1.090	-1.102	-1.109	-1.106	-1.115
0.875	-1.049	-1.051	-1.117	-1.119	-1.123	-1.135	-1.141	-1.141	-1.147
1.0	-1.061	-1.063	-1.124	-1.127	-1.130	-1.144	-1.147	-1.149	-1.153
1.125	-1.058	-1.059	-1.118	-1.121	-1.124	-1.139	-1.142	-1.143	-1.146
1.25	-1.046	-1.047	-1.106	-1.108	-1.111	-1.127	-1.128	-1.130	-1.131
1.50	-1.013	-1.013	-1.073	-1.075	-1.077	-1.095	-1.095	-1.097	-1.097
2.0	-0.945	-0.945	-1.011	-1.011	-1.012	-1.033	-1.034	-1.033	-1.034
2.5	-0.894	-0.896	-0.970	-0.971	-0.971	-0.988	-0.995	-0.988	-0.995
3.0	-0.864	-0.866	-0.947	-0.947	-0.947	-0.963	-0.973	-0.964	-0.974
4.0	-0.849	-0.849	-0.929	-0.929	-0.929	-0.947	-0.957	-0.947	-0.957
5.0	-0.849	-0.849	-0.927	-0.927	-0.927	-0.945	-0.954	-0.945	-0.954

1400>

TABLA I.- ENERGIA DE AMARRE DE LA MOLECULA H_2^+ PARA VARIAS FUNCIONES DE PRUEBA.

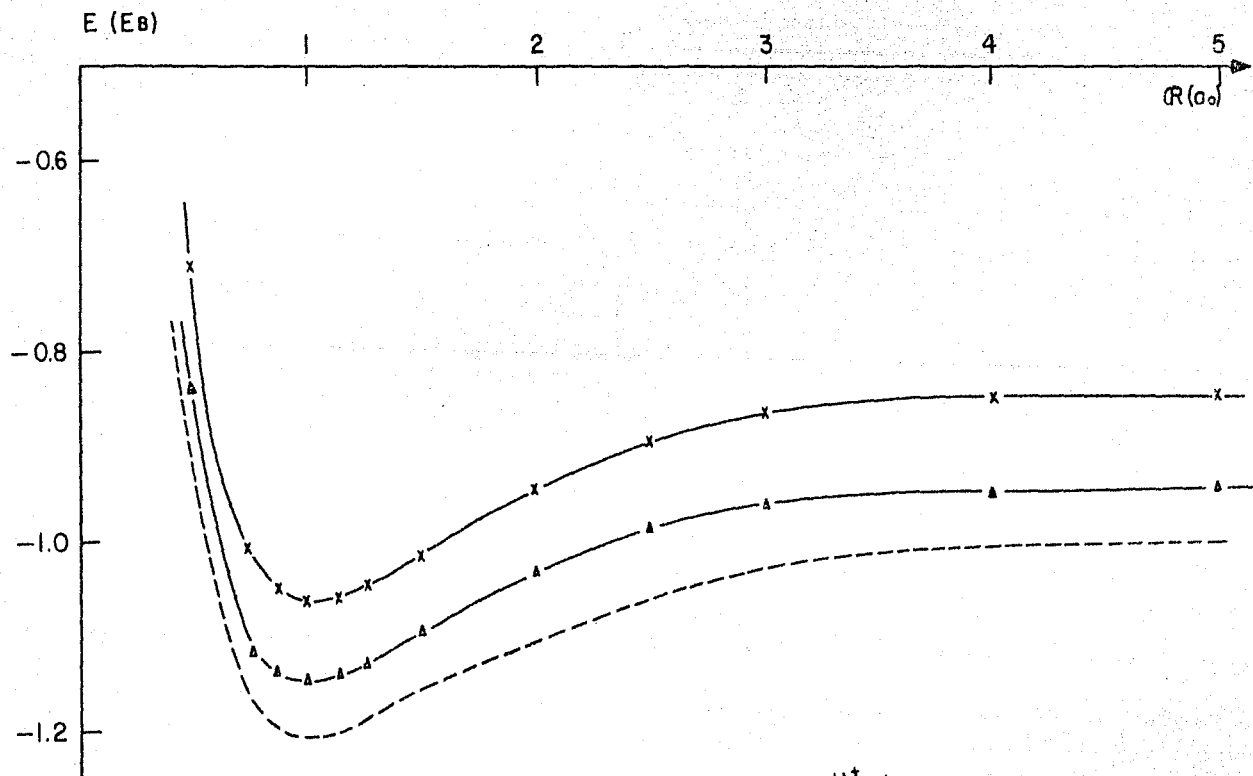


Figura 2. Curvas de energía de amarre contra semidistancia internuclear de la molécula H_2^+ . Los $\times$ indican las aproximaciones 0 y $\theta + 2$ cuantas, los Δ las de $0 + 2 + 4$, $0 + 2 + 4 + 6$ y $0 + 4 + \{400\}$, la línea cortada corresponde a la energía exacta.

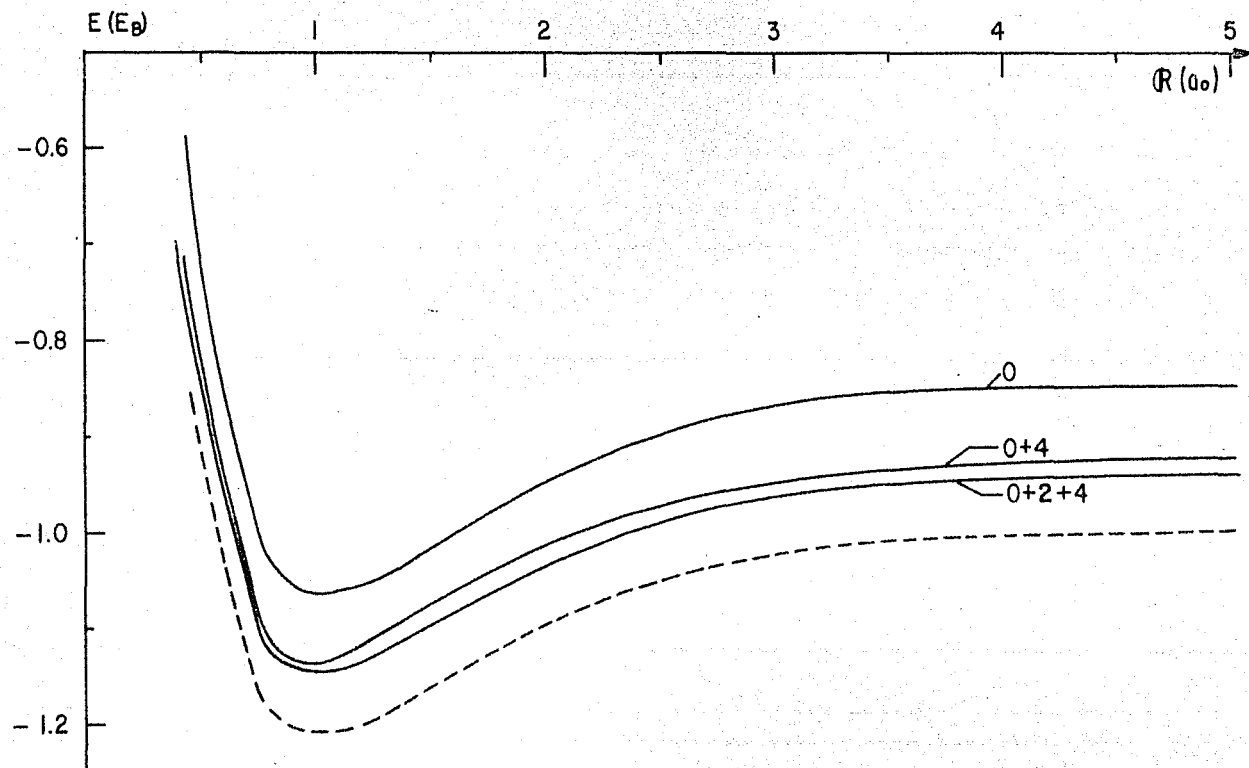


Figura 3. Lo mismo que en la figura 2, para las funciones de 0, 0+2+4 y 0+4; se observa que las funciones de 2 cuantos no son muy importantes.

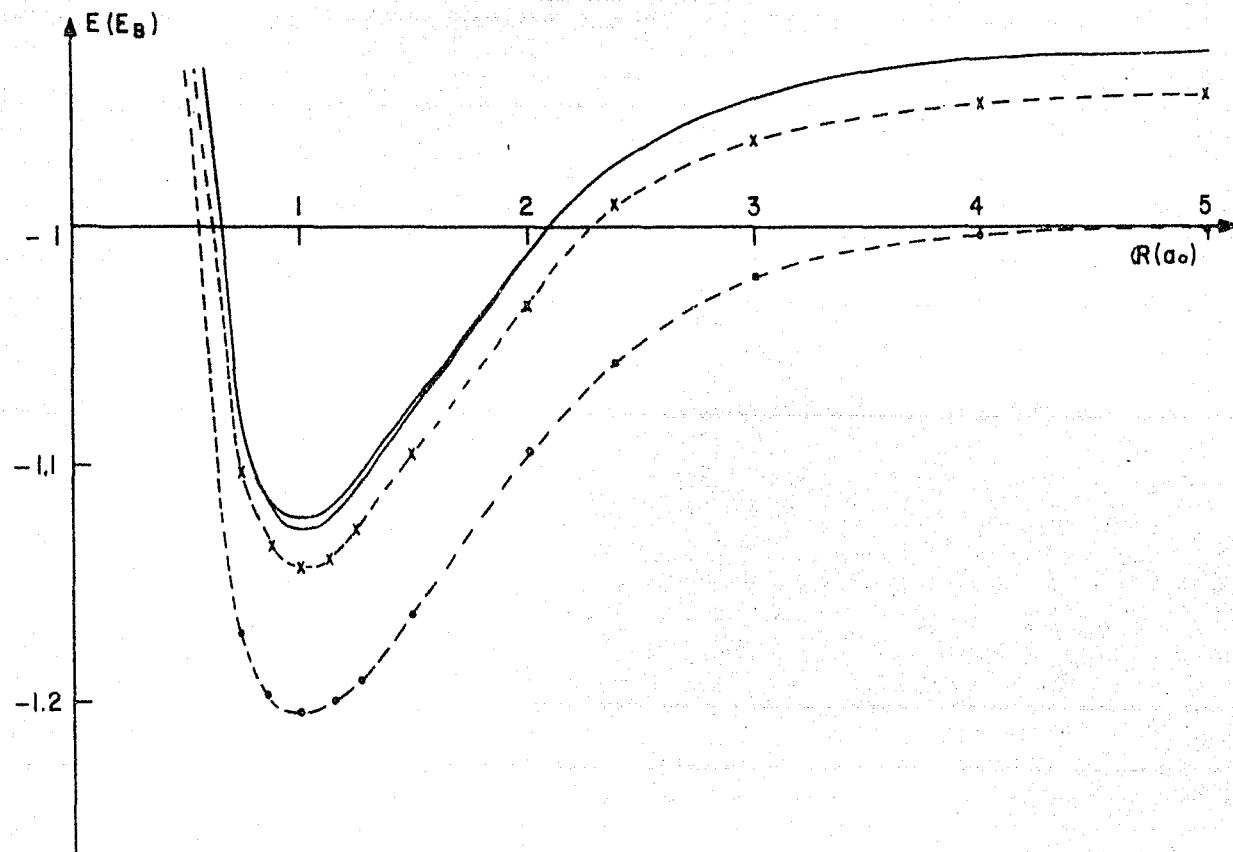


Figura 4. Idem que 2 y 3 para las funciones de prueba $0+200$ y $0+200+120$ (trazo continuo), $0+4$ (trazo segmentado y con X) y curva exacta.

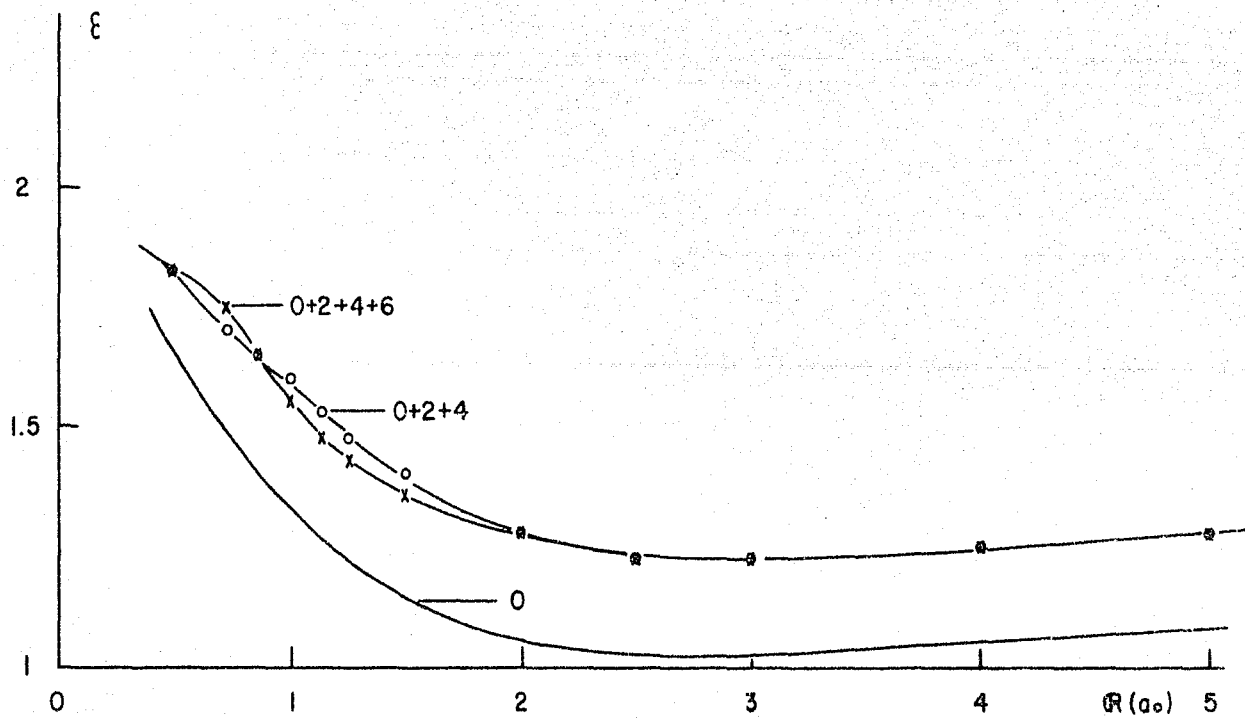


Figura 5. Comportamiento de la ϵ que minimiza la energía al cambiar la semidistancia internuclear R .

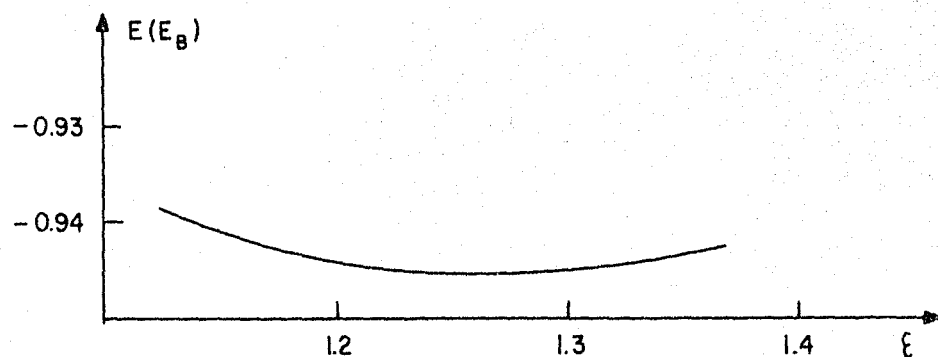
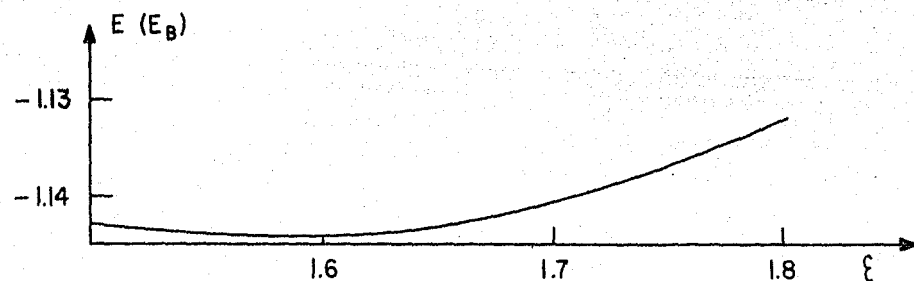


Figura 6. Comportamiento de la energía al variar E cerca del mínimo, a R fija. Ambas curvas corresponden a la aproximación de $0 + 2 + 4$ cuantas, la superior a $R=1$ y la inferior a $R=5$.

V CONCLUSIONES

Es interesante señalar que sería muy conveniente tener una forma más eficiente de calcular los paréntesis de transformación ya que la principal dificultad del presente análisis surgió de la lentitud del programa actual; una posibilidad es que en vez de utilizar funciones $|m \ell m\rangle$, en coordenadas esféricas, se usen $|m, m_2, m_3\rangle$ en cartesianas, ya que en este caso los paréntesis de transformación son más simples.

Que la efectividad del método variacional de Ritz depende altamente de la función de prueba que se utilice, es un hecho bien conocido; por eso escoger ésta es un punto crucial en la solución de un problema por medio del método variacional. Las funciones del oscilador armónico poseen sobre otras funciones las ventajas señalados en la introducción; lo que hace falta ahora es comparar los resultados aquí obtenidos con los de funciones de oscilador en un centro.

Bender¹⁸⁾ utilizó dichas funciones en un centro para el H_2^+ tomando las siguientes funciones de prueba: $0, 0^+ |100\rangle, 0^+ |020\rangle$ y $0^+ 2^+ 4$; sus resultados para $R = 1a_0$ optimizando la ξ fueron para el estado base 84%, 88.66%, 88.88% y 93.46% de la energía del cálculo exacto. Los resultados con dos centros dados en el punto anterior son en general mejores; pues aunque para $0^+ 2$ la energía es un 0.7% más alta los

los resultados a 0 y $0+4$ son 4% y 1.5% más bajos, y si se escoge apropiadamente la función de prueba, por ejemplo $0+1200$, la aproximación que se obtiene con dos funciones en dos centros es ya mejor que la de seis funciones de $0+2+4$ en un centro.

Además, como en física molecular se requiere generalmente conocer las características de la molécula al cambiar la distancia entre los núcleos se tendrá que invariablemente los resultados con funciones en un centro conducen a valores incorrectos de la energía a grandes distancias.

REFERENCIAS

- 1.- Technical Report, Molecular Physics Group, Univ. of Texas, January 1962, Sec.2.
- 2.- L. Pauling y E.B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, 1935, Cap. 12.
- 3.- M. Moshinsky, "The Harmonic Oscillator in Modern Physics: From Atoms to Quarks", Gordon and Breach, 1969, Secc. 3 y 4.
- 4.- Abramowitz y Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", Dover, 1965, pág. 775 .
- 5.- A. Ralston y H.S. Wilf, "Mathematical Methods for Digital Computers", Wiley, 1967, Cap. 7.
- 6.- M. Moshinsky, Loc.cit, Secs. 8 y 9.
- 7.- Morse y Feshbach, "Methods of Theoretical Physics", McGraw-Hill, 1953, pag.1466.
J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Wiley, 1962, Sec. 16.8.
- 8.- M.E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum", Wiley, 1967, Sec. 19.
- 9.- M.E. Rose, loc. cit, pag. 42
- 10.- M. Moshinsky, loc. cit, Sec. 2.
- 11.- Abramowitz y Stegun, loc. cit, pag.785.

12. - M.E. Rose, loc. cit, Cap. 4.
13. - T.A. Brody y M. Moshinsky, "Tablas de Paréntesis de Transformación", Gordon and Breach, M. Moshinsky, loc cit, Sec. 10.
14. - J. Jackson, loc. cit, Sec. 3.5.
15. - M. Moshinsky y J. Novaro, J. Chem. Phys. 48, 4162, 1968.
16. - M. Dubovoy, "Tesis Profesional", UNAM, 1968, pag. 63
17. - E. Chacón y M. de Llano, Rev. Mex. Fís. 12, 57, 1963.
18. - C.F. Bender, "Floating Potential Curves", M. Sc. Thesis, University of the Pacific.