



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DISPERSION MULTIPLE. METALES LIQUIDOS.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

ALEJANDRO PISANTY BARUCH



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

Tesis 1977
AÑO _____
FECHA _____
PROC. _____

329



QUIMICA

Jurado asignado originalmente

Según el tema

PRESIDENTE Jaime Keller Torres

VOCAL Andoni Garritz Ruiz

SECRETARIO Carmen Varea Gilabert

1er. SUPLENTE Guillermo del Conde Pontones

2do. SUPLENTE José Luis Gázquez Mateos

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Teórica
División de Estudios Superiores
Facultad de Química
U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante

Alejandro Pisanty Baruch

Alejandro Pisanty

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Carmen Varea Gilabert

Carmen Varea

"The whole mathematical foundation of scattering theory rests on very tricky subtleties".

F. García-Moliner.

Si el volumen o el tono de la obra pueden llevar a creer que el autor intentó una suma, apresurarse a señalar que se está ante la tentativa contraria, la de una resta implacable.

Julio Cortázar.

A Graciela Aguilera, Irene Pisanty y mi padre,
que llevaron la peor parte.

A quien corresponda.

Agradecimientos.

A Jorge Arango Magaña por cálculos atómicos y a Ma. del Carmen de Teresa por parámetros de potencial basados en ellos. A Raúl Varela Gómez por su valiosísima ayuda en programación. Al CSC de la UNAM y a su personal de operación y de recepción y entrega. A la Sra. Irma Vigil de Aragón por un excelente trabajo en la preparación del manuscrito. Al Proyecto Metales Líquidos CONACYT-UNAM, a cargo del Dr. Jaime Keller, por su apoyo.

Nunca terminaré de agradecer a los profesores Jaime Keller, Carmen Varea y Andoni Garritz su apoyo, su guía, su ayuda, sus consejos y sus enseñanzas. Sin su trabajo no existiría éste.

Nota.

Este trabajo se integra al Proyecto Metales Líquidos CONACYT-UNAM, a cargo del Dr. Jaime Keller, como un manual de algunas teorías y métodos que en él se utilizan, y un estudio de ciertas propiedades importantes de los mismos. Una parte del texto se ha incorporado a las notas del Seminario Latinoamericano de Química Cuántica.

Introducción.

El presente trabajo consta de dos partes. La primera pretende constituir una exposición de la teoría cuántica de dispersión, asequible a un estudiante al término de una carrera profesional en la Facultad de Química con mínimos conocimientos de mecánica cuántica, y en una versión que se utiliza en algunos de los métodos más poderosos para el estudio de la estructura electrónica de los metales líquidos. La segunda contiene los resultados de un estudio de la aplicación de la teoría, dirigida a evaluar algunas de sus características que sólo pueden investigarse en la práctica.

El texto debe mucho a la literatura del tema, como reconocerá fácilmente el lector entrenado. Creo que su principal fuerza está en reunir presentaciones y argumentos que, en general, se encuentran dispersos. Aquí aparecen con un enfoque unificado. La teoría formal recibe un tratamiento bastante completo, pero las aproximaciones y aplicaciones se han escogido con el criterio de que aclaren conceptos fundamentales o sean útiles al estudio de los metales líquidos que hace el Departamento de Química Teórica.

El orden de la presentación es el siguiente: teoría de dispersión por un potencial, teoría formal de dispersión, teoría de Lloyd, métodos de cálculo y programas de computadora, y resultados del estudio de la convergencia espacial y en momento angular de la teoría de Lloyd. El texto incluye cinco apéndices a la parte teórica: formalismo de operadores, funciones esféricas de Bessel, esféricos armónicos, números de Gaunt y funciones de Green.

Notación y Convenciones.

El problema de notación ha sido siempre un obstáculo para el estudiante de teoría de dispersión. No parece posible hallar un sistema de notación que no tenga duplicidades de símbolos o de sus significados, y que al mismo tiempo mantenga una buena relación con las nomenclaturas más comunes en la literatura. En este trabajo se ha intentado mejorar un poco esa situación, aunque quizás las escasas mejoras que se logren den lugar a nuevos defectos. Aparentemente se ha logrado un compromiso razonable, y no más. En esta sección se señalan los puntos más obvios que no se definen en el texto o que se prestan a confusiones.

Los vectores aparecen subrayados y sus magnitudes no. Los ángulos de los vectores, ó vectores unitarios en su dirección, aparecen subrayados y con acento circunflejo. Se llama t al tiempo, c a la velocidad de la luz, E a la energía, μ ó m a la masa de las partículas dispersadas (generalmente electrones), H al hamiltoniano, H_0 al hamiltoniano de partículas libres (energía cinética).

k es la raíz cuadrada de E y \underline{k} el vector de onda. Las matrices K y T denotan las de un solo dispersor, con minúscula, y las formales o las de cúmulos, con mayúscula. Las matrices se denotan con letras o números gruesos, o subrayadas con una tilde, o, si no hay riesgo de confusión, sin ninguna distinción especial. Ω representa ángulo sólido y a las matrices de Møller. V representa al potencial y al volumen. ℓ es la magnitud del momento angular en unidades de \hbar y \underline{l} es la posición espacial de un dispersor. L representa el par ordenado de índices de momento an-

gular;

$$\sum_L = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l$$

$$\delta_{LL} = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

Se usan unidades atómicas con $\hbar = 1$, $2m = 1$, $a_0 = 1$; si m es la masa en reposo del electrón, la unidad de energía es el Rydberg, $1\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$. Para las funciones especiales, véanse los apéndices respectivos. En caso de duda, hemos usado la notación y convenciones que usaba la escuela de Lloyd hacia 1970. Usamos indistintamente caracteres mecanográficos y manuscritos. En todos los casos de posible confusión, el contexto (mágico recurso último de las notaciones poco claras) indicará inequívocamente el significado de los símbolos. Ojalá el lector no tenga ocasión de citar la frase "donde dice A, debe decir B y debe entenderse C, léase C" ⁽⁴⁶⁾.

I. Dispersión Simple.

Empezaremos por estudiar dispersión simple pues ésta contiene esencialmente todos los conceptos que se usarán más adelante, y aquí aparecen en forma natural y con significados físicos muy transparentes. La presentación está muy abreviada, y en todo caso referimos al lector a Merzbacher⁽¹⁾.

El problema consiste, fundamentalmente, en encontrar qué fracción de un haz de partículas se detecta a un ángulo sólido dado después de ser afectado por un potencial. Esto se mide básicamente con la función $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, llamada sección transversal diferencial de dispersión, que definimos por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I(\Omega)}{I_0} \quad (1)$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente (número de partículas por unidad de área por unidad de tiempo) e $I(\Omega)$ es el número de partículas por unidad de tiempo detectado en una diferencial de ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$.

Para investigar el proceso, describiremos las partículas con un paquete de ondas

$$\psi(\underline{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \varphi(\underline{k}) \exp(i\underline{k} \cdot (\underline{r} - \underline{r}_0)) d^3k \quad (2)$$

Aquí $\varphi(\underline{k})$ es una función suave, con la forma de un pico estrecho centrado en \underline{k}_0 y con anchura $\Delta \underline{k}$. Así, $\psi(\underline{r}, 0)$ es un paquete centrado en \underline{r}_0 con momento bastante definido alrededor de \underline{k}_0 . Suponemos

$$\underline{k}_0 // \underline{r}_0$$

pero en dirección opuesta, así que el paquete se desplaza hacia el origen. Suponemos además que r_0 es suficientemente grande para que en $t = 0$ el paquete completo esté a la izquierda del origen. En estos términos, el problema consiste en hallar la forma del paquete de ondas a t muy grande, después de atravesar el dispersor.

Si el sistema paquete-dispersor puede describirse por el hamiltoniano

$$H = T + V = H_0 + V ,$$

con eigenfunciones ψ_n , entonces el problema estará resuelto cuando podamos expandir

$$\psi(r, 0) = \sum_n c_n \psi_n(r) \quad (3)$$

y entonces

$$\psi(r, t) = \sum_n c_n \psi_n(r) \exp(-iE_n t / \hbar) \quad (4)$$

La fórmula que hemos escrito para el paquete de ondas es precisamente su expansión en un conjunto ortonormal y completo de funciones, las ondas planas $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, pero éstas son eigenfunciones de H_0 y no de H . Demostraremos que se pueden reemplazar éstas por ciertas eigenfunciones de H , las funciones de onda de dispersión, que asintóticamente serán similares a las ondas planas, con la forma

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(r) \sim \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f_{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}}) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (5)$$

El segundo término es una onda esférica saliente, que se

extingue conforme $r \rightarrow \infty$, e introduce la amplitud de dispersión f que la modula.

Se demostrará que existen esas soluciones de la ecuación de Schrödinger, y que la expansión de Ψ en términos de ellas tiene iguales coeficientes que para ondas planas. Entonces podremos escribir

$$\Psi(\underline{r}, t) = \int \varphi(\underline{k}) \exp(-i\underline{k} \cdot \underline{r}_0 - i\omega t) \psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}) d^3k \quad (6)$$

con

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2\mu}$$

siendo μ la masa de las partículas dispersadas.

Se puede ver que el paquete de ondas se deforma poco en el proceso de dispersión. Entonces podemos escribir la ec. (6) aproximadamente como

$$\Psi(\underline{r}, t) = \int \varphi(\underline{k}) \exp(-i\underline{k} \cdot (\underline{r}_0 + \underline{v}_0 t) + i\omega_0 t) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} + \frac{f_{\underline{k}}(\hat{r})}{r} e^{i\underline{k}r} \right) d^3k \quad (7)$$

con

$$\underline{v}_0 = \hbar \underline{k}_0 / \mu, \quad \hbar \omega_0 = \mu v_0^2 / 2$$

Si ahora suponemos que f , a diferencia de φ , varía lentamente con \underline{k} , y que sólo es apreciablemente distinta de cero para

$$\hat{\underline{k}} \simeq \hat{\underline{k}}_0$$

escribimos

$$\Psi(\underline{r}, t) = \Psi(\underline{r} - \underline{v}_0 t) e^{i\omega_0 t} + \frac{f_{\underline{k}_0}(\hat{r})}{r} \Psi(\underline{r} \hat{\underline{k}}_0 - \underline{v}_0 t, 0) e^{i\omega_0 t} \quad (8)$$

Así se tiene el paquete inicial (excepto por el factor de fase $e^{i\omega_0 t}$, carente de significado físico) desplazado, sin cambiar de forma, como si V no apareciera en el hamiltoniano, y sumado a un paquete de ondas esférico dispersado que indica que, en un detector fuera de la dirección del haz incidente, medimos una réplica esférica del paquete original, retardado por

$$\frac{r}{V_0}$$

y modulado por la amplitud de dispersión

$$f_{\underline{k}_0}(\underline{r})$$

El caso en que, a diferencia de lo supuesto, f varía rápidamente con \underline{k} , corresponde a una resonancia y no lo trataremos aquí.

Ahora pasamos a calcular las secciones transversales de dispersión. La probabilidad de observar la partícula en el detector entre los tiempos t y $t + dt$ es

$$V_0 \frac{|f_{\underline{k}_0}(\hat{r})|^2}{r^2} |\psi(r\hat{k}_0 - V_0 t, 0)|^2 r^2 d\Omega dt \quad (9)$$

Integrando sobre el tiempo, la probabilidad total de detectar la partícula entre Ω y $\Omega + d\Omega$ es:

$$|f_{\underline{k}_0}(\hat{r})|^2 d\Omega \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r\hat{k}_0, 0)|^2 dr \quad (10)$$

Por otra parte, la probabilidad de que una partícula incidente atraviese una unidad de área perpendicular al haz incidente,

antes de llegar al dispersor, es

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r' \underline{k}_0, 0)|^2 dr'$$

y la intensidad de un haz incidente compuesto de N partículas es

$$I_0 = \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_i(r' \underline{k}_0, 0)|^2 dr'$$

El número de partículas de ese haz que se dispersa entre Ω y $\Omega + d\Omega$ es, a partir de (10)

$$I d\Omega = |f_{\underline{k}_0}(\hat{r})|^2 d\Omega \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_i(r' \underline{k}_0, 0)|^2 dr'$$

Entonces, con estas dos ecuaciones y la (1),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\underline{k}_0}(\hat{r})|^2 \quad (11)$$

Esto nos permite cambiar el objeto de nuestro estudio de σ a f , en el entendido de que $|f|^2$ contiene la misma información que σ y puede ser más fácil calcularla.

Funciones de Green.

Ahora debemos demostrar que existen eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger con la forma asintótica (5), y que es válida la expansión

$$\psi(r, 0) = \int \varphi(\underline{k}) \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{r}_0) \psi_{\underline{k}}^+(r) d^3 \underline{k} \quad (12)$$

Usaremos la técnica de funciones de Green para resolver la

ecuación de Schrödinger,

$$(\nabla^2 + k^2 - V(r))\psi = 0 \quad (13)$$

La ecuación homogénea que corresponde a (13), si consideramos a $V\psi$ arbitrariamente como una inhomogeneidad, es la ecuación de Helmholtz, y la función de Green debe ser tal que

$$(\nabla^2 + k^2)G(\underline{r}, \underline{r}') = \delta(\underline{r}, \underline{r}') \quad (14)$$

y con ésta, la solución de (13) será

$$\psi(\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + \int G(\underline{r}, \underline{r}') V(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d^3 r' \quad (15)$$

siendo ϕ una solución de la ecuación homogénea; en nuestro caso,

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} + \int G(\underline{r}, \underline{r}') V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}(\underline{r}') d^3 r' \quad (16)$$

Determinemos ahora G . El tratamiento que expondremos proviene básicamente de Kraut⁽²⁾. Usaremos coordenadas cartesianas rectangulares.

Resolveremos (14) usando transformadas de Fourier; sea

$$\underline{R} = \underline{r} - \underline{r}'$$

Escribimos (14) como

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \right] G = \delta(x-x') \delta(y-y') \delta(z-z') \quad (17)$$

y antitransformamos sucesivamente con

$$e^{-iK_x R_x} \quad e^{-iK_y R_y} \quad e^{-iK_z R_z}$$

multiplicando (17) por este producto e integrando de $-\infty$ a $+\infty$

sobre cada una de las coordenadas. Obtenemos, con

$$\underline{K} = (K_x, K_y, K_z),$$

$$\left[K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 - k^2 \right] F(K_x, K_y, K_z) = -e^{-i\underline{K} \cdot \underline{R}} \quad (18)$$

donde F es la antitransformada de Fourier de G ; lo anterior se logra en el supuesto de que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q} + iK_q G \right) e^{-iK_q q} \Big|_{q=-\infty}^{q=\infty} = 0 \quad (19)$$

con $q = x, y$ ó z

Kraut justifica esta condición un tanto a posteriori y en coordenadas cilíndricas, y remitimos a él al lector interesado en este punto.

La ecuación (18) es algebraica y despejamos de allí a F,

$$F(\underline{K}) = - \frac{e^{-i\underline{K} \cdot \underline{R}}}{K^2 - k^2} \quad (20)$$

Ahora podemos obtener G haciendo una transformada de Fourier en (20), tarea más fácil de señalar que de practicar, como se verá. Nuestras condiciones a la frontera son:

- 1) La función de onda debe ser regular en el origen.
- 2) A distancias muy grandes debe contener un término en ondas planas libres más un término en ondas esféricas salientes.

Primero hay que notar que la transformada de Fourier de (20) no es única; esto sólo refleja el hecho de que "la función de Green" de la ecuación de Helmholtz no es única, lo cual es fácil de en-

tender si consideramos que las soluciones a una ecuación diferencial sólo están determinadas hasta que damos condiciones de contorno o condiciones a la frontera.

Entonces, haremos en (20)

$$G(\underline{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3K F(\underline{K}) e^{i\underline{K} \cdot \underline{R}} \quad (21)$$

$$G(\underline{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3K \frac{e^{i\underline{K} \cdot \underline{R}}}{K^2 - k^2} \quad (22)$$

Para proceder más simplemente, fijamos el eje del espacio \underline{K} sobre el vector \underline{R} e introducimos en él coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) con los nombres (K, α, β) (módulo, colatitud, longitud). El paso de (K_x, K_y, K_z) a (K, α, β) se logra convencionalmente con la transformación

$$\begin{aligned} K_x &= K \operatorname{sen} \alpha \cos \beta \\ K_y &= K \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta \\ K_z &= K \cos \alpha \\ d^3K &= K^2 \operatorname{sen} \alpha \, dK d\alpha d\beta \end{aligned} \quad (23)$$

(respecto a coordenadas esféricas, ver Arfken⁽³⁾ o Morse y Feshbach⁽⁴⁾).

En estas condiciones,

$$\underline{K} \cdot \underline{R} = KR \cos \alpha \quad (24)$$

Con (23) y (24) reescribimos (22) como

$$G(\underline{R}) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{iKR \cos \alpha}}{K^2 - k^2} k^2 \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \, dk \quad (25)$$

Haciendo el cambio de variable

$$u = \cos \alpha,$$

$$\int_0^\pi e^{iKR \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha = \frac{e^{iKR} - e^{-iKR}}{iKR} \quad (26)$$

Además,

$$\int_0^{2\pi} d\beta = 2\pi \quad (27)$$

Con (26) y (27) hacemos la integral sobre ángulos, y (25) queda como

$$G(\underline{R}) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \frac{e^{iKR} - e^{-iKR}}{iR(K^2 - k^2)} k \, dk \quad (28)$$

la que separamos en dos integrales

$$G(\underline{R}) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \frac{e^{iKR}}{iR(K^2 - k^2)} k \, dk + \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \frac{e^{-iKR}}{iR(K^2 - k^2)} k \, dk \quad (29)$$

En la primera integral cambiamos K por $-K$ e invertimos los límites de integración. Tenemos ahora

$$G(\underline{R}) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-iKR}}{iR(K^2 - k^2)} k \, dk \quad (30)$$

Si pretendemos evaluar esta integral a lo largo del eje real, encontraremos singularidades en

$$K = -k, \quad K = k$$

y como habíamos notado anteriormente la integral no está bien definida. El procedimiento que usaremos se basa en la técnica

proveniente del teorema del residuo en la teoría de funciones de variable compleja, y en definir la integral con $k^{+2} = k^2 + i\alpha$ en el límite $\alpha \rightarrow 0^+$.

Esencialmente, la técnica consiste en evaluar una integral en un contorno cerrado formado por la línea que nos interesa (el eje real en este caso) y otros tramos en que la integral sea fácil de calcular. Si el integrando tiene polos de orden n (singularidades en el integrando y en sus primeras $n-1$ derivadas respecto al argumento de integración), la integral evaluada en el contorno completo es igual a la suma de $2\pi i$ por los residuos del integrando en los polos. Definimos el residuo por

$$\text{Res } \underline{f}(z_0) = \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{1}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} (z - z_0)^n f(z)$$

y es el coeficiente del término en

$$(z - z_0)^{-1}$$

en la serie de Laurent de f alrededor de z_0 . Si $n = 1$ llamamos simple al polo y resulta que

$$\text{Res } f(z_0) = \lim_{z \rightarrow z_0} (z - z_0) f(z)$$

Para el teorema del residuo, los polos deben estar en el área encerrada por el contorno y no sobre el contorno mismo. Para más detalles, véase Arfken⁽³⁾, Kraut⁽²⁾, Churchill⁽⁵⁾, Denery⁽⁶⁾.

Nuestro integrando tiene polos simples, como señalamos, en

$$K \simeq -k - i\varepsilon \quad K \simeq k + i\varepsilon$$

con

$$1 \gg \varepsilon = \frac{\alpha}{2k} > 0$$

Así, (30) pasa a

$$G(\underline{R}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-kR}}{iR [K^2 - (k+i\epsilon)^2]} K dK \quad (31)$$

Como dijimos arriba, debemos cerrar el contorno, y lo haremos con una semicircunferencia de radio infinito en el semiplano inferior,

$$\text{Im}K < 0$$

Así, la integral sobre esa semicircunferencia es 0 ya que

$$|e^{-iKR}| = |e^{-iR\text{Re}K}| |e^{R\text{Im}K}| \quad (32)$$

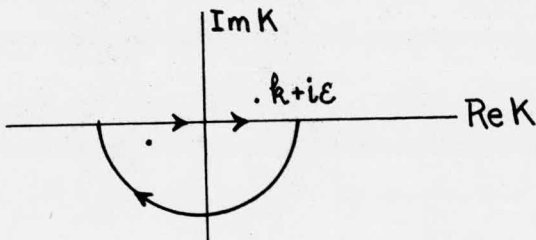
y en la semicircunferencia

$$\text{Im}K \rightarrow -\infty$$

por lo que se cumple el lema de Jordan⁽⁶⁾.

El polo encerrado por el contorno está en $K = -k - i\epsilon$ y se le rodea en la dirección negativa (la de las manecillas del reloj) lo que cambia de signo a la integral. Nos queda tan solo evaluar el residuo del integrando en

$$-(k + i\epsilon)$$



Para ello utilizamos primero el siguiente resultado (Ref. (5), p. 178): si $B(z)$ y $A(z)$ son analíticas cerca de a , y $B(z) \rightarrow 0$, $B'(a) \neq 0$ cerca de a , entonces

$$f(z) = A(z) / B(z)$$

tiene un polo simple en a y

$$\text{Res } f(a) = \lim_{z \rightarrow a} \frac{A(z)}{B'(z)}$$

En nuestro caso

$$G(R) = - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{i(k+i\epsilon)R}}{4\pi R} = - \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \quad (33)$$

Escribiremos R y no \underline{R} porque ya vemos que G sólo depende de esta magnitud. Pudimos hacer esto desde la ec. (28). Nótese que esta función de Green se ha obtenido al reemplazar k por

$$k + i\epsilon$$

Para indicar esto, la llamaremos G^+ ,

$$G^+(R) = - \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \quad (34)$$

Es necesario señalarla así para distinguirla de la que llamaremos G^- , que proviene de reemplazar k por

$$k - i\epsilon,$$

método igualmente válido para apartar del eje real el polo de nuestro integrando. Procediendo de manera similar a lo hecho entre las ecs. (31) y (34), integrando ahora en el semiplano superior, resulta

$$G^-(R) = - \frac{e^{-ikR}}{4\pi R} \quad (35)$$

Como en ambos casos la integral evaluada sobre el eje real es la misma, debemos introducir alguna nueva consideración para escoger una de estas funciones de Green. El procedimiento ordinario, que sólo mencionaremos superficialmente (v. Kraut (2)) consiste en hacer una transformación de Fourier de espacio ω ,

$$\omega = ck$$

a coordenadas de tiempo. Cuando se procede así, se ve que G^+ corresponde a una onda esférica que se expande desde el origen en tanto que G^- corresponde a una onda esférica que se contrae hacia el origen. Como nuestros resultados previos son que es en la onda dispersada donde aparecen ondas salientes, después de la interacción con el potencial, llamamos a G^+ "retardada", "de ondas salientes", o "causal", y a G^- "avanzada", "de ondas entrantes", o "anticausal". Consideramos con esto que G^+ describe correctamente a un sistema físico ordinario en que las causas preceden a sus efectos. Evidentemente, así, el propagador contiene las condiciones a la frontera del problema. Sin embargo, G^- es un propagador válido matemáticamente, y que podemos usar si se nos ocurre (!) describir el proceso de dispersión en términos de ondas incidentes esféricas entrantes. G^- tiene análogos importantes en la teoría formal de dispersión y, si bien lo descartamos por ahora en favor de G^+ , no lo olvidaremos.

Sustituimos ahora (34) en (16) y obtenemos para la función de onda

$$\psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}) \sim \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{i\underline{k}'\cdot(\underline{r}-\underline{r}')}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}') d^3 r' \quad (36)$$

Igualmente podríamos usar (35) y obtener

$$\psi_{\underline{k}}^-(\underline{r}) \sim \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{-i\underline{k}'\cdot(\underline{r}-\underline{r}')}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}^-(\underline{r}') d^3 r' \quad (37)$$

Esta función representa una descripción en ondas entrantes del proceso de dispersión, a la que no haremos más referencia por el momento.

La expresión (36) puede simplificarse más si buscamos su forma para potenciales que son efectivamente cero fuera de una región finita, y consideramos al observador lejos de la región de dispersión. En tal caso

$$r' \ll r, |\underline{r}-\underline{r}'| = (r^2 - 2\underline{r}'\cdot\underline{r} + r'^2)^{1/2} \simeq r \left(1 - \frac{2\underline{r}'\cdot\underline{r}}{r^2}\right)^{1/2} \simeq r \left(1 - \frac{\underline{r}'\cdot\underline{r}}{r^2}\right)$$

en todo el intervalo de integración de (36), y podemos escribir

$$\psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}) \sim \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} - \frac{e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}}{4\pi r} \int e^{-i\underline{k}'\cdot\underline{r}'} V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}') d^3 r' \quad (38)$$

Con $\underline{k}' = k \hat{\underline{r}}'$,

que satisface la condición a la frontera de onda saliente.

Si identificamos (o definimos)

$$f_{\underline{k}}(\hat{\underline{r}}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\underline{k}'\cdot\underline{r}'} V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}') d^3 r' \quad (39)$$

podemos observar que la ec. (38) es igual a la (5). Así hemos cumplido ya una parte importante de lo que nos proponíamos: mostrar que hay soluciones de la ec. de Schrödinger (13) con

una forma asintótica correcta.

Pasaremos ahora a demostrar la validez de la expansión (12), con lo que completaremos las aseveraciones hechas antes de escribir la ec. (5). Lo que necesitamos demostrar es que nuestras funciones de onda de dispersión equivalen, al principio del proceso, a las ondas planas, es decir, que a tiempo cero no hay contribución de la onda dispersada, o sea,

$$\int \varphi(\underline{k}) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}_0} d^3 k \int \frac{e^{i\underline{k} |\underline{r} - \underline{r}'|}}{|\underline{r} - \underline{r}'|} V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}') d^3 r' = 0 \quad (40)$$

Como hemos escogido en general

$$V(\underline{r}) = 0, \quad r > a$$

basta demostrar que

$$\int \varphi(\underline{k}) \exp(-i\underline{k} \cdot \underline{r}_0 + i\underline{k} |\underline{r} - \underline{r}'|) \psi_{\underline{k}}^+(\underline{r}') d^3 k = 0 \quad (41)$$

Hemos supuesto que $\psi_{\underline{k}}^{(+)}$ varía lentamente con \underline{k} , lo cual corresponde al caso, bastante común, de paquetes de ondas con alguna incertidumbre en vector de onda y de energías lejanas de las de resonancias. Entonces,

$$\varphi(\underline{k}) \neq 0$$

sólo para

$$\hat{\underline{k}} \sim \hat{\underline{k}}_0$$

y entonces

$$k |\underline{r} - \underline{r}'| \sim \hat{\underline{k}}_0 \cdot \underline{k} |\underline{r} - \underline{r}'|$$

por lo cual escribimos en vez de (40)

$$\begin{aligned} \psi_{\underline{k}_0}^+(\underline{r}') \int \varphi(\underline{k}) \exp [i \underline{k} \cdot (\underline{k}_0 | \underline{r} - \underline{r}' | - r_0)] d^3 k = \\ = (2\pi)^{3/2} \psi(\underline{k}_0 | \underline{r} - \underline{r}', 0) \psi_{\underline{k}_0}^+(\underline{r}) \end{aligned} \quad (42)$$

Esta última cantidad es cero porque $\hat{\underline{k}}_0 | \underline{r} - \underline{r}' |$ apunta más allá del dispersor, donde por hipótesis ψ es cero en

$$t = 0$$

Entonces es cierta la ec. (40) y por tanto hemos demostrado la validez de la expansión (12). Esto completa nuestro programa inicial.

Ondas Parciales y Corrimientos de Fase.

Ahora pasamos al caso en que el potencial de dispersión tiene simetría esférica; en tal caso la simetría del problema de dispersión es cilíndrica. Reemplazamos $V(\underline{r})$ por $V(r)$, y podemos demostrar que existen eigenfunciones del cuadrado de la magnitud del momento angular alrededor del dispersor y de su componente en la dirección de \underline{k} . Nuestra ecuación de Schrödinger es ahora

$$-\nabla^2 \psi + V(r) \psi = k^2 \psi \quad (43)$$

y buscamos sus soluciones con forma asintótica

$$\psi_{\underline{k}}^+ \sim \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i k r \cos \theta} + f_k(\theta) \frac{e^{i k r}}{r} \right) \quad (44)$$

Además, buscaremos la conexión entre éstas y las del problema del campo central, con forma

$$R_{ek}(r)Y_L(\Omega) \quad (45)$$

La parte radial de esa solución satisface la ecuación

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - k^2 \right] R_{ek}(r) = 0 \quad (46)$$

(obtenida por un proceso de separación de variables en (43), en coordenadas esféricas), con la condición a la frontera de que R sea regular en el origen.

En regiones donde el potencial es cero,

$$R_{ek}(r) = A_e j_l(kr) - B_e n_l(kr) \quad (47)$$

(j_l y n_l son las funciones esféricas de Bessel y Neumann resp.)

Entonces, asintóticamente,

$$R_{ek}(r) \sim A_e \frac{\text{sen}(kr - l\pi/2)}{kr} + B_e \frac{\text{cos}(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (48)$$

En ausencia del dispersor, se debe tener

$$V = 0 \quad \text{y} \quad B_e = 0$$

para excluir completamente la solución irregular en el origen. En estas circunstancias $R_{ek}(r)$ tiene n nodos cuando $kr - \frac{l\pi}{2} = n$. Cuando el potencial no es cero, la solución irregular sí contribuye a la función de onda. Así, podemos ver el proceso de dispersión como el proceso en que se mezcla a una onda regular en el origen una que es irregular en ese punto, para formar la onda saliente. Entonces, la magnitud relativa de la contribu-

ción de la solución irregular es una medida de la intensidad de la dispersión, y ésta será, cuantitativamente,

$$B_l / A_l$$

Para determinar este cociente, podemos proceder como en los casos más simples de potenciales discontinuos, casando las soluciones dispersada y libre en

$$r = a$$

La solución libre será una función de Bessel, como dijimos, y la dispersada puede evaluarse en ese punto integrando la ecuación de Schrödinger dentro de la esfera en que ocurre la dispersión, usando incluso un método numérico (para más detalles, Loucks (7)).

Ahora escribimos (48) en la forma

$$R_{\text{reg}}(r) \sim A_l \left(\frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} + \frac{B_l}{A_l} \frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr} \right) \quad (49)$$

y escogemos para

$$B_l / A_l$$

la forma

$$\frac{B_l}{A_l} = \tan \eta_l \quad (50)$$

donde

$$\eta_l \in \mathbb{R}$$

No hemos perdido generalidad, pues la tangente recorre todos los valores reales, y seguimos disponiendo de dos grados de libertad para especificar (45). Ahora (48) se puede escribir como

$$R_{ek} \sim \frac{1}{kr} \cos \eta_e \sin(kr - l\pi/2) + \frac{1}{kr} \sin \eta_e \cos(kr - l\pi/2) \quad (51)$$

y utilizando la identidad trigonométrica

$$\sin(a+b) = \sin a \cos b + \cos a \sin b \quad (52)$$

podemos poner (51) en la forma

$$R_{ek} \sim \frac{A_e}{kr} \sin(kr - l\pi/2 + \eta_e) \quad (53)$$

R_{ek} tiene n nodos cada vez que $kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_e = n\pi$.

Comparamos (53) con la forma asintótica de la función esférica de Bessel, y notamos entonces que el proceso de dispersión nos ha modificado una función de onda de electrón libre cambiando su fase por η_e . Por tal razón, esta cantidad recibe el nombre de corrimiento de fase. Es una función del momento angular, de la energía y del radio de la esfera en que el potencial se anula (esta dependencia ha sido estudiada y permite calcular corrimientos de fase resolviendo numéricamente ecuaciones diferenciales, cfr. Calogero (8)). Los corrimientos de fase pueden relacionarse con las derivadas logarítmicas de la función de onda radial ((1), (8)).

Por cuanto a la dependencia del corrimiento de fase con el momento angular, debemos señalar que el primero es significativamente distinto de cero sólo para momentos angulares pequeños. Un argumento clásico nos indica que una partícula será poco afectada por un dispersor finito si pasa muy lejos de él o si lo hace con

un momento lineal muy alto (masa grande o velocidad grande); el producto de distancia mínima (parámetro de impacto) y momento lineal es la magnitud del momento angular y por tanto la partícula no será dispersada si su momento angular es alto.

A mayor abundamiento, la partícula "siente" el potencial del dispersor apantallado por el "potencial centrífugo", que en el caso cuántico es el término

$$\frac{l(l+1)}{r^2}$$

de la ec. (46). Este apantallamiento es grande a momento angular grande, e impide a la partícula aproximarse al origen, donde el potencial es grande, y por tanto la dispersión es débil a momento angular grande (Faber, (9)).

Para calcular amplitudes o secciones transversales de dispersión, empezaremos por expandir $\psi_k^{(+)}$ en términos de las soluciones (45), que forman un conjunto ortonormal y completo de funciones:

$$\psi_k^+(r, \theta) = \sum_l a_l(k) P_l(\cos \theta) R_{lk}(r) \quad (54)$$

El argumento \underline{r} de ψ se ha escrito como r, θ porque la simetría cilíndrica del problema nos hace irrelevante la coordenada

φ . Para determinar los coeficientes de esa expansión, usamos las expresiones asintóticas de ambos lados de (44). Para r grande,

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} \sim \sum_l (2l+1) \frac{\text{sen}(kr - l\pi/2)}{kr} P_l(\cos \theta) \quad (55)$$

Comparando los coeficientes de los términos en

$$P_l(\cos \theta) \exp(-ikr + il\pi/2) / kr$$

$$\psi_k^+(r, \theta) \sim \sum_l \frac{(2l+1) i^l e^{i\eta_l} \sin(kr - l\pi/2 + \eta_l) P_l(\cos \theta)}{(2\pi)^{3/2} kr} \quad (56)$$

que sólo difiere de una onda plana por el factor

$$e^{i\eta_l}$$

razón por la que se le llama onda plana distorsionada. Comparando los coeficientes de las exponenciales en (56) y (44),

$$f_k(\theta) = (1/k) \sum_l (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l P_l(\cos \theta) \quad (57)$$

Para la sección transversal de dispersión, usando (11) e integrando sobre ángulos, obtenemos la llamada sección total,

$$\sigma = (4\pi/k^2) \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (58)$$

Con esto, hemos analizado las funciones de onda, las amplitudes y las secciones transversales de dispersión en componentes de momento angular definido y justificamos así el título de nuestra sección, pues se conoce como ondas parciales a las eigenfunciones de momento angular.

Momento Angular y Funciones de Green

Nos falta analizar en momento angular el propagador. Lo lograremos básicamente investigando las funciones de Green para la

ecuación de Helmholtz.

Volvemos a escribir la ec. (14), que es la ecuación homogénea correspondiente a la de Schrödinger, ec.(13), si consideramos que el término inhomogéneo es $\nabla\psi$:

$$(\nabla^2 + k^2)G = \delta(r-r') \tag{59}$$

En coordenadas esféricas, esta ecuación es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial G}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial G}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} + k^2 G = \frac{\delta(r-r') \delta(\theta-\theta') \delta(\phi-\phi')}{r^2 \sin\theta} \tag{60}$$

Trataremos de resolver esta ecuación por separación de variables; por comodidad, definimos

$$r^2 \nabla^2 = \nabla_r^2 + \nabla_\Omega^2 \tag{61}$$

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \tag{62}$$

$$\nabla_\Omega^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \tag{63}$$

Sabemos que

$$\nabla_\Omega^2 Y_L(\Omega) = -l(l+1) Y_L(\Omega) \tag{64}$$

porque los esféricos armónicos son eigenfunciones del cuadrado

escalar del momento angular ⁽¹⁰⁾ al cual podemos identificar en la ec. (63). Proponemos una expansión de G en esféricos armónicos,

$$G(r, r'; \theta, \theta'; \varphi - \varphi') = \sum_L F_L(r, r'; \theta', \varphi') Y_L(\theta, \varphi) \quad (65)$$

Nótese el término en

$$\varphi - \varphi'$$

cuya forma se debe a la multicitada simetría cilíndrica del proceso de dispersión.

Usando (61) y (64), sustituimos (65) en (60) y obtenemos

$$\sum_L (\nabla_r^2 + k^2 r^2 - l(l+1)) F_L(r, r'; \theta', \varphi') Y_L(\Omega) = \frac{\delta(r-r') \delta(\Omega - \Omega')}{\sin \theta} \quad (66)$$

y nuestra tarea es ahora calcular los coeficientes F en esta expansión. Para ello, procedemos en la manera habitual en estos casos ⁽¹¹⁾: multiplicamos (66) por $Y_L^*(\Omega)$ e integramos sobre Ω lo que nos permite aprovechar la ortogonalidad del conjunto de los esféricos armónicos para eliminar un buen número de términos. Obtenemos

$$[\nabla_r^2 + k^2 r^2 - l(l+1)] F_L = \delta(r-r') Y_L^*(\Omega') \quad (67)$$

Aprovechando que el L.D. sólo depende por $Y_L^*(\Omega)$ en Ω' , definimos una parte radial de F_L, K_L , por la ecuación

$$F_L(r, r'; \theta', \varphi') = Y_L^*(\Omega') K_L(r, r') \quad (68)$$

Esa parte radial satisface la ecuación

$$[\nabla_r^2 + k^2 r^2 - l(l+1)]K_l(r, r') = \delta(r-r') \quad (69)$$

Para poner esta ecuación en una forma más manejable, introducimos la función v por

$$K_l(r, r') = \frac{v_l(r, r')}{\sqrt{kr}} \quad (70)$$

Sustituyendo (70) y (62) en (69),

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dK_l}{dr} \right) = \frac{1}{\sqrt{kr}} \left(r^2 \frac{d^2 v_l}{dr^2} + r \frac{dv_l}{dr} - \frac{1}{4} v_l \right) \quad (71)$$

Así para

$$r \neq r',$$

(69) es

$$r^2 \frac{d^2 v_l}{dr^2} + r \frac{dv_l}{dr} - \frac{v_l}{4} + (k^2 r^2 - l(l+1))v_l = 0 \quad (72)$$

Como

$$-l(l+1) - 1/4 = -(l+1/2)^2 \quad (73)$$

$$r^2 \frac{d^2 v_l}{dr^2} + r \frac{dv_l}{dr} + (k^2 r^2 - (l+1/2)^2)v_l = 0 \quad (74)$$

Esta es la ecuación de Bessel. Sus soluciones son funciones de Bessel de orden $(l + 1/2)$, con argumento kr , las cuales al ser divididas por la raíz cuadrada de su argumento, (ver ec. 70) pasan a ser funciones esféricas de Bessel. Un conjunto completo y li-

nealmente independiente de soluciones para (69) es

$$\{j_e(kr), h_e^+(kr)\}$$

Las condiciones a la frontera que necesitamos para determinar nuestra solución indican que K debe ser regular en el origen y al infinito, pues la fuente no está en ninguno de esos puntos. La función esférica de Bessel es regular en el origen; para $r \rightarrow \infty$

$$h_e^+(kr) \sim (-i)^{l+1} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (75)$$

que en nuestras condiciones es finita en

$$r \rightarrow \infty$$

Entonces,

$$K_e = \begin{cases} A_e j_e(kr) & 0 \leq r < r' \\ B_e h_e^+(kr) & r' < r \end{cases} \quad (76)$$

Ahora bien, K_e debe ser continua en

$$r = r'$$

y por tanto

$$A_e j_e(kr') = B_e h_e^+(kr') \quad (77)$$

que se satisface si

$$A_e = C_e h_e^+(kr')$$

$$B_e = C_e j_e(kr')$$

Integrando (69) en un intervalo de longitud 2ϵ , $\epsilon > 0$

centrado en r'

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} r^2 \frac{dK_e}{dr} \Big|_{r'-\epsilon}^{r'+\epsilon} = 1 \tag{78}$$

o sea

$$kr'^2 C_e \left[j_e(kr') \frac{dh_e^+(kr')}{d(kr')} - h_e^+(kr') \frac{dj_e(kr')}{d(kr')} \right] = 1 \tag{79}$$

y, como la cantidad entre corchetes es el wronskiano de las funciones esféricas de Bessel y de Hankel (ver apéndice) valuado en r' ,

$$C_e = \frac{1}{kr'^2 W_e} = -ik \tag{80}$$

Entonces

$$A_e = -ikh_i^+(kr') \tag{81}$$

$$B_e = -ikj_e(kr') \tag{82}$$

Con esto, (76) pasa a

$$K_e(r, r') = \begin{cases} -ikh_i^+(kr') j_e(kr) & 0 \leq r < r' \\ -ikj_e(kr') h_i^+(kr) & r' < r \end{cases} \tag{83}$$

Una forma condensada muy común de escribir esto es

$$K_e(r, r') = -ikj_e(kr_{<}) h_i^+(kr_{>}) \tag{84}$$

donde $r_{<}$ ($r_{>}$) es el menor (mayor) de r y r' .

Sustituimos (84) en (68) y esto en (65), y obtenemos

$$G(r, r'; \theta, \theta'; \varphi - \varphi') = -ik \sum_{\ell} j_{\ell}(kr_<) h_{\ell}^+(kr_>) Y_{\ell}(\Omega) Y_{\ell}^*(\Omega') \quad (85)$$

La ec. (84) nos da la parte radial de esta función de Green y es de muy frecuente aparición. Nótese además que el subíndice ℓ en ella nos indica claramente que lo que hemos hecho ahora es analizar el propagador en ondas parciales.

Matrices de Dispersión.

Hemos escrito antes, en la ec. (47)

$$R_{\ell k}(r) = A_{\ell} j_{\ell}(kr) - B_{\ell} n_{\ell}(kr) \quad (86)$$

Introducimos en (50) los corrimientos de fase por

$$B_{\ell} / A_{\ell} = \tan \eta_{\ell} \quad (87)$$

y señalamos que este cociente nos indica la intensidad de la dispersión. Vamos a bautizarlo con el nombre de "matriz de reactancia" o "matriz k",

$$k_{\ell} = -(1/k) \tan \eta_{\ell} \quad (88)$$

En términos de ésta, escribimos (86) como

$$R_{\ell k}(r) = C_{\ell} (j_{\ell}(kr) + k_{\ell} n_{\ell}(kr)) \quad (89)$$

Así, la matriz k nos indica, para la onda parcial ℓ , la contribución a la onda total de la función irregular en el origen, en unidades de la amplitud de la onda regular en el origen.

Ahora podríamos cambiar nuestra descripción del proceso de

dispersión cambiando de condiciones a la frontera. En vez de suponer ondas planas entrantes y ondas planas salientes, comenzaremos por hacer una descripción en términos de ondas esféricas entrantes para la onda incidente, a las que el proceso de dispersión añade ondas esféricas salientes. Describiendo unas y otras ondas con funciones de Hankel, tendremos

$$R_{ek}(r) = D_e(h_e^-(kr) + S_e h_e^+(kr)) \quad (90)$$

Esta ecuación define la "matriz de dispersión" o "matriz S". Tiene mucho uso en mecánica cuántica, y es especialmente frecuente (y útil) en física nuclear. Recordando la definición de las funciones de Hankel en términos de las de Bessel y las de Neumann,

$$R_{ek}(r) = D_e(j_e(kr) - i n_e(kr) + S_e j_e(kr) + S_e i n_e(kr)) \quad (91)$$

Como (91) y (89) representan la misma función de onda,

$$C_e j_e(kr) - C_e \tan \eta_e n_e(kr) = D_e j_e(kr) (1 + S_e) + i D_e n_e(kr) (S_e - 1) \quad (92)$$

Como las funciones de Bessel son linealmente independientes de las de Neumann, (92) es cierta si los coeficientes de cada una de ellas son iguales en ambos lados de la ecuación:

$$C_e = D_e (1 + S_e) \quad (93)$$

$$-C_e \tan \eta_e = i D_e (S_e - 1) \quad (94)$$

Sustituyendo (93) en (94) y dividiendo entre D,

$$-\tan \eta_l - S_l \tan \eta_l = i S_l - i \quad (95)$$

o sea

$$S_l = \frac{i - \tan \eta_l}{i + \tan \eta_l} \quad (96)$$

Escribimos

$$\tan \eta_l = \text{senn} \eta_l / \text{cos} \eta_l$$

de donde

$$S_l = \frac{\text{cos} \eta_l + i \text{senn} \eta_l}{\text{cos} \eta_l - i \text{senn} \eta_l} \quad (97)$$

que se puede escribir como

$$S_l = e^{2i\eta_l} \quad (98)$$

Así tenemos una expresión para la matriz S en términos de los corrimientos de fase.

Otra manera en que podemos describir el proceso de dispersión es en términos de una onda incidente plana a la que se suma una onda esférica saliente. El principio de este tratamiento se hizo precisamente bajo esa hipótesis, pues son éstas las condiciones a la frontera que mejor representan una experimento de dispersión típico. Escribimos entonces

$$R_{kl}(r) = F_l(j_l(kr) - ik t e h_l^+(kr)) \quad (99)$$

lo que nos define la "matriz de transición" o "matriz t". Procedemos en forma similar a lo hecho para relacionar la matriz S y los corrimientos de fase, recordando ahora la independencia lineal entre funciones de Bessel y funciones de Hankel, para obtener de

(99) y (89)

$$C_l = F_l(1 - ikt_l) \quad (100)$$

$$-C_l \tan \eta_l = F_l kt_l \quad (101)$$

de donde despejamos

$$t_l = - \frac{\tan \eta_l}{k(1 + i \tan \eta_l)} \quad (102)$$

Multiplicamos por $(-i)/(-i)$ para hallar

$$t_l = - \frac{\operatorname{sen} \eta_l}{k(\cos \eta_l - i \operatorname{sen} \eta_l)} \quad (103)$$

o

$$t_l = -(1/k) \operatorname{sen} \eta_l e^{i\eta_l} \quad (104)$$

Comparamos con (57) y vemos que

$$f_k(\theta) = \sum_l (2l+1) t_l P_l(\cos \theta) \quad (105)$$

Desde el momento en que señalamos las condiciones a la frontera a las que corresponde la matriz t debemos suponer que hallaríamos una conexión como (105) entre ella y la amplitud de dispersión.

Así como usamos (89) para conectar los corrimientos de fase con las matrices de dispersión, podemos conectar éstas entre sí usando las ecuaciones que las definen. Así, igualamos (89) y (90),

$$C_l(j_l(kr) + k h_l \eta_l(kr)) = D_l(h_l^-(kr) + S_l h_l^+(kr)) \quad (106)$$

de donde

$$C_e = D_e(1 + S_e) \quad (107)$$

$$C_e k k_e = i D_e (S_e - 1) \quad (108)$$

De aquí,

$$k_e = \frac{i(S_e - 1)}{k(S_e + 1)} \quad (109)$$

$$S_e = \frac{1 - i k k_e}{1 + i k k_e} \quad (110)$$

Igualamos ahora (89) y (99)

$$C_e(j_e(kr) + k k_e n_e(kr)) = F_e(j_e(kr) - i k t_e h_e^+(kr)) \quad (111)$$

que es válida si

$$C_e = F_e(1 - i k t_e) \quad (112)$$

$$C_e k k_e = F_e k t_e \quad (113)$$

Despejamos, como arriba,

$$k_e = \frac{t_e}{1 - i k t_e} \quad (114)$$

$$t_e = \frac{k_e}{1 + i k k_e} \quad (115)$$

Para relacionar las matrices S y t preferimos hacerlo usando sus definiciones en términos de los corrimientos de fase, recordando las identidades trigonométricas

$$\operatorname{sen}^2 \eta_e = \frac{1 - \cos 2\eta_e}{2} \quad (116)$$

y

$$\operatorname{sen} 2\eta_e = 2 \operatorname{sen} \eta_e \cos \eta_e \quad (117)$$

Usando (98) escribimos

$$S_e = \cos 2\eta_e + i \operatorname{sen} 2\eta_e \quad (118)$$

Además, usando (104),

$$t_e = -\frac{1}{k} (\operatorname{sen} \eta_e \cos \eta_e + i \operatorname{sen}^2 \eta_e) \quad (119)$$

Aquí usamos (116) y (117),

$$t_e = \frac{i}{2k} (i \operatorname{sen} 2\eta_e - 1 + \cos 2\eta_e) \quad (120)$$

o sea, con (118),

$$t_e = \frac{i}{2k} (S_e - 1) \quad (121)$$

De aquí, además

$$S_e = 1 - 2ikt_e \quad (122)$$

Densidad de Estados y Suma de Friedel

Para terminar con este capítulo, vamos a calcular el número de estados que se deben a la presencia del potencial de alcance R a cada energía, del cual podemos deducir el número de electrones presentes. Sin demostración, indicamos que a la energía E hay

$$n(E) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} E^{1/2} \quad (123)$$

estados por unidad de energía por unidad de volumen para electrones libres ⁽²⁶⁾, en tres dimensiones, para cada valor del spin.

La presencia del potencial produce otros estados, cuyo número puede calcularse evaluando el flujo de partículas ^(18, 19) ó la densidad de carga ⁽²⁷⁾. Usaremos un argumento simple, basado en el original de Friedel ^(9, 22)

Llamamos

$$k_r^2 = k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (124)$$

a la energía cinética radial de una partícula en presencia del potencial. Al menos cerca de una frontera $a \gg R$ que incluya a la región de dispersión y para momento angular pequeño,

$$k_r^2 \simeq k^2 \quad (125)$$

y si suponemos que en esa frontera la función de onda se anula, tenemos, de comparar (53) y (48), que

$$k_r a + \eta_l = (n + l/2)\pi \quad (126)$$

significa que el valor de n que indica la presencia de un estado en presencia de $V(r)$ se ha corrido por η_l/π con respecto al valor para la partícula libre. Cada estado de l definida tiene degeneración

$$2l + 1$$

en simetría esférica, así que a la energía E existirán

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E) \quad (127)$$

estados, cantidad que se conoce como suma de Friedel. De (98) se sigue que

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \text{Im} \ln S_l \quad (128)$$

y de (122), entonces,

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \text{Im} \ln(1 - 2i k t_l) \quad (129)$$

para cada valor del spin.

Lloyd consiguió generalizar (128) y (129) para un sistema de dispersores.

I. Teoría Formal de Dispersión

Vamos a desarrollar ahora un formalismo general para estudiar problemas de dispersión. El objeto de hacerlo es poder tratarlos en una primera forma general, utilizando y produciendo sólo ecuaciones entre operadores, en independencia de toda representación particular. Una vez obtenido este formalismo, es posible pasar a hacer uso de las coordenadas que mejor representen las variables importantes y la simetría de un proceso. Todo esto permite tratar problemas aparentemente exóticos, como interacciones con spin, potenciales no locales, problemas de muchos cuerpos, etc. además de los ya mencionados en las secciones anteriores.

Para los fines de este capítulo, usaremos el lenguaje formal de operadores y vectores de estado. Al respecto, sugerimos al lector revisar los capítulos correspondientes en Merzbacher⁽¹⁾ y Rodberg y Thaler⁽¹²⁾, aunque nuestra discusión es autoconsistente.

El vector de estado que representa el sistema en ausencia del potencial o antes de que ocurra la interacción con el mismo, es decir, el vector de "partículas libres" se denominará

$$|i\rangle \text{ ó } \phi_i$$

y llamaremos

$$|i^+\rangle \text{ ó } \psi_i^{(+)}$$

al vector de estado con la condición a la frontera de que sólo contenga estados de partícula libre y "ondas salientes". Evidentemente el índice i representa a todas las coordenadas de la representación

que se escoja, y los productos interiores y cantidades similares contienen entonces sumas sobre índices discretos e integrales sobre coordenadas continuas siempre que se indique o se sobreentienda una suma sobre i .

Primero escribiremos en notación formal la ecuación de Schrödinger. Al efecto, notamos que

$$\psi(\underline{r})$$

puede verse como la componente o proyección en espacio \underline{r} del vector de estado Ψ , o sea,

$$\psi(\underline{r}) = \langle \underline{r} | \Psi \rangle \quad (1)$$

Igualmente, el potencial

$$V(\underline{r}, \underline{r}') = \langle \underline{r} | V | \underline{r}' \rangle$$

es la representación espacial del operador abstracto V , así que

$$V\Psi$$

se proyecta en espacio \underline{r} para escribir

$$\langle \underline{r} | V | \Psi \rangle = \langle \underline{r} | V | \underline{r}' \rangle \langle \underline{r}' | \Psi \rangle \quad (2)$$

La proyección indicada se logra con la integración

$$\langle \underline{r} | V | \Psi \rangle = \int d^3r' \langle \underline{r} | V | \underline{r}' \rangle \psi(\underline{r}') \quad (3)$$

Lo que buscamos es la representación espacial de

$$V\Psi$$

es decir,

$$V(\underline{r})\psi(\underline{r})$$

pues este término aparece en la ec. de Schrödinger. Un potencial local es

$$V(\underline{r}) = \delta(\underline{r} - \underline{r}')V(\underline{r}, \underline{r}')$$

y ésta es una manera de decir que incluye correlación haciendo un tipo de promedio sobre la posición de la 2a. partícula. Otra forma de promediar para obtener potenciales locales es a través de expresiones del tipo

$$\int d^3r' V(\underline{r}, \underline{r}') \rho(\underline{r}')$$

que incluyen un factor de densidad de partículas.

En forma similar, y en unidades atómicas,

$$H_0(\underline{r}) = \delta(\underline{r} - \underline{r}')H_0(\underline{r}, \underline{r}') = -\delta(\underline{r} - \underline{r}')\nabla^2$$

Entonces escribimos la ecuación de Schrodinger

$$E\psi(\underline{r}) - H_0(\underline{r})\psi = V(\underline{r})\psi(\underline{r}) \quad (6)$$

como

$$E\langle \underline{r} | \psi \rangle - \langle \underline{r} | H_0 | \psi \rangle = \langle \underline{r} | V | \psi \rangle \quad (7)$$

Esta es la representación espacial de

$$(E - H_0)\psi = V\psi \quad (8)$$

δ , con

$$H = H_0 + V \quad (9)$$

$$(E - H)\psi = 0 \quad (10)$$

Este resultado es simple únicamente en apariencia. Ahora está abierto a usarlo con potenciales no locales, con operadores que no necesariamente han de ser diferenciales, etc. Así, en un problema particular, la aplicación de (10) implica operaciones matemáticas que corresponden específicamente a la representación que se escoja.

Si intentamos ahora escribir una ecuación integral para la función de onda, podremos obtener una expresión formal para la función de Green. Esta adquirirá en el proceso un significado más general como propagador en coordenadas cualesquiera, vgr. entre estados no de diferente posición sino de diferente energía.

Notamos que

$$\psi_{\underline{k}}^{(+)}(\underline{r})$$

como la usamos en el capítulo anterior, contiene a la función

$$\phi_{\underline{k}}(\underline{r})$$

y a la función de Green.

$$\phi_{\underline{k}}(\underline{r})$$

es la representación espacial del vector de estado

$$\phi_{\underline{k}} = |\underline{k}\rangle$$

$$\phi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle = e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \quad (11)$$

La función de Green

$$G(\underline{r}, \underline{r}')$$

puede verse como la representación espacial de un operador abs-

tracto G , operador ó función de Green ó propagador. Como hicimos antes con el potencial, escribimos

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \langle \underline{r} | G | \underline{r}' \rangle \quad (12)$$

Hemos escrito antes (ec. I (14))

$$(E + \nabla^2) G_0(\underline{r}, \underline{r}') = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (13)$$

que ahora vemos como la representación espacial de

$$(E - H_0) G_0 = 1 \quad (14)$$

por lo que formalmente G_0 es la inversa de

$$E - H_0,$$

$$G_0 = (E - H_0)^{-1} \quad (15)$$

Esta forma de considerar a G nos será de gran utilidad más adelante (15).

Definamos ahora los operadores

$$G_0^+ = (E - H_0 + i\epsilon)^{-1} \quad \text{y} \quad G^+ = (E - H + i\epsilon)^{-1} \quad (16)$$

Este nos es útil porque tiene la representación espacial

$$G_0^+(\underline{r}, \underline{r}') = \langle \underline{r} | (E - H_0 + i\epsilon)^{-1} | \underline{r}' \rangle \quad (17)$$

Pasamos a la representación k por el operador de proyección

$$\frac{1}{(2\pi)^6} \int | \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}'' | d^3 k' d^3 k'' = \mathbb{1} \quad (18)$$

$$G_0^+(r, r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \langle r | \underline{k}' \rangle d^3 k' \langle \underline{k}' | (E - H_0 + i\epsilon)^{-1} | \underline{k}'' \rangle d^3 k'' \langle \underline{k}'' | r' \rangle \quad (19)$$

de donde

$$G_0^+(r, r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \langle r | \underline{k}' \rangle d^3 k' \frac{\delta(\underline{k}' - \underline{k}'')}{k'^2 - k''^2 + i\epsilon} d^3 k'' \langle \underline{k}'' | r' \rangle \quad (20)$$

porque

$$\langle \underline{k}' | \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} | \underline{k}'' \rangle = (2\pi)^3 \frac{\delta(\underline{k}' - \underline{k}'')}{k'^2 - k''^2 + i\epsilon} \quad (21)$$

Esto último puede demostrarse expandiendo la primera inversa en una serie de Taylor en operadores. Esta se aplica a un conjunto cualquiera de eigenvectores y el resultado se "resuma" para encontrar la función representada por lo que ahora es una serie de Taylor en eigenvalores, con la misma forma funcional que la de operadores, y que hallamos a la derecha de la igualdad en (21). Este es el argumento clásico al respecto.

Otra presentación más simple es escribir

$$H^0 \phi_a = E_a \phi_a$$

Luego,

$$(E_a - H_0 + i\epsilon) \phi_n = (E_a - E_n + i\epsilon) \phi_n$$

Aplicamos

$$(E_a - H_0 + i\epsilon)^{-1} \quad \text{desde la izquierda en ambos lados;}$$

$$\phi_n = (E_a - H_0 + i\epsilon)^{-1} (E_a - E_n + i\epsilon) \phi_n = (E_a - E_n + i\epsilon) (E_a - H_0 + i\epsilon)^{-1} \phi_n$$

de donde

$$\frac{1}{E_a - E_n + i\epsilon} \phi_n = (E_a - H_0 + i\epsilon)^{-1} \phi_n$$

que es ya la ec. (21).

Recurrimos a la propiedad de la delta de Dirac de que

$$\int d^3 k'' f(k'') \delta(k' - k'') = f(k') \tag{22}$$

y pasamos de (20) a

$$G_0^+(r, r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \langle r | k' \rangle d^3 k' \frac{1}{k^2 - k'^2 + i\epsilon} \langle k' | r' \rangle \tag{23}$$

Con (11)

$$G_0^+(r, r') = \int d^3 k' \frac{e^{i k' \cdot (r - r')}}{k^2 - k'^2 + i\epsilon} \tag{24}$$

que es la ecuación (22) del capítulo anterior. Así, el formalismo general se reduce a la teoría que ya conocemos si proyectamos nuestros operadores y estados en la representación adecuada.

Hemos visto en el capítulo anterior la importancia de términos de la forma

$$i\epsilon$$

ya que se relacionan con las condiciones a la frontera satisfechas por los propagadores. En nuestro tratamiento general, notamos que el signo + corresponde correctamente a las condiciones a la frontera de ondas salientes, o causales. Igualmente podríamos evitar

los polos con el cambio

$$- i\epsilon$$

y tendríamos

$$G_O^- = (E - H_O - i\epsilon)^{-1} \quad (25)$$

Una forma más de hacer integrales en variable compleja consiste en tomar su valor principal⁽⁶⁾, es decir, seguir un contorno sobre el eje real que simplemente excluye los polos, y al que llamamos

$$G_O^O = P(E - H_O)^{-1} \quad (26)$$

Aquí el símbolo P indica la operación de tomar la parte principal, y una comparación con (24) y (25) nos permite escribir

$$G_O^O \alpha (G_O^+ + G_O^-)$$

de donde obtenemos la similitud formal entre la parte principal de un operador y la parte real de un número complejo. G_O^- representa condiciones a la frontera de onda saliente y por tanto G_O^O corresponde a un propagador de ondas estacionarias.

Definimos ahora un operador general de transición, que también contendrá implícitamente las condiciones a la frontera, por

$$T|i\rangle = V|i^+\rangle \quad (27)$$

es decir, un operador que tenga sobre los estados de partícula libre el mismo efecto que el potencial tiene sobre los estados de

dispersión. También definimos el operador llamado "matriz de onda" (de Møller) por la expresión

$$|i^+\rangle = \Omega^+ |i\rangle \quad (28)$$

Es decir, el operador de Møller nos produce los estados de dispersión al aplicarlo sobre los estados libres. De (27) y (28) es evidente que

$$T|i\rangle = V\alpha^+ |i\rangle$$

es decir,

$$T = V\alpha^+ \quad (29)$$

Trataremos de relacionar ahora los propagadores G_0^+ y G^+ de la ec. (16), es decir, los propagadores de ondas salientes de los estados libres y de los estados de dispersión respectivamente:

$$G^+ - G_0^+ = (E - H + i\epsilon)^{-1} - (E - H + V + i\epsilon)^{-1}$$

Multiplicamos desde la derecha por

$$\mathbb{1} = (E - H + V + i\epsilon)^{-1} (E - H + V + i\epsilon)$$

al primer término, y al segundo por

$$\mathbb{1} = (E - H + i\epsilon)^{-1} (E - H + i\epsilon)$$

desde la izquierda, en un proceso que equivale al de suma de cocientes en álgebra, para hallar

$$(E - H + V + i\epsilon)^{-1} (E - H + V + i\epsilon) (E - H + i\epsilon)^{-1} - \\ - (E - H + V + i\epsilon)^{-1} (E - H + i\epsilon) (E - H + i\epsilon)^{-1} =$$

$$= (E - H + V + i\epsilon)^{-1} V(E - H + i\epsilon)^{-1} = G_0^+ V G^+$$

es decir,

$$G^+ - G_0^+ = G_0^+ V G^+ = G^+ V G_0^+ \quad (30)$$

La segunda igualdad puede obtenerse con el mismo proceso si, en vez de despejar H_0 de (9), se usa esa ecuación tal como está escrita.

La ecuación I (16) es la representación espacial de

$$|i^+\rangle = |i\rangle + G_0^+ V |i^+\rangle \quad (31)$$

que se conoce como ecuación de Lippmann y Schwinger. De aquí,

$$G_0^+ V |i^+\rangle = |i^+\rangle - |i\rangle \quad (32)$$

y de (30)

$$G_0^+ = G^+ - G^+ V G_0^+ \quad (33)$$

De (33) y (31), usando (32)

$$|i^+\rangle = |i\rangle + G^+ V (|i^+\rangle - |i^+\rangle + |i\rangle)$$

o sea,

$$|i^+\rangle = (1 + G^+ V) |i\rangle \quad (34)$$

Comparando con (28)

$$\Omega^+ = 1 + G^+ V$$

Es útil calcular una inversa para la matriz de onda. Seleccionaremos una forma, sugerida si se quiere por el azar o por la

necesidad, y nos limitaremos a demostrar que es en efecto una inversa para el operador de Møller. La forma escogida es

$$1 - G_0^+ V$$

y la multiplicamos por (35)

$$(1 + G^+ V) (1 - G_0^+ V) = 1 + (G^+ - G_0^+ - G^+ V G_0^+) V$$

Usando (30) se ve que esto es simplemente

$$(1 + G^+ V) (1 - G_0^+ V) = 1 \quad (36)$$

6

$$(1 + G^+ V) = (1 - G_0^+ V)^{-1} \quad (37)$$

Igualmente se demuestra que

$$(1 - G^+ V) = (1 + G_0^+ V)^{-1} \quad (38)$$

Con tal inversa,

$$(1 - G_0^+ V) \Omega^+ = 1 = \Omega^+ - G_0^+ V^+$$

de donde escribimos otra forma para la ec. de Lippmann-Schwinger en las condiciones a la frontera de ondas salientes,

$$\Omega^+ = 1 + G^+ V \Omega^+ \quad (39)$$

La matriz de Møller es un operador unitario en ausencia de estados ligados⁽¹³⁾. Ello se demuestra escribiendo primero

$$\Omega^+ = \sum_j |j^+\rangle \langle j| \quad (40)$$

pues, si

$$\{|i^+\rangle\}$$

es ortonormal, como corresponde al hecho de que se trata de eigenvectores de un operador hermitiano

$$\Omega^+ |i\rangle = \sum_j |j^+\rangle \delta_{ij} = |i^+\rangle \quad (41)$$

que es la ec. (28).

Esbozamos tan solo el resto de la demostración, fundamentalmente algebraica y poco nutritiva:

$$(\Omega^+)^{\dagger} \Omega^+ = \sum_j \sum_k |j\rangle \langle j^+ | k^+ \rangle \langle j| = \mathbb{1}$$

pero

$$\begin{aligned} \Omega^+ (\Omega^+)^{\dagger} &= \sum_j \sum_k |j^+\rangle \langle j| k \rangle \langle k^+ | = \\ &= \sum_j |j^+\rangle \langle j^+ | = \mathbb{1} - \sum_b |b\rangle \langle b| \end{aligned}$$

donde el índice b se usa para los estados ligados, y la suma sobre ellos aparece debido a que los estados de partícula libre sólo pueden producir estados no ligados^{(12), (47)}.

Así,

$$\Omega^+ (\Omega^+)^{\dagger} = \mathbb{1} - \sum_b |b\rangle \langle b| \quad (42)$$

y esto se conoce como deficiencia de unitariedad.

Estableceremos ahora otra relación entre el potencial y el operador de transición; escribimos (29) usando (35),

$$T = V(1 + G^+V) = V + VG^+V \quad (43)$$

También escribimos (29) pero usando (39), y

$$T = V(1 + G_0^+T) = V + VG_0^+T \quad (44)$$

Así tenemos, respectivamente, una ecuación implícita y una explícita para T en términos de potencial y propagadores. Si comparamos (43) y (44),

$$G^+ V = G_0^+ T \quad (45)$$

y entonces, usando (30),

$$G^+ = G_0^+ + G_0^+ T G_0^+ \quad (46)$$

que ya es una fórmula explícita para G^+ . Con (30) y (35),

$$G^+ = \Omega^+ G_0^+ \quad (47)$$

y comparando (46) y (47),

$$\Omega^+ = 1 + G_0^+ T \quad (48)$$

lo que también puede demostrarse usando (35) y (45).

Nos preguntamos ahora cómo contar estados en este formalismo o, en otras palabras, buscamos fórmulas para la densidad de estados. Recurriremos a una vía indirecta, y empezaremos estableciendo algunas identidades sencillas para números complejos.

Con $z, \varepsilon \in \mathbb{R}$

$$\frac{1}{z+i\varepsilon} = \frac{z-i\varepsilon}{z^2+\varepsilon^2}$$

es decir

$$\text{Im} \left(\frac{1}{z+i\varepsilon} \right) = -\frac{\varepsilon}{z^2+\varepsilon^2} \quad (49)$$

Una representación de la función delta de Dirac es ⁽¹³⁾, p.90

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{z^2+\varepsilon^2} = \pi \delta(z) \quad (50)$$

ya que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{z^2 + \epsilon^2} = 0 \quad \forall z \neq 0$$

y

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon}{z^2 + \epsilon^2} dz = \pi \quad \forall \epsilon \neq 0 \quad (51)$$

(14).

De (49) y (50) se sigue, sobreentendiendo, como es frecuente, el límite $\epsilon \rightarrow 0$

$$\text{Im} \left(\frac{1}{z + i\epsilon} \right) = -\pi \delta(z) \quad (52)$$

Ahora reemplazamos z por $E-H$. Las reglas comunes del álgebra de operadores dan sentido a las expresiones que resultan, como se vió vgr. después de la ec. (21). Entonces,

$$\text{Im} \left((E-H + i\epsilon)^{-1} \right) = -\pi \delta(E-H) \quad (53)$$

o, con (15)

$$\text{Im} G^+ = -\pi \delta(E-H) \quad (54)$$

Si ahora tomamos la traza de ambos lados de la ec. (54) e integramos entre una E_0 y $E_0 + \Delta E_0$, estaremos haciendo una integral de una delta de Dirac que aumentará en 1 cada vez que

$$E-H = 0$$

es decir, cada vez que la energía sea la de un estado del sistema; cada vez que esto ocurra, la traza de (54) habrá aumentado e

$-\pi$

y ése es el número de estados entre E_0 y $E_0 + \Delta E$. El número de estados por unidad de energía será:

$$d(E) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr}G^+ \quad (55)$$

(Recuérdese que

$$\text{ImTr}A = \text{TrIm}A \quad (57)$$

pues la traza es finalmente una suma).

La densidad de estados por unidad de volumen es

$$d_V(E) = -\frac{1}{V\pi} \text{ImTr}G^+ \quad (58)$$

Si el sistema está formado por fermiones aproximadamente sin interacción (gas de Fermi), cada estado puede ser ocupado por dos partículas, y la densidad de partículas es

$$d_P(E) = -\frac{2}{\pi} \text{ImTr}G \quad (59)$$

$$d_{PV}(E) = -\frac{2}{\pi V} \text{ImTr}G^+ \quad (60)$$

donde hemos evaluado la densidad de fermiones por unidad de energía y por unidad de volumen.

Todas estas cantidades pueden verse como la suma de una contribución de partículas libres,

$$-\frac{2}{\pi} \text{Im}G_0 \quad (61)$$

y una densidad de partículas atrapadas (o repelidas a ciertas energías) por el potencial, que corresponde exactamente a la suma

de Friedel.

Por comparación entre (60) y (61), esta densidad adicional es

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}(G^+ - G_0^+) \quad (62)$$

ó, con (30)

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}(G_0^+ V G^+) \quad (63)$$

Ahora recurrimos a (16) y tomamos derivadas respecto a la energía, suponiendo que el hamiltoniano no depende de ella (es decir, que el potencial es independiente de la energía):

$$G_0^+ + (E - H_0) \frac{dG_0^+}{dE} = 0 \quad (64)$$

ó

$$\frac{dG_0^+}{dE} = - (E - H_0)^{-1} G_0^+$$

lo cual, con (16) nuevamente, es

$$\frac{dG_0^+}{dE} = - G_0^{+2} \quad (65)$$

Con la misma suposición de que el potencial es independiente de la energía,

$$\frac{d}{dE} (1 - G_0^+ V) = - \frac{dG_0^+}{dE} V \quad (66)$$

Ahora reescribimos (63) usando (47),

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}(G_0^+ V \Omega^+ G_0^+) \quad (67)$$

La traza de un producto de operadores es invariante respecto a permutaciones cíclicas en el orden de los mismos, de donde

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}(\Omega^+ G_o^+ V) \quad (68)$$

Usando (65),

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}\left(-\Omega^+ \frac{dG_o^+}{dE} V\right) \quad (69)$$

Usando (66),

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}\left(\Omega^+ \frac{d}{dE} (1 - G_o^+ V)\right) \quad (70)$$

Con (35) y (37),

$$\Omega^+ = (1 - G_o^+ V)^{-1} \quad (71)$$

Sustituimos en (70),

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr}\left((1 - G_o^+ V)^{-1} \frac{d}{dE} (1 - G_o^+ V)\right) \quad (72)$$

que se reconoce hasta en el Granville como

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr} \frac{d}{dE} \ln(1 - G_o^+ V) \quad (73)$$

ó, recordando al mismo Granville y que la traza es una suma,

$$n(E) = - \frac{2}{\pi} \frac{d}{dE} \text{ImTr} \ln(1 - G_o^+ V) \quad (74)$$

Si integramos sobre energías, obtenemos la contribución del potencial a la densidad integrada de estados,

$$N(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr} \ln(1 - G_o^+ V) \quad (75)$$

Esto sería maravilloso si lo pudiéramos calcular, y vamos a tratar de obtener a partir de (75) expresiones que incluyan a las matrices que hemos ido definiendo.

Empezaremos por establecer algunas nuevas propiedades de la matriz T. Para ello, recurrimos a (44) de donde

$$T(1 + G_{0}^{+}T)^{-1} = v \quad (76)$$

Con (29),

$$v\Omega^{+} (1 + G_{0}^{+}T)^{-1} = v \quad (77)$$

6

$$\Omega^{+} (1 + G_{0}^{+}T)^{-1} = \mathbf{1} \quad (78)$$

Con (35)

$$(1 + G^{+}v) (1 + G_{0}^{+}T)^{-1} = \mathbf{1} \quad (79)$$

y

$$(1 + G_{0}^{+}T)^{-1} = (1 + G^{+}v)^{-1} \quad (80)$$

Esta inversa está en (37), y

$$(1 + G_{0}^{+}T)^{-1} = 1 - G_{0}^{+}v \quad (81)$$

Así, escribimos (75) como

$$N(E) = -\frac{2}{\pi} \text{ImTr} \ln ((1 + G_{0}^{+}T)^{-1}) \quad (82)$$

6, con una identidad algebraica elemental,

$$N(E) = \frac{2}{\pi} \text{ImTr} \ln (1 + G_{0}^{+}T) \quad (83)$$

Para proseguir, vamos a proceder con menos detalle y, lamentablemente, menos formalidad. Buena parte de lo que haremos corresponde en forma a lo que llevamos hecho, y al menos en esto justificamos el no repetir argumentaciones.

Hasta ahora, hemos basado nuestro tratamiento en unas ciertas condiciones a la frontera, a saber, que el estado inicial del proceso de dispersión es el de partículas libres y el final es de ondas salientes. Podemos basarnos ahora en los vectores que llamaremos

$$|i^- \rangle, |i_e \rangle$$

respectivamente "estados entrantes" y "estados estacionarios", con los significados que indican sus nombres y en el entendido obvio de que satisfacen condiciones a la frontera iguales a las de sus nombres.

Correspondiendo a las nuevas condiciones a la frontera, debemos definir los propagadores

$$G_O^-, G_O^0$$

de ondas entrantes y de ondas estacionarias para partículas libres, y

$$G^- \text{ y } G^0$$

para los estados de dispersión que satisfagan las respectivas condiciones a la frontera.

Escribimos de nuevo las ecuaciones (25) y (26), y algunas

identidades obvias que resultan de ellas y de la discusión subsecuente:

$$G_O^- = (E - H_O - i\epsilon)^{-1} \quad (84)$$

$$G^- = (E - H - i\epsilon)^{-1} \quad (85)$$

$$G^- = (G^+)^\dagger \quad (86)$$

$$G_O^0 \alpha (G_O^+ + G_O^-) \quad (87)$$

$$G^0 \alpha (G^+ + G^-) \quad (88)$$

$$G^0 = P G^+ \quad (89)$$

Esta última ecuación nos indica que podemos escribir siempre

$$G_O^+ = G_O^0 - ik \Delta \quad (90)$$

con lo cual se define Δ como una solución de la ecuación homogénea, que es tanto como decir un propagador de partículas libres. Tanto G_O^0 como Δ son hermitianos pero (90) sólo lo es para energías negativas.

Ahora presentamos lo que se conoce como matriz K, operador que se define por la condición

$$K|i\rangle = V|i_e\rangle \quad (91)$$

La analogía entre (91) y (27) nos permite usar la maquinaria empleada con la matriz T para establecer la ecuación de Lippmann-Schwinger para estados estacionarios,

$$|i_e\rangle = |i\rangle + G^0 V |i_e\rangle \quad (92)$$

y la relación

$$K = V + VG_0^0 K \quad (93)$$

Definimos también una matriz S , por la condición

$$\langle i|S|j\rangle = \langle i^-|j^+\rangle \quad (94)$$

$$\Omega^- = 1 + G^-V \quad (95)$$

y una segunda matriz de Møller, en analogía con (28), por

$$|i^-\rangle = \Omega|i\rangle \quad (96)$$

Con ella escribimos

$$\langle i|S|j\rangle = \langle i|(\Omega^-)^\dagger(\Omega^+) |j\rangle \quad (97)$$

de donde

$$S = (\Omega^-)^\dagger (\Omega^+) \quad (98)$$

Luego

$$SS^+ = (\Omega^-)^\dagger \Omega^+ (\Omega^+)^\dagger \Omega^- \quad (99)$$

Usando (42),

$$\begin{aligned} SS^+ &= (\Omega^-)^\dagger (1 - \sum_b |b\rangle\langle b|) \Omega^- = \\ &= (\Omega^-)^\dagger \Omega^+ - \sum_b (\Omega^-)^\dagger |b\rangle\langle b| \Omega^- \\ SS^+ &= \mathbf{1} \end{aligned} \quad (100)$$

ya que

$$(\Omega^\pm)^\dagger |b\rangle = 0 \quad (101)$$

como se demuestra en ⁽¹³⁾, p. 88. Puede hacerse otro tanto con

$$s^\dagger s$$

y demostrar que

$$s s^\dagger = s^\dagger s = \mathbb{1} \quad (102)$$

es decir, que S es unitaria. Esta unitariedad nos permite escribirla como

$$S = e^{2i\eta} \quad (103)$$

con la sola condición de que el operador (o matriz) η sea hermitiano. Si esta ecuación parece poco natural, puede verse que equivale a haber definido

$$\eta = -\frac{1}{2} \text{Im} \ln S \quad (104)$$

(esta ecuación también parece poco natural si no se tiene en cuenta lo que llevamos y lo que nos falta). Es obvio, pero vale la pena recordarlo, que las funciones exponencial y logarítmica usadas aquí son matriciales o de operadores, según el caso.

Emprendamos ahora algunas manipulaciones abstrusas que terminarán por relacionarnos las matrices S y T. Lo primero será escribir las ecuaciones (31) y (34),

$$|i^+\rangle = |i\rangle + G^+ V |i\rangle = |i\rangle + G_0^+ V |i^+\rangle$$

y la adjunta de la ecuación de Lippmann-Schwinger para ondas entrantes, obviamente (je)

$$\langle j^- | = \langle j^- | + \langle j^- | v G^+ \quad (105)$$

Con esto, reescribimos (94) como

$$S_{ji} = \langle j^- | i^+ \rangle = \langle j | i^+ \rangle + \langle j | v G^+ | i^+ \rangle \quad (106)$$

o, tomando eigenvalores,

$$S_{ji} = \langle j | i^+ \rangle + \frac{1}{E_j - E_i + i\epsilon} \langle j | v | i^+ \rangle$$

Tomando este ejemplo, seguimos con

$$\begin{aligned} \langle j^- | i^+ \rangle &= \langle j | i \rangle + \langle j | G_0^+ v | i^+ \rangle + \frac{1}{E_j - E_i + i\epsilon} \langle j | v | i^+ \rangle = \\ &= \langle j | i \rangle + \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} \langle j | v | i^+ \rangle + \frac{1}{E_j - E_i + i\epsilon} \langle j | v | i^+ \rangle = \\ &= \langle j | i \rangle + \left(\frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} + \frac{1}{E_j - E_i + i\epsilon} \right) \langle j | v | i^+ \rangle \quad (107) \end{aligned}$$

Notamos ahora que

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} + \frac{1}{E_j - E_i + i\epsilon} &= \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} - \frac{1}{E_i - E_j - i\epsilon} = \\ &= 2i \operatorname{Im} \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} \quad (108) \end{aligned}$$

Para hallar esta cantidad, hacemos una común división de números complejos,

$$\begin{aligned} 2i \operatorname{Im} \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} &= 2i \operatorname{Im} \left(\frac{E_i - E_j - i\epsilon}{(E_i - E_j)^2 + \epsilon^2} \right) = \\ &= 2i \frac{\epsilon}{(E_i - E_j)^2 + \epsilon^2} = -2i\pi\delta(E_i - E_j) \quad (109) \end{aligned}$$

Para esta representación de la función delta de Dirac,

véase (3).

De (107), (109) y (27) resulta que

$$S_{ji} = \langle j|i \rangle - 2\pi i \delta(E_i - E_j) \langle j|T|i \rangle \quad (110)$$

6

$$S = \mathbb{1} - 2\pi i \delta(E_i - E_j) T \quad (111)$$

Es decir, S se relaciona con la parte de T que conecta estados de iguales energías, parte comúnmente llamada "on the energy shell". El contenido físico de esta relación es básicamente el siguiente:

La matriz S contiene toda la probabilidad de transición entre estados, en tiempos infinitos, e incluyendo la posibilidad de que el estado inicial y el final sean uno solo. Entonces la matriz T nos da la transición entre estados diferentes, en tiempos y distancias finitos, y con iguales energías como corresponde a la conservación de la energía ⁽¹⁶⁾. De allí el interés del químico en la matriz T a pesar de que es más común el uso formal de la matriz S en otros campos científicos.

Hemos de introducir ahora una nueva rajadura en el rigor de nuestro tratamiento. Llegados a este punto, los tratadistas redefinen en maneras variadas la matriz T y por tanto cambian algunos detalles de la ec. (111). La literatura más formal (vgr. la correspondiente a la representación de Heisenberg) escribe

$$S = 1 + T \quad (112)$$

y redefine su nomenclatura, en tal forma que T lleva ahora sólo la parte "on the energy shell" del operador de transición y la

normalización de los estados ha sido cambiada por un factor de

$$- 2\pi i$$

También puede pensarse que este cambio de normalización se hizo en la ecuación (27) y que lo escrito hasta aquí debe normalizarse de nuevo en consecuencia.

Algo similar ocurre con otros autores, como Lloyd y su escuela. Allí sería necesario cambiar la normalización del tratamiento para obtener

$$S = 1 - 2ikT \quad (113)$$

que tiene el mérito de corresponder a la ec. (122) del primer capítulo. Hemos preferido no hacer ese tratamiento porque la normalización sólo se justifica al final, produciendo confusión en el camino, y señalar este cambio aquí. En lo sucesivo, usaremos la relación (113) para las matrices S y T.

Si volvemos a buscar la parte debida al potencial de la densidad integrada de estados, hallamos que

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \text{ImTr } \ln S \quad (114)$$

No demostraremos esta fórmula. En ⁽¹⁶⁾, Roman la demuestra para estados ligados en un caso con simetría esférica, usando funciones de Jost de las que no nos hemos ocupado. En ⁽¹⁷⁾ se halla una fórmula igual, pero demostrada también en un caso particular: el modelo de muffin-tin para materia condensada.

De (114) y (113),

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \text{ImTr } \ln(1-2ikT) \quad (115)$$

y de (114) y (104),

$$N(E) = - \frac{2}{\pi} \text{ImTr} \ln \eta \quad (116)$$

Esta fórmula da exactamente la suma de Friedel pues en un sistema con simetría esférica la representación de η en momento angular es diagonal y sus elementos de matriz son los corrimientos de fase del capítulo I.

I. Teoría de Lloyd.

La teoría de dispersión múltiple de Lloyd^(18,19) aplica la teoría formal que hemos descrito a una estructura en la cual la dispersión sólo ocurre en regiones finitas y ajenas. Si éstas son esféricas la geometría es la del modelo de "muffin-tin"⁽²²⁾, así llamado porque un esquema del mismo es similar a una charola para hornear panqués. El caso más tratable es aquél en que las regiones son esféricas, el potencial dentro de ellas se considera local y esféricamente simétrico, y el potencial entre ellas (potencial intersticial) es cero. La teoría se ha extendido a regiones no esféricas, potenciales no esféricos⁽²³⁾, dependientes de spin y otras variables, potencial intersticial diferente de cero⁽²⁴⁾, y presencia de un escalón de potencial fuera del conjunto de potenciales dispersantes (cúmulo). Se ha demostrado que para un conjunto periódico (y por tanto infinito) de dispersores, la teoría coincide con el método KKR^(18,19). Expondremos brevemente los aspectos sobresalientes de la versión más simple de la teoría, con una característica pérdida en pretensiones de rigor y formalidad.

En el modelo señalado, es claro que a un dispersor llega una onda formada por la onda incidente en el sistema y la onda dispersada producida al incidir ésta sobre los otros dispersores presentes. Esto garantiza el nombre de dispersión múltiple, y nos invita a expandir las ondas mencionadas en diferentes orígenes de coordenadas (cfr. 18,19,20,21). Aquí procederemos explícitamente sólo para el caso más simple. Empezamos escribiendo una expansión bien conocida^(1, cap.10):

$$\begin{aligned}
 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} &= \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L_1}^*(\hat{\mathbf{x}}_1) \\
 &= \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L_1}(\hat{\mathbf{x}}_1)
 \end{aligned} \tag{1}$$

Si multiplicamos en ambos lados por

$$Y_{L_2}(\hat{\mathbf{k}})$$

e integramos sobre ángulos de \mathbf{k} ,

$$\begin{aligned}
 \int d\hat{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} Y_{L_2}(\hat{\mathbf{k}}) &= \\
 &= \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}(\hat{\mathbf{x}}_1) \int d\hat{\mathbf{k}} Y_{L_2}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L_1}^*(\hat{\mathbf{k}})
 \end{aligned} \tag{2}$$

De aquí, por ortonormalidad de los esféricos armónicos,

$$\int d\hat{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} Y_{L_2}(\hat{\mathbf{k}}) = 4\pi i^{l_2} j_{l_2}(kx_1) Y_{L_2}(\hat{\mathbf{x}}_1) \tag{3}$$

Ahora, como

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}_1+\mathbf{x}_2)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_2} \tag{4}$$

se sigue de (1) que

$$\begin{aligned}
 e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}_1+\mathbf{x}_2)} &= \\
 &= \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L_1}(\hat{\mathbf{x}}_1) \sum_{L_2} 4\pi i^{l_2} j_{l_2}(kx_2) Y_{L_2}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L_2}(\hat{\mathbf{x}}_2)
 \end{aligned} \tag{5}$$

Multiplicamos por

$$Y_{L_3}(\hat{\mathbf{k}})$$

e integramos sobre ángulos para obtener como en (3)

$$\begin{aligned}
 & 4\pi i^{l_3} j_{l_3}(k|\underline{x}_1 + \underline{x}_2|) Y_{L_3}(\widehat{\underline{x}_1 + \underline{x}_2}) = \\
 & = \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}(\widehat{\underline{x}_1}) \sum_{L_2} 4\pi i^{l_2} j_{l_2}(kx_2) Y_{L_2}(\widehat{\underline{x}_2}) \int d\hat{k} Y_{L_1}^* Y_{L_2}^* Y_{L_3} = \\
 & = \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}(\widehat{\underline{x}_1}) \sum_{L_2} 4\pi i^{l_2} j_{l_2}(kx_2) Y_{L_2}(\widehat{\underline{x}_2}) C_{L_1 L_3}^{L_2} \quad (6)
 \end{aligned}$$

(ver apéndice sobre números de Gaunt)

Si definimos

$$\Delta_{L_1 L_3}(\underline{x}_2) = \sum_{L_2} 4\pi i^{l_2} j_{l_2}(kx_2) Y_{L_2}(\widehat{\underline{x}_2}) C_{L_1 L_3}^{L_2} \quad (7)$$

obtenemos de (6)

$$\begin{aligned}
 & 4\pi i^{l_3} j_{l_3}(k|\underline{x}_1 + \underline{x}_2|) Y_{L_3}(\widehat{\underline{x}_1 + \underline{x}_2}) = \\
 & = \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kx_1) Y_{L_1}(\widehat{\underline{x}_1}) \Delta_{L_1 L_3}(\widehat{\underline{x}_2}) \quad (8)
 \end{aligned}$$

Ponemos

$$\underline{x}_1 = \underline{r} - \underline{l} \quad (9)$$

$$\underline{x}_2 = \underline{l} - \underline{r}_0 \quad (10)$$

para escribir de (8)

$$\begin{aligned}
 & 4\pi i^{l_3} j_{l_3}(k|\underline{r} - \underline{r}_0|) Y_{L_3}(\widehat{\underline{r} - \underline{r}_0}) = \\
 & = \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(k|\underline{r} - \underline{l}|) Y_{L_1}(\widehat{\underline{r} - \underline{l}}) \Delta_{L_1 L_3}(\underline{l} - \underline{r}_0) \quad (11)
 \end{aligned}$$

Se ve así que la matriz Δ cambia el origen de coordenadas de

\underline{l} a \underline{r}_0 , es decir, que lleva las ondas de un centro de simetría a otro, propiedad que nos sugiere su uso como propagador. Lo identificamos con el definido en II.90 porque es solución de la parte homogénea de la ec. de Schrödinger, ya que es una combinación lineal de soluciones de la ec. de Helmholtz (cfr. I.47, I.64).

En forma similar pueden expandirse muchas otras funciones similares (20, 21) y nos conformaremos aquí con introducir un análogo de la función de Green,

G_0

$$G_{L_1 L_3}(\underline{x}_2) = -ik \sum_{L_2} 4\pi i \, l_{L_2}^{2h^+} (kx_2) Y_{L_2}(\hat{\underline{x}}_2) C_{L_1 L_3}^{L_2} \quad (12)$$

lo cual nos redondea una situación muy similar a la de la ec.

I.84. Ahora podemos escribir

$$-ik4\pi i \, l_{L_3}^{3h^+} (k|\underline{r}-\underline{r}_0|) Y_{L_3}(\widehat{\underline{r}-\underline{r}_0}) = \quad (13)$$

$$= \begin{cases} \sum_{L_1} 4\pi i \, l_{L_1}^{1h^+} (k|\underline{r}-\underline{l}|) Y_{L_1}(\widehat{\underline{r}-\underline{l}}) G_{L_1 L_3}(\underline{l}-\underline{r}_0), & |\underline{l}-\underline{r}_0| > |\underline{r}-\underline{l}| \\ -ik \sum_{L_1} 4\pi i \, l_{L_1}^{1h^+} (k|\underline{r}-\underline{l}|) Y_{L_1}(\widehat{\underline{r}-\underline{l}}) \Delta_{L_1 L_3}(\underline{l}-\underline{r}_0), & |\underline{l}-\underline{r}_0| < |\underline{r}-\underline{l}| \end{cases}$$

Las variables de que disponemos ahora son momento angular y posición en el espacio, y decimos por ello que trabajamos en una representación mixta espacio-momento angular. Más aún, estamos acercándonos a particularizar posición en el espacio a la posición de los centros de los dispersores, que evidentemente es un típico parámetro estructural del químico.

En esta representación, también llamada rL , la ecuación de Lippmann-Schwinger II.31 se escribe

$$R_{L'L}(r) = 4\pi i^l j_l(kr) \delta_{L'L} + \sum_{L_1 L_2} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \langle rL | G_0^+ | r_1 L_1 \rangle \langle r_1 L_1 | V | r_2 L_2 \rangle R_{L_2 L}(r_2) \quad (14)$$

Aquí

$$R_{L'L}(r)$$

representa la amplitud de una onda en r que entró al sistema con momento angular L y se detecta con L' , y cumple precisamente el papel de

$$|i^+\rangle$$

de la teoría presentada en el capítulo II. Las funciones de onda de partícula libre tienen parte radial

$$4\pi i^l j_l(kr)$$

como se entiende en (1).

Específicamente, para el propagador,

$$G_{L'L}^+(\underline{R}) = \begin{cases} G_{L'L}(\underline{R}) & |\underline{R}| \neq 0 \\ -ik \delta_{L'L} & |\underline{R}| = 0 \end{cases} \quad (15)$$

Nótese la analogía entre el papel jugado por

$$-ik \delta_{L'L}$$

y la adición del término

$$i\epsilon$$

en (16), evitando en este caso la singularidad de (12) en el origen.

El propagador (15) se puede poner como en II.90,

$$G_0^+ = G_0^0 - ik\Delta \quad (16)$$

si definimos

$$G_{L',L}^0(\underline{R}) = \begin{cases} k \sum_{L_1} C_{L',L}^{L_1} 4\pi i^{l_1} n_{l_1}(kr) Y_{L_1}(\hat{\underline{R}}) & |\underline{R}| \neq 0 \\ 0 & |\underline{R}| = 0 \end{cases} \quad (17)$$

y

$$\Delta_{L',L}(\underline{R}) = \begin{cases} \sum_{L_1} C_{L',L}^{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(kr) Y_{L_1}(\underline{R}) & \underline{R} \neq 0 \\ \delta_{L',L} & \underline{R} = 0 \end{cases} \quad (18)$$

con las debidas disculpas por duplicar la notación de (7); nótese nuevamente el tratamiento de singularidades, que obviamente corresponde a las condiciones a la frontera.

Demostremos que estos propagadores son hermitianos, a partir de que los números de Gaunt son reales,

$$C_{L',L}^{L_1*} = C_{L',L}^{L_1} \quad (19)$$

es decir

$$\int Y_{L',L} Y_{L',L}^* = \int Y_{L',L}^* Y_{L',L} \quad (20)$$

Además recordamos la relación

$$Y_L^* = (-1)^m Y_{L,-m} \quad (21)$$

Entonces

$$\begin{aligned}
 Y_{L_1}^* C_{LL'}^{L_1} &= Y_{L_1}^* \int Y_L Y_L^* Y_{L_1} = Y_{L_1}^* \int Y_L^* Y_L Y_{L_1}^* = \\
 &= Y_{L_1}^* \int Y_L^* Y_L (-1)^{m_1} Y_{L_1} = Y_{L_1}^* (-1)^{m_1} \int Y_L^* Y_L Y_{L_1}
 \end{aligned}$$

es decir

$$Y_{L_1}^* C_{LL'}^{L_1} = Y_{L_1} C_{L'L}^{L_1} \quad (22)$$

Entonces

$$\begin{aligned}
 \Delta_{L'L}(\underline{r}) &= 4\pi \sum_{L_1} C_{L'L}^{L_1} Y_{L_1}(\hat{\underline{r}}) i^{l_1} j_{l_1}(kr) = \\
 &= 4\pi \sum_{L_1} C_{LL'}^{L_1} Y_{L_1}^*(\hat{\underline{r}}) i^{l_1} j_{l_1}(kr) = 4\pi \sum_{L_1} C_{LL'}^{L_1} (-1)^{l_1} Y_{L_1}^*(-\hat{\underline{r}}) i^{l_1} j_{l_1}(kr)
 \end{aligned}$$

o sea

$$\Delta_{L'L}(\underline{r}) = \Delta_{LL'}^*(-\underline{r}) \quad (23)$$

Por tanto, Δ es hermitiana si los índices se toman como de espacio y momento angular. La demostración equivalente para

G_o^+

es muy similar. Véase que de aquí se sigue que (16) es hermitiana sólo a energías negativas.

También es posible demostrar que Δ es unitaria, como corresponde a su papel de cambio de coordenadas. En (11), expandemos cada término de la suma con la misma fórmula (11) alrededor de \underline{r}_o , es decir, con \underline{r}_o en el papel de \underline{l} , y hallamos

$$4\pi i^l j_l(k|\underline{r}-\underline{r}_0|)Y_{L'}(\widehat{\underline{r}-\underline{r}_0}) = \quad (24)$$

$$= \sum_{L'} \sum_{L_1} 4\pi i^{l_1} j_{l_1}(k|\underline{r}-\underline{r}_0|)Y_{L_1}(\widehat{\underline{r}-\underline{r}_0}) \Delta_{L_1 L'}(\underline{r}_0 - \underline{l}) \Delta_{L' L}(\underline{l} - \underline{r}_0)$$

lo cual requiere que

$$\sum_{L'} \Delta_{L_1 L'}(\underline{r}_0 - \underline{l}) \Delta_{L' L}(\underline{l} - \underline{r}_0) = \delta_{L_1 L} \quad (25)$$

o sea

$$\Delta(\underline{r}_0 - \underline{l}) \Delta(\underline{l} - \underline{r}_0) = \mathbb{1} \quad (26)$$

Volvamos ahora a (14); habiendo señalado algunas propiedades de los elementos de matriz de los propagadores, sigamos adelante bosquejando la teoría de dispersión.

Si el potencial es local,

$$\langle rL | V | r'L' \rangle = V_{LL'}(\underline{r}) \frac{\delta(\underline{r}-\underline{r}')}{r^2} \quad (27)$$

y (14) se simplifica a

$$R_{L'L}(r) = 4\pi i^l j_l(kr) \delta_{L'L} +$$

$$+ \int_0^\infty x^2 dx \sum_{L_1 L_2} \langle rL' | G_0^+ | xL_1 \rangle V_{L_1 L_2} R_{L_2 L}(x) \quad (28)$$

Con todo este aparato, escribimos II.27 como

$$\sum_{L'} \sum_{\underline{l}} \langle \underline{l} L | T | \underline{l}' L' \rangle \Delta_{L' L_1}(\underline{l}' - \underline{r}_0) = \sum_{L'} k_{L'L}(\underline{l}) R_{L'L_1}(\underline{l}_1) \quad (29)$$

Aquí están por determinar los elementos de la matriz T , y hemos indicado que el efecto del potencial en cada dispersor queda contenido en el lado derecho, a través de

$$\tilde{k}_{L'L}(\underline{l})$$

elementos de una matriz que contiene a las matrices k de todos los dispersores, que están en posiciones \underline{l} .

Si el potencial es esféricamente simétrico,

$$\tilde{k}_{L'L}(\underline{l}) = k_l(\underline{l}) \delta_{L'L} \quad (30)$$

y la matriz del lado derecho es la definida en I.88. Corresponde entonces a II.29 y II.35 la solución

$$\langle \underline{l}_L | T | \underline{l}'_{L'} \rangle = [k(1 - G_0^+ k)^{-1}]_{\underline{l}_L \underline{l}'_{L'}} \quad (31)$$

con k y G de las ecs. (29), (30) y (12).

Podemos obtener una matriz T que sólo tenga índices de momento angular y un origen, \underline{r}_0 , por medio de Δ y

$$T_{L'L}(\underline{r}_0) = \sum_{L_1 \underline{l}_1} \sum_{L_2 \underline{l}_2} \Delta_{L'L_1}(\underline{r}_0 - \underline{l}_1) \langle \underline{l}_1 L_1 | T | \underline{l}_2 L_2 \rangle \Delta_{L_2 L}(\underline{l}_2 - \underline{r}_0) \quad (32)$$

Esta matriz podría ser la base de una teoría de "cúmulos de cúmulos"⁽²⁵⁾, y nos permite calcular la densidad de estados II.115 y otras cantidades como secciones transversales, amplitudes de dispersión, etc.

Sin demostración ni explicación, escribimos

$$\langle \underline{l}_L | K | \underline{l}'_L \rangle = \left[\underline{k} (1 - G_0^o \underline{k})^{-1} \right] \underline{l}_L \underline{l}'_L \quad (33)$$

Esta matriz puede pasarse, en forma similar a (32), a un solo origen e índices de momento angular, y usarse en teorías de "cúmulos de cúmulos". Siendo producto de matrices hermitianas, es hermitiana también y esto es una enorme ventaja.

Finalmente, y en la hipótesis de que el potencial es representado por la matriz de matrices k de un solo dispersor, se sigue de II.(30) y II.(37) que podemos escribir

$$G^+ = (1 - G_0^+ \underline{k})^{-1} G_0^+ \quad (34)$$

para la función de Green del cúmulo, cuyos elementos estarán identificados por dispersor y momento angular y que ha de ser útil en el estudio de procesos de transporte.

Apéndice A.

Formalismo de Operadores

Este formalismo es básicamente obra de Dirac⁽²⁸⁾. Vamos a señalar solamente los aspectos del mismo que hemos usado en el texto.

Suponemos que cada estado de un sistema cualquiera es descrito por un vector (ket)

$$|i\rangle$$

al que se suele llamar vector de estado. La selección de una etiqueta para el mismo es casi una cuestión de gusto personal, y nos parece que lo que más contribuye a un uso claro es darles la misma etiqueta que demos a los estados, por igual en el caso de índices discretos que de continuos. Los vectores de estado forman un espacio vectorial complejo y hermitiano.

El adelanto que se logra al introducir este lenguaje es que con él podemos tratar formalmente las propiedades de cualquier sistema y sólo al final escoger algún espacio vectorial común para especificar completamente nuestra descripción; por ejemplo, la llamada representación de Schrödinger, que es la habitual en los cursos de teoría cuántica y en la mayor parte del trabajo teórico en sistemas atómicos y moleculares, utiliza funciones complejas continuas, derivables y cuadrado-integrables.

Cada forma de reemplazar nuestras cantidades abstractas por números es una representación. Para fijar completamente una representación se requiere sólo un conjunto completo de vectores (bras), que obviamente forman una base del dual de algún espacio

vectorial, al que pueden transformarse en manera simple. Se construye la representación tomando un ket cualquiera y formando su producto interior con todos los bras de la base. El conjunto producido con esa operación es la representación del ket en el espacio de los bras, y es único para cada ket. Este proceso suele llamarse proyectar el ket en los bras pues el producto interior tiene asociado precisamente el significado de la proyección de un vector sobre otro, de componente de un vector en la dirección de otro.

Decimos que un conjunto V de vectores es ortonormal cuando el producto interior

$$\langle j|i \rangle = A_i \delta_{ij} \quad (1)$$

si i y j son índices discretos, y cuando

$$\langle j|i \rangle = A_i \delta(i-j) \quad (2)$$

si i y j son índices continuos.

Para índices discretos, es fácil demostrar que

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = 1 \quad (3)$$

y para el segundo, que

$$\int |i\rangle \langle i| di = 1 \quad (4)$$

El símbolo $|i\rangle \langle i|$

es un operador de proyección; es obvio que sólo corresponde a números o vectores cuando se realiza la operación de producto interior que indica. Evidentemente

$$|P\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|P\rangle \quad (5)$$

si $|P\rangle$ representa un vector cualquiera. En este caso y en lo subsiguiente entendemos que

$$\sum$$

denota una suma sobre índices discretos y una integral sobre índices continuos, entre los límites en que estén definidos si no se indica lo contrario.

También es fácil ver que

$$\langle Q|P\rangle = \sum_i \langle Q|i\rangle \langle i|P\rangle \quad (6)$$

Los observables o variables dinámicas se representan por operadores, que deben ser lineales y hermitianos. Entendemos por operador una función con dominio e imagen en espacios vectoriales, y que la expresión

$$|i\rangle = \mathcal{O}|j\rangle$$

se lee " $|i\rangle$ es la imagen de $|j\rangle$ bajo \mathcal{O} " o " $|i\rangle$ es el resultado de aplicar \mathcal{O} sobre $|j\rangle$ ". Sin embargo, por ahora mantendremos los operadores tan en abstracto como los vectores.

Ahora tenemos que encontrar cómo reemplazar operadores por números, esto es, cómo hallar representaciones de operadores. Las representaciones se dan en espacios vectoriales, pero ahora con el producto escalar

$$O_{ij} = \langle i | O | j \rangle \quad (7)$$

que recibe el nombre de representación de O en el espacio de las $|i\rangle$ (o $|j\rangle$), y que es única. Estas representaciones son más complicadas que las de los vectores de estado en cuanto a que incluyen dos etiquetas o índices de vectores de la base. La manera natural de arreglarlos es en una matriz,

$$\begin{pmatrix} \langle 1 | O | 1 \rangle & \langle 1 | O | 2 \rangle & \langle 1 | O | 3 \rangle & \dots \\ \langle 2 | O | 1 \rangle & \langle 2 | O | 2 \rangle & \dots & \\ \langle 3 | O | 1 \rangle & \dots & & \\ \vdots & & & \end{pmatrix}$$

por lo cual las cantidades definidas en (7) reciben comúnmente el nombre de elementos de matriz del operador.

El interés de representar los operadores por matrices reside en que ambos conjuntos comparten un buen número de propiedades. Las relaciones algebraicas entre operadores se preservan entre las matrices que los representan. Lo mismo ocurre con las relaciones de conmutación, con las ecuaciones de eigenvalores, con propiedades de hermiticidad, unitariedad, etc., etc.

El operador unidad se representa con la matriz unidad. Decimos que una representación es diagonal cuando lo son las matrices que la forman,

$$O_{ij} = \alpha_i \delta_{ij} \quad \text{ó} \quad O_{ij} = \alpha_i \delta(i-j) \quad (8)$$

según sean los índices continuos o discretos. Si los índices son continuos, el producto de matrices involucra integraciones en lugar de sumas.

Recordamos que la diagonalización de una matriz produce sus valores y vectores propios. Igualmente, una representación diagonal de un operador tiene como base vectores propios del mismo, y la diagonalización de un operador se entiende simplemente como un cambio de base en un espacio vectorial.

Las funciones de operadores con imagen operador se construyen en igual forma que las matriciales, y para las funciones elementales comunes el camino habitual en ambos casos es usar la serie de Taylor; por ejemplo, si \mathcal{O} es un operador o una matriz,

$$\text{sen } \mathcal{O} = \mathcal{O} - \frac{\mathcal{O}^3}{3!} + \frac{\mathcal{O}^5}{5!} - \dots \quad (8a)$$

Esta operación es más inteligible si se hace actuar (8a) sobre un vector de estado (lo que equivale a multiplicar la matriz que representa a (8a) por el vector que representa al de estado), y se observa que el resultado es una serie de potencias compleja que multiplica al vector. La serie de potencias corresponde precisamente a la de la función (en este caso el seno) si el argumento es el eigenvalor del operador. Esta técnica recibe el nombre de "resumación".

Definimos la traza de un operador por la traza de su matriz. Como un cambio de representación se logra por una transformada de similitud, vemos que la traza de un operador es independiente de la base que se escoja. Así, si indicamos en algún punto que debe tomarse la traza de un operador, el procedimiento a seguir es escoger una base completa cualquiera, formar elementos de matriz diagonales del operador, y sumar (o integrar) sobre el índice de los mismos. El determinante de un operador se define por el de su matriz, y es igualmente invariante a cambios de base.

Teniendo presentes esas invariancias, consideremos la función

$$\text{Tr} \ln \mathcal{O}$$

y pongamos a \mathcal{O} en una base diagonal, donde

$$\text{Tr} \ln \mathcal{O} = \sum_i \ln \mathcal{O}_{ii}$$

es precisamente igual a

$$\ln \det \mathcal{O} = \sum_i \ln \mathcal{O}_{ii}$$

pues al evaluar el determinante son cero todas las multiplicaciones con elementos no diagonales de \mathcal{O} . Así, en cualquier representación,

$$\text{Tr} \ln \mathcal{O} = \ln \det \mathcal{O} \tag{9}$$

Es frecuente la identificación

$$\psi_p(i) = \langle i | P \rangle \tag{10}$$

que recibe el nombre de función de onda. Por lo mismo se usan para el vector de estado $|\psi\rangle$ los símbolos

$$|\psi(\underline{r})\rangle, |\psi\rangle$$

Una base muy común son las funciones complejas de la posición en espacio,

$$\underline{r}$$

que da lugar a la representación de Schrödinger. Otra base común son las funciones complejas del vector de onda (cantidad de movimiento lineal en unidades atómicas), o del "espacio recíproco"

$$\underline{k}$$

para la cual, en la normalización común,

$$\sum_{\underline{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \quad (11)$$

y

$$\delta_{\underline{k}\underline{k}'} \rightarrow (2\pi)^3 \delta(\underline{k}-\underline{k}') \quad (12)$$

Es claro entonces que

$$\langle \underline{r} | \underline{k} \rangle$$

representa a la función de onda en \underline{r} con eigenvalores \underline{k} , y

$$\langle \underline{r} | \underline{k} \rangle = e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \quad (13)$$

en la normalización usual.

Entonces, de (6),

$$\langle \underline{r} | \Psi \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle d^3k \langle \underline{k} | \Psi \rangle \quad (14)$$

y de (9) y de (13)

$$\psi(\underline{r}) = \langle \underline{r} | \Psi \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \langle \underline{k} | \Psi \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (15)$$

es decir, que la función de onda en la representación \underline{r} es la transformada de Fourier de la de la representación \underline{k} . (Por cierto que en esta propiedad se puede basar una demostración del principio de incertidumbre de Heisenberg).



Apéndice B.

Funciones de Green

Reunimos aquí algunas de las propiedades más importantes de las funciones de Green para operadores diferenciales autoadjuntos.

La adjunta de un operador diferencial es tal que

$$v^* L_1 u - u (L_1^+ v)^* = \nabla Q_1(u, v^*)$$

donde L_1 es el operador, L_1^+ su adjunta y Q_1 depende bilinealmente de sus argumentos. Un operador diferencial es autoadjunto o hermitiano si, en un espacio de N dimensiones

$$\int dx^N [v^* L_1 u - u (L_1^+ v)^*] = 0$$

y tiene eigenvalores reales y eigenfunciones ortogonales y completas (48).

Una forma de escribir estos operadores en tres dimensiones es

$$L_1 = \nabla_1 \cdot [p(\underline{r}_1) \nabla_1] + q(\underline{r}_1) \tag{1}$$

Buscamos las soluciones de

$$L_1 y(\underline{r}_1) + f(\underline{r}_1) = 0 \tag{2}$$

Definimos la función de Green como la solución de

$$L_1 G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = - \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \tag{3}$$

y a las soluciones de la ecuación homogénea asociada con (2) por

$$L_1 y_0(\underline{r}_1) = 0 \quad (4)$$

Utilizando el teorema de Green, se puede ver que una solución de (2) es

$$y(\underline{r}_1) = y_0(\underline{r}_1) + \int G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) f(\underline{r}_2) d\underline{r}_2 \quad (5)$$

lo cual se puede verificar aplicando L_1 a ambos lados de la ecuación, y usando las ecuaciones (3) y (5) y la propiedad elemental de la delta de Dirac

$$\int h(\underline{r}_1) \delta(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 = h(\underline{r}_2)$$

Nótese que G representa físicamente el efecto de f en \underline{r}_2 sobre y en \underline{r}_1 , cualquiera que sea su significado físico, razón por la cual recibe el nombre de propagador. Evidentemente, y sólo está completamente determinada si se dan condiciones a la frontera, y éstas deberán quedar contenidas en la función de Green, que satisface las mismas que y .

Investiguemos ahora la ecuación de valores propios

$$(L_1 - \ell_i) \varphi_i(\underline{r}_1) = 0 \quad (6)$$

y la inhomogénea

$$(L_1 - \ell) \varphi(\underline{r}_1) = f(\underline{r}_1) \quad (7)$$

Ahora la función de Green es tal que

$$(L_1 - \ell) G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \quad (8)$$

y proponemos para ella un desarrollo en soluciones de (7),

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \sum_i a_i(\underline{r}_2) \varphi_i(\underline{r}_1) \quad (9)$$

Sustituimos (9) en (8),

$$\sum_i a_i(\underline{r}_2) L_1 \varphi_i(\underline{r}_1) - \sum_i l a_i(\underline{r}_2) \varphi_i(\underline{r}_1) = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \quad (10)$$

Multiplicamos por una solución normalizada cualquiera de (8), $\varphi_j(\underline{r}_1)$ e integramos sobre \underline{r}_1 , aplicando (6):

$$\sum_i a_i(\underline{r}_2) l_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle - \sum_i l a_i(\underline{r}_2) \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \varphi_j(\underline{r}_2) \quad (11)$$

Como las soluciones de (6) son ortogonales por ser L_1 hermitiano,

$$a_j(\underline{r}_2) l_j - l a_j(\underline{r}_2) = \varphi_j(\underline{r}_2)$$

o sea

$$a_j(\underline{r}_2) = \frac{\varphi_j(\underline{r}_2)}{l_j - l} \quad (12)$$

De (12) y (9),

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \sum_i \frac{\varphi_i(\underline{r}_2) \varphi_i(\underline{r}_1)}{l_i - l} \quad (13)$$

Esta ecuación es la expansión de la función de Green en eigenfunciones del operador correspondiente que satisfagan condiciones iniciales o condiciones a la frontera dadas. Es claro que la función de Green, al variar l , tiene un polo simple siempre que

$$l_i = l \quad (14)$$

para alguna i .

En aplicaciones en teoría cuántica, l es la energía y L_1 el hamiltoniano; entonces la función de Green tiene un polo en cada estado del sistema. Esto es consistente con la interpretación de (3)

$$G = L_1^{-1} \quad (15)$$

ya que los polos de la función de Green corresponden a los ceros de L_1 .

Se puede ver que, en general,

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = G^*(\underline{r}_2, \underline{r}_1) \quad (16)$$

También se puede demostrar que la función de Green es continua en el punto

$$\underline{r}_1 = \underline{r}_2$$

y que su primera derivada tiene una discontinuidad en ese punto. Esta discontinuidad se estudia mejor en una dimensión tras separar el operador diferencial y es la inversa del coeficiente del término de segundo orden en la parte de L_1 correspondiente a una coordenada dada.

Apéndice C.

Funciones Esféricas de Bessel, Neumann y Hankel.

Al separar la ecuación de Helmholtz en coordenadas esféricas, se obtiene para la parte radial

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + [k^2 r^2 - l(l+1)] R = 0 \quad (1)$$

La experiencia o la intuición sugieren el cambio de variable

$$R(kr) = \frac{Z(kr)}{\sqrt{kr}} \quad (2)$$

con el cual la ecuación (1) pasa a

$$r^2 \frac{d^2 Z}{dr^2} + r \frac{dZ}{dr} + [k^2 r^2 - (l+1/2)^2] Z = 0 \quad (3)$$

que es la ecuación de Bessel de orden

$$l + \frac{1}{2}$$

con l entero. Entonces Z debe ser función de Bessel ó de Neumann de ese orden, o alguna combinación lineal de las mismas.

La ecuación (1) es muy común (en mecánica cuántica corresponde a la ecuación de Schrödinger para partículas libres)

Sus soluciones reciben los nombres

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \quad (4)$$

función esférica de Bessel,

$$n_l(x) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{-(l+1/2)}(x) \quad (5)$$

función esférica de Neumann,

y

$$h_l^+(x) = h_l^{(1)}(x) = j_l(x) + in_l(x) \quad (6)$$

$$h_l^-(x) = h_l^{(2)}(x) = j_l(x) - in_l(x) \quad (7)$$

funciones esféricas de Hankel, todas de orden l . Todas éstas son ortogonales entre sí, y cada conjunto (Bessel, Neumann, etc.) es ortogonal por cuanto al índice l .

Sus series de potencias son

$$j_l(x) = 2^l x^l \sum_s \frac{(-1)^s (s+l)!}{\pi^{1/2} (2s+2l+1)! s!} x^{2s} \quad (8)$$

$$n_l(x) = \frac{(-1)^{l+1}}{2^l x^{l+1}} \sum_s \frac{(-1)^s (s-l)!}{s! (2s-2l)!} x^{2s} \quad (9)$$

Para

$$l = 0$$

sus expresiones en términos de funciones elementales son

$$j_0(x) = \frac{\text{sen } x}{x} \quad (10)$$

$$n_0(x) = -\frac{\text{cos } x}{x} \quad (11)$$

Obviamente, la función esférica de Bessel es regular en el origen,

$$j_0(0) = 1 \tag{12}$$

y la de Neumann diverge en ese punto.

En general, para argumentos pequeños,

$$j_l(x) \sim \frac{x^l}{(2l+1)!!} \tag{13}$$

$$n_l(x) \sim \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \tag{14}$$

con

$$m!! = \left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots m, \quad m \text{ impar} \\ 2 \cdot 4 \cdot 6 \dots m, \quad m \text{ par} \end{array} \right\} m \in \mathbb{Z} \tag{15}$$

y

$$(2m)!! = 2^m m! \tag{16}$$

$$(2m+1)!! = \frac{(2m+1)!}{2^m m!} \tag{17}$$

Se sigue de (13) y (14) que en el origen todas las funciones esféricas de Bessel son regulares y las de Neumann irregulares.

Para valores grandes del argumento,

$$j_l(x) \sim \frac{1}{x} \operatorname{sen}\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \tag{18}$$

$$n_l(x) \sim -\frac{1}{x} \operatorname{cos}\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \tag{19}$$

En lo sucesivo f representa una función esférica cualquiera de Bessel o de Neumann. Las relaciones de recurrencia más útiles

son

$$f_{l-1}(x) + f_{l+1}(x) = \frac{2l+1}{x} f_l(x) \quad (20)$$

$$f_{l-1}(x) - (l+1)f_{l+1}(x) = (2l+1) \frac{df_l(x)}{dx} \quad (21)$$

$$\frac{df_l(x)}{dx} = \frac{l}{x} f_l(x) - f_{l+1}(x) \quad (22)$$

con las cuales es fácil construir la fórmula (o el valor numérico) de funciones esféricas de Bessel y de sus derivadas para cualquier orden; para ello, conviene tener a mano las expresiones

$$j_1(x) = \frac{\text{sen } x}{x^2} - \frac{\text{cos } x}{x} \quad (23)$$

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \text{sen } x - \frac{3}{x^2} \text{cos } x \quad (24)$$

$$n_1(x) = -\frac{\text{cos } x}{x^2} - \frac{\text{sen } x}{x} \quad (25)$$

$$n_2(x) = -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \text{cos } x - \frac{3}{x^2} \text{sen } x \quad (26)$$

Para las funciones esféricas de Bessel la paridad es la de

l ,

$$j_l(x) = (-1)^l j_l(-x) \quad (27)$$

y la norma

$$\int_{-\infty}^{\infty} j_{l_1}(x) j_{l_2}(x) dx = \frac{\pi}{(2l+1)} \delta_{l_1 l_2} \quad (28)$$

Para las funciones esféricas de Neumann, la paridad es con-

traría a la de l ,

$$n_l(x) = (-1)^{l+1} n_l(-x) \quad (29)$$

Para evaluar en x los wronskianos de estas funciones usamos la fórmula

$$W_l(j_l, n_l) = \frac{1}{i} W_l(j_l, h_l^+) = -W_l(n_l, h_l^+) = \frac{1}{x^2} \quad (30)$$

con

$$W_l(f_1(x), f_2(x)) = \begin{vmatrix} f_1(x) & f_2(x) \\ \frac{df_1(x)}{dx} & \frac{df_2(x)}{dx} \end{vmatrix}$$

Para el wronskiano es común en la literatura el símbolo Δ . Se pueden encontrar deducciones de las fórmulas reunidas aquí en las refs. (3 y 4), un buen número de fórmulas adicionales en las refs. (29, 30 y 31), y tablas de valores numéricos en (31).

Apéndice D.

Esféricos Armónicos.

Al separar la ecuación de Helmholtz en coordenadas esféricas polares, se obtiene para la parte angular

$$\frac{\Phi(\varphi)}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \ell(\ell+1)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = 0 \quad (1)$$

cuya parte azimutal es

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2 \quad (2)$$

Soluciones obvias de (2) son

$$\Phi(\varphi) = e^{\pm im\varphi} \quad (3)$$

que forman un conjunto ortogonal,

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi} e^{im_2\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{m_1, m_2} \quad (4)$$

Entonces, la normalización se logra escribiendo

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (5)$$

Para la parte polar (ángulo de colatitud) se obtiene

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (6)$$

Las soluciones de esta ecuación son los polinomios asociados de Legendre,

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (7)$$

con

$$x = \cos \theta \quad (8)$$

y los polinomios de Legendre

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (9)$$

Así, podemos escribir (7) como

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2 - 1)^l \quad (10)$$

l y m son enteros,

$$l \geq 0$$

y como (10) es una derivada de un polinomio de grado $2l$, requerimos que

$$m \leq l \quad (11)$$

para obtener funciones no idénticamente cero, y que

$$-l \leq m \quad (12)$$

porque no está definida la operación de tomar derivadas un número negativo de veces; (11) y (12) se resumen en

$$|m| \leq l \quad (13)$$

De (7),

$$P_l^0(x) = P_l(x) \quad (14)$$

Además,

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (14)$$

y la paridad es $l + m$,

$$P_l^m(x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x) \quad (16)$$

El conjunto de polinomios asociados de Legendre es ortogonal,

$$\int_{-1}^1 P_l^{m_1}(x) P_l^{m_2}(x) (1-x^2)^{-1} dx = \frac{(l+m_1)!}{m_1(l-m_1)!} \delta_{m_1, m_2} \quad (17)$$

$$\int_{-1}^1 P_{l_1}^m(x) P_{l_2}^m(x) dx = \frac{2}{(2l_1+1)} \frac{(l_1+m)!}{(l_1-m)!} \delta_{l_1, l_2} \quad (18)$$

Las soluciones de (1) son, entonces, los esféricos armónicos (o bien traducido, funciones armónicas esféricas)

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (19)$$

Denotamos

$$L = (l, m) \quad (20)$$

$$\Omega = (\theta, \varphi) \quad (21)$$

para escribir abreviadamente

$$Y_L(\Omega) = Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (22)$$

De (5), (17) y (18) escribimos, ya normalizado a 1 sobre

$$Y_L(\Omega) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (23)$$

Las constantes de normalización suelen escribirse con distintas fases. Hemos escogido la usada por Lloyd⁽¹⁹⁾. Otra fase común es la de Condon y Shortley⁽³²⁾. Al respecto, véase Butkov⁽³³⁾ pag. 618.

Así definidos los esféricos armónicos forman un conjunto ortonormal,

$$\int d\Omega Y_{L_1}(\Omega) Y_{L_2}(\Omega) = \delta_{L_1 L_2} \quad (24)$$

con

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \quad (25)$$

y

$$\delta_{L_1 L_2} = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \quad (26)$$

Tienen paridad l ,

$$Y_L(\Omega) = (-1)^l Y_L(-\Omega) \quad (27)$$

donde se usa el símbolo

$$-\Omega = (\pi - \theta, \pi + \varphi) \quad (28)$$

para los ángulos del vector $-\underline{r}$ si Ω representa los de \underline{r} .

De (23),

$$Y_l^{-m}(\Omega) = Y_l^{m*}(\Omega) \quad (29)$$

Los esféricos armónicos son funciones propias del cuadrado de la norma del momento angular,

$$\hat{L}_L^2 Y_L(\Omega) = l(l+1) Y_L(\Omega) \quad (30)$$

y de la proyección z del momento angular,

$$L_z Y_L(\Omega) = m Y_L(\Omega) \quad (31)$$

Se usan frecuentemente las expansiones siguientes:

$$\begin{aligned} P_l \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{kr} \right) &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_L(\hat{\mathbf{k}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (32)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 r_2} \right) \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \quad (33)$$

con

$$r_< = \min(r_1, r_2), \quad r_> = \max(r_1, r_2) \quad (34)$$

y finalmente

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L(\hat{\mathbf{k}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (35)$$

donde

$$\sum_L = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \quad (36)$$

Apéndice E

Números de Gaunt.

Definimos los números de Gaunt por

$$C_{L_1 L_2}^{L_3} = \int d\Omega y_{L_1}(\Omega) y_{L_2}^*(\Omega) y_{L_3}(\Omega) \quad (1)$$

Con esta definición

$$C_{L_1 L_2}^{L_3} = A_{L_1 L_2}^{L_3} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_1 - m_2 + m_3)\varphi} \int_0^\pi P_{l_1}^{m_1} P_{l_2}^{m_2} P_{l_3}^{m_3} \sin\theta d\theta \quad (2)$$

donde el argumento de los polinomios asociados de Legendre es $\cos\theta$

y

$$A_{L_1 L_2}^{L_3} = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)(l_1-|m_1|)!(l_2-|m_2|)!(l_3-|m_3|)!}{(4\pi)^3(l_1+|m_1|)!(l_2+|m_2|)!(l_3+|m_3|)!}} \quad (3)$$

En (2)

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_1 - m_2 + m_3)\varphi} = 2\pi \delta_{m_1 - m_2 + m_3, 0} \quad (4)$$

por lo que los números de Gaunt son reales,

$$C_{L_1 L_2}^{L_3} = (C_{L_1 L_2}^{L_3})^* \quad (5)$$

También se ve en (2) que

$$C_{L_1 L_2}^{L_3} = C_{L_3 L_2}^{L_1} \quad (6)$$

La integral sobre θ en (2) puede pasarse a la forma

$$\int_{-1}^1 P_{l_1}^{m_1}(\chi) P_{l_2}^{m_2}(\chi) P_{l_3}^{m_3}(\chi) d\chi \quad (7)$$

y ha sido evaluada por Gaunt⁽⁴⁹⁾ (v. Condon y Shortley⁽³²⁾). Los números de Gaunt son diferentes de cero sólo si

$$m_1 + m_3 = m_2 \quad (8)$$

$$l_1 + l_2 + l_3 \text{ es par} \quad (9)$$

$$l_1 + l_2 \geq l_3 \geq |l_1 - l_2| \quad (10)$$

(cíclica en los índices 1,2,3 llamada "regla del triángulo").

La fórmula completa para los números de Gaunt es

$$C_{L_1 L_2}^{L_3} = c_1 c_2 c_3 f \quad (11)$$

con:

$$c_1 = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_3+1)}{4\pi(2l_2+1)}} (-1)^{l_1-l_2+l_3} \quad (12)$$

$$c_2 = \frac{\sqrt{(l_2+l_3-l_1)!(l_1+l_3-l_2)!(l_1+l_2-l_3)!} (2l_3+1)! l_3!}{(l_1-l_2+l_3)! (l_3-l_1)!(l_3-l_2)!(l_3-l_3)!} \quad (13)$$

$$c_3 = \sqrt{\frac{(l_1+l_2-l_3)!(l_1-m_1)!(l_2-m_2)!(l_3-m_3)!(l_3+m_3)!}{(l_1+l_2+l_3+1)!(l_1-l_2+l_3)!(l_2+l_3-l_1)!(l_1+m_1)!(l_2+m_2)!}} \quad (14)$$

$$f = \sum_s \frac{(l_1 + m_1 + s)!(l_2 + l_3 - m_1 - s)!(-1)^{s+l_1+m_1}}{s!(l_2 - m_2 - s)!(l_3 - l_2 + m_1 + s)!} \quad (15)$$

donde la suma se detiene cuando se intenta obtener el factorial de un número negativo.

En (12) y (13),

$$l_t = (l_1 + l_2 + l_3)/2 \quad (16)$$

La tabla de números de Gaunt que acompaña a este apéndice ha sido confrontada con las integrales calculadas directamente por el grupo de P. Lloyd en Bristol en 1971 ⁽³⁴⁾. Véase también (37), (38), (39).

IV. Empleo de la Teoría.

1. Un Método de Cálculo

Describiremos a continuación el camino que hemos escogido para calcular diversas cantidades utilizando la teoría de Lloyd.

Partimos de una tabla de corrimientos de fase para el potencial esféricamente simétrico de un átomo de un cúmulo en materia condensada. Estos se calculan habitualmente en el programa CRYSDERI/ASIL. Con I.88 calculamos las matrices k de un solo dispersor,

$$k_l = - \frac{1}{\sqrt{E}} \tan \eta_l(E) \quad (1)$$

que transferimos a la diagonal de III.30,

$$k_{L'L} = k_l \delta_{L'L} \quad (2)$$

Construimos el propagador III.15 entre dispersores, con III.12 (excepto por un factor de fase)

$$G_{LL'}^+(\underline{l}-\underline{l}') = \begin{cases} \sqrt{E} \sum_{L_1} 4\pi i^{L_1} (m_{L_1}(\sqrt{E}|\underline{l}-\underline{l}'|) - j_{L_1}(\sqrt{E}|\underline{l}-\underline{l}'|)) C_{L_1}^{L_1} Y_{L_1}(\underline{l}-\underline{l}') & , \underline{l} \neq \underline{l}' \\ -i\sqrt{E} \delta_{LL} & , \underline{l} = \underline{l}' \end{cases} \quad (3)$$

y con (2) y (3) formamos la matriz

$$1 - G_0^+ k \quad (4)$$

y la invertimos.

Ahora construimos el propagador III.18, entre los dispersores y el origen del cúmulo,

$$\Delta_{L'L}(\underline{R}) = \begin{cases} \sum_{L_1} C_{L'L_1} 4\pi i^{L_1} j_{L_1}(kR) y_{L_1}(\hat{R}) & , |\underline{R}| \neq 0 \\ \delta_{L'L} & , |\underline{R}| = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Estas expansiones multicéntricas de los esféricos armónicos no contienen a los corrimientos de fase y uno de sus índices puede tener cota superior diferente de la del otro, que sería el máximo para el que se disponga de corrimientos de fase.

Ahora, con III.31 y III.32, formamos la matriz T del cúmulo,
lo,

$$T = \Delta^+ \underset{\sim}{k} (1 - G_{O\sim}^+ \underset{\sim}{k}^{-1} \Delta) \quad (6)$$

y calculamos el número complejo

$$D = \det(1 - 2i \sqrt{ET}) \quad (7)$$

y el número real indicado en II.115

$$\text{Im } \ell_n \text{Tr}(1 - 2i \sqrt{ET}) = \text{Im } \ell_n D \quad (8)$$

como

$$\text{Im } \ell_n D = \arg D = \frac{\text{Im} D}{\text{Re} D} \quad (9)$$

y lo multiplicamos por $1/\pi$ para obtener la densidad integrada de estados a la energía E. Repetimos el proceso de (1) a (9) y en cada iteración aumentamos la energía en ΔE ; al final de cada iteración aproximamos la densidad de estados por unidad de energía por la derivada de la densidad integrada, calculada numéricamente como

$$n(E) \sim \frac{N(E) - N(E - \Delta E)}{\Delta E} \quad (10)$$

Una alternativa al procedimiento anterior es basar el cálculo en la matriz K del cúmulo. Para ello se requiere reemplazar (3) por III.17, (4) por

$$1 - G_{0k}^{\circ}, \quad (11)$$

(6) por

$$K = \Delta_{k}^{+} (1 - G_{0k}^{\circ})^{-1} \Delta \quad (12)$$

(7) por

$$D = \det (1 + i \sqrt{EK}) \quad (13)$$

y II.115 por

$$N(E) = - \frac{2}{\pi} \text{Im } \ln D \quad (14)$$

Un cálculo como los que describimos será sensible a los siguientes parámetros:

- a) LSS: máxima l para la que se proporcionan corrimientos de fase, que será la máxima l en las matrices de (2) y (3) y en el primer índice de (5).
- b) LMS: máxima l a que se llevan las expansiones multicéntricas; es la máxima l en (6) y (7), y en el segundo índice de (6).
- c) La geometría del cúmulo: número de dispersores y forma y tamaño total del cúmulo.

El índice LSS queda determinado básicamente por la l a la

que los corrimientos de fase son pequeños para toda energía, y es convencional⁽³⁶⁾. Keller⁽³⁵⁾ ha calculado el efecto del número de dispersores, forma y tamaño del cúmulo sobre la densidad de estados del diamante, y encontró que bastan 8 dispersores para obtener una banda prohibida, lo cual sustancia importantemente el método de cúmulos. Véanse también las refs. (50) a (55). El trabajo que describiremos prosigue esa investigación utilizando sistemas y medidores diferentes.

2. Programas de Computadora.

Vamos a describir simultáneamente dos programas de computadora que siguen el proceso descrito en el apartado anterior. Uno de ellos se basa en la matriz T y otro en la K del cúmulo. Su estructura es prácticamente igual y difieren en unas pocas instrucciones. Ambos han sido escritos en FORTRAN IV.G para la computadora Burroughs B6700-7700 del CSC de la UNAM. Su estructura es la siguiente:

Se fija un intervalo de energías y un incremento para recorrerlo. A cada energía se procede como sigue: se obtienen corrimientos de fase por interpolación en una tabla leída previamente (secuencia 13100 a 13400) y se forma (1) (13500); con esto se llena un vector que contiene la diagonal de (2) (13700 a 14300).

En la subrutina GMRX (18200 a 31200) se forma (3) ó III.17. La información geométrica del cúmulo ha sido preparada en ANGLE (31300 a 35300) con los vectores de posiciones relativas de dispersores en coordenadas esféricas. En GMRX, entre 30300 y 30700 se forma (4) ó (7) según el caso.

Si se ha calculado (3), GTODA (35400 a 38700) calcula la diagonal de III.34.

La subrutina TMRX (38800 a 42300) produce la inversión de (4) ó (7) (40000), el cálculo de (5) y el producto (6) ó (12). El propagador (5) al origen (DELTA) y del origen (XDELTA) se calcula en DELTAM (48000 a 51300) y BLOCK (51400 a 55700) con información geométrica preparada en POSDEL (42400-

47900) (vectores de posición respecto al origen del cúmulo).

La subrutina ASIL (55800 a 63500) hace el proceso de (7) a (10) ó sus equivalentes para matriz K.

Recorrido el intervalo de energías, la subrutina DENS (63600 a 67500) resume los resultados.

Se utilizan las siguientes subrutinas:

INTER(Y,X,N,Z): halla Y(Z) si Y(X) está dado por un vector de N puntos y X como otro.

TIEMPO(CUERDA): escribe los tiempos de procesador y e/s utilizados, en segundos, y el letrero de 6 caracteres contenido en CUERDA.

CARTE(I,X,T,N): produce una gráfica con N curvas de I puntos, con X en las ordenadas y T en las abscisas. El valor X(J,K) es el del punto K de la gráfica J y corresponde a T(K).

MIMAX(V,VMIN,VMAX,N): asigna a VMIN y VMAX el mínimo y el máximo valores del vector de N palabras V.

DETC(A,N): evalúa el determinante de la matriz compleja A, de orden N, por una técnica de pivoteo de Aitken.

CMINV(B,N,D,C): invierte la matriz compleja B, de orden N, y asigna D el determinante de B y a C la matriz inversa.

NL(L,R): evalúa la función esférica de Neumann de orden L y argumento R usando una serie de potencias. Si R es cero imprime una advertencia y da a NL el valor -10^{60} . El criterio de convergencia garantiza precisión de 6 cifras o truncamiento de la serie en 150 términos.

JL(L,R): evalúa la función esférica de Bessel de orden L y

argumento R con un procedimiento similar al de NL.

C(LT1,MT1,LT2,MT2,LT3,MT3): evalúa los números de Gaunt.

LT1,MT1 corresponden al esférico armónico que entra conjugado en la integral.

YC(L,MM,CTH,PH): evalúa los esféricos armónicos complejos de momento angular L,MM con

$$CTH = \cos \theta$$

$$PH = \varphi$$

Usando la definición en términos de polinomios de Legendre P(N,M,X): evalúa el polinomio asociado de Legendre de índices N,M y argumento X por medio de una serie de potencias.

F(N): evalúa el factorial de N.

DF(N): evalúa el doble factorial de N.

ESCMAT(A,N,NOM): escribe la matriz compleja A de orden N precedida por el orden y el letrero de 6 caracteres contenido en NOM.

Las matrices de dispersión están en los siguientes arreglos:

AKSS: (2), después de 14300.

GMAS: (3) ó III.17, al salir de GMTRIX.

G: (4) u (11), al salir de GMTRIX.

DELTA,XDELTA: (5), al salir de DELTAM.

TMAT: (6) ó (12), al salir de TMRIX.

En el caso de índices mixtos posición-momento angular, éstos se han anidado como sigue

L = 0		L = 1		L = 2	• • •	
M = 0	M = -1	M = 0	M = 1	M = - 2	M = -1	• • •
Disps. 1 a NUMSC	bis	tris	• • •	• • •		

Instructivo Para el Uso de los Programas.

Este instructivo se aplica por igual a los cálculos k-K y k-T.

Tarjeta Formato y Contenido

No.

- 1 (2I2).IFILE, ISAL. Número de los archivos de entrada y de salida, respectivamente. Si son 0, la lectura es de tarjetas (IFILE = 5) y la salida es por impresora (IFILE = 6)
- 2 (2A6). NOMBRE(1), NOMBRE(2). Título alfanumérico.
- 3 (3X,F10.6, 10X, 4I3, 3F10.6, I5, L1, I4)
A0 constante de malla del cristal (bohrs)
LSS l máxima para la que se proporcionan corrimientos de fase.
LMS l máxima en expansiones multicéntricas.
NPH número de energías y de corrimientos de fase por cada l
NUMSC número de dispersores en el cúmulo.
EMIN cota inferior del intervalo de energía (Rydbergs).
EMAX cota superior del intervalo de energía (Rydbergs).
EDELTA incremento "grande" para recorrer el intervalo de energías (el "chico" se fija como $.001 \times \text{EDELTA}$). (Rydbergs).
ATOCEL número de átomos por celda unitaria de la estructura.
- 4 (8F10.6) coordenadas cartesianas de r_0 en unidades de A0.

Tarjeta	Formato y Contenido
No.	
5	(F10.8). LSS + 1 tarjetas. Factores de escala para los corrimientos de fase. 1 si se dan como 0.
6	(8F10.6) NPH valores de energía para la tabla de $\eta_l(E)$. (Rydbergs).
7	(8F10.6) LSS + 1 juegos de tarjetas, cada uno con NPH corrimientos de fase correspondientes a las energías de 6; orden creciente de l .
8	(8F10.6) NUMSC tarjetas, cada una con las coordenadas de un dispersor (unidades de A0).

Descripción del Resultado de los Cálculos.

En distintos puntos del programa se producen los tiempos empleados para llegar a ellos. Se reproduce toda la información leída en tarjetas; los corrimientos de fase se proporcionan en forma tabular.

A cada energía, se proporciona el valor de la energía y $n(E)$ y resultados conexos: ReD , ImD , $n(E)$, $N(E)$. Los cálculos $k-K$ proporcionan la matriz K , y los cálculos $k-T$ la diagonal de ImG^+ .

Resultados y Conclusiones.

Se presenta a continuación un resumen de resultados obtenidos al calcular densidades de estados y matrices K y G de cúmulos pequeños de átomos de metales. Siguiendo las ideas del método de cúmulos para el estudio de estructura electrónica de metales líquidos, hemos ubicado los dispersores en sitios de la malla cristalina del sólido. Hemos comprobado la invariancia del resultado ante transformaciones unitarias. Los cálculos hechos con un solo dispersor en el origen de coordenadas coinciden, como deben, con un resultado exacto obtenido de la suma de Friedel. El objetivo de nuestro estudio ha sido investigar la convergencia en espacio y en momento angular de la teoría de Lloyd aplicada al modelo de cúmulos de Keller como se ha expuesto antes. Todos los cálculos que se resumen se realizaron en la computadora Burroughs B6700/7700 del CSC de la UNAM.

Hemos estudiado la densidad de estados de un cúmulo de Au, formado por un solo dispersor en distintas posiciones, progresivamente más alejadas del origen, con el programa basado en T. Encontramos que la convergencia en LMS baja enormemente al alejar el dispersor del origen, requiriéndose valores superiores a 5 cuando el dispersor está a más de 3 celdas del origen. Sin embargo, a esa distancia, la densidad de estados es menor que la del origen en un orden de magnitud, y comparable a la de electrones libres; ello se presenta desde que la distancia es 2 celdas. Nuestros resultados sugieren la conclusión de que, para metales de transición, es necesario usar al menos 2 capas de vecinos en un cálculo de densidad de estados, pero que posiblemente sea innee-

sario incluir dispersores más alejados que la tercera capa de vecinos. El programa basado en K tiene una convergencia en LMS notablemente superior, lo que sugiere su uso en cálculos en cúmulos grandes.

En sistemas de dos dispersores de Au encontramos resultados similares a los de la fórmula exacta de Lloyd (para una revisión general, v. ⁽³⁶⁾), aunque a un costo en tiempo de computación mucho más alto. En general, se requieren valores grandes de LMS a menos que los dispersores sean primeros vecinos en la malla cristalina. La anchura de la banda d que encontramos es intermedia entre la de cálculos de bandas relativistas ⁽⁴⁰⁾ y no relativistas ⁽⁴¹⁾, lo que básicamente se debe a que usamos una teoría no relativista con un potencial en que los "cores" atómicos han sido tratados relativistamente ^{(42), (43)}, como se discute en detalle en ⁽⁴⁴⁾. Los cálculos basados en K tienen nuevamente mejor convergencia en LMS que los basados en T .

Hemos usado los programas basados en K para investigar también el comportamiento de la misma matriz K en la representación de momento angular, concentrándonos en los elementos $d(l=2)$ de su diagonal, la cual representa su promedio esférico, en sistemas de 2 dispersores. Encontramos que la convergencia en LMS de estos elementos de matriz es muy superior a la de la densidad de estados. Si ésta se construye básicamente con el determinante de K , hay que entender que el efecto se debe a la baja convergencia de los elementos no diagonales de K .

La convergencia espacial de K es, por lo menos, curiosa. En cúmulos que sólo difieren entre sí por la distancia entre

dispersores, se obtienen curvas similares para $K_{2m2m}(E)$, pero para distintos valores de m . Hemos descartado la posibilidad de que esto sea un artificio del cálculo debido a las orientaciones de los cúmulos, pues en todos los cálculos con 2 dispersores éstos se situaron en el mismo eje de coordenadas, excepto en una prueba inicial (y positiva) de invariancia ante rotaciones.

En cúmulos de Al hemos obtenido resultados similares a los anteriores, con la ventaja de que LSS es 1 y no 2, y de que la convergencia en LMS es notablemente mejor que en Au , al menos a las energías con que trabajamos. En principio, no hay diferencias importantes con otras regiones de energía, pues los corrimientos de fase de Al no tienen saltos ni cambios abruptos entre 0 y el nivel de Fermi, cosa que sí ocurre en Au .

Los resultados, usando tanto K como T , señalan una convergencia muy rápida en LMS : el resultado con $LMS = 2$ representa ya todas las características de los de valores superiores de LMS , si bien es llamativo que los resultados de K sólo coincidan en su forma general con los de T . Unos y otros se aproximan bien a cálculos hechos con la fórmula exacta.

Cuando la energía es semejante a $.03 Ry$, encontramos un pico muy agudo en la densidad de estados, que se halla también con la fórmula exacta. No encontramos huellas aparentes de este pico en los espectros de rayos X suaves⁽⁴⁵⁾. Ello puede deberse a que el experimento no lo detecte por ser demasiado ancha la ventana o por ser baja la convolución de la densidad de estados entre esta energía y el nivel de Fermi, o bien puede deberse a que se trate de un artificio del cálculo de corrimientos de fase. En todo caso, este

pico se presenta a energías demasiado bajas para tener interés en el estudio de materia condensada y prácticamente no contribuye a la densidad integrada de estados.

La diagonal de la matriz K para cúmulos de Al de 2 dispersores presenta una convergencia en LMS superior a la observada en Au . Al menos a 4 cifras significativas, la calculada con $LMS = 2$ es idéntica a las de valores mayores, hasta 5 cuando menos.

Calculamos la parte imaginaria de la diagonal de la matriz G^+ , analizada por dispersor y momento angular, para ver cuántas capas exteriores de vecinos se requieren para que ImG^+ tenga el mismo valor en dos capas sucesivas dentro del cúmulo, que es tanto como preguntarse cuántas capas de átomos representan a un material condensado, en el que ImG^+ debe ser independiente de la posición del dispersor.

Los cúmulos que utilizamos son lineales, de hasta 9 dispersores. Esto introduce un error importante, pues la proyección de esféricos armónicos de dispersores alejados del origen es deficiente; no se puede remediar esta situación sino aumentando el valor de LSS , e introduciendo corrimientos de fase adicionales. Hemos procedido sin esta mejora, y los resultados han sido suficientemente claros como para hacerla innecesaria.

ImG^+ es igual, dentro de un margen de .1 a 5%, según el valor de L , para el dispersor interior de un cúmulo de 3 dispersores y para los dispersores interiores de uno de 5 dispersores. En un margen de 2.5 a 5%, son iguales entre sí los elementos de ImG^+ de dispersores interiores de sistemas de 5 y 7 dispersores. El cúmulo de 9 dispersores que estudiamos queda muy mal descrito por

nuestro cálculo. No hemos separado el efecto que en ello tengan el número de dispersores del cúmulo y la distancia de los más des_{critos} al origen (unos 20 bohrs). Notamos que en general todos los dispersores interiores dan los mismos elementos de ImG^+ , cuquiera que sea el número de capas de vecinos que se describe. Desde este punto de vista, basta con tomar 2 capas de átomos, o en todo caso 3, para obtener cantidades representativas del seno de un material condensado. En 3 dimensiones, y en las estructuras cristalinas comunes, esto da de 7 a 18 dispersores. Esta es una validación nueva e independiente del método de cúmulos para metales.

Los trabajos más inmediatos para continuar éste serían adaptar nuestros programas para, por un lado, calcular secciones transversales y amplitudes angulares de dispersión y, por otro, hacer análisis espaciales de densidad de carga, información químicamente muy valiosa en ambos casos. La Dra. Carmen Varea ha desarrollado un formalismo en aritmética real que posiblemente permita disminuir enormemente el tiempo de computadora que actualmente se requiere para estos cálculos.

Conclusiones.

- 1) La convergencia espacial es tal que podemos asegurar que se requieren cuando menos 2 capas de dispersores, pero que en general los efectos de cuartos vecinos en adelante son despreciables, para calcular $n(E)$.
- 2) Para calcular $n(E)$ puede ser necesario acudir a valores muy altos de LMS, especialmente en la vecindad de resonancias y fenómenos similares. Ello requiere de un tiempo de computadora excesivo y es preferible calcular $n(E)$ con la fórmula exacta de Lloyd.
- 3) Se pueden hacer confiablemente cálculos de matriz K a baja LMS, quizá con la intención de hacer cúmulos de cúmulos.
- 4) La matriz $\text{Im}G^+$ tiene buena convergencia espacial: esencialmente son iguales entre sí los dispersores interiores de un cúmulo, y diferentes de los exteriores. Se requiere tener precaución con los dispersores muy lejanos del origen.
- 5) La convergencia espacial de $\text{Im}G^+$ demuestra que los átomos interiores de cúmulos de tan pocos como 3 dispersores exhiben una situación similar a los del sólido ($\text{Im}G^+$ relativamente independiente de la posición); esto es una validación nueva del método de cúmulos para metales.

Referencias y Notas.

- 1) Merzbacher, E., Quantum Mechanics 2°. ed., Wiley, N.Y., 1970.
- 2) Kraut, E.A., Fundamentals of Mathematical Physics, McGraw-Hill, N.Y., 1967.
- 3) Arfken, G., Mathematical Methods for Physicists, 2°. ed., Academic Press, N.Y., 1970.
- 4) Morse, P.M. y Feshbach, H., Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, N.Y., 1953.
- 5) Churchill, R.V., Brown, J.W., Verkey, R.F., Complex Variables and Applications, 3a. ed., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1974.
- 6) Dennery, P., Krzywicki, A., Mathematics for Physicists, Harper & Row, N.Y., 1967.
- 7) Loucks, T.L., The APW Method, Benjamin, Reading, 1967.
- 8) Calogero, F., Variable Phase Approach to Potential Scattering, Academic Press, N.Y., 1967.
- 9) Faber, T.E., Introduction to the Theory of Liquid Metals, Cambridge Univ. Press, Londres, 1972.
- 10) Levine, I.N., Quantum Chemistry, 2°. ed. Allyn & Bacon, 1974.
- 11) Anderson, J.M., Mathematics for Quantum Chemistry, Benjamin, Reading, 1966.
- 12) Rodberg, L.S. y Thaler, R.M., Introduction to the Quantum Theory of Scattering, Academic Press, N.Y. 1967.
- 13) García-Moliner, F., Quantum Mechanical Techniques, Winter Colloquium on the Theory of Imperfect Crystalline Solids, ICTP, SMR 7/3, Trieste, 1970.
- 14) Gradshteyn, I.S. y Ryzhik, I.M., Table of Integrals, Series and Products, Academic Press, N.Y. 1965.
- 15) Ziman, J.M., Elements of Advanced Quantum Theory, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1969.

- 16) Roman, P., *Advanced Quantum Theory*, Addison-Wesley, Reading, 1965.
- 17) Ehrenreich, H. y Schwarz, L., en *Solid State Physics*, Vol. 31, 150-286 (1976).
- 18) Lloyd, P., *Notas manuscritas*, 1969.
- 19) Lloyd, P., y Smith, P.V., *Adv. in Phys.* 21, 69 (1972).
- 20) Johnson, K.H., en *Adv. in Quantum Chemistry*, 7, 1973, p. 143.
- 21) Sack, R.A., *J. Math. Phys.* 5, 245 (1965).
- 22) Ziman, J.M., *Principles of the Theory of Solids*, 2a. ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1972.
- 23) Evans, R. y Keller, J., *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 4, 3155, (1971).
- 24) Keller, J., *ibid*, L85 (1971).
- 25) Keller, J., *Tesis Doctoral*, cap. 8.
- 26) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 4a. ed., Wiley, N.Y. 1971.
- 27) Kittel, C., *Quantum Theory of Solids*, Wiley, N.Y. 1964.
- 28) Dirac, P. A. M., *Principles of Quantum Mechanics*, 4a. ed., Oxford University Press, Londres, 1958.
- 29) Watson, G.N., *A treatise on the Theory of Bessel Functions*, 2a. ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1952.
- 30) Erdélyi A, Magnus, W., Oberhettinger, F. y Tricomi, F., *Tables of Higher Transcendental Functions*, McGraw-Hill, N.Y. 1955.
- 31) Abramowitz, M., y Stegun, I.A., *Handbook of Mathematical Functions*, Applied Mathematics Series 55, NBS, 1969, reimpresso por Dover, N.Y.
- 32) Condon, E.U. y Shortley, G.H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (reimpr. corr.) 1951, pag. 176

- 33) Butkov, E., *Mathematical Physics*, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, 1973.
- 34) Lloyd, P. et al., manuscrito, 1971.
- 35) Keller, J., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4, 3143 (1971).
- 36) Keller, J., "Computers in Chemical Education and Research" (E.V. Ludeña et al., eds.), Plenum Press, N.Y., 1977, p. 225-260.
- 37) Rose, M.E., *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, N.Y., 1957.
- 38) Brink, D.M. y Satchler, G.R., *Angular Momentum*, 2a. ed., Oxford Univ. Press, Londres, 1968.
- 39) Harris, F.E., *Computational Methods of Quantum Chemistry*, Nota técnica T XVII, Uppsala Univ., Uppsala, Suecia, 1967.
- 40) Kupratakuln, S., *J. Phys. C., Solid St. Phys.* 3, S109 (1970).
- 41) Kupratakuln, S. et al., *J. Phys. C, Solid St. Phys.* 2, 1886.
- 42) Liberman, D., Waber, J.T., y Cromer, D.T., *Phys. Rev.*, 137, A27 (1964).
- 43) Garritz, A., Tesis de Maestría., F. Química, U.N.A.M., México, 1974.
- 44) Keller, J. et al., *Relativistic Effects in Gold*, rem. a pub. (1977).
- 45) Fabian, D., *Soft X-ray Band Emission from Solids*, CRC Critical Reviews in Solid State Sciences, Agosto 1971, p. 255.
- 46) Esta frase fue hecha de mi conocimiento por Rafael Fernández.
- 47) Esto se debe a que el conjunto de las soluciones de la ec. (10) es completo e incluye tanto a los estados de dispersión como a los ligados; así, la completez se expresa por

$$\sum_j |j^+\rangle \langle j^+| + \sum_b |b\rangle \langle b| = 1$$

- 48) En lo que resta de este apéndice se sobreentiende que al hablar de un operador se habla también de las condiciones a la frontera, que deben ser homogéneas. Véase al respecto⁽⁶⁾, pags. 268, 272 y 273.
- 49) Gaunt, Trans. Roy. Soc. A 228, 151 (1929).
- 50) Keller, J. y Fritz, J., Proceedings of the Fifth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Taylor & Francis, Londres, 1974, pag. 975.
- 51) Keller, J. y Jones, R., J. Phys. F: Metal Phys., L33-36 (1971).
- 52) Keller, J., Fritz, J. y Garritz, A., J. Physique 35, C4-379 (1974).
- 53) Keller, J. y De Teresa, M., Proceedings of the International Conference on the Electronic and Magnetic Properties of Liquid Metals (en prensa).
- 54) Keller, J., Weinberger, P. y Calderón G., Monatshefte für Chemie 106, 1429-1436 (1975).
- 55) Keller, J., J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 185-87 (1971).

Tabla 1.

Densidad de estados de un cúmulo de 1 dispersor de Au en (3.8469,0,0).

Cálculo k - T.

E(Ry)	n(E)			
	1 Disp. en <u>0</u> (exacto)	1 Disp. en (3.8469,0,0) LMS = 3	LMS = 4	LMS = 5
.62	18.57	13.82	17.53	18.40
.63	19.97	15.01	19.01	19.82
.64	21.37	16.34	20.55	21.24
.65	22.73	17.85	22.16	22.64
.66	23.99	19.61	23.78	23.96
.67	25.07	21.74	25.32	25.11
.68	25.92	24.50	26.77	26.05
.69	26.42	28.32	27.95	26.65
.70	26.62	34.20	28.86	26.95
.71	26.42	43.51	29.34	26.84
.72	25.90	56.63	30.00	26.40
.73	25.08	65.78	28.97	25.63
.74	24.02	62.99	28.12	24.61
.75	22.82	53.52	26.93	23.42
.76	21.51	42.71	25.48	22.10
.77	20.19	33.53	23.90	20.77
.78	18.87	26.79	22.27	19.42
.79	17.61	22.13	20.68	18.15
.80	16.42	18.84	19.17	16.93

Tabla 2

Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor en (11.54,0,0). Cálculo k - T.

E (Ry)	n(E)	
	LMS = 3	LMS = 4
.62	4.69	6.88
.63	4.60	7.26
.64	4.43	7.68
.65	4.18	8.17
.66	3.82	8.73
.67	3.36	9.38
.68	2.77	10.15
.69	2.12	11.01
.70	1.46	11.91
.71	0.92	12.62
.72	0.62	12.88
.73	0.64	12.53
.74	0.94	11.70
.75	1.42	10.70
.76	1.96	9.74
.77	2.47	8.93
.78	2.92	8.26
.79	3.30	7.74
.80	3.61	7.32

Tabla 3.

Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor en (19.23,0,0). Cálculo k-T.

E(Ry)	n(E)	
	LMS = 3	LMS = 4
.62	4.20	4.54
.63	4.09	4.57
.64	3.96	4.57
.65	3.80	4.52
.66	3.64	4.39
.67	3.50	4.16
.68	3.39	3.81
.69	3.33	3.34
.70	3.33	2.77
.71	3.39	2.22
.72	3.49	1.86
.73	3.60	1.81
.74	3.71	2.09
.75	3.82	2.59
.76	3.91	3.14
.77	3.99	3.62
.78	4.05	4.01
.79	4.11	4.30
.80	4.16	4.50

Tabla 4.

Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor en (26.94,0,0). Cálculo k-T.

E	n(E)		
	LMS = 3	LMS = 4	LMS = 5
.62	4.23	4.02	4.21
.63	4.18	4.10	4.07
.64	4.09	4.16	3.91
.65	3.99	4.21	3.75
.66	3.87	4.20	3.59
.67	3.79	4.16	3.48
.68	3.73	4.06	3.41
.69	3.73	3.91	3.38
.70	3.77	3.73	3.37
.71	3.84	3.58	3.38
.72	3.93		3.40
.73	4.02	3.48	
.74	4.08	3.58	
.75	4.13	3.73	
.76	4.17	3.91	
.77	4.21	4.12	
.78	4.24	4.26	
.79	4.27	4.36	
.80	4.28	4.42	

Tabla 5.

Densidad de estados de cúmulos de Au de 1 dispersor en $(X,0,0)$. Resultados de máxima LMS de las tablas 1 a 4. Cálculos k-T.

E	X = 3.85	n(E)	19.23	26.94
.62	18.40	6.88	4.54	4.21
.63	19.82	7.26	4.57	4.07
.64	21.24	7.68	4.57	3.91
.65	22.64	8.17	4.52	3.75
.66	23.96	8.73	4.39	3.59
.67	25.11	9.38	4.16	3.48
.68	26.05	10.15	3.81	3.41
.69	26.65	11.01	3.34	3.38
.70	26.95	11.91	2.77	3.37
.71	26.84	12.62	2.22	3.38
.72	26.40	12.88	1.86	3.40
.73	25.63	12.53	1.81	
.74	24.61	11.70	2.09	
.75	23.42	10.70	2.59	
.76	22.10	9.74	3.14	
.77	20.77	8.93	3.62	
.78	19.42	8.26	4.01	
.79	18.15	7.74	4.30	
.80	16.93	7.32	4.50	

Tabla 6.

Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor en (3.8469,0,0) y en (5.44,0,0). Cálculo k - K.

E (Ry)	3.8469		5.44		LMS = 6	
	LMS = 3		LMS = 3		$\Delta E = .01$	$\Delta E = 10^{-5}$
	$\Delta E = .01$	$\Delta E = 10^{-5}$	$\Delta E = .01$	$\Delta E = 10^{-5}$		
.62	15.418	16.207	13.828	14.573	18.283	18.972
.63	17.107	18.006	15.441	16.318	19.706	20.400
.64	19.040	20.089	17.350	18.411	21.143	21.852
.65	21.266	22.466	19.635	20.905	22.577	23.266
.66	23.781	25.109	22.347	23.838	23.937	24.552
.67	26.547	28.022	25.527	27.306	25.137	25.686
.68	28.862	31.005	29.256	31.267	26.140	26.513
.69	32.491	33.963	33.510	35.883	26.813	27.063
.70	35.289	36.494	38.482	41.198	27.180	27.203
.71	37.497	38.353	44.313	47.651	27.135	26.994
.72	38.879	39.190	51.437	55.366	26.751	26.423
.73	39.149	38.878	59.218	62.579		25.550
.74		37.507		63.836		24.460
.75	36.474		60.686	56.301	23.862	23.196

Tabla 7.

Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor en
(3.8469,0,0). Cálculo k - K

E(Ry)	n(E)		
	LMS = 3	LMS = 5	LMS = 6
.62	15.416	18.405	18.553
.63	17.104	19.821	19.956
.64	19.034	21.242	21.352
.65	21.256	22.648	22.721
.66	23.768	23.968	23.988
.67	26.530	25.115	25.068
.68	29.506	26.053	25.929
.69	32.468	26.653	26.445
.70	35.267	26.946	26.653
.71	37.478	26.830	26.462
.72	38.869	26.385	25.955
.73	39.152	25.612	25.166
.74	*	*	*
.75	36.505	23.398	22.917
.76	34.005	22.085	21.609
.77	31.193	20.750	20.289
.78	28.290	19.408	18.969
.79	25.537	18.130	17.715
.80	23.002	16.912	16.524

Tabla 8.

Densidad de estados de un cúmulo de Au de 2 dispersores en
(+ 2.72,0,0) y (+ 5.44,0,0). Cálculo k - K.

E(Ry)	n(E)		
	2.72 LMS = 4	5.44 LMS = 4	LMS = 6
.63	22.176	18.461	
.64	23.570	20.837	
.65	23.950	23.199	22.761
.66	23.532	25.221	23.731
.67	22.187	26.892	24.565
.68	22.268	28.675	25.553
.69	22.198	*	
.70	34.539	49.527	23.331
.71	22.340	39.762	
.72	26.046	39.362	25.418
.73	31.201	39.952	
.74	20.325	38.561	24.644
.75	21.724	36.132	

Tabla 9.

Diagonal "d" de la matriz K de un cúmulo de Au de 2 dispersiones en $(\pm 2.72, 00)$.

E(Ry)	$K_{LL} \quad (\ell = 2)$		
	$m = \pm 2$	$m = \pm 1$	$m = 0$
.62	.217	- .354	- .588
.63	.174	- .401	- .683
.64	.099	- .457	- .810
.65	- .061	- .524	-1.009
.66	- .696	- .606	-1.544
.67	- .577	- .709	-2.220
.68	.728	- .841	- .911
.69	.494	-1.016	-1.302
.70	.430	-1.513	-2.099
.71	.138	.217	- .956
.72	.058	-2.219	-2.751
.73	- .253	-3.982	-4.935
.74	- .530	- .319	-4.919
.75	-1.086	-65.753	-7.477

Tabla 10

Diagonal "d" de la matriz K de un cúmulo de Au de 2 dispersores en $(\pm 5.44, 0, 0)$

E (Ry)	$K_{LL} \quad (\ell = 2)$					
	$m = \pm 2$		$m = \pm 1$		$m = 0$	
	LMS = 4	LMS = 6	LMS = 4	LMS = 6	LMS = 4	LMS = 6
.65	-.2447	-.2447	-.6275	-.6275	.1574	.1574
.66	-.3464	-.3464	-.7252	-.7252	.1465	.1465
.67	-.4704	-.4704	-.8458	-.8458	.1335	.1335
.68	-.6260	-.6263	-.9994		.1174	.1173
.70	.3623	.3655	-1.4837	-1.4844	.1971	.1974
.72	-2.1799	-2.1834	-2.6136	-2.6174	-.0940	-.0947
.74	-6.7716	-6.8146	-6.5788	-6.6281	1.1000	1.0871

Tabla 11.

Densidad de estados de un cúmulo de Al de 2 dispersores en $(\pm 5.40, 0, 0)$. Cálculo k-T.

E (Ry)	n(E)					
	LMS = 2		LMS = 3		LMS = 4	
	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 10^{-5}$	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 10^{-5}$	$\Delta E = .01$	$\Delta E = 10^{-5}$
.01		10.068		10.070	10.075	
.02					6.680	4.432
.03	2.441		2.463		3.415	
.05	2.891	3.311	2.931	3.371		
.07	2.988	2.649	3.070	2.658		
.09	2.525	2.280	2.658			

Tabla 12.

Densidad de estados de un cúmulo de A_l de 2 dispersores en $(+ 2.70, 0, 0)$. Cálculo k-T. Resultados seleccionados para comparación.

E(Ry)	n(E)		
	LMS = 2	LMS = 4	LMS = 5, $\Delta E = 5 \times 10^{-6}$
.01	6.264	6.267	6.266
.02		4.345	4.345
.03	- .151 !	- .150 !	- .150 !
.04		1.948	1.948
.05	2.013		2.016

Tabla 13.

Densidad de estados de un cúmulo de A_l de 2 dispersores en $(+ 2.70, 0, 0)$. Cálculo k-T con LMS = 5.

E(Ry)	n(E)	
	$\Delta E = 5 \times 10^{-3}$	$\Delta E = 5 \times 10^{-6}$
.010	8.352	6.266
.015	4.545	2.931
.020	11.573	4.345
.025	*	-1.036 !
.030	50.002	- .150 !
.035	- .170 !	- .195 !
.040	- .030 !	1.948
.045	1.990	1.975
.050	2.023	2.016
.055	2.069	2.069
.060	2.125	2.131

Tabla 14.

Densidad de estados de un cúmulo de A_l de 2 dispersores en (+ 2.70,0,0). Cálculo k - K.

E (Ry)	n(E)			
	LMS = 3		LMS = 4	
	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$
.03	24.411	25.554	24.441	25.554
.05	*	2.016	*	2.016
.07	2.236	2.348	2.237	2.348
.09	2.545	2.550	2.545	2.550
.11	2.706	2.694	2.707	2.695

Tabla 15.

Densidad de estados de un cúmulo de A_l de 2 dispersores en (+ 5.40,0,0). Cálculo k - K.

E (Ry)	n(E)			
	LMS = 2		LMS = 4	
	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$
.01		10.068		10.070
.03	5.115	2.441	5.125	2.464
.05	2.891	3.311	2.933	3.373
.07	2.989	2.650	3.075	2.763
.09	2.526	2.281	2.670	2.459
.11	2.300	2.191	2.517	2.449
.13	2.263	2.207	2.566	2.557
.15	2.297	2.255	2.696	2.704

Tabla 16.

Densidad de estados de un cúmulo de A λ de 2 dispersores en
 (+ 11.46,0,0). Cálculo k-K.

E(Ry)	n(E)					
	LMS = 2		LMS = 3		LMS = 4	
	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$
.01		13.155		13.251		13.253
.03	6.303	.898	6.628	1.458	6.655	1.531
.05	1.123	1.451	1.979	2.630	2.144	2.905
.07	.937	.328	2.398	2.041	2.788	2.545
.09	- .038 !	- .453 !	1.802	1.437	2.422	2.175

Tabla 17.

Densidad de estados de un cúmulo A λ de 2 dispersores en
 (+ 19.09,0,0).

E(Ry)	n(E)			
	LMS = 2		LMS = 4	
	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$	$\Delta E = .02$	$\Delta E = 2 \times 10^{-5}$
.01		11.332		12.521
.03	2.706	- 3.709 !	6.230	1.645
.05	- 3.900 !	- 2.969 !	1.488	1.617
.07	- 1.496 !	- .319 !	.825	- .034 !

Tabla 18.

Diagonal de la matriz K de un cúmulo de $A\lambda$ de 2 dispersores en $(\pm 2.70, 0, 0)$. LMS = 3 y LMS = 4 (coinciden).

E(Ry)	K_{LL}		
	$\lambda = 0$		$\lambda = 1$
	m = 0	m = \pm 1	m = 0
.01	-3.4380	.4581	- .0230
.03	- .0192	- .8147	- .0498
.05	-5.5417	- .3730	- .1089
.07	-4.2010	- .4954	- .1475
.09	-3.3633	- .5972	- .1829
.11	-2.7817	- .6757	- .2152

Tabla 19.

Diagonal de la matriz K de un cúmulo de $A\lambda$ de 2 dispersores en $(\pm 5.40, 0, 0)$. LMS = 2 y LMS = 4 (coinciden).

E(Ry)	K_{LL}		
	$\lambda = 0$		$\lambda = 1$
	m = 0	m = \pm 1	m = 0
.01	-6.7714	- .2821	- .0218
.03	-4.2227	- .8757	- .0571
.05	-2.6067	-1.1602	- .0844
.07	-1.8521	-1.3067	- .1037
.09	-1.3793	-1.3098	- .1164
.11	-1.0395	-1.2308	- .1240
.13	- .8029	-1.1192	- .1272
.15	- .6316	-1.0013	- .1271

Tabla 20.

Diagonal de la matriz K de un cúmulo de A ℓ de 2 dispersores en (+ 11.46,0,0). LMS = 2 y LMS = 4 (coinciden).

E(Ry)	K_{LL}		
	$\ell = 0$	$\ell = 1$	
	m = 0	m = + 1	m = 0
.01	-3.7167	-1.1948	- .0176
.03	-1.2223	-1.9239	- .0293
.05	- .2896	-1.2301	- .0261
.07	- .0605	- .7385	- .0178
.09	- .0682	- .4090	- .0099
.11	- .1135	- .2097	- .0042
.13	- .1363	- .1085	- .0011
.15	- .1350	- .0721	0.0000

Tabla 21.

Diagonal de la matriz K de un cúmulo de A ℓ de 2 dispersores en (+ 19.09,0,0). LMS = 2 y LMS = 4 (coinciden).

E(Ry)	K_{LL}		
	$\ell = 0$	$\ell = 1$	
	m = 0	m = + 1	m = 0
.01	-1.4779	-1.9288	- .0106
.03	- .0326	- .6990	- .0045
.05	- .2155	- .0476	- .0001
.07	- .1524	- .0888	- .0006
.09	- .0500	- .1605	- .0015
.11	- .0180	- .1315	- .0013
.13	- .0322	- .0724	- .0006
.15	- .0451	- .0341	- .0001

Tabla 22.

Diagonal de la matriz ImG^+ de cúmulos de $A\ell$ de NUMSC dispersores en $(\pm X, 0, 0)$.

$E = .7 \quad R_y$

NUMSC	ℓ	m	- ImG^+			
			$X = 0$	$X = \pm 5.40$	$x = \pm 10.80$	$X = \pm 16.20$
3	0	0	.8862	.8298		
	1	± 1	.6357	.6980		
	1	0	.7340	.7282		
5	0	0	.8491	.8774	.8335	
	1	± 1	.6744	.6427	.6930	
	1	0	.7337	.7338	.7282	
7	0	0	.8687	.8531	.8729	.8346
	1	± 1	.6497	.6694	.6452	.6886
	1	0	.7337	.7337	.7338	.7282

Figuras.

1. Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor a 3.8469 bohrs del origen.

Curva No.	Cálculo tipo	LMS
1	k - T	3
2	k - K	3
3	k - T	5
		5
	exacto	

2. Densidad de estados de un cúmulo de Au de 1 dispersor a 26.93 bohrs del origen. Cálculo k - T.

Curva No.	LMS
1	3
2	4
3	5

3. Densidad de estados de un cúmulo de Au de 2 dispersores con coordenadas $(\pm 5.44, 0, 0)$ LMS = 4, \underline{r}_0 entre los dispersores. Cálculo k - T.

Curva No.	$ \underline{r}_0 $, bohrs
1	.3535
2	.7071
3	1.5000

4. Densidad de estados de un cúmulo de Au de 2 dispersores en $(\pm X, 0, 0)$. $\underline{r}_0 = \underline{0}$. Cálculo k-T.

Curva No.	X(bohrs)	LMS
1	2.72	4
2	2.72	6
3	5.44	4
4	5.44	6
5	11.54	4
6	11.54	6

5. Densidad de estados de un cúmulo de Au de 2 dispersores en $(\pm 5.44, 0, 0)$. Cálculo k-K.

Curva No.	LMS
1	4
2	6

6. Elementos "d" de la diagonal de la matriz K de un cúmulo de Au de 2 dispersores en $(\pm 2.72, 0, 0)$.

Curva No.	m
1	± 2
2	± 1
3	0

7. Elementos "d" de la diagonal de la matriz K de un cúmulo de Au de 2 dispersores, en $(\pm 5.44, 0, 0)$

Curva No.	m
1	± 2
2	± 1
3	0

8. Densidad de estados de un cúmulo de $A\ell$ de 2 dispersores en $(+ 2.70, 0, 0)$. $LMS = 2$. Cálculo $k-T$.

Curva No.	ΔE
1	.01
2	10^{-5}

9. Densidad de estados de cúmulos de $A\ell$ de 2 dispersores en $(+ X, 0, 0)$. $LMS = 4$. Cálculo $k-K$.

Curva No.	X(bohrs)
1	2.70
2	5.40
3	11.46

10. Listado del programa descrito en la sección IV.2.

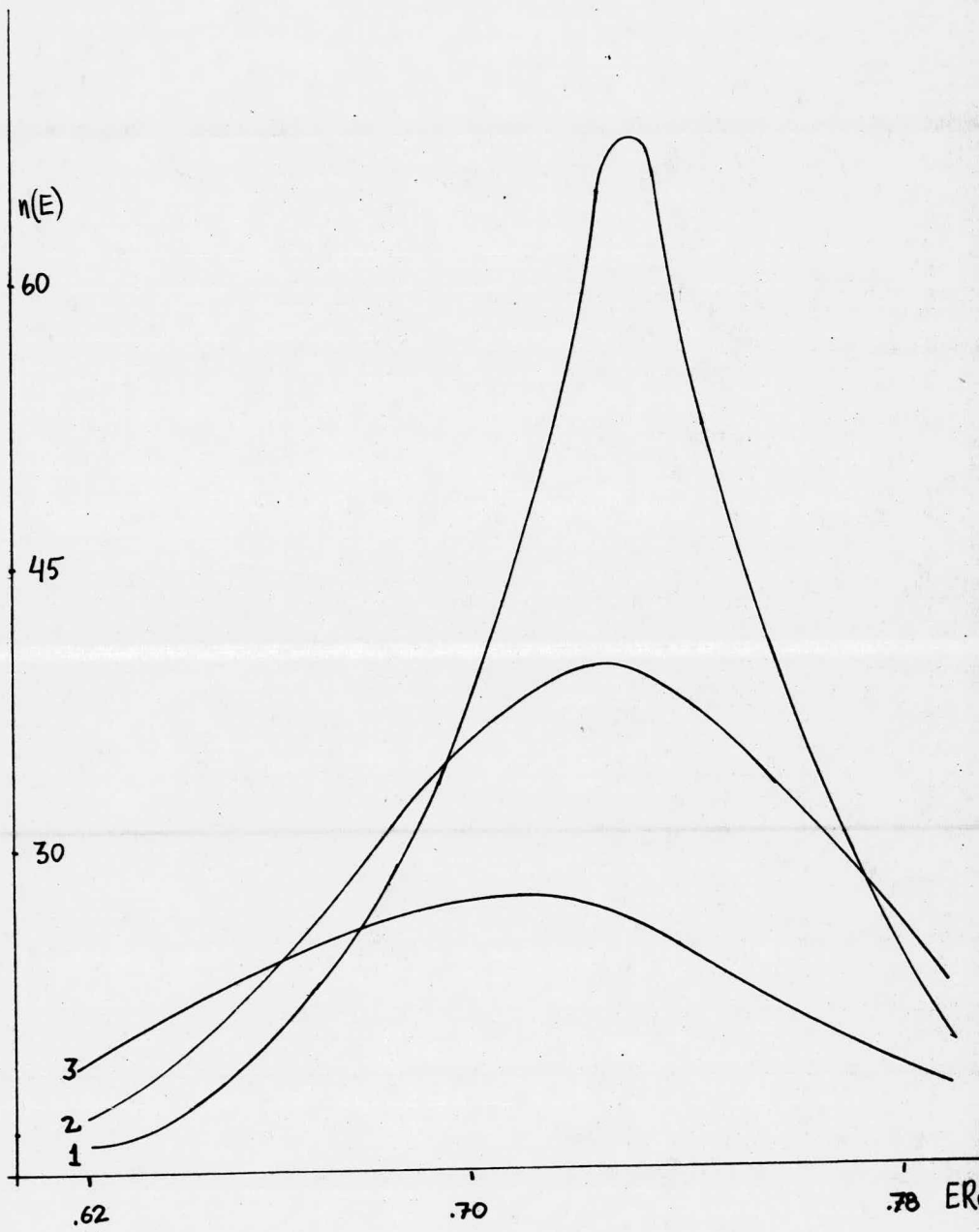


Fig. 1

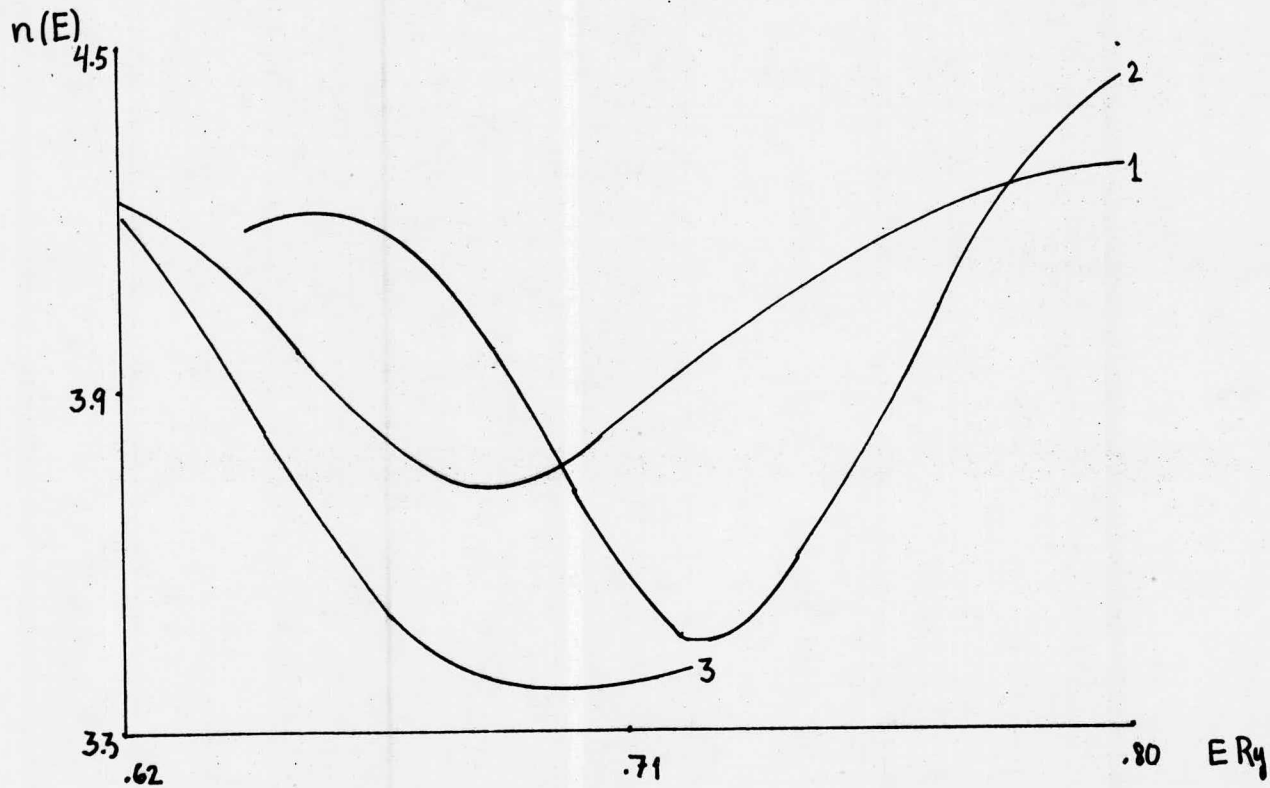


Fig. 2

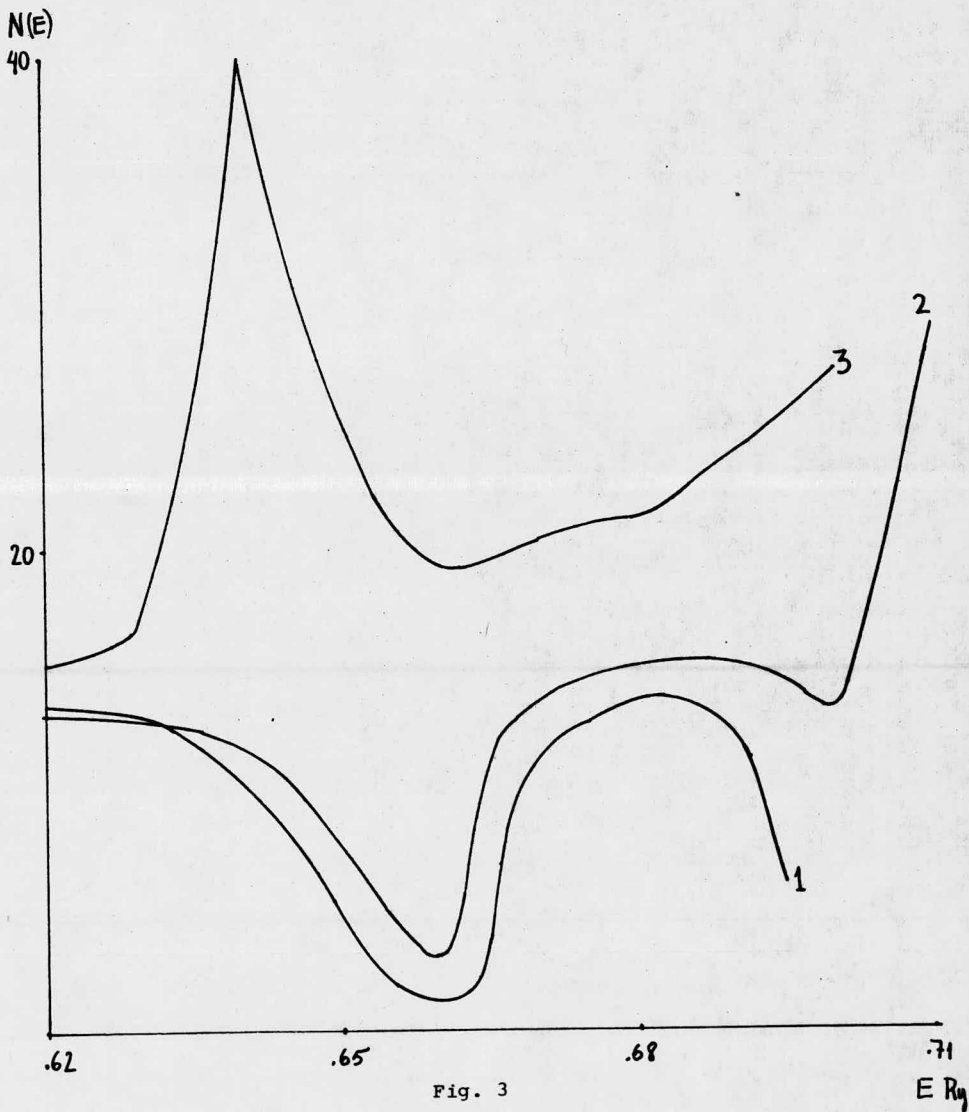


Fig. 3

$E R_0$

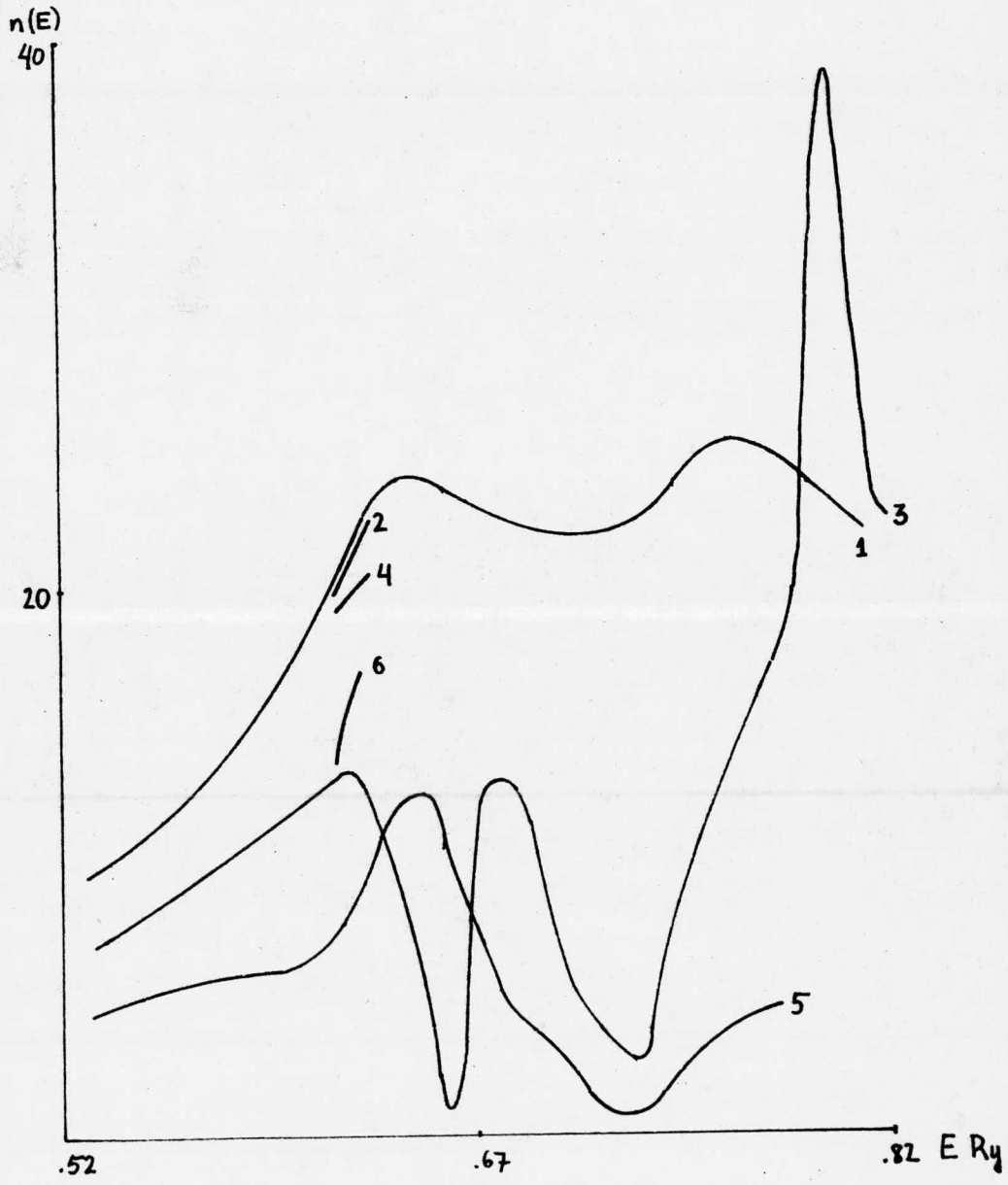


Fig. 4

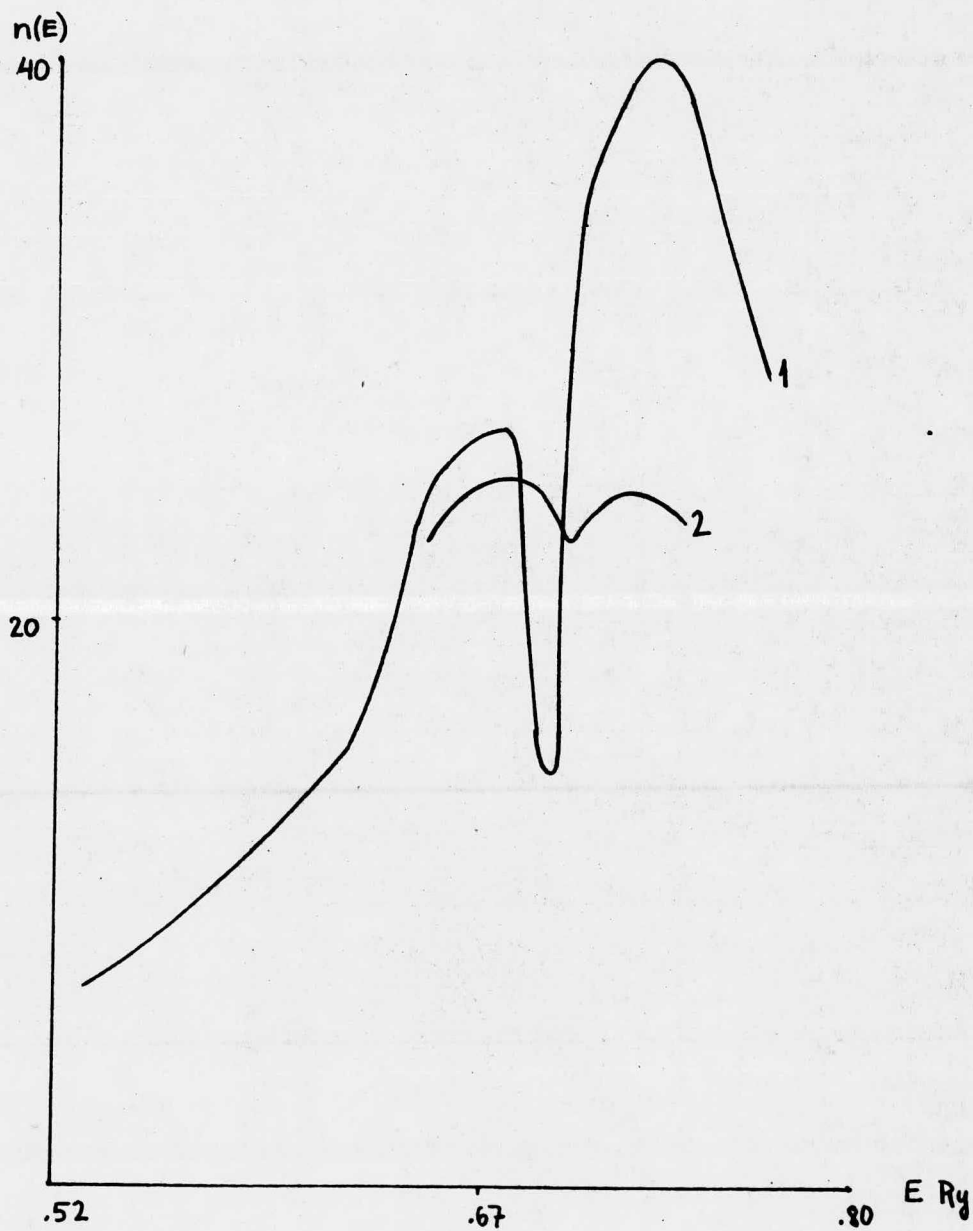


Fig. 5

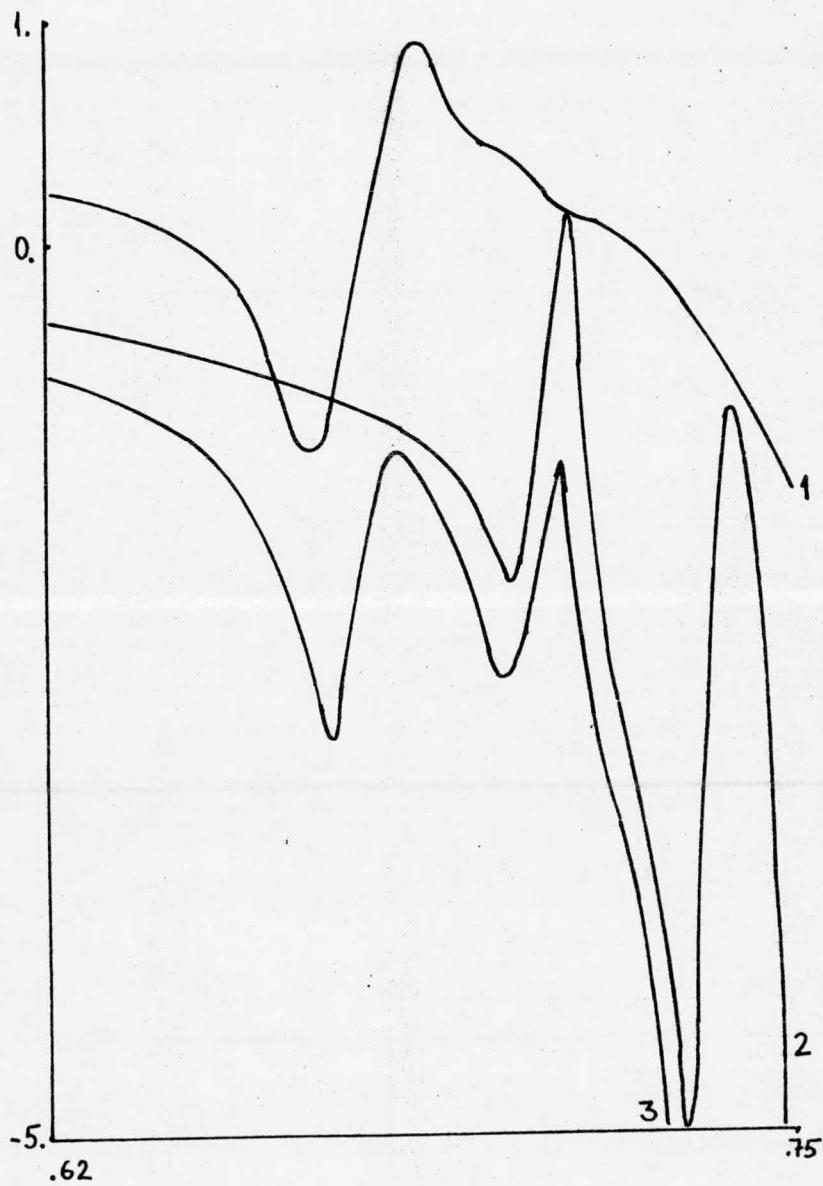


Fig. 6

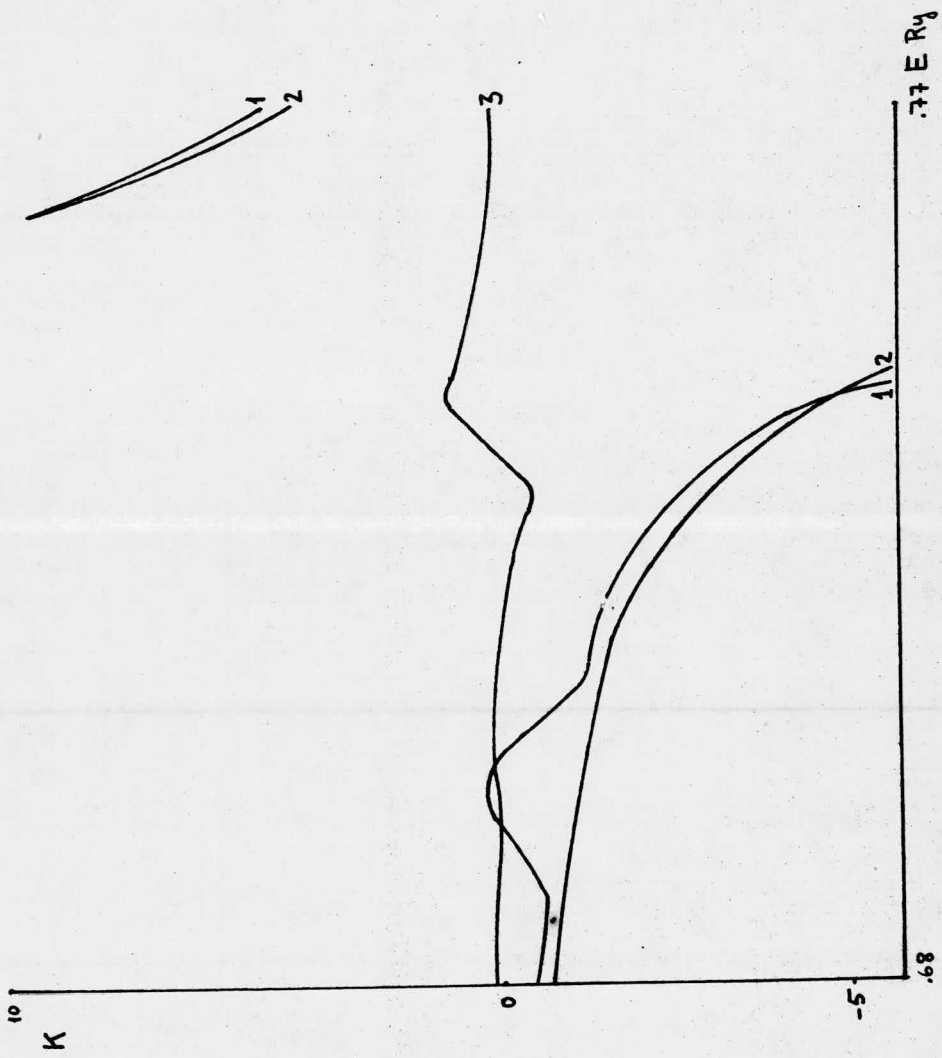


Fig. 7

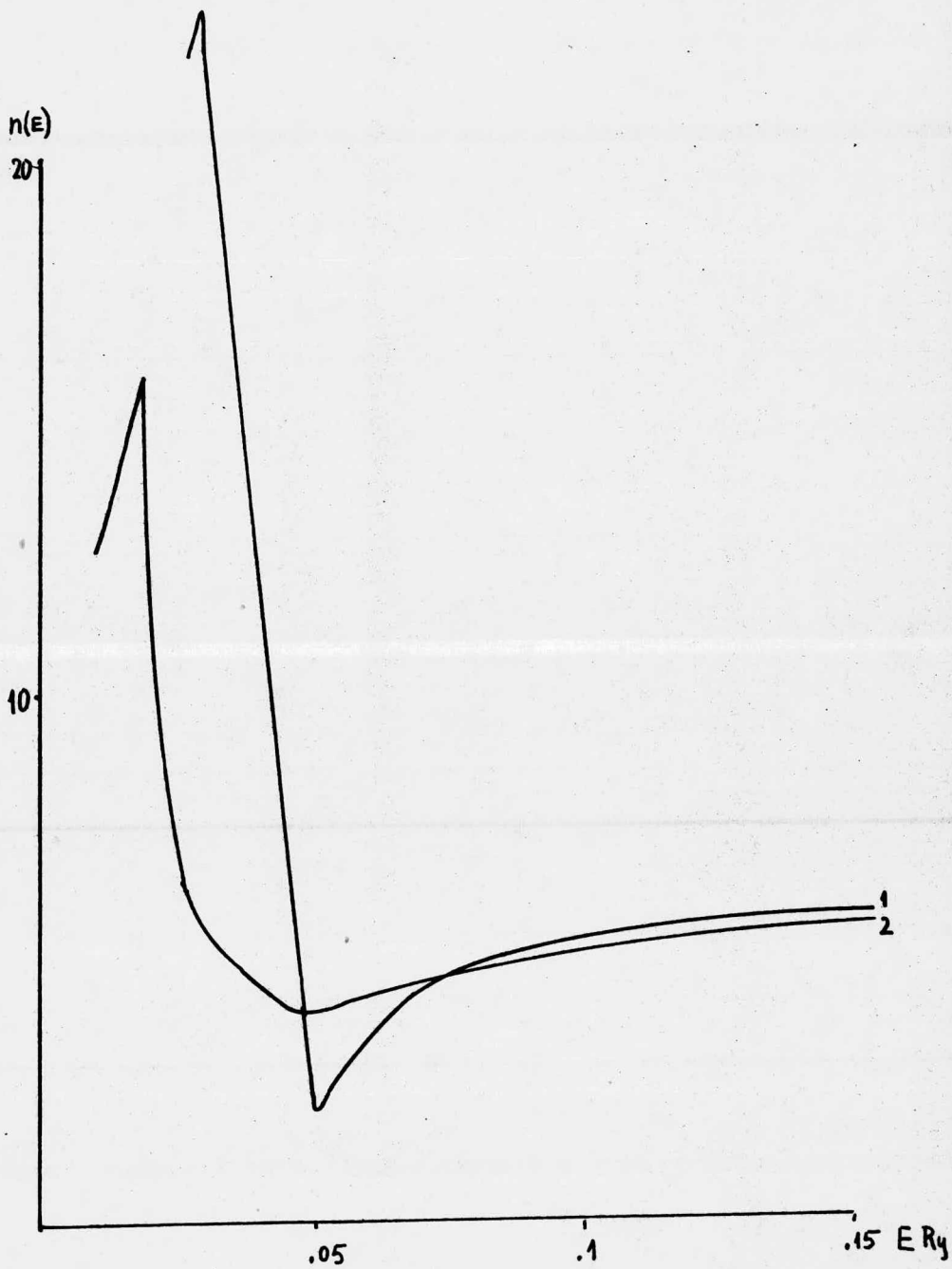


Fig. 8

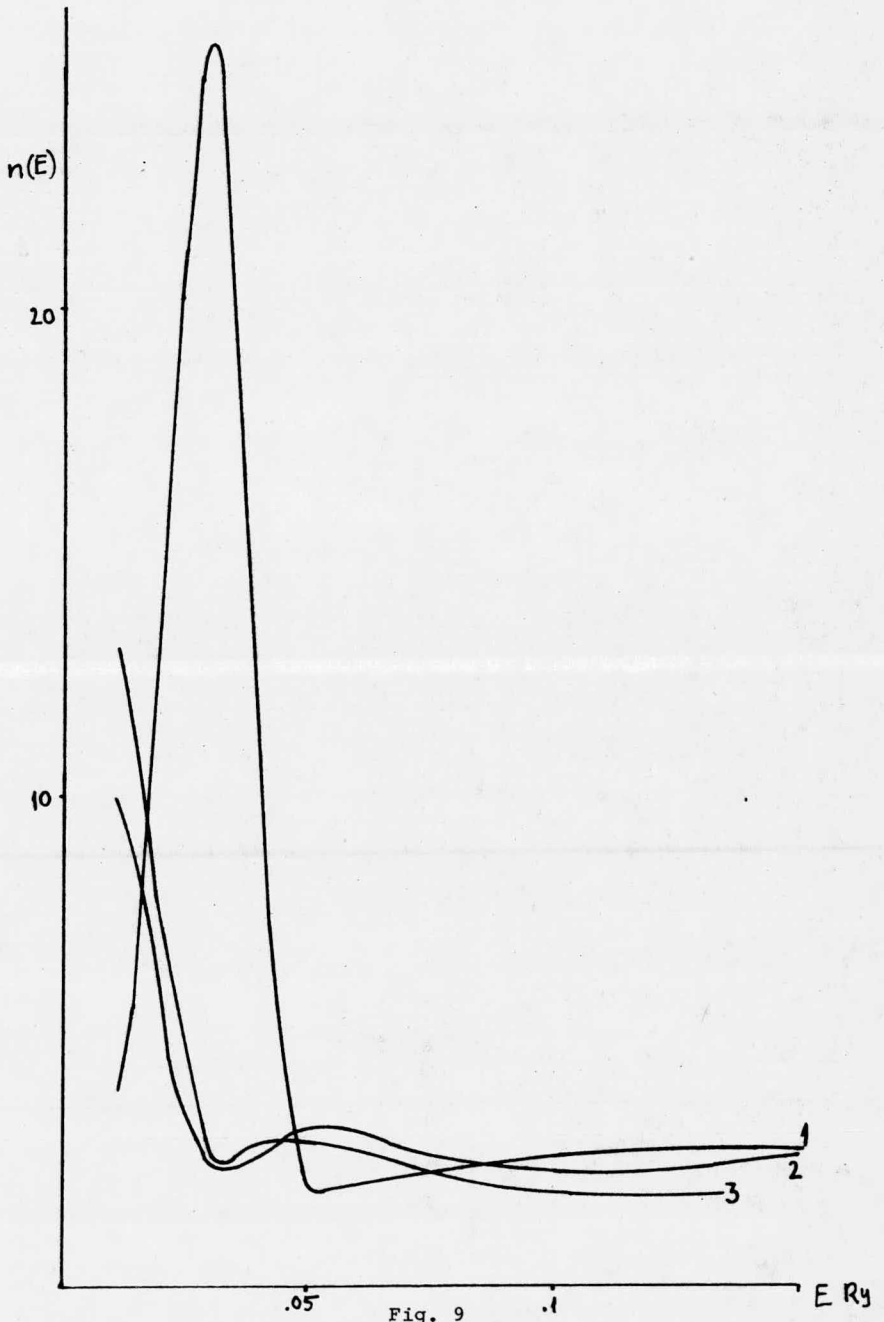


Fig. 9

```

$SET LIST SINGLE
$SET LININFO
$SET FILE
FILE 7=FILE7,UNIT=DISK,RECORD=14,BLOCKING=30,LINKWORD
LOGICAL HAYCDT
COMMON ZERO,NADA,COMDET
COMMON/UMERON/RIEN,PI,ZERO,NADA,PI4,PI22,A03ETC,PI2INV,A0316P
DATA PI/3.141592654/,ZERO/(0.,1.)/NADA/(0.,0.)/,PI4/12.56637061/
REAL INTER
COMPLEX GMAS,GE
COMMON/ARREG2/GE(90,90),GMAS(90,90)
COMPLEX G, DELTA,XDELTA,TMAT
REAL KSS
COMMON/ARREG/KSS(90),G(90,90),DELTA(90,90),XDELTA
1(90,90),TMAT(90,90),AKSS(90)
REAL KAPA
COMMON/ENERJA/ENERGY,EMIN,EMAX,EDELTA,KAPA,KKX,COMDET,HAYCDT
INTEGER ATOCEL
COMMON/ENTERO/NUMSC,LSS,LMS,N1,N2,A0,JOE,ATOCEL,NE,LSS1,LMS1
REAL LX,LY,LZ
COMMON/POSIC/LX(20),LY(20),LZ(20),R0(3)
DIMENSION NOMBRE(2),SCF(10),
1 PSHIFT(20),POM(90),PH(10,90),E(90)
DIMENSION EPARAG(10)

```

```

C
411 FORMAT(//)
412 FORMAT(' CALCULATION OF THE DENSITY OF STATES FOR COMPLEX OF',
1103, ' SCATTERERS IN ',2A6)
413 FORMAT(' ', MAXIMUM SINGLE SITE PHASESHIFT=' ',103)
414 FORMAT(' ', ENERGY REGION: EMIN=' ',F12.8, ' EMAX=' ',F12.8,
1 ' WITH STEP EDELTA=' ',F12.8)
415 FORMAT(2I2)
416 FORMAT(' ',2A6)
417 FORMAT(' ',2F10.0,4I3,3F10.6,15,L1)
418 FORMAT(' VALUE OF LMS IS ',13)
419 FORMAT(F10.8)
4100 FORMAT(8F10.6)
4101 FORMAT(' PHASESHIFT USED IN CALCULATION WITH SSCF=' ',F7.4)
4102 FORMAT(' PHASESHIFT USED IN CALCULATION WITH PSCF=' ',F7.4)
4103 FORMAT(' ENERGY S=PHASESHIFT P=PHSFT D=PHASESH
1 FT')
4104 FORMAT(9F11.5)
4105 FORMAT(' LOCATION OF SCATTERERS' /, ' LX LY LZ',/
4106 FORMAT(' FOR ENRGY=' ', F12.7 ' RYDBERGS )
4107 FORMAT(' FOR L=' ',13, ' SINGLE SITE PHASESHIFT=' ',F10.4,
1 ' K-MATRIX=' ',F10.4)
4108 FORMAT(' TIME IN SECONDS IS ',F8.2)
4109 FORMAT(F11.5,7X,F11.5,F12.5,F16.5)
4110 FORMAT(3(F9.5,1X))
4111 FORMAT(' CALCULATION WITH',13, ' ATOMS/U CELL')
4112 FORMAT(' ORIGIN FOR THE CLUSTER SET AT ',3F11.5)
4113 FORMAT(' VOLUME PER ATOM (AS A0**3) IS ',F11.7)

```

```

C
READ(5,415)IFILE,ISAL
IF(ISAL.EQ.0)ISAL=6
IF(IFILE.EQ.0)IFILE=5
IF(IFILE.NE.5)REWIND IFILE
IF(ISAL.NE.6)REWIND ISAL
READ(IFILE,416) NOMBRE
READ(IFILE,417)Z,A0,R ,LSS,LMS,NPH,NUMSC,EMIN,EMAX,EDELTA,ATOCEL
1 HAYCDT
PI22=50./(PI*PI)
DCHIC0=.001*EDELTA
DGRNDE=EDELTA
A03ETC=100.*ATOCEL/(A0**3*NUMSC)
PI2INV=.01*PI22
A0316P=PI2INV*A0**3/FLOAT(ATOCEL)
READ(IFILE,4100)R0
WRITE(ISAL,412)NUMSC,NOMBRE
R0(1)=R0(1)*A0
R0(2)=R0(2)*A0
R0(3)=R0(3)*A0
WRITE(ISAL,4112)P0
WRITE(ISAL,4111)ATOCEL
WRITE(ISAL,4113)A0*A0*A0

```

```

7500 WRITE (ISAL,413) LSS
7600 WRITE (ISAL,418) LMS
7700 WRITE (ISAL,411)
7800 WRITE (ISAL,414) EMIN,EMAX,EDELTA
7900 NE=(EMAX-EMIN)/EDELTA+1
8000 N1=NUMSC*(LSS+1)*(LSS+1)
8100 N2=(LMS+1)*(LMS+1)
8200 N3=(LSS+1)*(LSS+1)
8300 JOE=0
8400 NJOE=0
8500 LSS1=LSS+1
8600 DO 1 LIT=1,LSS1
8700 READ (IFILE,419) SCF(LIT)
8800 IF (SCF(LIT).EQ.0.) SCF(LIT)=1.
8900 CONTINUE
1 2 READ (IFILE,4100) (E(I),I=1,NPH)
9100 DO 3 LIT=1,LSS1
2 3 READ (IFILE,4100) (PH(LIT,I),I=1,NPH)
9200 DO 5 I=1,NPH
5 5 PH(LIT,I)=PH(LIT,I)*SCF(LIT)
9500 WRITE (ISAL,411)
9600 WRITE (ISAL,4101) SCF(1)
9700 IF (LSS.GT.0) WRITE (ISAL,4102) SCF(2)
9800 WRITE (ISAL,411)
9900 WRITE (ISAL,4103)
10000 DO 7 I=1,NPH
10100 7 WRITE (ISAL,4109) E(I),PH(1,I),PH(2,I),PH(3,I)
10200 WRITE (ISAL,411)
10300 9 CONTINUE
10400 WRITE (ISAL,4105)
10500 DO 10 I=1,NUMSC
9 10 READ (IFILE,4100) LX(I),LY(I),LZ(I)
10600 LX(I)=LX(I)*A0
10700 LY(I)=LY(I)*A0
10800 LZ(I)=LZ(I)*A0
10900 10 WRITE (ISAL,4100) LX(I),LY(I),LZ(I)
11000
11100 LSS1=LSS+1
11200 LMS1=LMS+1
11300
11400
11500
11600 FJUMP=0.
11700 KMX=0
11800 CALL TIEMPO('A ANGL')
11900 CALL ANGLE
12000 CALL POSDEL
12100 CALL TIEMPO("D.ANGL")
12200 ENERGY=EMIN
12300 K=1
12400 11 CONTINUE
12500 IF (HAYCDT) GO TO 4
12600 IF (ENERGY.GT.EMAX) GO TO 12
12700 WRITE (ISAL,4106) ENERGY
12800 KAPA=SQRT(ENERGY)
12900 CALL TIEMPO("A KSS")
13000 DO 13 LIT=1,LSS1
13100 DO 14 I=1,NPH
13200 14 POM(I)=PH(LIT,I)
13300 PSHIFT(LIT)=INTER(POM,E,NPH,ENERGY)
13400 KSS(LIT)=-SIN(PSHIFT(LIT))/(COS(PSHIFT(LIT))*KAP
13500 13 CONTINUE
13600 NAK=0
13700 DO 16 LIT=1,LSS1
13800 L2M1=2*LIT-1
13900 DO 16 ML=1,L2M1
14000 DO 16 NS=1,NUMSC
14100 NAK=NAK+1
14200 16 AKSS(NAK)=KSS(LIT)
14300 CALL TIEMPO("DE KSS")
14400 WRITE (ISAL,411)
14500 DO 15 LIT=1,LSS1
14600 15 WRITE (ISAL,4107) (LIT-1,PSHIFT(LIT),KSS(LIT)
14700 CALL TIEMPO("A G")
14800 CALL GMATRIX
14900 CALL TIEMPO("DE G")
15000
15100
15200
15300
15400

```

```

5500
5600 4114 FORMAT(I1,F9.5,7F10.5)
5700 6 CONTINUE
5800 CALL TIEMPO(" A T")
5900 CALL TITRIX
6000 CALL TIEMPO("DE T")
6100 WRITE(ISAL,411)
6200 CALL ESCHMAT(TMAT,02,"MAT.K")
6300 CALL TIEMPO("A ASIL")
6400 4 CALL ASIL
6500 HAYCDT=FALSE
6600 CALL TIEMPO("D.ASIL")
6700 CCC EL ARREGLO TMAT CONTIENE A LA MATRIZ K DEL CUMULO
6800
6900 WRITE(ISAL,411)
6910 IF(EDELTA.EQ.DCHICO)GO TO 17
6920 EDELTA=DCHICO
6930 GO TO 18
6940 17 EDELTA=DGRNDE
6950 18 CONTINUE
7000 ENERGY=ENERGY+EDELTA
7100 WRITE(ISAL,411)
7200 WRITE(ISAL,4108)TIME(2)/60.
7300 WRITE(ISAL,411)
7400 WRITE(ISAL,411)
7500 GO TO 11
7600 12 CONTINUE
7700 CALL TIEMPO("A DENS")
7800 CALL DENS
7900 CALL TIEMPO("D.DENS")
8000 CALL EXIT
8100 END
8200 SUBROUTINE GMTRIX
8300 CCC EL ARREGLO G CONTIENE AL PROPAGADOR G(0) PARA CALCULAR K
8400 COMPLEX ZERO,NADA
8500 COMMON/UMERON/RIEN,PI,ZERO,NADA,PI4,PI22,A03ETC,PI2INV,A0316P
8600 COMPLEX ESF,HANKEL
8700 INTEGER C1,C2,SL
8800 COMPLEX GMAS,GE,TRANS
8900 COMMON/ARREG2/GE(90,90),GMAS(90,90)
9000 REAL KAPA,DETRE,DETIN,FRSUM, OFRSUM,PI,ENERGY
9100 INTEGER FSIGN,FJUMP
9200 COMPLEX G,DELTA,XDELTA,TMAT
9300 REAL KSS
9400 COMMON/ENERJA/ENERGY,EMIN,EMAX,EDELTA,KAPA,KKX
9500 COMMON/ENTERO/NUMSC,LSS,LMS,N1,N2,A0,JOE
9600 COMMON/ARREG/ KSS(90,90),G(90,90),DELTA(90,90),
9700 1 XDELTA(90,90),TMAT(90,90),AKSS(90)
9800 COMMON/ANGULO/COSTHE(290),R12(290),APHI(290)
9900 REAL LX,LY,LZ
10000 COMMON/POSIC/LX(20),LY(20),LZ(20)
10100 INTEGER NUMSC,NE,LSS,Z,N1,I,J,K,L,NPH
10200 REAL NL,JL
10300 COMPLEX YC
10400 COMPLEX AUC,SUC1,SUC2,A2C,S2C1,S2C2
10500
10600
10700
10800 DO 10 I=1,N1
10900 DO 10 J=1,N1
1100 10 G(I,J)=CMPLX(0.0,0.0)
1110 C1=0
1120 C2=0
1130 CONST=KAPA*PI4
1140 IOPL=1
1150 L1=0
1160 21 CONTINUE
1170 N1=-L1
1180 22 CONTINUE
1190 L2=L1
1200 31 CONTINUE
1210 801 IF(L2.EQ.L1)NL=N1
1220 IF(L2.NE.L1)NL=-L2
1230 LMAX=L1+L2
1240 LMIN=L2-L1
1250 M2=NL
1260 41 DO 50 I=1,NUMSC
1270 J1=1
1280 IF((M1.LQ.M2).AND.(L1.EQ.L2)) J1=I+1
1290 IF(J1.GT.NUMSC)GOTO 50
1300 DO 60 J=J1,NUMSC

```

```

23100
23200 IF (J.EQ.I)GOTO 100
23300 IF (J.GT.I) GO TO 101
23400 KK=(J-1)*NUMSC+I-(J*(J+1))/2
23500 R=R12(KK)
23600 THETA=-COSTHE(KK)
23700 FI=APHI(KK)+PI
23800 GO TO 102
23900 101 KK=J-1+(I-1)*NUMSC-(I*I-I)/2
24000 R=R12(KK)
24100 THETA=COSTHE(KK)
24200 FI=APHI(KK)
24300 102 CONTINUE
24400 1090 R1=KAPA*P
24500 S2C1=NADA
24600 499 SUC1=S2C1
24700 L3=LMIN
24800 72 CONTINUE
24900 HANKEL=(NL(L3,R1) )*(0,1)**L3
25000 PARI0=(-1.)**L3
25100 M3=-L3
25200 71 X=C(L2,M2,L1,M1,L3,M3)
25300 AUX=C(L1,M1,L2,M2,L3,M3)
25400 ESF=YC(L3,M3,THETA,FI)
25500 IF(ABS(X).LT.0.001) GOTO 1699
25600
25700 SUC1=HANKEL*ESF*X + SUC1
25800
25900 1699 IF(ABS(AUX).LT.0.001) GOTO 73
26000 ESF=ESF*PARI0
26100 S2C1=HANKEL *ESF * AUX + S2C1
26200
26300 73 CONTINUE
26400 M3=M3+1
26500 IF(M3.GT.L3) GOTO 81
26600 GOTO 71
26700 81 L3=L3+1
26800 IF(L3.GT.LMAX) GOTO 70
26900 GOTO 72
27000 70 CONTINUE
27100 IC1=C1+I
27200 JC2=C2+J
27300 5 G(IC1,JC2)= SUC1*CONST
27400 6 G(JC2,IC1)= S2C1*CONST
27500 100 CONTINUE
27600 60 CONTINUE
27700 50 CONTINUE
27800 C2=C2+NUMSC
27900 M2=M2+1
28000 IF(M2.GT.L2)GOTO 40
28100 GOTO 41
28200 40 CONTINUE
28300 L2=L2+1
28400 IF(L2.GT.LSS)GOTO 24
28500 GOTO 31
28600 24 CONTINUE
28700 30 CONTINUE
28800 C1=C1+NUMSC
28900 C2=C1
29000 M1=M1+1
29100 IF(M1.GT.L1) GOTO 23
29200
29300 GOTO 22
29400 23 L1=L1+1
29500 IF(L1.GT.LSS)GOTO 20
29600 GOTO 21
29700 20 CONTINUE
29800 DO 90 I=1,M1
29900 90 G(I,I)= NADA
30000 DO 140 I=1,M1
30100 DO 140 J=1,M1
30200 140 GNAS(I,J)= G(I,J)
30300 DO 120 I=1,M1
30400 DO 120 J=1,M1
30500 120 G(I,J)= - G(I,J)*AKSS(J)
30600 DO 130 I=1,M1
30700 199 G(I,I)=1. + G(I,I)
30800 2500 FORMAT(73X,10F11.4)
30900 2501 FORMAT(6I4,2F8.4)
31000 130 CONTINUE
31100 RETURN
31200 END

```

```

31300 SUBROUTINE ANGLE
31400 REAL LX,LY,LZ
31500 COMMON/POSIC/LX(20),LY(20),LZ(20)
31600 INTEGER ATOCCL
31700 COMMON/LITERO/NUMSC,LSS,LMS,N1,N2,A0,JOE,ATOCCL
31800 COMMON/ANGULO/COSTHE(290),R12(290),APHI(290)
31900 PI=3.141592654
32000 K=1
32100
32200 DO 50 I=1,NUMSC
32300 J1=I+1
32400 IF(J1.GT.NUMSC) GO TO 50
32500 DO 60 J=J1,NUMSC
32600 RX=LX(I)-LX(J)
32700 RY=LY(I)-LY(J)
32800 RZ=LZ(I)-LZ(J)
32900 P=SQRT(RX*RX+RY*RY+RZ*RZ)
33000 IF (RX) 1010,1040,1080
33100 1010 IF (RY) 1020,1020,1030
33200 1020 FI=ATAN(RY/RX)-PI
33300 GOTO 1090
33400 1030 FI=ATAN(RY/RX)+PI
33500 GOTO 1090
33600 1040 IF (RY) 1050,1060,1070
33700 1050 FI=-0.5*PI
33800 GOTO 1090
33900 1060 FI=0.0
34000 GOTO 1090
34100 1070 FI=0.5*PI
34200 GOTO 1090
34300 1080 FI=ATAN(RY/RX)
34400 1090 CONTINUE
34500 THETA=RZ/R
34600 R12(K)=R
34700 COSTHE(K)=THETA
34800 APHI(K)=FI
34900 K=K+1
35000 60 CONTINUE
35100 50 CONTINUE
35200 RETURN
35300 END
35400
35500 C SUBROUTINE GTODA
35600 SOLO ELEMENTOS DIAGONALES
35700 INTEGER ENTERO
35800 COMMON/ENTERO/NUMSC,LSS,LMS,N1,N2,A0,JOE,ATOCCL,NF
35900 COMPLEX GMAS,GE
36000 COMPLEX G, DELTA,XDELTA,TMAT
36100 REAL KSS
36200 COMMON/ARREG/KSS(90),G(90,90),DELTA(90,90),XDELTA
36300 I(90,90),TMAT(90,90),AKSS(90)
36400 COMMON/ARREG2/GE(90,90),GMAS(90,90)
36500 COMPLEX NADA,SUMA
36600 DATA NADA /(.0,.0.)/
36700 LSS1=LSS+1
36800 DO 1 I=1,NUMSC
36900 SUMA=NADA
37000 K=1
37100 WRITE(6,4101)I
37200 WRITE(6,4102)
37300 DO 4 L=1,LSS1
37400 DO 5 M=1,L+L-1
37500 DO 2 J=1,N1
37600 2 SUMA=SUMA+G(K,J)*GMAS(J,K)
37700 WRITE(6,4100)L-1,M-L ,SUMA
37800 SUMA=NADA
37900 K=K+NUMSC
38000 5 CONTINUE
38100 4 CONTINUE
38200 1 CONTINUE
38300 RETURN
38400 4100 FORMAT(1X,2I3,2G15.8)
38500 4101 FORMAT(" SCATTERER #",I3)
38600 4102 FORMAT(" L",1X,"M",1X,"G")
38700 4103 FORMAT(15X,"DIAGONAL ELEMENTS OF G="ATPIX")
END

```

```

38800 SUBROUTINE TMTRIX
38900 COMPLEX ZERO, NULL
39000 COMMON/UMERON/RIEN, PI, ZERO, NULL, PI4, PI22, A03ETC, PI2INV, A031
39100 COMMON/ENTERO/NUMSC, LSS, LMS, N1, N2, A0, JOE
39200 REAL KSS
39300 COMPLEX G, DELTA, XDELTA, TMAI
39400 COMMON/ARREG/KSS(90), G(90, 90), DELTA(90, 90),
39500 1 XDELTA(90, 90), TMAI(90, 90), AKSS(90)
39600 COMPLEX D
39700 COMPLEX SUM2, SUM3
39800
39900 CALL TIEMPO("A, CMIV")
40000 CALL CMINV(G, N1, D, G)
40100 4102 FORMAT(" DET(1-G(+)*K)= ", 2G15.8)
40200 CALL TIEMPO("D, CMIV")
40300 4100 FORMAT(1X, 4(2I3, 2G13.7))
40400 CALL TIEMPO("A, DLTA")
40500 CALL DELTAM
40600 CALL TIEMPO("D, DLTA")
40700 DO 5 NC1=1, N2
40800 DO 5 NC2=1, N2
40900 NC3=0
41000 SUM3=NULL
41100
41200
41300
41400 DO 8NC3=1, N1
41500
41600 SUM2=NULL
41700 DO 9 NC4=1, N1
41800 9 SUM2=SUM2+G(NC3, NC4)*XDELTA(NC4, NC2)
41900 8 SUM3=SUM3+DELTA(NC1, NC3)*AKSS(NC3)*SUM2
42000 5 TMAI(NC1, NC2)=SUM3
42100
42200 RETURN
42300 END
42400 SUBROUTINE POSDEL
42500 COMPLEX ZERO, NADA
42600 COMMON/UMERON/RIEN, PI, ZERO, NADA, PI4, PI22, A03ETC, PI2INV, A031
42700 REAL LX, LY, LZ
42800 COMMON/POSIC/LX(20), LY(20), LZ(20), R0(3)
42900
43000 COMMON/ENTERO/NUMSC, LSS, LMS, N1, N2, A0, JOE
43100 REAL KSS
43200 COMPLEX G, DELTA, XDELTA, TMAI
43300 REAL KAPA
43400 COMMON/ARREG/KSS(90), G(90, 90), DELTA(90, 90), XDELTA(90, 90),
43500 1 TMAI(90, 90)
43600 INTEGER C1, C2
43700 COMMON/ENERJA/ENERGY, EMIN, EMAX, EDELTA, KAPA, KXX
43800 LOGICAL RNOO
43900 COMMON/DEDELT/THETA, FI, C1, C2, R1, RNOO, FID(20), TETAD(20), RD(2
44000
44100
44200 DO 6 I=1, NUMSC
44300 RX=R0(1)-LX(I)
44400 RY=R0(2)-LY(I)
44500 RZ=R0(3)-LZ(I)
44600 RNOO=.TRUE.
44700 R=SQRT(RX*RX+RY*RY+RZ*RZ)
44800 IF(R) 16, 7, 16
44900 7 CONTINUE
45000 RNOO=.FALSE.
45100 GO TO 8
45200 16 IF(RX) 17, 18, 17
45300 18 IF(RY) 22, 21, 20
45400 20 FI=PI*.5
45500 GO TO 23
45600 22 FI=-PI*.5
45700 GO TO 23
45800 21 FI=0.
45900 GO TO 23
46000 17 CONTINUE
46100 FI=ATAN(RY/RX)
46200 IF(RX) 24, 23, 23
46300 24 IF(RY) 26, 26, 25
46400 25 FI=FI+PI
46500 GO TO 23
46600 26 FI=FI-PI
46700 23 R1=KAPA*R
46800 THETA=PZ/R
46900 GO TO 30
47000 8 CONTINUE

```



```

47100 R=0.
47200 THETA=0.
47300 FI=0.
47400 30 FID(I)=FI
47500 TETAD(I)=THETA
47600 RD(I)=R
47700 6 CONTINUE
47800 RETURN
47900 END
48000 SUBROUTINE DELTAM
48100 COMMON/ENTERO/NUMSC,LSS,LMS,M1,M2,A0,JOE,NE,ATOCEL,LSS1,LMS1
48200 REAL LX,LY,LZ
48300 COMMON/POSIC/LX(20),LY(20),LZ(20),R0(3)
48400 REAL KSS,KAPA
48500 COMPLEX G,DELTA,XDELTA,TMAT
48600 COMMON/ARREG/KSS(90),G(90,90),DELTA(90,90),XDELTA(90,90),
1 TMAT(90,90)
48800 INTEGER C1,C2
48900 COMMON/ENERJA/ENERGY,EMIN,EMAX,EDELTA,KAPA,KKX
49000 LOGICAL RN00
49100 COMMON/DEDELT/THETA,FI,C1,C2,R1,RN00,FID(20),TETAD(20),RD(20)
49200 DO 6 I=1,NUMSC
49300 FI=FID(I)
49400 THETA=TETAD(I)
49500 R1=KAPA*RD(I)
49600 RN00=R1,NE.0.
49700 8 C1=1
49800 C2=1
49900 DO 13 L1M=1,LSS1
50000 L1=L1M-1
50100 DO 13 M1M=1,L1+L1M
50200 M1=M1M-L1M
50300 DO 14 L2M=1,LMS1
50400 L2=L2M-1
50500 DO 14 M2M=1,L2+L2M
50600 M2=M2M-L2M
50700 14 CALL BLOCK(L1,M1,L2,M2)
50800 C1=C1+NUMSC
50900 C2=1
51000 13 CONTINUE
51100 6 CONTINUE
51200 RETURN
51300 END
51400 SUBROUTINE BLOCK(L1,M1,L2,M2)
51500 COMPLEX ZERO,NADA
51600 COMMON/UMERON/RIEN,PI,ZERO,NADA,PI4,PI22,A03ETC,PI2INV,A0316P
51700 COMPLEX BESSEL
51800 COMPLEX G,DELTA,XDELTA,TMAT
51900 INTEGER C1,C2
52000 LOGICAL RN00
52100 COMMON/DEDELT/THETA,FI,C1,C2,R1,RN00
52200 REAL KSS
52300 COMMON/ARREG/KSS(90),G(90,90),DELTA(90,90),XDELTA
52400 1(90,90),TMAT(90,90)
52500 COMPLEX ZETA,SUM,SUM1,YC
52600 REAL JL
52700
52800 LMIN=ABS(L1-L2)
52900 LMAX=L1+L2
53000 SUM=(0,0)
53100 SUM1=(0,0)
53200 IF(RN00) GO TO 2
53300 IF(LMIN.NE.0) GO TO 2
53400 IF(M1.NE.M2) GO TO 8
53500 SUM=(1,0)
53600 SUM1=(1,0)
53700 GO TO 8
53800 2 CONTINUE
53900 DO 5 L31=LMIN+1,LMAX+1
54000 L3=L31-1
54100 BESSEL=JL(L3,RI)*(0,1)**L3
54200 UNOL3=(-1)**L3
54300 DO 5 L41=1,L3+L3+1
54400 M3=L41-L3-1
54500 ZETA=BESSEL*YC(L3,M3,THETA,FI)
54600 IF(CABS(ZETA).EQ.0.) GO TO 5
54700 X=C(L2,M2,L1,M1,L3,M3)
54800 IF(X.NE.0.) SUM=SUM+X*ZETA
54900 AUX=C(L1,M1,L2,M2,L3,M3)
55000 7 IF(AUX.NE.0.) SUM1=SUM1+AUX*ZETA*UNOL3

```

```

55100 5 CONTINUE
55200 8 CONTINUE
55300 DELTA(C2,C1)=SUM*PI4
55400 XDELTA(C1,C2)=SUM1*PI4
55500 C2=C2+1
55600 RETURN
55700 END
55800 SUBROUTINE ASIL
55900 LOGICAL HAYCDT
56000 COMPLEX ZERO,NADA
56100 COMMON/UMERON/RIEN,PI,ZERO,NADA,PI4,PI22,A03ETC,PI2INV,A0316P
56200 REAL KSS
56300 REAL KAPA
56400 COMPLEX G,DELTA,XDELTA,TMAT
56500 COMMON/LNERJA/ENERGY,ENIN,EMAX,EDELTA,KAPA,KKX,COMDET,HAYCDT
56600 COMMON/ARFEG/KSS(90),G(90,90),DELTA(90,90),XDELTA
56700 1(90,90),TMAT(90,90)
56800 COMMON/LENSID/DENSST(90)
56900 INTEGER ATOCCL
57000 COMMON/LNTERO/NUMSC,LSS,LMS,N1,N2,A0,JOE,ATOCCL,NE
57100 COMMON/PASIL/FJUMP,OLDFRS
57200 COMPLEX COMDET,DETC
57300 413 FORMAT(" REAL PART OF DET= ",F10.7," IMAGINARY PART OF DET =
57400 1F10.7)
57500 410 FORMAT(' CHANGE IN DENSITY OF STATES IS ',F10.7)
57600 411 FORMAT(' DENSITY OF STATES PER UNIT VOLUME * 100 IS ',F10.7)
57700 412 FORMAT(' CHANGE IN INTEGRATED DENSITY OF STATES= ',F10.7,
57800 +' ',F10.8)
57900 4101 FORMAT (15,3F15.9)
58000 IF(HAYCDT)READ(5,4102)COMDET
58100 IF(HAYCDT)KKX=1
58200 IF(HAYCDT) GO TO 26
58300 4102 FORMAT(2G20.10)
58400 DO 2 I=1,N2
58500 DO 2 J=1,N2
58600 IF(I-J)10,11, 10
58700 11 TMAT(I,J)=1.*KAPA*ZERO*TMAT(I,J)
58800 GO TO 2
58900 10 TMAT(I,J)= KAPA*ZERO*TMAT(I,J)
59000 CCC TMAT CONTIENE AHORA LA FORMULA DE LLOYD PARA N A PARTIR DE K
59100 2 CONTINUE
59200 CALL TIEMPO("A DETC")
59300 COMDET=DETC(TMAT,N2)
59400 CALL TIEMPO("D DETC")
59500 20 DETRE=REAL(COMDET)
59600 DETIM=AIMAG(COMDET)
59700 WRITE(6,413)DETRE,DETIM
59800 IF(DETRE) 5,4,5
59900 4 IF(DETIM)15,12,13
60000 13 FRSUM=0.5*PI
60100 GO TO 14
60200 12 FRSUM=0.
60300 GO TO 14
60400 15 FRSUM=-0.5*PI
60500 GO TO 14
60600 5 FRSUM=ATAN(DETIM/DETRE)
60700 IF(DETRE) 16,14,14
60800 16 IF(DETIM)18,18,19
60900 18 FRSUM=FRSUM-PI
61000 GO TO 14
61100 19 FRSUM=FRSUM+PI
61200 14 CONTINUE
61300 FSIGN=0.
61400 IF(HAYCDT) GO TO 17
61500 IF (ENERGY-(ENIN+0.5*EDELTA) ) 20,20,17
61600 17 IF(FRSUM*OLDFRS.GE.0.)GO TO 23
61700 IF(ABS(FRSUM-OLDFRS).LE.4.)GO TO 23
61800 IF (OLDFRS)22,24,24
61900 22 FSIGN=-1.
62000 GO TO 25
62100 24 FSIGN=1.
62200 25 FJUMP=FJUMP-FSIGN
62300 GO TO 21
62400 23 FSIGN=0.
62500 21 CONTINUE
62600 DENSST(KKX)=(FRSUM-OLDFRS)/(PI*EDELTA)+2.*FSIGN/EDELTA
62700 DENSST(KKX)=-2.*DENSST(KKX)
62800 WRITE (6,410) DENSST(KKX)

```

```

2900 WRITE(6,411) DENSSST(KKX)*A03ETC*PI22*SQRT(ENERGY)
3000 20 CONTINUE
3100 WRITE(6,412)FRSUH/PI,2.*FJUMP
3200 OLDFRS=FRSUH
3300 KKX=KKX+1
3400 RETURN
3500 END
3600 SUBROUTINE DENSS
3700 COMPLEX ZERO,NADA
3800 COMMON/UMERON/RIEN,PI,ZERO,NADA,PI4,PI22,A03ETC,PI2INV,A0316P
3900 DIMENSION DENSG(1,90),ENEGRA(90)
4000 REAL KAPA
4100 LOGICAL HAYCDT
4200 INTEGER ATOCEL
4300 COMMON/ENTERO/NUMSC,LSS,LMS,N1,N2,A0,JOE,ATOCEL,NE
4400 COMMON/ENERJA/ENERGY,EMIN,EMAX,EDELTA,KAPA,KKX,COM,DET,HAYCDT
4500
4600 COMMON/DENSID/DENSST(90)
4700
4800 4 FORMAT(5(/))
4900 A0ETC=100.*ATOCEL/(A0**3*NUMSC)
5000
5100
5200 WRITE(6,1)
5300 1 FORMAT(5X,'ENERGY',5X,'CHANGE IN DENSITY OF STATES',3X,
5400 *'TOTAL DENSITY OF STATES')
5500 3 FORMAT(3(F10.5,13X))
5600 5 FORMAT(/,5X,'DENSITY OF STATES PER UNIT VOLUME*100',/)
5700 DO 2 I=1,NE
5800 ENERGY=EMIN+EDELTA*I
5900 2 WRITE(6,3)ENERGY,DENSST(I),DENSST(I)+A0316P*SQRT
6000 1(ENERGY)*NUMSC
6100 WRITE(6,5)
6200 IF(HAYCDT)EMIN=EMIN-EDELTA
6300 DO 6 I=1,NE
6400 ENERGY=EMIN+EDELTA*I
6500 DENSSST(I)=DENSSST(I)*A0ETC
6600 ENEGRA(I)=ENERGY
6700 DELIBR=100.*SQRT(ENERGY)*PI2INV
6800 DENSG(1,I)=DENSSST(I)+DELIBR
6900 6 WRITE(6,3)ENERGY,DENSST(I)+DELIBR
7000 CALL CARTE(NE,DENSG,ENEGRA,1)
7100 6 WRITE(6,7)
7200 7 FORMAT(1H1)
7300 RETURN
7400 END
7500 REAL FUNCTION INTER(Y,X,N,Z)
7600 C INTERPOLACION CON NPP PUNTOS
7700 DATA NPP /5/
7800 DIMENSION Y( 9000),X( 9000)
7900 DIMENSION FU1(10)
8000 FU(A,B,C,D,T)=(A*(D-T)-B*(C-T))/(D-C)
8100 DO 1 KUAL=1,N
8200 IF((Z-X(KUAL))<2,2,1
8300 1 CONTINUE
8400 2 IU=MAX0(1,KUAL-NPP/2)
8500 IU=MIN0(IU,N-NPP+1)
8600 L=IU
8700 DO 3 J=1,NPP
8800 FU1(J)=Y(L)
8900 3 L=L+1
9000 3 L=L+1
9100 DO 5 IX=1,NPP-1
9200 DO 4 K=1,NPP-IX
9300 FU1(K)=FU(FU1(K),FU1(K+1),X(IU),X(IU+IX),Z)
9400 4 IU=IU+1
9500 5 IU=L-NPP
9600 INTER=FU1(1)
9700 RETURN
9800 END
9900 SUBROUTINE TIEMPO(CUERDA)
7000 WRITE(6,2)CUERDA
7010 T1=TIME(2)/60.
7020 T2=TIME(3)/60.
7030 WRITE(6,1)T1,T2
7040 1 FORMAT(100X,'*',A6)
7050 2 FORMAT(90X,'PROCESO ",F10.5," EN/SAL",F10.5/)
7060 RETURN
7070 END

```



```

78300 2 IF (VMIN-V(I))1,1,4
78400 4 VMIN=V(I)
78500 1 CONTINUE
78600 RETURN
78700 END
78800 COMPLEX FUNCTION DETC(A,N)
78900 COMPLEX A(90,90)
79000 C**** EVALUATES THE DETERMINANT OF A COMPLEX MATRIX WITH ROW PIVOTING
79100 COMPLEX T,N,R
79200 C**** BEGIN COMPUTATION OF DET
79300 4 DETC=CMPLX(1.0,0.0)
79400 DO 10 I=1,N
79500 1 PIVOT=CABS(A(I,1))*(CABS(A(I,1)))
79600 K=I
79700 C**** LOOK FOR PIVOT ELEMENT
79800 I1=I+1
79900 IF (I1.GT.N)GO TO 50
80000 DO 20 J=I1,N
80100 2 RK=REAL(A(J,I))
80200 3 RI=AIMAG(A(J,I))
80300 AV=RK*RK+RI*RI
80400 IF (PIVOT-AV) 30,20,20
80500 30 PIVOT=AV
80600 K=J
80700 20 CONTINUE
80800 C**** K IS THE ROW WITH THE LARGEST ELEMENT
80900 C**** INTERCHANGE ROWS
81000 IF (K-I) 40,50,40
81100 40 DO 60 J=I,N
81200 5 T=A(I,J)
81300 6 A(I,J)=A(K,J)
81400 60 A(K,J)=T
81500 7 DETC=-DETC
81600 C**** END INTERCHANGE ROWS
81700 50 CONTINUE
81800 8 RK=REAL(A(I,1))
81900 9 RI=AIMAG(A(I,1))
82000 IF (RK)80,70,80
82100 70 IF (RI)80,1001,80
82200 1001 DETC=CMPLX(0.0,0.0)
82300 RETURN
82400 80 CONTINUE
82500 C**** MULTIPLY ROW I BY -A(I,J)/A(I,I) AND ADD IT TO ROW J
82600 I1=I+1
82700 IF (I1.GT.N)GO TO 10
82800 DO 90 J=I1,N
82900 199 W=-A(J,I)/A(I,I)
83000 DO 100 L=I,N
83100 100 A(J,L)=A(J,L)+W*A(I,L)
83200 90 CONTINUE
83300 10 CONTINUE
83400 DO 110 I=1,N
83500 110 DETC=DETC*A(I,I)/CABS(A(I,I))
83600 RETURN
83700 END
83800 SUBROUTINE CMINV(B,N,D,C)
83900 COMPLEX A,D,BIGA,HOLD,B,C
84000 DIMENSION A(8100),L(90),M(90), B(90,90),C(90,90)
84100 IQ=-N
84200 DO 5 I=1,N
84300 IQ=IQ+1
84400 DO 5 J=1,N
84500 IJ=IQ+J
84600 A(IJ)=B(I,J)
84700 5 CONTINUE
84800 C SEARCH FOR LARGEST ELEMENT
84900 D=CMPLX(1.0,0.0)
85000 NK=-N
85100 DO 80 K=1,N
85200 NK=NK+1
85300 L(K)=K
85400 M(K)=K
85500 KK=NK+K
85600 BIGA=A(KK)
85700 DO 20 J=K,N
85800 IZ=N*(J-1)
85900 DO 20 I=K,N
86000 IJ=IZ+1

```

```

86100 10 IF(CABS(BIGA)-CABS(A(IJ))) 15,20,20
86200 15 BIGA=A(IJ)
86300 L(K)=I
86400 M(K)=J
86500 20 CONTINUE
86600 C INTERCHANGE ROWS
86700 J=L(K)
86800 IF(J-K) 35,35,25
86900 25 KI=K-I
87000 DO 30 I=1,N
87100 KI=KI+N
87200 HOLD=-A(KI)
87300 JI=KI-K+J
87400 A(KI)=A(JI)
87500 30 A(JI)=HOLD
87600 C INTERCHANGE COLUMNS
87700 35 I=M(K)
87800 IF(I-K) 45,45,38
87900 38 JP=N*(I-1)
88000 DO 40 J=1,N
88100 JK=IK+J
88200 JI=JP+J
88300 HOLD=-A(JK)
88400 A(JK)=A(JI)
88500 40 A(JI)=HOLD
88600 C DIVIDE COLUMN BY MINUS PIVOT (VALUE OF PIVOT ELEMENT IS
88700 C CONTAINED IN BIGA)
88800 45 IF(CABS(BIGA)-1,E=20)46,46,48
88900 46 D=CMPLX(0,0,0.0)
89000 WRITE(6,1)D
89100 1 FORMAT(1H0,20X,"MATRIX SINGULAR",5X,"DETERMINANTE">"2E12.5/")
89200 RETURN
89300 48 DO 55 I=1,N
89400 IF(I-K) 50,55,50
89500 50 IK=IK+I
89600 A(IK)=A(IK)/(-BIGA)
89700 55 CONTINUE
89800 C REDUCE MATRIX
89900 DO 65 I=1,N
90000 IK=NK+I
90100 HOLD=A(IK)
90200 IJ=I-N
90300 DO 65 J=1,N
90400 IJ=IJ+N
90500 IF(I-K) 60,65,60
90600 60 IF(J-K) 62,65,62
90700 62 KJ=IJ-I+K
90800 A(IJ)=HOLD*A(KJ)+A(IJ)
90900 65 CONTINUE
91000 C DIVIDE ROW BY PIVOT
91100 KJ=K-N
91200 DO 75 J=1,N
91300 KJ=KJ+N
91400 IF(J-K) 70,75,70
91500 70 A(KJ)=A(KJ)/BIGA
91600 75 CONTINUE
91700 C PRODUCT OF PIVOTS
91800 D=D*BIGA
91900 C REPLACE PIVOT BY RECIPROCAL
92000 A(KK)=1.0/BIGA
92100 80 CONTINUE
92200 C FINAL ROW AND COLUMN INTERCHANGE
92300 K=N
92400 100 K=(K-1)
92500 IF(K) 150,150,105
92600 105 I=L(K)
92700 IF(I-K) 120,120,108
92800 108 JO=N*(K-1)
92900 JR=N*(I-1)
93000 DO 110 J=1,N
93100 JK=JO+J
93200 HOLD=A(JK)
93300 JI=JR+J
93400 A(JK)=-A(JI)
93500 110 A(JI)=HOLD
93600 120 J=M(K)
93700 IF(J-K) 100,100,125
93800 125 KI=K-I
93900 DO 130 I=1,N
94000 KI=KI+N
94100 HOLD=A(KI)

```

```

4200      JI=KI-K+J
4300      A(KI)=-A(JI)
4400  130  A(JI)=HOLD
4500      GO TO 100
4600  150  IQ=-N
4700      DO 155 I=1,N
4800      IQ=IQ+I
4900      DO 155 J=1,N
5000      IJ=IQ+J
5100      C(I,J)=A(IJ)
5200  155  CONTINUE
5300      RETURN
5400      END
5500      REAL FUNCTION NL(L,R)
5600  C**** TO EVALUATE SPHERICAL NEUMANN FUNCTIONS
5700      NL=-1.0/60
5800      IF(R)20,10,20
5900  10  WRITE(6,1) L
6000  1  FORMAT(//) ' ERROR IN SPHERICAL NEUMANN FUNCTION: R=0      L=',I3)
6100      RETURN
6200  20  IF(L)40,30,40
6300  30  NL=-COS(R)/R
6400      RETURN
6500  C**** COMPUTATION OF SUM
6600  40  A=1.0
6700      SUM=A
6800      NT=1
6900  50  A=-R*R/(2*NT*(2*NT-1-2*L))*A
7000      SUM=SUM+A
7100      NT=NT+1
7200      RI=ABS(A/SUM)
7300      IF(RI.LT.1.0E-6) GOTO 80
7400      IF(NT-150)70,70,60
7500  60  WRITE(9,2) L,R
7600  2  FORMAT(//) ' SERIES IN NEUMANN FUNCTION DID NOT CONVERGE AFTER 15
7700      10 TERMS L=',I3, ' R=',F15.8)
7800      GOTO 80
7900      CONTINUE
8000      GOTO 50
8100  80  L1=2*L-1
8200      NL=-DF(L1)*SUM/(R**(L+1))
8300      RETURN
8400      END
8500      REAL FUNCTION JL(L,R)
8600  C**** CALCULATES BESSEL FUNCTIONS OF ORDER L AND ARGUMENT R
8700      IF(R)20,10,20
8800  10  IF(L.EQ.0) JL=1.0
8900      IF(L.GT.0) JL=0.0
9000      RETURN
9100  20  L1=2*L+1
9200      A=(R**L)/DF(L1)
9300      K=1
9400      SUM=A
9500  30  A=-R*R/(2.0*(2.0*K+2.0*L+1.0)*K)*A
9600      SUM=SUM+A
9700      IF(ABS(A/SUM).LT.1.0E-6) GOTO 40
9800      K=K+1
9900      IF(K.LE.150) GOTO 30
0000  1  WRITE(6,1)
0010  1  FORMAT(//) ' SERIES FOR SPHERICAL BESSEL FUNCTION DID NOT CONVER
0020  1  AFTER 150 TERMS L=',I3, ' R=',F15.8)
0030  40  JL=SUM
0040      RETURN
0050      END
0060      FUNCTION C(LT1,MT1,LT2,MT2,LT3,MT3)
0070  C**** COMPUTES THE GAUNT NUMBERS
0080      INTEGER S
0090  C**** CHECK GENERAL CONDITIONS
0100      L1=LT3
0110      M1=MT3
0120      L2=LT2
0130      M2=MT2
0140      L3=LT1
0150      M3=MT1
0160      LT=L1+L2+L3
0170      RL=FLOAT(LT/2)*2.0
0180      RL1=L1+L2+L3
0190      IF(RL-RL1)10,20,10
0200  10  C=0.0
0210      RETURN
0220  20  IF((ABS(M1).GT.L1).OR.(ABS(M2).GT.L2).OR.(ABS(M3).GT.L3))GOTO

```

```

2300 L12=L1+L2
2400 L11=IABS(L1-L2)
2500 L23=L2+L3
2600 L22=IABS(L3-L2)
2700 M22=M2+M1
2800 L13=L1+L3
2900 L33=IABS(L1-L3)
3000 IF((L3.GT.L12).OR.(L3.LT.L11)) GOTO 10
3100 IF((L1.GT.L23).OR.(L1.LT.L22)) GOTO 10
3200 IF((M3.LE.M22).OR.(L1.LT.0).OR.(L2.LT.0).OR.(L3.LT.0)) GOTO 10
3300 IF((L2.GT.L13).OR.(L2.LT.L33)) GOTO 10
3400 C**** REARRANGEMENT OF THE M
3500 LT=(L1+L2+L3)/2
3600 COEF1=SQRT((2*L1+1)*(2*L2+1)/(4*3.1416*(2*L3+1)))*(-1)**(L1-L2
3700 +LT)
3800 COEF2=SQRT((F(2*LT-2*L1)*F(2*LT-2*L2)*F(2*LT-2*L3)/F(2*LT+1))*
3900 1(2*L3+1)*F(LT)/(F(LT-L1)*F(LT-L2)*F(LT-L3)))
4000 COEF3=SQRT((F(L1+L2-L3)*F(L1-M1)*F(L2-M2)*F(L3-M3)*F(L3+M3)/
4100 1(F(2*LT+1)*F(L1-L2+L3)*F(L2+L3-L1)*F(L1+M1)*F(L2+M2)))
4200 S=0
4300 FF=0.0
4400 30 F1=(-1)**(S+L1-M1)
4500 MT=L1-M1-S
4600 IF(MT.LT.0) GOTO 40
4700 F2=F(MT)
4800 MT=L3-M3-S
4900 IF(MT.LT.0) GOTO 40
5000 IF(-(L2-L3+M1+S).LT.1) FF=FF+F(L1+M1+S)*F(L2+L3-M1-S)*F1/(F(S)*
5100 1F2*F(MT)*F(L2-L3+M1+S))
5200 S=S+1
5300 GOTO 30
5400 40 C=COEF1*COEF2*COEF3*FF
5500 RETURN
5600 END
5700 COMPLEX FUNCTION YC(L,MM,CTH,PH)
5800 M=MM
5900 C**** EVALUATES COMPLEX SPHERICAL HARMONICS Y(L,M),CTH=COS(THETA)
6000 C**** PH=PHI
6100 Z=(2.0*L+1.0)/12.5663753
6200 IF (M) 1000,1010,1060
6300 1000 A=1.0
6400 B=-1.0
6500 M=-M
6600 C=M*PH
6700 Z=Z*(L-M)/F(L+M)
6800 IF (Z) 1070,1090,1100
6900 1010 IF (Z) 1020,1090,1040
7000 1020 Z=SQRT(-1.0*Z)*P(L,0,CTH)
7100 1030 YC=CMPLX(0.0,Z)
7200 RETURN
7300 1040 Z=SQRT(Z)*P(L,0,CTH)
7400 1050 YC=CMPLX(Z,0.0)
7500 RETURN
7600 1060 A=(-1.0)**M
7700 B=A
7800 C=M*PH
7900 Z=Z*(L-M)/F(L+M)
8000 IF (Z) 1070,1090,1100
8100 1070 Z=SQRT(-1.0*Z)*P(L,M,CTH)
8200 X=Z*SIN(C)*A
8300 Y=Z*COS(C)*B
8400 1080 YC=CMPLX(X,Y)
8500 RETURN
8600 1090 YC=CMPLX(0.0,0.0)
8700 RETURN
8800 1100 Z=SQRT(Z)*P(L,M,CTH)
8900 X=Z*COS(C)*A
9000 Y=Z*SIN(C)*B
9100 1110 YC=CMPLX(X,Y)
9200 RETURN
9300 END
9400 FUNCTION DF(N)
9500 C**** DF=DOUBLE FACTORIAL OF N
9600 IF(N)10,10,30
9700 10 DF=1.0
9800 C DOUBLE FACTORIAL MODIFICADO POR A.PISANTY, JULIO DE 1976
9900 RETURN
1000 30 DF=N/2.0
1010 RI=N/2
1020 IF(MOD(RI,1)) GOTO 50

```



```

10300 T=1.0
10400 DO 40 K=1,N,2
10500 40 T=T*K
10600 DF=T
10700 GOTO 100
10800 50 T=1.0
10900 IF(N.LT.2) GOTO 70
11000 DO 60 K=2,N,2
11100 60 T=T*K
11200 70 DF=T
11300 100 RETURN
11400 END
11500 FUNCTION P(N,N,X)
11600 C**** THIS FUNCTION EVALUATES ASSOCIATED LEGENDRE POLYNOMIALS OF
11700 C**** ORDER(N,M) ARGUMENT X
11800 C**** TREAT SPECIAL CASES
11900 NM=N-1
12000 5 IF(N)20,10,20
12100 10 P=1.0
12200 RETURN
12300 20 IF(X)50,22,50
12400 22 RI=NM/2.
12500 RII=NM/2.
12600 RI=ABS(RI-RII)
12700 IF(RI.GT.0.002) GOTO 30
12800 GOTO 40
12900 30 P=0.0
13000 RETURN
13100 40 T=(-1)**((N-1)/2)
13200 P=T*DF(N+1)/DF(N)
13300 RETURN
13400 50 IF((1-ABS(X)).GT.0.001) GOTO 70
13500 60 IF(N.EQ.0) P=X**N
13600 IF(N.NE.0) P=0.0
13700 RETURN
13800 70 CONTINUE
13900 C**** NOW TO COMPUTE GENERAL CASE
14000 N1=2*N-1
14100 IF(NM)90,80,90
14200 80 SUM=DF(N1)
14300 GOTO 1000
14400 90 B=DF(N1)*(X**(N-M))/F(NM)
14500 SUM=B
14600 IF(NM.EQ.1) GOTO 1000
14700 KM=NM/2.
14800 DO 110 K=1,KM
14900 T1=2.0*N-2.0*K+1.0
15000 T2=NM-2.0*K+1.0
15100 T3=NM-2.0*K+2.0
15200 B=-((T2*T3)/(2.0*X*X*T1*K))*B
15300 110 SUM=SUM+B
15400 1000 T=1.0
15500 X1=1.0-X*X
15600 R2=0.5*N*ALOG(X1)
15700 P=T*EXP(R2)*SUM
15800 RETURN
15900 END
16000 FUNCTION F(N)
16100 C**** F=N FACTORIAL
16200 IF(N)10,20,30
16300 10 F=0.0
16400 GOTO 100
16500 20 F=1.0
16600 GOTO 100
16700 30 RF=1.0
16800 IF(N.LT.2) GOTO 50
16900 DO 40 L=2,N
17000 40 RF=L*RF
17100 50 F=RF
17200 100 RETURN
17300 END
17400 SUBROUTINE ESCMAT(A,N,NOM)
17500 COMPLEX A(90,90)
17600 WRITE(6,4101)NOM,N
17700 DO 1 I=1,N
17800 1 WRITE(6,4100)((I,J,A(I,J)),J=1,N)
17900 4100 FORMAT(4(2I3,2G13.7))
18000 4101 FORMAT(5X,A0,I3)
18100 WRITE(6,4102)
18200 4102 FORMAT(/)
18300 RETURN
18400 END

```



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79