UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

"METODOLOGIA DE DISPERSION MULTIPLE RELATIVISTA"

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

p r e s e n t a

RENATO LEMUS CASILLAS

Jurado

PRESIDENTE	DRA. CARMEN VAREA
1er. VOCAL	DR. JAIME KELLER TORRES
SECRETARIO	DR. JOSE LUIS GAZQUEZ
SUPLENTE	DR. GERMUND HOJER
SUPLENTE	DR. CARLOS BUNGE

Asesor del tema: Dr. Andoni Garritz Ruiz

Lugar donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Teórica,

División de Estudios de Posgrado,

Facultad de Química,

Universidad Nacional Autónoma de México.

A MIS PADRES

los verdaderos autores de este trabajo

A los actuales y futuros estudiantes del

Departamento de Química Teórica

Vaya un sincero agradecimiento a Eugenia Corvera, por su ayuda el la preparación mecanográfica de este trabajo, y a todos los que de una u otra forma contribuyeron a la realización de esta tesis.

Cuatro Soles fueron anteriores a esta era en que vivimos, los que tuvieron por objeto la evolución que cada vez permitiera el mejoramiento de los seres humanos, de los animales y las plantas, hasta llegar a la Quinta Epoca, llamada del Sol de Movimiento.

A muchos milenios de tiempo está la "primera fundamentación de la tierra".

Mas estos años que cobijan nuestra existencia, según los dioses de nuestros antepasados, constituyen la edad maravillosa, de la Perfeccción, de la Armonía, que había sido forjada con el aprovechamiento de las experiencias de anteriores épocas.

Pero tal vez la agitada vida de esta Era del Quinto Sol, nos esté acercando a su final.

Tal vez algún día no lejano termine:

"Este Sol, su nombre 4 movimiento, este es nuestro Sol, en el que vivimos ahora.

Y aquí está su señal, cómo cayó en el fuego el Sol, en el fogón divino, allá en Teotihuacán.

Igualmente fue este el Sol de nuestro príncipe, en Tula, ò sea de Quetzalcóatl.

El quinto Sol, 4 movimiento su signo,
se llama Sol de movimiento porque se mueve, sigue su camino.

Y como andan diciendo los viejos, en él habrá movimiento de tierra, habrá hambre y con esto pereceremos."

Cuando esto suceda, cuando no exista ni una brizna de paja sobre la tierra aún existirá el mundo mágico de los dioses.

Y allá en la inmensidad de los trece cielos, después del Cataclismo que destruya el quinto Sol, esos dioses volverán a pensar en forjar otro mundo mejor, un mundo en que no existan las ambiciones humanas, en el que el hermano ame con verdad al hermano, en donde desaparezcan las guerras fatricidas, en que los guiadores de los pueblos sean hombres justicieros y honrados, y la desmedida fiebre del oro, aquello que todo lo prostituye, sea erradicada.

Otilia Meza

INDICE

Resumen

Se desarrolla la metodología de dispersión múltiple no relativista aplicada a moléculas, de forma tal que las ecuaciones y procedimientos puedan hacerse corresponder con el programa de cálculo de Liberman y Batra (pero con el potencial de esferas tangentes modificado a una partición del espacio). Este desarrollo se presenta mediante el formalismo de las funciones de Green y tomando en cuenta la simetría del sistema. No se presenta con detalle la construcción del potencial molecular (partición celular), únicamente se dan los resultados obtenidos por Costas y Garritz.

Es desarrollada la metodología de dispersión múltiple relativista, de tal forma que la correlación con aquella no relativista sea directa. Se ha seguido para el método relativista la descripción de C.Yang y S.Rabii sin tomar en cuenta la simetría, pues una vez desarrollada para el caso no-relativista, su introducción en el relativista es inmediata. Sin embargo, se presenta la construcción de las funciones base y las expresiones finales para las ecuaciones seculares simetrizadas. Se ha dedicado una sección a demostrar que las ecuaciones relativistas se convirten en las clasicas en el límite $c \to \infty$.

The non-relativistic multiple scattering methodology applied to molecules is developed, so that the equations and procedures may correspond with the Liberman and Batra's program (with a celular potencial and not with a muffin-tin one). This development is presented by means of the Green functions formalism and taking into account the symmetry of the system. The construction of the potencial is not presented in detail, only the results obtained by Costas and Garritz are given.

It is also presented the relativistic multiple scattering methodology, so it may be correlated with the non-relativistic version. For the relativistic method it has been followed the C.Yang and S.Rabii description, without using the symmetry properties because once it has been evolved for the non-relativistic case, its introduction to the relativistic case is inmediate. However, the construction of the basis functions and the final expressions for the symmetrized secular equations are presented. A section to demostrate that the relativistic equations become the classic ones in the limit $c \to \infty$ is included.

PROLOGO

Hoy es imposible prescindir de un método relativista para el estudio de la estructura electrónica de la materia. Si en los elementos de transición ya se presentan efectos relativistas, un tratamiento no relativista para los elementos lantánidos y actínidos es completamente inadecuado. En este caso aún para un estudio cualitativo es necesario tomar en cuenta los efectos relativistas; los niveles de energía de no-valencia se desplazan a energías más profundas, los niveles de valencia sufren desplazamientos considerables y se presentan desdoblamientos de los niveles debido al acoplamiento espín-órbita.

Hasta ahora no hay una teoría cuántica relativista completa y consistente, pues ésta tendría que tomar en cuenta la interacción electrón-electrón en forma completa, y esto no ha sido descrito correctamente. Sin embargo, debido al gran éxito que ha tenido la teoría de Dirac, así como los métodos basados en ésta, todo parece indicar que la omisión de la interacción magnética y el retardo de la interacción coulómbica no es de considerable importancia.

Este trabajo cumple un doble objetivo.

1) Desarrollar la metodología de dispersión múltiple no-relativista de forma tal que las ecuaciones y procedimientos puedan hacerse corresponder con el programa de cálculo existente en el Departamento de Química Teórica (Primer capítulo).

Se desea que el estudio y sistematización realizada pueda ser de utilidad a los futuros y actuales estudiantes del departamento. El desarrollo se presenta con todo el detalle posible y en los casos en que se omite alguna demostración, un paso matemático "escabroso" o se introduce alguna definición, se da la referencia bibliográfica. Se presenta el desarrollo del método mediante el formalismo de las funciones de Green y tomando en cuenta la simetría del sistema (lo que no es perfectamente claro en la bibliografía existente). Se ha dedicado una sección a la interpretación de las ecuaciones obtenidas, a la luz de la terminología de la teoría de dispersión. Los armónicos esféricos empleados son reales; en el apéndice A se presenta la construcción de estas funciones, - así como la fase empleada, y en el apéndice B se tratan con deta - lle los números de Gaunt tanto con armónicos esféricos reales como complejos, como argumento. No se presenta con detalle la construc-ción del potencial molecular, únicamente se dan los resultados, - pues este tema en específico ya ha sido tratado antes en el D.Q.T. Sin embargo, se han incluído los resultados con el objeto de pre - sentar una visión lo más completa posible del método.

2) Desarrollar la metodología de dispersión múltiple relati - vista, de tal forma que pueda correlacionarse con aquella no-rela-tivista (Segundo capítulo). De esta forma, la eventual programa ción de las ecuaciones puede simplificarse al ser empleadas varias subrutinas y procedimientos del método no-relativista.

En esencia, se ha seguido la descripción de C.Yang y S.Rabii, aunque su trabajo es demasiado sintético y hubo de complementarlo- con varias otras referencias. En este caso no se tomó en cuenta la simetría, pues una vez desarrollada para el caso no-relativista, su introducción en el relativista es inmediata. Sin embargo, se presen ta la construcción de las funciones base y las expresiones finales- para las ecuaciones seculares simetrizadas. Debido a que los armó - nicos esféricos utilizados son complejos, en el apéndice C se obtie nen las funciones de Green no-relativistas, y por lo tanto los fac-tores de estructura, como desarrollos en armónicos esféricos comple jos. En el apéndice D se demuestra la propiedad de los factores de- estructura relativistas y en el apéndice E se discute el método del operador de proyección utilizado para la obtención de las funciones base de las representaciones irreducibles. En el caso relativista - ya no se discute la construcción del potencial, pues se toma igual- que en el caso no relativista; no se consideran términos debidos a- la interacción relativista electrón-electrón. Así mismo, se ha dedi cado una sección a demostrar que las ecuaciones relativistas se con vierten, en el límite $c \rightarrow \infty$, en las clásicas. Finalmente, con el - objeto de presentar una visión general del método de cálculo se ha incluido el apéndice F, el cual muestra el diagrama de flujo del -

método tanto relativista como no relativista, indicando las ecuaciones que se aplican en cada paso del diagrama.

Capítulo 1

METODO CELULAR DE DISPERSION MULTIPLE PARA MOLECULAS

Para la descripción del método celular de dispersión múltiple con intercambio estadístico $X_{\alpha\beta}$ (CDM-$X_{\alpha\beta}$) es posible seguir dos caminos; hacer uso del formalismo de las funciones de Green,[1] en forma similar a Korringa,Kohn y Rostoker en teoría de bandas (método KKR),[2] o bien seguir la descripción del tipo corrimientos de fase.[3] El primero de estos métodos tiene ventaja en flexibilidad y elegancia.

En las descripciones del método CDM-$X_{\alpha\beta}$ generalmente no se ha tomado en cuenta la simetría de los sistemas. Johnson[4] menciona únicamente la forma en que se modifican los elementos de matriz $G^{\alpha\beta}_{L;L'}(R_{\alpha\beta};E)$ por el efecto de la simetría, pero sin llegar a su justificación. Diamond[5] presenta la introducción de la simetría al método, pero particulariza a un sistema con un solo conjunto de átomos equivalentes sin llegar a escribir sus resultados en forma general. Por último, Weinberger[6] presenta el método CDM-$X_{\alpha\beta}$ mediante el formalismo de las funciones de Green y tomando en cuenta simetría, pero desgraciadamente tanto su notación como sus expresiones finales son tan confusas que es sumamente difícil su identificación con las usadas en el programa que actualmente se emplea en el Departamento de Química Teórica.

Este capítulo tiene como objetivo el de exponer en la forma lo más detallado posible el método CDM-$X_{\alpha\beta}$ tomando en cuenta la simetría del sistema y empleando el método de las funciones de Green. Las definiciones y ecuaciones resultantes han sido escritas con el objeto de hacer lo más directa posible su identificación en el programa antes mencionado.

Problema a Resolver

Dado un sistema molecular, el problema consiste, físicamente, en obtener la energía total del estado basal de un sistema de n electrones y N núcleos. Para hacer esto se expresa la energía total estadística como un funcional de la densidad,[7] la cual dado-un conjunto de espín-orbitales $\{\phi_i\}$ y otro de ocupaciones $\{n_i\}$ esta dada por

$$\rho^{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_i n_i^{\gamma} \phi_i^{*\gamma}(\mathbf{r}) \phi_i^{\gamma}(\mathbf{r}) \quad ; \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}) \ , \qquad \text{...(I.1)}$$

donde $\gamma = \uparrow, \downarrow$. El funcional de la densidad empleado es

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{j,\gamma} n_j^{\gamma} \int \phi_j^{*\gamma}(\mathbf{r}) [-\nabla^2 \phi_j^{\gamma}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \sum_{\alpha=1}^{N} \int \frac{-2 Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \sum_{\gamma} \int \rho^{\gamma}(\mathbf{r}) U_{xc}^{\gamma}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2 Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad \text{(Rydbergs)} . \qquad \text{...(I.2)}$$

En esta expresión $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}'$ son vectores con respecto a un origen arbitrario, $\mathbf{R}_\alpha$ es el vector de posición del núcleo α con respecto a ese origen y $R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$. El primer término corresponde a la energía cinética. El segundo representa la interacción electrón-núcleo . El tercero es la energía de repulsión electrón-electrón y el último corresponde a la energía de repulsión núcleo-núcleo. El cuarto término es la suma de energías de intercambio U_x y correlación U_c.[8]

Al variar los espín-orbitales, demandando que la energía total permanezca estacionaria, se obtienen las siguientes ecuaciones monoelectrónicas[9]

$$\{-\nabla^2 + V^{\gamma}[\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})]\} \phi_j^{\gamma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_j^{\gamma} \phi_j^{\gamma}(\mathbf{r}) , \qquad \text{...(I.3)}$$

donde se define el potencial

$$V^{\gamma}[\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})] = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2 Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} . \qquad \text{...(I.3')}$$

Como los espín orbitales están incluídos en el potencial a través de la densidad, este conjunto de ecuaciones se resuelve en forma autoconsistente.

Solución Implícita

Dados los antecedentes de la sección anterior, el sistema de ecuaciones a resolver es el siguiente

$$[-\nabla^2 + V^{\gamma}(\mathbf{r})] \Psi^{\gamma}(\mathbf{r}) = E^{\gamma} \Psi^{\gamma}(\mathbf{r}) . \qquad \text{...(I.4)}$$

Aquí se ha cambiado la notación de $\phi_j(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r})$ y $\varepsilon_j \rightarrow E$ simplemente por consistencia con la notación usada en teoría de dispersión.

Debido a la naturaleza autoconsistente de la ecuación(I.4), así como de la complejidad del potencial $V(\mathbf{r})$, es materialmente imposible obtener su solución exacta. De ahí la necesidad de un método que permita una simplificación considerable de (I.4). Este requisito lo cumple el método celular de dispersión múltiple $X_{\alpha\beta}$. En este método se considera el movimiento de los electrones como un proceso de dispersión múltiple debido al campo producido por un número arbitrario de dispersores. Este grupo de dispersores se determina mediante una partición del espacio,[10] esto es, mediante la división del sistema en un grupo de componentes poliatómicas, y a su vez cada grupo (el cual puede estar formado por completo por una molécula poliatómica, parte de una macromolécula o un complejo poliatómico en un sólido ya sea ordenado o desordenado) es dividido en tres regiones, a saber; I: regiones atómicas, II: región intersticial y III: región exterior (figura I.1).Es factible introducir en la región intersticial esferas tangentes adicionales[11], pero no se tomará en cuenta esta posibilidad.

Como consecuencia de esta partición del espacio el potencial estará dado por una superposición de potenciales locales definidos cada uno en su respectiva región de la partición

$$V^{\gamma}[\mathbf{r},\rho^{\gamma}(\mathbf{r})] = \sum_{i=0}^{N+1} V_i^{\gamma}[\mathbf{r},\rho^{\gamma}(\mathbf{r})]\,\Omega_i(\mathbf{r}), \qquad \text{...(I.5)}$$

donde la suma se extiende sobre N+2 términos; N regiones atómicas, región exterior (i=0) y región intersticial (i=N+1). $\mathbf{r}_i$ es un vector con centro en la región i y $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ es una función escalón definida por

$$\Omega_i(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{r}_i \in R_i \\ 0 & \text{si } \mathbf{r}_i \notin R_i \end{cases}, \qquad \text{...(I.6)}$$

esto es, define a la i-ésima región, la cual es denominada celda. El potencial en la región intersticial se considera constante. Esto no necesariamente tiene que ser así[12] pero simplifica en gran medida el problema. Este potencial constante $\overline{V}_{II}$ se obtiene mediante el promedio volumétrico

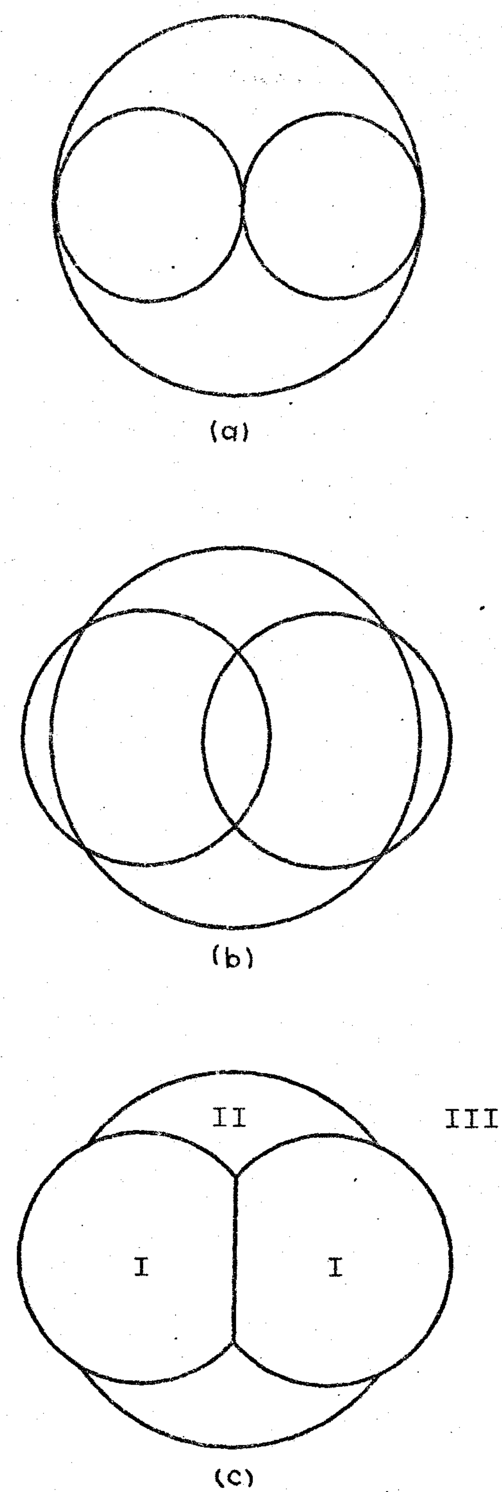


Figura I.1 Particiones del espacio utilizadas en dispersión múltiple; a) esferas tangentes, b) esferas traslapantes y c) esferas truncadas.

$$\bar{V}_{II} = \frac{1}{v_{int}} \int V(\mathbf{r})\, dv_{int.} \quad ,$$
...(I.7)

siendo v_{int} el volumen intersticial.

El haber hecho la superposición (I.5) significa resolver la ecuación (I.4) para cada región de la partición, lo que simplifica enormemente el problema*.

Ahora bien, definiendo la función de Green $G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ como solución a la ecuación diferencial

$$(\nabla^2 + k^2)G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \;; \qquad k^2 = E - \bar{V}_{II} \quad ,$$
...(I.8)

obteniendo su compleja conjugada y multiplicando a la izquierda por $\Psi(\mathbf{r})$ se obtiene:

$$\Psi(\mathbf{r})(\nabla^2 + k^2)G_o^*(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\Psi(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') .$$
...(I.9)

Se rearregla ahora (I.4) de la siguiente forma

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi(\mathbf{r}) = \{V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}\}\Psi(\mathbf{r}) ,$$

se multiplica por $G_o^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ a la izquierda y se le sustrae (I.9), para obtener

$$\Psi(\mathbf{r}') = -\int G_o^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')\{V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}\}\Psi(\mathbf{r}) + \int\{G_o^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) - \Psi(\mathbf{r})\nabla^2 G_o^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}\, d\mathbf{r} .$$

Si ahora se hace uso del teorema de Green,[14] se intercambian $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}'$ y se toma en cuenta la propiedad de Hermiticidad[15]

$$G_o^*(\mathbf{r}',\mathbf{r}) = G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') ,$$

finalmente se obtiene la forma integral de la ecuación (I.4):

* En realidad primero se propone la superposición del tipo (I.5) para la densidad electrónica y después, al substituirla en (I.3'), se obtiene (I.5).[13]

$$\Psi(\mathbf{r}) = -\int G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\{V(\mathbf{r}')-\bar{V}_{II}\}\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' + \int\{G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\nabla'\Psi(\mathbf{r}') - \Psi(\mathbf{r}')\nabla' G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}\cdot d\boldsymbol{\sigma}. \qquad \text{...(I.10)}$$

En esta ecuación el dominio de integración puede corresponder a - cualquier región de la partición; para el caso en que la integración se efectúa sobre todo el espacio la ecuación (I.10) se reduce a

$$\Psi(\mathbf{r}) = -\int G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\{V(\mathbf{r}')-\bar{V}_{II}\}\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}';$$

expresión que usualmente aparece en la literatura como solución - de (I.4). En el método CDM el dominio de integración corresponde- a la región intersticial.Con esta elección la integral de volúmen en (I.10) se anula y por lo tanto

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int_{S_{int.}}\{G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\nabla'\Psi(\mathbf{r}') - \Psi(\mathbf{r}')\nabla' G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}\cdot\hat{\mathbf{n}}dS. \qquad \text{...(I.11)}$$

Es posible descomponer esta integral en contribuciones por esfera, esto es

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha) = \sum_{\beta=0}^{N}\int\{G_0(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\nabla'\Psi(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta) - \Psi(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\nabla' G_0(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\}\cdot\hat{\mathbf{n}}_\beta dS_\beta, \qquad \text{...(I.12)}$$

donde los vectores $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}'$ con origen arbitrario se han substituido por vectores con origen en las esferas atómicas y exterior (figura I.2).

Para obtener la solución de la ecuación (I.12) es necesario el conocimiento de la solución misma. Ahora bien, la integral se- efectúa sobre la región intersticial, la cual también forma parte de las superficies atómicas y exterior; si se propone una solu - ción para las regiones I y II se podrían introducir en (I.12). - Por otra parte, la función de Green es singular en $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, de - modo que es necesario el siguiente proceso de límite

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)\Big|_{r_\alpha=b_\alpha-\varepsilon} = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_{\beta=0}^{N}\int\Big\{G_0(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\Big|_{r_\alpha=b_\alpha-\varepsilon}\nabla'\Psi(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta) -$$

$$-\Psi(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\nabla' G_0(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\Big|_{r_\alpha=b_\alpha-\varepsilon}\Big\}\cdot\hat{\mathbf{n}}_\beta dS'_\beta \qquad \ldots(12.a)$$

para evitar dicha singularidad. Esta ecuación corresponde a $\alpha=1$,-2,...,N , y para $\alpha=0$

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\Psi(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}_0)\Big|_{r_0=b_0+\varepsilon} = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_{\beta=0}^{N}\int\Big\{G_0(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}_0,\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\Big|_{r_0=b_0+\varepsilon}\nabla'\Psi(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\ -$$
$$-\Psi(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\nabla' G_0(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}_0,\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\Big|_{r_0=b_0+\varepsilon}\Big\}\cdot\hat{\mathbf{n}}_\beta dS'_\beta\ , \qquad \ldots(12.b)$$

donde b_β es el radio de la esfera β y $\hat{\mathbf{n}}_\beta$ un vector unitario normal a su superficie. A continuación se propone tanto una expresión para las funciones de onda como para el potencial en las regiones I y III.

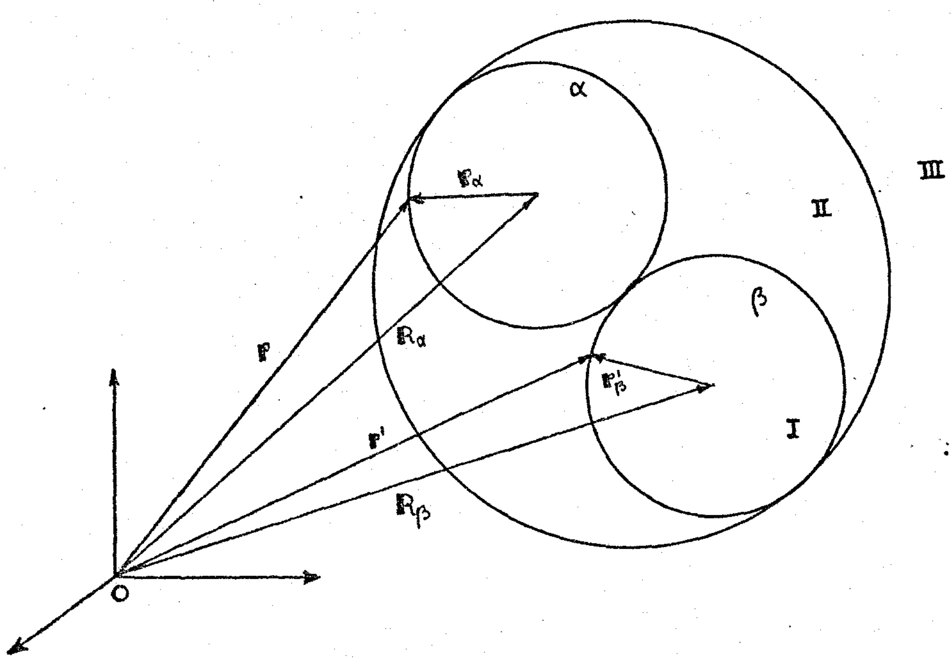


Figura I.2 Substitución de los vectores $\mathbf{r} = \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha$ y $\mathbf{r}' = \mathbf{r}'_\beta + \mathbf{R}_\beta$ en la partición de esferas tangentes.

Funciones de Onda

Aún cuando la superposición del potencial (I.5) simplifica en gran parte el problema, cada uno de los potenciales locales - es función de las tres coordenadas espaciales. Esto sugiere una-aproximación

Es posible expresar el potencial de las regiones I y III - como un desarrollo en armónicos esféricos reales (en todo este - capítulo serán usados armónicos esféricos reales, ver apéndice A)

$$\overset{\alpha}{V}(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)=\sum_{L\equiv(\ell,m)} V^{\alpha}_{\ell m}(r_\alpha)Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha). \qquad \text{...(I.13)}$$

De igual forma, para las funciones de onda

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)=\sum_{L} C^{\alpha}_{L} R^{\alpha}_{\ell}(E;r_\alpha)Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha). \qquad \text{...(I.14)}$$

En ambas expresiones se ha evitado el uso del índice de espín - $\gamma=\uparrow,\downarrow$, por ser superfluo en la discusión que sigue.

Si se sustituye (I.13) y (I.14) en la ecuación de Schrödin - ger para el interior de un dispersor

$$\Big[-\nabla^2+\sum_{L'}V^{\alpha}_{L'}(r_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\Big]\sum_{L}C^{\alpha}_{L}R^{\alpha}_{\ell}(r_\alpha;E)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)=E\sum_{L}C^{\alpha}_{L}R^{\alpha}_{\ell}(r_\alpha;E)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha),$$

se multiplica por $Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)$ y se integra, entonces[16]

$$C^{\alpha}_{L''}\Big[-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}+\frac{\ell''(\ell''+1)}{r^2}-E\Big]R^{\alpha}_{\ell''}(E;r_\alpha)=-\sum_{L}C^{\alpha}_{\ell m}\sum_{L'}I_L(L';L'')V_{\ell'm'}(r_\alpha)R^{\alpha}_{\ell}(E;r_\alpha)$$

donde

$$I_L(L';L'')=\int Y_L(\Omega)Y_{L'}(\Omega)Y_{L''}(\Omega)\,d\Omega$$

son los números de Gaunt (ecuación B.14). Si se separa el término del potencial con L=0 y se toma en cuenta que $I_L(0;L'')=\delta_{LL''}/\sqrt{4\pi}$;

$$C^{\alpha}_{L''}\Big[-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}+\frac{\ell''(\ell''+1)}{r^2}-E+\frac{1}{\sqrt{4\pi}}V^{\alpha}_{00}(r_\alpha)\Big]R^{\alpha}_{\ell''}(E;r_\alpha)=$$

$$=-\sum_{L''\neq 0}\sum_{L}C^{\alpha}_{L}I_L(L';L'')V_{L''}(r_\alpha)R^{\alpha}_{\ell}(E;r_\alpha). \qquad \text{...(I.15)}$$

Esta expresión forma un sistema de ecuaciones diferenciales no - homogéneas acopladas, sumamente difícil de resolver (si se hubiera supuesto un potencial no local se hubiera obtenido un sistema de ecuaciones integrodiferenciales acopladas).

Con el fin de transformar (I.15) en una ecuación accesible a la práctica, se toma en cuenta únicamente el término esféricamente simétrico del potencial y se consideran esferas tangentes, esto es

$$V^{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}+\mathbf{R}_{\alpha}) = \begin{cases} V^{\alpha}(r_{\alpha}) & r_{\alpha} \leq b_{\alpha} \\ 0 & r_{\alpha} > b_{\alpha} \end{cases} . \qquad \alpha = 0,1,\ldots,N \; .$$

La obtención de las ecuaciones seculares estará referida a esta-aproximación y sólo se hará mención a las otras dos particiones-del espacio antes mencionadas en la sección "Potencial y Energía Total".

Con esta aproximación de esferas tangentes se elimina la - inhomogeneidad en (I.15), reduciendo el problema a uno de campo-central

$$\left[-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r_{\alpha}) - E\right]R_{\ell}^{\alpha}(r_{\alpha};E) = 0 . \qquad \ldots(\text{I.16})$$

Estas funciones radiales deben ser finitas en el origen para las regiones I y se generan por integración numérica hacia afuera - para cada energía de prueba E y componente angular l.[17] En la región III las soluciones se generan por integración hacia adentro. Así, el uso práctico del método CDM-$X_{\alpha\beta}$ básicamente depende de - tres factores a) partición del espacio en celdas, b) la forma de construir el potencial a ser usado en cada celda y c) aproximación al intercambio y correlación.

La substitución en la ecuación (I.12) del desarrollo (I.14) con la aproximación de esferas tangentes, conduce a un sistema - de ecuaciones lineales homogéneas cuyas incógnitas son los coeficientes C_L^{α} . La dimensión de la matriz asociada a este sistema-de ecuaciones corresponderá al número total de armónicos esféricos incluidos en (I.14) tomando en cuenta todos los centros - α =0,1,..,N. En general la dimensión de la matriz es muy grande-

(por ejemplo, para Pd_4 (grupo T_d), tomando en cuenta un desarrollo hasta l=2 para el paladio y hasta l=4 para la esfera exterior se tiene un determinante de 61X61). Afortunadamente existe una forma de simplificar la matriz secular. Si se toma en cuenta la simetría, el problema se reduce a resolver tantos conjuntos de sistemas de ecuaciones (de menores dimensiones que la matriz original) como representaciones irreducibles tenga el grupo al cual pertenezca la molécula; la dimensión de cada uno de dichos sistemas estará dada por el número de funciones base de la representación correspondiente. A continuación se presentarán los desarrollos de las funciones de onda para las regiones I y III en términos de funciones adaptadas por simetría (apéndice E).

Dado el Hamiltoniano del sistema

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

el conjunto de operaciones de simetría $\{P_R\}$ que lo dejan invariante forman un grupo; el grupo puntual al cual pertenece la molécula. Cada una de estas operaciones de simetría es una transformación ortogonal que actúa sobre los vectores de posición $\mathbf{r}$. El efecto de una operación de simetría sobre una función $f(\mathbf{r})$ será[18] denotado por el operador P_R;

$$P_R f(\mathbf{r}) = f(P_R^{-1}\mathbf{r}).$$

Así, la invariancia del Hamiltoniano se expresa de la siguiente forma[19]

$$P_R \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) P_R^{-1} = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}). \qquad \text{...(I.17)}$$

El conjunto de funciones $\{f_j^{(\mu)}\}$, las cuales forman una base de la representación irreducible μ del grupo G, tienen la siguiente propiedad de transformación

$$P_R f_j^{(\mu)} = \sum_{j'} \Gamma(R)_{j'j}^{(\mu)} f_{j'}^{(\mu)} \qquad \text{...(I.18)}$$

donde $\Gamma(R)_{j'j}^{(\mu)}$, con $R \in G$, corresponden al conjunto de matrices que forman una representación irreducible μ del grupo G.

Los armónicos esféricos son funciones base de las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones puras, lo cual, de acuerdo con (I.18) quiere decir lo siguiente

$$P_R Y^{\ell}_{m}(\theta,\phi) = \sum_{m'} (-)^{\ell\pi_R} D(R)^{(\ell)}_{m'm} Y^{\ell}_{m'}(\theta,\phi) \ ; \quad \pi_R = \begin{cases} 0 & \text{rotaciones propias} \\ 1 & \text{rotaciones impropias}, \end{cases} \qquad \text{...(I.19)}$$

donde l corresponde a la representación irreducible y m a la m-ésima función base.

Supóngase ahora una molécula conteniendo más de un conjunto de átomos equivalentes. Si se denota por σ a uno de esos conjuntos $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots \alpha_m\}$ y además se define

$$\phi^{\sigma}_{\ell m}(\mathbf{r}_\alpha) = R^{\sigma}_{\ell}(r_\alpha) Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \ ; \qquad \text{...(I.20)}$$

entonces, al aplicar a la función $\phi^{\sigma}_{\ell m}(\mathbf{r}_\alpha)$ las operaciones de simetría del grupo, ésta se transforma de la manera siguiente

$$P_R \phi^{\sigma}_{\ell m}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_{\alpha' m'} \Delta^{(\ell)}(R)^{\alpha'\alpha}_{m'm} \phi^{\sigma}_{\ell m'}(\mathbf{r}_{\alpha'}), \qquad \text{...(I.21)}$$

donde $\Delta^{(\ell)}(R)$ esta formada por el producto directo

$$\Delta^{(\ell)}(R) = \delta(R) \otimes D^{(\ell)}(R)$$

con

$$\delta(R)_{\alpha'\alpha} = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad P_R \mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_{\alpha'} \\ 0 & \text{si} \quad P_R \mathbf{R}_\alpha \neq \mathbf{R}_{\alpha'}, \end{cases} \qquad \text{...(I.22)}$$

la cual es una matriz de $m \times m$, siendo m el número de átomos equivalentes que corresponden al conjunto σ . En general la representación $\Delta^{(\ell)}(R)$ es reducible y por lo tanto es posible expresarla como una suma directa de representaciones irreducibles

$$\Delta^{(\ell)} = n^{\ell}_1 \Gamma^1 \oplus n^{\ell}_2 \Gamma^2 \oplus \cdots \oplus n^{\ell}_\mu \Gamma^\mu \oplus \cdots \oplus n^{\ell}_{u_g} \Gamma^{u_g}, \qquad \text{...(I.23)}$$

donde u_g corresponde al número de representaciones irreducibles del grupo G (por supuesto, u_g será finito si el grupo es finito) y n^{ℓ}_{μ} al número de veces que la representación irreducible μ está contenida en $\Delta^{(\ell)}$. Esta multiplicidad se evalua mediante la expresión[20]

$$n^{\ell}_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_{R \subset G} \chi^{\mu}(R)^{*} \, \chi(\delta(R)) \, \chi^{\ell}(R) \;, \qquad \ldots (I.24)$$

donde $\chi(R)$ denota a la traza de la matriz $\Gamma(R)$.

Ahora bien, las funciones base que se transforman de acuerdo a la j-ésima columna de la representación irreducible μ se construyen mediante el operador de proyección $\mathcal{P}^{\mu}_{j}$, el cual esta definido por[21]

$$\mathcal{P}^{\mu}_{j} = \frac{l_{\mu}}{g} \sum_{R \subset G} \Gamma(R)^{(\mu)*}_{j'j} \, P_{R} \;, \qquad \ldots (I.25)$$

donde l_{μ} corresponde a la dimensión de la representación irreducible μ. Dado un conjunto σ y una l, aplicando $\mathcal{P}^{\mu}_{j}$ a toda función $\phi^{\sigma}_{\ell m}$ con la ayuda de la regla de transformación (I.21) y ortonormalizando las funciones resultantes, se obtienen n^{ℓ}_{μ} funciones base, las cuales serán denotadas por $F^{\mu,j}_{\sigma\ell n}$ (aquí n^{ℓ}_{μ} =n). Cada una de estas funciones base se transforma de acuerdo a la j-ésima columna de la representación irreducible (μ) bajo las operaciones del grupo

$$P_{R} \, F^{\mu,j}_{\sigma\ell n} = \sum_{j'} \Gamma(R)^{\mu}_{j'j} \, F^{\mu,j'}_{\sigma\ell n} \;. \qquad \ldots (I.26)$$

Explícitamente estas funciones base tienen la siguiente forma

$$F^{\mu,j}_{\sigma\ell n} = \sum_{\alpha' m} S^{\mu,j,\alpha'}_{\ell n m} \, \phi^{\sigma}_{\ell m}(\mathbf{r}_{\alpha'}) \;. \qquad \ldots (I.27)$$

Una vez construidas las funciones base de la representación irreducible μ, los desarrollos de las funciones de onda de las regiones atómicas y exterior en términos de dichas funciones estarán dados por

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r}_{\alpha} + \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_{\sigma\ell n} C^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \, F^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \quad ; \quad \alpha = 0,1,\ldots,N. \qquad \ldots (I.28)$$

o introduciendo (I.27)

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r}_{\alpha} + \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_{\substack{\sigma \ell n \\ \alpha_{\sigma}, m}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \, S^{\mu,j,\alpha_{\sigma}}_{\ell n m} \, R^{\sigma}_{\ell}(r_{\alpha};E) \, Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha_{\sigma}}) \,. \qquad \ldots (I.29)$$

Aquí es conveniente hacer la siguiente observación. La función de onda $\Psi_j^{\mu}(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha)$ sigue teniendo la propiedad (I.26)

$$P_R \Psi_j^{\mu} = \sum_{j'} \Gamma(R)^{\mu}_{j'j} \Psi^{\mu}_{j'} \ ;$$

es posible obtener tantos desarrollos de $\Psi_j^{\mu}(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha)$ como dimensión de la representación irreducible

$$\{\Psi_j^{\mu}\} \quad j = 1, 2, \ldots, \text{dim. de la rep. irred. } \mu.$$

Sin embargo, debido a la degeneración de estas funciones es suficiente con tomar una de ellas.

El hacer un desarrollo como (I.29) tiene la ventaja de seccionar el problema original de una sola matriz secular en tantas matrices seculares de menor dimensión como representaciones irreducibles haya. Esto es posible debido a la propiedad

$$\int \Psi_j^{\mu} \hat{H} \Psi_k^{\nu} d\mathbf{r} \neq 0 \quad \text{sólo si } \mu = \nu \ , k = j \ ,$$

lo cual es una consecuencia directa del teorema de gran ortogonalidad[22] y significa que las funciones de diferente representación irreducible no se "mezclan".

Una vez que se cuenta con las funciones de onda de las regiones I y III, sólo falta obtener las funciones de Green para dar comienzo a la obtención de las ecuaciones seculares.

Funciones de Green

Con base en un análisis de la partición del espacio de esferas tangentes, las funciones de Green necesarias son (figura I.3)

a) $$G_0(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}'_\alpha + \mathbf{R}_\alpha) = G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_\alpha) \qquad \alpha \neq 0$$
$$r_\alpha > r'_\alpha$$

b) $$G_0(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}'_\beta + \mathbf{R}_\beta) = G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}) \qquad \beta \neq \alpha, 0$$
$$r_\alpha < |\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}|$$

c) $$G_0(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}'_0 + \mathbf{R}_0) = G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}) \qquad \alpha \neq 0$$
$$r_\alpha < |\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}|$$

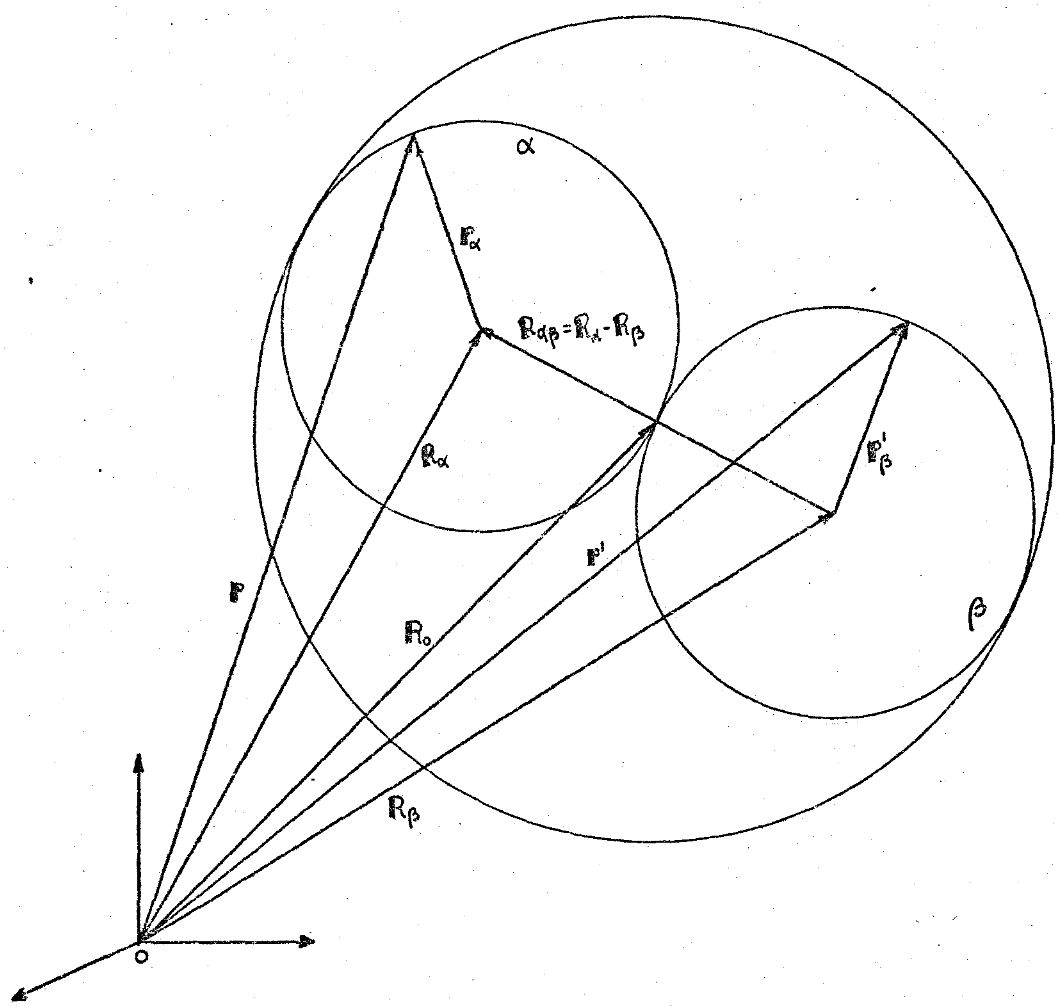


Figura I.3. Ilustración de la relación entre vectores para el cálculo de las- funciones de Green

d) $G_o(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o, \mathbf{r}'_o+\mathbf{R}_o) = G_o(\mathbf{r}_o, \mathbf{r}'_o)$
$r'_o > r_o$

e) $G_o(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o, \mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta) = G_o(\mathbf{r}_o, \mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{o\beta})$.
$r_o > |\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_{\beta o}|$

Es necesario obtener estas funciones de Green para los casos $k^2>0$ $(E>\bar{V}_{II})$ y $k^2<0$ $(E<V_{II})$, los cuales corresponden a resolver las-ecuaciones

$$(\nabla^2+k^2)G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad ; \quad k^2=E-\bar{V}_{II} \qquad \text{...(I.30)}$$

$$(\nabla^2-k^2)\,G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad ; \quad k^2=|E-\bar{V}_{II}| . \qquad \text{...(I.31)}$$

Para obtener las funciones de Green[23] en la representación de momento angular se propone el siguiente desarrollo en armónicos-esféricos

$$G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_L g_\ell(r,r')\,Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}') . \qquad \text{...(I.32)}$$

En esta misma representación la distribución $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ tiene la-forma[24]

$$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{r^2}\,\delta(r-r')\sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}') . \qquad \text{...(I.33)}$$

Substituyendo estas dos expresiones en (I.30) y sabiendo que

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(-\hat{\mathbf{L}}^2\right) \qquad \text{...(I.34)}$$

se obtiene

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\left\{\ell(\ell+1)-r^2k^2\right\}\right]g_\ell(r,r') = -\frac{1}{r^2}\,\delta(r-r') . \qquad \text{...(I.35)}$$

Así, se ha transformado la ecuación de tres variables (I.30)a una ecuación unidimensional. La función de Green $g_\ell(r,r')$ se construye-mediante el producto de dos soluciones de la ecuación homogénea - de (I.35)

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\left\{\ell(\ell+1)-r^2k^2\right\}\right]W(r) = 0 \quad ; \qquad \text{...(I.36)}$$

una satisfaciendo las condiciones a la frontera en el origen y - la otra en el "infinito".

Si se efectúa el cambio de variable $W(kr)=Z(kr)/(kr)^{1/2}$, la ecuación (I.36) se transforma en

$$r^2\frac{d^2Z(kr)}{dr^2}+r\frac{dZ(kr)}{dr}+\left\{k^2r^2-(l+1/2)^2\right\}Z(kr)=0\ . \qquad \ldots(I.37)$$

Esta ecuación es la de Bessel con soluciones $j_\ell(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}J_{\ell+1/2}(kr)$ (funciones esféricas de Bessel) y $n_\ell(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}N_{\ell+\frac{1}{2}}(kr)$ (funciones esféricas de Neumann). Para el estudio de estados estacionarios, cuando $k^2>0$ es conveniente utilizar la función de Green de espacio libre para ondas estacionarias. Esta función de Green tendrá como condiciones a la frontera las siguientes: regular en el origen y estacionaria a kr grande. Estas condiciones las cumplen las funciones $j_\ell(kr)$ y $n_\ell(kr)$ respectivamente, puesto que

$$j_\ell(kr)\approx\frac{2^\ell\ell!}{(2\ell+1)}(kr)^\ell$$

$$n_\ell(kr)\approx-\frac{1}{kr}\cos(kr-\ell\tfrac{\pi}{2}),$$

cuando $kr \gg l(l+1)/2$. Con excepción del punto $r=r'$ la función de Green debe satisfacer la ecuación homogénea (I.37) y por lo tanto

$$g_\ell(r,r')=\begin{cases}C\,j_\ell(kr)\,n_\ell(kr') & r\le r'\\ C\,n_\ell(kr)\,j_\ell(kr') & r>r'\end{cases}, \qquad \ldots(I.38)$$

donde se está tomando en cuenta el hecho de que la función $g_\ell(r,r')$ debe ser simétrica con respecto a r y r'. La constante C se determina mediante la expresión de la discontinuidad de la derivada de $g_\ell(r,r')$[25]

$$\lim_{\varepsilon\to 0} r^2\frac{d\,g_\ell(r,r')}{dr}\Bigg|_{r=r'-\varepsilon}^{r=r'+\varepsilon}=-1\ . \qquad \ldots(I.39)$$

Esta expresión se obtiene al integrar la ecuación (I.35) de $r=r'-\varepsilon$ a $r=r'+\varepsilon$ y tomar el límite cuando $\varepsilon\to 0$.

Substituyendo (I.38) en (I.39) se obtiene

$$r^2C\left\{\frac{dn_\ell(kr)}{dr}\,j_\ell(kr)-n_\ell(kr)\,\frac{dj_\ell(kr)}{dr}\right\}=-1$$

Por otra parte el Wronskiano de j_ℓ y n_ℓ está dado por

$$W[j_\ell(kr), n_\ell(kr)] = \frac{1}{k^2 r^2},$$

de modo que

$$C = -k .$$

Tomando en cuenta este resultado se obtiene para la función de Green

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -k \sum_L j_\ell(kr_<)\, n_\ell(kr_>)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') . \qquad \ldots(\mathrm{I}.40)$$

Para obtener la solución de (I.31) es posible proceder de dos formas. Una de ellas sería resolviendo directamente (I.31) con $k^2 = |E - \overline{V}_{II}|$ y la otra sería resolviendo (I.30) manteniendo el signo de k^2 implícito. Siguiendo el segundo método, las soluciones linealmente independientes de (I.30) son $j_\ell(ikr)$, $n_\ell(ikr)$ y cualquier combinación lineal entre ellas, como por ejemplo $h_\ell^{(+)}(ikr) = j_\ell(ikr) + i n_\ell(ikr)$. En este caso las condiciones a la frontera convenientes son: regular en el origen y que se anule a kr grande (estados ligados). Estas condiciones a la frontera las cumplen las funciones j_ℓ (ikr) y $h_\ell^{(+)}$(ikr) respectivamente. Esto se justificará más adelante. Tomando en cuenta esto la función de Green $g_\ell(r,r')$ estará dada por

$$g_\ell(r,r') = \begin{cases} C\, j_\ell(ikr)\, h_\ell^{(+)}(ikr') & r \le r' \\ C\, j_\ell(ikr')\, h_\ell^{(+)}(ikr) & r > r' \end{cases}$$

y la constante

$$C = -\frac{1}{ik\, W[j_\ell(ikr), h_\ell^{(+)}(ikr)]\, r^2} = -k$$

de modo que

$$g_\ell(r,r') = -k\, j_\ell(ikr_<)\, h_\ell^{(+)}(ikr_>) .$$

Ahora se introducen las siguientes definiciones de las funciones modificadas de Bessel y modificadas de Hankel respectivamente

$$i^\ell\, i_\ell(kr) = j_\ell(ikr)$$

$$-i^{\ell}\, k_{\ell}^{(1)}(kr) = h_{\ell}^{(1)}(ikr) \;,$$

las cuales son reales para argumentos reales. Como justificación a que estas funciones cumplen con las condiciones a la frontera antes exigidas se tiene

$$i_{\ell}(kr) \approx \frac{(kr)^{\ell}}{(2\ell+1)!!} \qquad kr \ll 1$$
$$k_{\ell}^{(1)}(kr) \approx \frac{e^{-kr}}{kr} \qquad kr \gg \frac{\ell(\ell+1)}{2}$$

Al substituir las funciones modificadas en $g_{\ell}(r,r')$ se obtiene

$$g_{\ell}(r,r') = k\,(-)^{\ell}\, i_{\ell}(kr)\, k_{\ell}^{(1)}(kr) \;,$$

y por lo tanto

$$G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = k\sum_{L}(-)^{\ell}\, i_{\ell}(kr_<)\, k_{\ell}^{(1)}(kr_>)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}})\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}') . \qquad \ldots(\mathrm{I}.41)$$

Con las funciones (I.40) y (I.41) se obtienen directamente las funciones de Green (a) y (d)

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\alpha) = -k\sum_{L} j_\ell(kr'_\alpha)\,\eta_\ell(kr_\alpha)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \qquad k^2>0 \qquad \ldots(\mathrm{I}.42)$$

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\alpha) = k\sum_{L} (-)^{\ell}\, i_\ell(kr'_\alpha)\, k_\ell^{(1)}(kr_\alpha)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \qquad k^2<0 \qquad \ldots(\mathrm{I}.43)$$

$$G_o(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}'_o) = -k\sum_{L} j_\ell(kr_o)\,\eta_\ell(kr'_o)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_o)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_o) \qquad k^2>0 \qquad \ldots(\mathrm{I}.44)$$

$$G_o(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}'_o) = +k\sum_{L} (-)^{\ell}\, i_\ell(kr_o)\, k_\ell^{(1)}(kr'_o)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_o)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_o) \qquad k^2<0 \;. \qquad \ldots(\mathrm{I}.45)$$

Para el caso $k^2>0$ las funciones de Green en dos centros estarán dadas por

b) $$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = -k\sum_{L} j_\ell(kr_\alpha)\,\eta_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})$$

c) $$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}) = -k\sum_{L} \eta_\ell(k|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}|)\, j_\ell(kr_\alpha)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}})$$

e) $$G_o(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{o\beta}) = -k\sum_{L} j_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{o\beta}|)\,\eta_\ell(kr_o)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_o)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{o\beta}})$$

y cuando $k^2 < 0$

$$b)\ G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}) = k \sum_L (-)^\ell i_\ell(kr_\alpha)\, k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}})$$

$$c)\ G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}) = k \sum (-)^\ell i_\ell(kr_\alpha)\, k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}|)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}})$$

$$e)\ G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}) = k \sum_L (-)^\ell k^{(1)}_\ell(kr_0)\, i_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}|)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_0)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}}) \,.$$

Estas expresiones, mediante los siguientes desarrollos[26]

$$\underset{R_{\alpha\beta} > r'_\beta}{\eta_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}})} = 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}(L;L')\, \eta_{\ell''}(kR_{\alpha\beta}) \times$$
$$\times Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_\beta)$$

$$\underset{r'_0 > R_{\alpha 0}}{\eta_\ell(k|\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}})} = 4\pi \sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell-\ell''} I_{L''}(L;L')\, j_{\ell''}(kR_{\alpha 0})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha 0}) \times$$
$$\times\, \eta_{\ell'}(kr'_0)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_0)$$

$$j_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}}) = 4\pi \sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell-\ell''} I_{L''}(L;L')\, j_{\ell''}(kR_{0\beta})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\beta}) \times$$
$$\times\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\,.$$

$$\underset{R_{\alpha\beta} > r'_\beta}{k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}})} = 4\pi \sum_{L'L''} (-)^{\ell+\ell'} I_{L''}(L;L')\, k^{(1)}_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta}) \times$$
$$\times\, i_{\ell'}(kr'_\beta)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)$$

$$\underset{R_{\alpha 0} < r'_0}{k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}})} = 4\pi \sum_{L'L''} (-)^{\ell+\ell'} I_{L''}(L;L')\, i_{\ell''}(kR_{\alpha 0})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha 0}) \times$$
$$\times\, k^{(1)}_{\ell'}(kr'_0)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_0)$$

$$i_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta}}) = 4\pi \sum_{L'L''} (-)^{\ell+\ell'} I_{L''}(L;L')\, i_{\ell''}(kR_{0\beta})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\beta}) \times$$
$$\times\, i_{\ell'}(kr'_\beta)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta),$$

se transforman en

$$\underset{r_\alpha < |\mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}|}{b)\ G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta})} = - \sum_{LL'} G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, j_\ell(kr_\alpha)\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) \qquad \ldots(I.46)$$

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)=4\pi k i^{l'-l}\sum_{L''} i^{l''} I_{L''}(L;L')\eta_{l''}(kR_{\alpha\beta})Y_{L''}(\widehat{\mathbb{R}}_{\alpha\beta})$$

c) $$G_o(\mathbb{r}_\alpha,\mathbb{r}'_o-\mathbb{R}_{\alpha o})=-\sum_{LL'} G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)j_l(kr_\alpha)\eta_{l'}(kr'_o)Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbb{r}}'_o) \quad \ldots(I.47)$$

$r_\alpha < |\mathbb{r}'_o+\mathbb{R}_{o\alpha}|$, $r'_o > R_{\alpha o}$

$$G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)=4\pi k i^{l'-l}\sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L;L')j_{l''}(kR_{\alpha o})Y_{L''}(\widehat{\mathbb{R}}_{\alpha o})$$

e) $$G_o(\mathbb{r}_o,\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{o\beta})=-\sum_{LL'} G^{o\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)\eta_l(kr_o)j_{l'}(kr'_\beta)Y_L(\hat{\mathbb{r}}_o)Y_{L'}(\hat{\mathbb{r}}'_\beta) \quad \ldots(I.48)$$

$r_o > |\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{o\beta}|$

$$G^{o\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)=4\pi k i^{l'-l}\sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L;L')j_{l''}(kR_{o\beta})Y_{L''}(\widehat{\mathbb{R}}_{o\beta}),$$

para $k^2>0$, y para $k^2<0$

b) $$G_o(\mathbb{r}_\alpha,\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{\alpha\beta})=-\sum_{LL'}(-)^{l'+l} G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)i_l(kr_\alpha)i_{l'}(kr'_\beta)Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbb{r}}'_\beta) \quad \ldots(I.49)$$

$r_\alpha < |\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{\alpha\beta}|$

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)=4\pi k(-)^{l+1}\sum_{L''} I_{L''}(L;L')k^{(1)}_{l''}(kR_{\alpha\beta})Y_{L''}(\widehat{\mathbb{R}}_{\alpha\beta})$$

c) $$G_o(\mathbb{r}_\alpha,\mathbb{r}'_o-\mathbb{R}_{\alpha o})=-\sum_{LL'}(-)^{l'+l} G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)i_l(kr_\alpha)k^{(1)}_{l'}(kr'_o)Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbb{r}}'_o) \quad \ldots(I.50)$$

$r_o > |\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{\alpha o}|$, $r'_o > R_{\alpha o}$

$$G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)=4\pi k(-)^{l+1}\sum_{L''} I_{L''}(L;L')i_{l''}(kR_{\alpha o})Y_{L''}(\widehat{\mathbb{R}}_{\alpha o})$$

e) $$G_o(\mathbb{r}_o,\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{o\beta})=-\sum_{LL'}(-)^{l'+l} G^{o\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)k^{(1)}_l(kr_o)i_{l'}(kr'_\beta)Y_L(\hat{\mathbb{r}}_o)Y_{L'}(\hat{\mathbb{r}}'_\beta)$$

$r_o > |\mathbb{r}'_\beta-\mathbb{R}_{o\beta}|$

$$G^{o\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)=4\pi k(-)^{l+1}\sum_{L''} I_{L''}(L;L')i_{l''}(kR_{o\beta})Y_{L''}(\widehat{\mathbb{R}}_{o\beta}).$$

...(I.51)

Ecuaciones Seculares

Las ecuaciones seculares se obtendrán a partir de (I.12a) - y (I.12b) una vez que se substituyan las funciones de onda (I.29) y las correspondientes funciones de Green obtenidas en la sección anterior. Primeramente se tratará el caso $k^2>0$. En adelante se - omitirá el proceso de límite en (I.12a) y (I.12b) con el objeto - de simplificar la notación.

Substituyendo (I.29),(I.42),(I.46) y (I.47) en (I.12a) se - obtiene

$$
\begin{aligned}
\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{R}_{\alpha_\rho}+\mathbf{R}_{\alpha_\rho}) = \oint \Big\{ & -k\sum_{L'} j_{\ell'}(kr'_\alpha)\eta_{\ell'}(kr_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha_\rho})Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_{\alpha_\rho})\nabla'\sum_{\substack{\sigma\ell n\\ \gamma_\sigma m}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell n} S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell n m} R^{\sigma}_{\ell}(r'_{\gamma_\sigma};E)Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_{\gamma_\sigma}) \\
& -\sum_{\substack{\sigma\ell n\\ \gamma_\sigma m}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell n} S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell n m} R^{\sigma}_{\ell}(r_{\gamma_\sigma};E)Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_{\gamma_\sigma})\nabla'\Big(-k\sum_{L'} j_{\ell'}(kr'_\alpha)\eta_{\ell'}(kr_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha_\rho})Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_{\alpha_\rho})\Big)\Big\}\cdot d\boldsymbol{\sigma}'_\alpha \\
+\sum_{\beta\neq\alpha_0}^{N}\oint\Big\{ & -\sum_{LL'} G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) j_\ell(kr_\alpha) j_{\ell'}(kr'_\beta)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\nabla'\sum_{\substack{\sigma\ell''n''\\ \gamma_\sigma m''}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell''n''} S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell''n''m''} R^{\sigma}_{\ell''}(r'_{\gamma_\sigma};E)Y^{\ell''}_{m''}(\hat{\mathbf{r}}'_{\gamma_\sigma}) \\
& -\sum_{\substack{\sigma\ell''n''\\ \gamma_\sigma m''}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell''n''} S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell''n''m''} R^{\sigma}_{\ell}(r'_{\gamma_\sigma};E)Y^{\ell''}_{m''}(\hat{\mathbf{r}}'_{\gamma_\sigma})\nabla'\Big(-\sum_{LL'} G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) j_\ell(kr_\alpha) j_{\ell'}(kr'_\beta)Y_{L'}(kr'_\beta)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\Big)\Big\}\cdot d\boldsymbol{\sigma}'_\beta \\
+\oint\Big\{ & -\sum_{LL'} G^{\alpha 0}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E) j_\ell(kr_\alpha)\eta_{\ell'}(kr'_0)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_0)\nabla'\sum_{\substack{\sigma\ell''n''\\ \gamma_\sigma m''}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell''n''} S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell''n''m''} R^{\sigma}_{\ell''}(r'_{\gamma_\sigma};E)Y^{\ell''}_{m''}(\hat{\mathbf{r}}'_{\gamma_\sigma}) \\
& -\sum_{\substack{\sigma\ell''n''\\ \gamma_\sigma m''}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell''n''} S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell''n''m''} R^{\sigma}_{\ell''}(r'_{\gamma_\sigma};E)Y^{\ell''}_{m''}(\hat{\mathbf{r}}'_{\gamma_\sigma})\nabla'\Big(-\sum_{LL'} G^{\alpha 0}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E) j_\ell(kr_\alpha)\eta_{\ell'}(kr'_0)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_0)\Big)\Big\}\cdot d\boldsymbol{\sigma}'_0 .
\end{aligned}
$$

...(I.52)

Las integrales a efectuar son del tipo

$$
\oint j_{\ell'}(kr_\alpha)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\nabla R^{\sigma}_{\ell}(r_\gamma;E)Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_\gamma)\cdot d\boldsymbol{\sigma}_\alpha
$$

$$
\oint R^{\sigma}_{\ell}(r_\gamma;E)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\nabla j_\ell(kr_\beta)Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\beta)\cdot d\boldsymbol{\sigma}_\beta \qquad ; \; d\boldsymbol{\sigma} = \hat{\mathbf{n}}\, dS .
$$

A fin de efectuar estas integrales con facilidad se expresa el - operador nabla en coordenadas esféricas

$$
\nabla = \hat{\mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} .
$$

Por otra parte, $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector normal a la superficie S , el cual será (1,0,0) si se integra sobre la superficie exterior y (-1,0,0) si se integra sobre las superficies atómicas.

Debido a la aproximación de esferas tangentes la integral - de traslape entre dos armónicos esféricos se anula

$$
\oint Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, Y^{\ell'}_{m'}(\hat{\mathbf{r}}_\beta)\, d\Omega_\beta = \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}\delta_{\alpha\beta} ,
$$

de modo que la ecuación (I.52) se transforma en

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r}_{\alpha_\rho}+\mathbb{R}_{\alpha_\rho}) = k\, b_\alpha^2 \sum_{\ell n m} C_{\rho(\alpha)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\alpha_\rho} \eta_\ell(kr_\alpha)\left[j_\ell(kb_\alpha), R_\ell^{\rho}(b_{\alpha_\rho};E)\right] Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)$$

$$+\sum_{\beta\neq\alpha,0}^{N}\left\{ b_\beta^2 \sum_{\ell m}\sum_{\ell' m' n'} G_{LL'}^{\alpha\beta}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j} S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma} j_\ell(kr_\alpha)\left[j_{\ell'}(kb_\beta), R_{\ell'}^{\sigma(\beta)}(b_\beta;E)\right] Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)\right\}$$

$$- b_0^2 \sum_{\ell m}\sum_{\ell' n' m'} G_{LL'}^{\alpha 0}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E)\, C_{\sigma(0)\ell' n'}^{\mu,j} S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,0_\sigma} j_\ell(kr_\alpha)\left[\eta_{\ell'}(kb_{0_\sigma}), R_\ell^{\sigma(0)}(b_0;E)\right] Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)\,. \qquad \text{...(I.53)}$$

En esta ecuación

$$[f(kr), g(kr)] = f(kr)\,\frac{dg(kr)}{dr} - g(kr)\,\frac{df(kr)}{dr}\,.$$

Substituyendo ahora

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r}_{\alpha_\rho};\mathbb{R}_{\alpha_\rho}) = \sum_{\substack{\ell n m\\ \sigma \gamma_\sigma}} C_{\sigma\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\gamma_\sigma} R_\ell^{\sigma}(r_{\gamma_\sigma};E)\, Y_m^{\ell}(\hat{\mathbb{r}}_{\gamma_\sigma})\,,$$

multiplicando por $Y_{m''}^{\ell''}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha_\rho})$, integrando sobre $d\mathbf{r}_{\alpha_\rho}$ y sumando sobre α, se obtiene

$$\sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_n C_{\rho(\alpha)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\alpha_\rho} R_\ell^{\rho}(b_{\alpha_\rho};E) = k\sum_\alpha b_\alpha^2 \sum_n b_\alpha^2 C_{\rho(\alpha)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\alpha_\rho} \eta_\ell(kb_\alpha)\left[j_\ell(kb_\alpha), R_\ell^{\sigma(\alpha)}(b_{\alpha_\rho};E)\right]$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_{\beta\neq 0,\alpha}^{N} b_\beta^2 \sum_{\ell' n' m'} G_{L;L'}^{\alpha_\rho\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j} S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma}\left[j_{\ell'}(kb_\beta); R_{\ell'}^{\sigma(\beta)}(b_\beta;E)\right] j_\ell(kb_{\alpha_\rho})$$

$$-\sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 b_0^2 \sum_{\ell' n' m'} G_{L;L'}^{\alpha_\rho 0}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E)\, C_{\sigma(0)\ell' n'}^{\mu,j} S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,0}\left[\eta_\ell(kb_0), R_\ell^{\sigma(0)}(b_0;E)\right] j_\ell(kb_{\alpha_\rho}). \qquad \text{...(I.54)}$$

El primer término de la derecha puede ser transformado mediante- la identidad

$$\frac{\eta_\ell(kb)}{j_\ell(kb)}\left[j_\ell(kb), R_\ell(b;E)\right] = \eta_\ell(kb) R_\ell'(b;E) - \eta_\ell(kb) R_\ell(b;E)\,\frac{j_\ell'(kb)}{j_\ell(kb)}$$

$$= \left[\eta_\ell(kb), R_\ell(b;E)\right] + \frac{1}{kb^2}\,\frac{R_\ell(b;E)}{j_\ell(kb)} \qquad ; \quad \left[j_\ell(kb), \eta_\ell(kb)\right] = \frac{1}{kb^2}\,,$$

donde por comodidad se ha omitido el subíndice del radio de la - esfera. Substituyendo este resultado en (I.54)

$$\sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_n C_{\rho(\alpha)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\alpha_\rho} R_\ell^{\rho}(b_{\alpha_\rho};E) = \sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_n C_{\rho(\alpha)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell m n}^{\mu,j,\alpha_\rho} R_\ell^{\rho}(b_{\alpha_\rho};E)$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2 \left\{ k\sum_n \delta_{\alpha\beta}\, C_{\sigma(\beta)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\beta_\sigma}\left[\eta_\ell(kb_{\beta_\sigma}), R_\ell^{\sigma(\beta)}(b_{\beta_\sigma};E)\right] j_\ell(kb_{\alpha_\rho})\right.$$

$$+\sum_{\ell'n'm'}(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{\beta o})G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell'n'}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}[j_{\ell'}(kb_\beta),R^\sigma_{\ell}(b_\beta;E)]\,j_\ell(kb_\alpha)$$

$$-\sum_{\ell'n'm'}\delta_{\beta o}G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell'n'}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}[n_{\ell'}(kb_\beta),R^\sigma_{\ell'}(b_\beta;E)]\,j_\ell(kb_\alpha)\Big\}.$$

El primer término de la derecha es igual al de la izquierda y por lo tanto

$$\sum_{\alpha=1}^{N}b_\alpha^2\Big\{\sum_{\beta=0}^{N}b_\beta^2\,k\sum_{\ell'nm'}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell'n}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'nm'}[n_{\ell'}(kb_\beta),R^\sigma_{\ell'}(b_\beta;E)]$$

$$+\sum_{\beta\neq 0,\alpha}^{N}b_\beta^2\sum_{\ell'n'm'}G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell'n'}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}[j_{\ell'}(kb_\beta),R^\sigma_{\ell'}(b_\beta;E)]$$

$$-\sum_{\beta=0}^{N}b_\beta^2\sum_{\ell'n'm'}\delta_{\beta o}G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell'n'}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}[n_\ell(kb_o),R^{\sigma(o)}_{\ell'}(b_o;E)]\Big\}j_\ell(kb_\alpha)=0\,.$$

Esta ecuación tiene solución si y sólo si el término que está entre paréntesis se anula. Tomando en cuenta esto y definiendo las siguientes variables

$$[K_\ell(E)]^{-1}_\sigma=k\,\frac{[R^\sigma_\ell(b_{\beta_\sigma};E),n_\ell(kb_{\beta_\sigma})]}{[R^\sigma_\ell(b_{\beta_\sigma};E),j_\ell(kb_{\beta_\sigma})]}\quad;\quad\sigma\neq\sigma(o)\qquad\ldots(I.55)$$

$$\left.\begin{aligned}A^{\mu,j}_{\sigma\ell n}&=b_\beta^2\,k\,[j_\ell(kb_{\beta_\sigma}),R^\sigma_\ell(b_{\beta_\sigma};E)]\,C^{\mu,j}_{\sigma\ell n}\;;\quad\beta=1,2,\ldots,N.\\A^{\mu,j}_{\sigma(o)\ell n}&=b_o^2\,k\,[R^{\sigma(o)}_\ell(b_o;E),n_\ell(kb_o)]\,C^{\mu,j}_{\sigma(o)\ell n}\;;\quad\beta=o.\end{aligned}\right\}\ldots(I.56)$$

se tiene

$$\sum_{\beta=0}^{N}\sum_{\ell'n'm'}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}[K_\ell(E)]^{-1}_{\sigma(\beta)}+(1-\delta_{\beta o})(1-\delta_{\alpha\beta})G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}$$

$$+\delta_{\beta o}G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm'}\Big\}A^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell'n'}=0\,.$$

Si esta expresión se multiplica por $S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm}$ y se suma sobre α_ρ y m, entonces

$$\sum_{\alpha_\rho=1}^{N}\sum_{\beta=0}^{N}\sum_{\ell'n'}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{\ell\ell'}\sum_{m}S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell n'm}S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell'n'm}[K_\ell(E)]^{-1}_{\sigma(\beta)}+$$

$$+ (1-\delta_{\beta o})(1-\delta_{\beta\alpha}) \sum_{mm'} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}$$

$$+ \delta_{\beta o} \sum_{mm'} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E) S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'} \Big\} A^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'} = 0 \,.$$

La doble suma $\sum_{\alpha_\rho=1}^{N} \sum_{\beta=0}^{N}$ puede ser substituída por $\sum_{\sigma} \sum_{\alpha_\rho} \sum_{\beta_\sigma}$. El primer término de la expresión que está entre paréntesis será cero a menos que $\alpha=\beta$ ó $\sigma=\rho$, y como $[K_\ell(E)]^{-1}_\sigma$ depende únicamente de σ y l, entonces

$$\sum_{\sigma} \sum_{\ell' n'} \Big\{ \delta_{\sigma\rho} \delta_{\ell\ell'} \sum_{\alpha_\rho} \sum_{m} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell' n' m} [K_\ell(E)]^{-1}_\rho$$

$$+ \sum_{\alpha_\rho m} \sum_{\beta_\sigma m} (1-\delta_{\beta o})(1-\delta_{\alpha\beta}) S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}$$

$$+ \sum_{\alpha_\rho m} \sum_{\beta_\sigma m'} \delta_{\beta o} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) S^{\mu,j,0_\sigma}_{\ell' n' m'} \Big\} A^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'} = 0 \;; \; \rho \neq \rho(0) \,.$$

Debido a la ortonormalidad de las funciones base

$$\sum_{\alpha_\rho} \sum_{m} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell n' m} = \delta_{nn'} \,,$$

las ecuaciones seculares se transforman en

$$\sum_{\sigma} \sum_{\ell' n'} \Big\{ \delta_{\sigma\rho} \delta_{\ell\ell'} \delta_{nn'} [K_\ell(E)]^{-1}_\sigma + \sum_{\alpha_\rho m} \sum_{\beta_\sigma m'} (1-\delta_{o\beta})(1-\delta_{\alpha\beta}) S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'} S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}$$

$$+ \sum_{\alpha_\rho m} \sum_{\beta_\sigma m'} \delta_{\beta o} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E) S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'} \Big\} A^{\mu,j}_{\sigma\ell' n'} = 0 \,.$$

Finalmente, si se define

$$G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell' n'} = \sum_{\alpha_\rho m} \sum_{\beta_\sigma m'} (1-\delta_{o\beta})(1-\delta_{\alpha\beta}) S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}$$

$$+ \sum_{\alpha_\rho m} \sum_{\beta_\sigma m'} \delta_{\beta o} S^{\mu,j,\alpha_\rho}_{\ell nm} G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha o};E) S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'} \qquad \ldots(I.57)$$

se obtiene

$$\sum_{\sigma} \sum_{\ell' n'} \Big\{ \delta_{\sigma\rho} \delta_{\ell\ell'} \delta_{nn'} [K_\ell(E)]^{-1}_\rho + G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell' n'} \Big\} A^{\mu,j}_{\sigma\ell' n'} = 0 \;; \; \rho \neq \rho(0),\, \mathbb{R}^2 > 0 \qquad \ldots(I.58)$$

Substituyendo ahora (I.29),(I.44) y (I.48) en (I.12b) y efectuando las integrales

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}_0)=\sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2 \Big\{-\sum_{\ell n m} k\,\delta_{0\beta}\, C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell n}\, S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell n m}\, j_\ell(kr_\beta)\,[n_\ell(kb_\beta), R_\ell^{\sigma(\beta)}(b_{\beta_\sigma};E)]\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\beta)$$

$$+(1-\delta_{0\beta})\sum_{\ell m}\sum_{\ell' n' m'} G^{0\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\beta};E)\, C^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\, S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\, n_\ell(kr_0)\,[j_{\ell'}(kb_\beta), R^{\sigma(\beta)}_{\ell'}(b_{\beta_\sigma};E)]\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}_0)\Big\}\cdot$$

...(I.58')

Si ahora se introduce el desarrollo

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}_0)=\sum_{\substack{\ell n m\\ \sigma\gamma_\sigma}} C^{\mu,j}_{\sigma\ell n}\, S^{\mu,j,\gamma_\sigma}_{\ell n m}\, R^{\sigma}_{\ell}(r_{\gamma_\sigma};E)\, Y^{\ell}_{m}(\hat{\mathbf{r}}_{\gamma_\sigma}),$$

se multiplica por $Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0_\rho})$ y se integra;

$$b_0^2\sum_n C^{\mu,j}_{\rho(0)\ell n}\, S^{\mu,j,0_\rho}_{\ell n m}\, R^{\rho(0)}_{\ell}(b_0;E)=b_0^2\sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2\Big\{-\sum_n k\,\delta_{0\beta}\, C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell n}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell n m}\, j_\ell(kb_{\beta_\sigma})\,\times$$

$$\times[n_\ell(kb_{\beta_\sigma}), R^{\sigma(\beta)}_{\ell}(b_{\beta_\sigma};E)]+(1-\delta_{0\beta})\sum_{\ell' n' m'} G^{0\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\beta};E)\, C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\,\times$$

$$\times[j_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}), R^{\sigma(\beta)}_{\ell'}(b_{\beta_\sigma};E)]\, n_\ell(kb_{0_\rho})\Big\}.$$

El primer término de la derecha puede transformarse mediante la identidad

$$\frac{j_\ell(kb)}{n_\ell(kb)}[n_\ell(kb), R^{\sigma}_{\ell}(b;E)]=j_\ell(kb)\,R^{\sigma\prime}_{\ell}(b;E)-\frac{R^{\sigma}_{\ell}(b;E)}{n_\ell(kb)}\frac{1}{kb^2}-R^{\sigma}_{\ell}(b;E)\,j'_\ell(kb)$$

$$=[j_\ell(kb), R^{\sigma}_{\ell}(b;E)]-\frac{R^{\sigma}_{\ell}(b;E)}{n_\ell(kb)}\frac{1}{kb^2}$$

de la siguiente forma

$$b_0^2\sum_n C^{\mu,j}_{\rho(0)\ell n}\, S^{\mu,j,0_\rho}_{\ell n m}\, R^{\rho(0)}_{\ell}(b_{0_\rho};E)=b_0^2\sum_n C^{\mu,j}_{\rho(0)\ell n}\, S^{\mu,j,0_\rho}_{\ell n m}\, R^{\rho(0)}_{\ell}(b_0;E)$$

$$-b_0^2\sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2\Big\{k\,\delta_{0\beta}\sum_n C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell n}\, S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell n m}\,[j_\ell(kb_{\beta_\sigma}), R^{\sigma(\beta)}_{\ell}(b_{\beta_\sigma};E)]$$

$$+(1-\delta_{0\beta})\sum_{\ell' n' m'} G^{0\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\beta};E)\, C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'}\, S^{\mu,j,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\,[j_{\ell'}(kb_\beta), R^{\sigma(\beta)}_{\ell}(b_{\beta_\sigma};E)]\Big\}\, n_\ell(kb_{0_\rho})$$

o simplificando

$$\sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2\sum_{\ell' n' m'}\Big\{-k\,\delta_{0\beta}\,\delta_{\ell\ell'}\,\delta_{mm'}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\,[j_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}), R^{\sigma(\beta)}_{\ell'}(b_{\beta_\sigma};E)]$$

$$+(1-\delta_{o\beta})G^{o\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\left[j_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}),R^{\sigma}_{\ell'}(b_{\beta_\sigma};E)\right]\Big\}C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'}=0\ .$$

Si se introduce la definición

$$[K_\ell(E)]^{-1}_{\rho(o)} = k\,\frac{[R^{\rho}_{\ell}(b_o;E),j_\ell(kb_o)]}{[R^{\rho}_{\ell}(b_o;E),n_\ell(kb_o)]}\ ; \qquad \dots(I.59)$$

entonces

$$\sum_{\beta=0}^{N}\sum_{\ell' n' m'}\left\{\delta_{o\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}[K_{\ell'}(E)]^{-1}_{\rho}+(1-\delta_{o\beta})G^{o\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\right\}A^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'}=0\ .$$

Al igual que en el caso anterior, se multiplica por $S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell n m}$, se suma sobre m y se cambia la suma $\sum_\beta$ por $\sum_\sigma\sum_{\beta_\sigma}$, para obtener

$$\sum_{\sigma}\sum_{\ell' n'}\left\{\delta_{\rho\sigma}\delta_{\ell\ell'}\sum_m S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell n m}S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell' n' m'}[K_{\ell'}(E)]^{-1}_{\rho}+\sum_{\substack{\beta_\sigma m'\\ \beta\neq 0}}\sum_m S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell m n}G^{o\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\right\}A^{\mu,j}_{\sigma\ell' n'}=0\ .$$

Esta expresión, por ortonormalidad de las funciones de onda

$$\sum_m S^{\mu,1,0}_{\ell n m}S^{\mu,1,0}_{\ell n' m}=\delta_{nn'}$$

se transforma en

$$\sum_{\sigma}\sum_{\ell' n'}\left\{\delta_{\rho\sigma}\delta_{\ell\ell'}\delta_{nn'}[K_{\ell'}(E)]^{-1}_{\rho}+\sum_m\sum_{\substack{\beta_\sigma m'\\ \beta\neq 0}}S^{\mu,1,0}_{\ell m n}G^{0,\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\right\}A^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell' n'}=0\ .$$

En la doble suma $\sum_m\sum_{\beta_\sigma m'}$ no se ha incluído una suma sobre átomos equivalentes del conjunto ρ , puesto que en este caso a éste únicamente pertenece la esfera exterior.

Por último, definiendo

$$G^{\rho(o)\sigma}_{\ell n;\ell' n'}=\sum_m\sum_{\beta_\sigma m'}(1-\delta_{o\beta})S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell n m}G^{o\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{o\beta};E)S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\ , \qquad \dots(I.60)$$

se obtiene para $\rho=\rho(o)$.

$$\sum_{\sigma}\sum_{\ell' n'}\left\{\delta_{\sigma\rho}\delta_{\ell\ell'}\delta_{nn'}[K_{\ell}(E)]^{-1}_{\rho}+G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell' n'}\right\}A^{\mu,j}_{\sigma\ell' n'}=0\ ;\ k^2>0\ \dots(I.61)$$

Para obtener las ecuaciones seculares cuando $k^2 < 0$, se substituye (I.29),(I.43),(I.49) y (I.50) en (12a). Después de efectuar las integrales se tiene

$$\Psi_j^\mu(\mathbb{r}_{\alpha_\rho}+\mathbb{R}_{\alpha_\rho}) = \sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2 \Big\{ \delta_{\alpha\beta}\, k \sum_{\ell n m} (-)^{\ell+1} C_{\sigma\ell n}^{\mu,j}\, S_{\ell n m}^{\mu,1,\beta_\sigma}\, k_\ell^{(1)}(kr_\beta)\,[i_\ell(kb_\beta), R_\ell^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)]\, Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\beta)$$

$$+(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{o\beta}) \sum_{\ell m}\sum_{\ell' m' n'} (-)^{\ell+\ell'} G_{L;L'}^{\alpha\beta}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j}\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\, i_\ell(kr_\alpha)\,[i_{\ell'}(kb_\beta), R_{\ell}^\sigma(b_\beta;E)]\, Y_L(\hat{\mathbb{r}}_{\alpha_\rho})$$

$$-\delta_{o\beta} \sum_{\ell m}\sum_{\ell' m' n'} (-)^{\ell+\ell'} G_{L;L'}^{\alpha_\rho\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j}\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\, i_\ell(kr_\alpha)\,[k_{\ell'}^{(1)}(kb_\beta), R_\ell^\sigma(b_\beta;E)]\, Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)\,\Big\} .$$

Substituyendo

$$\Psi_j^\mu(\mathbb{r}_{\alpha_\rho}+\mathbb{R}_{\alpha_\rho}) = \sum_{\substack{\sigma\ell n\\ \gamma_\sigma m}} C_{\sigma\ell n}^{\mu,j}\, S_{\ell n m}^{\mu,1,\gamma_\sigma}\, R_\ell^\sigma(r_{\gamma_\sigma};E)\, Y_L(\hat{\mathbb{r}}_{\gamma_\sigma}),$$

multiplicando por $Y_{m''}^{\ell''}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha_\rho})$, integrando sobre $d\mathbf{r}_{\alpha_\rho}$ y sumando sobre $\alpha=1,\ldots,N$, entonces

$$\sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_n C_{\rho(\alpha)\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,1,\alpha_\rho} R_\ell^\rho(b_\alpha;E) = \sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha^2 \sum_{\beta=0}^{N} \Big\{ \delta_{\alpha\beta}\, k \sum_n (-)^{\ell+1} C_{\sigma\ell n}^{\mu,j}\, S_{\ell n m}^{\mu,1,\beta_\sigma}\, k_\ell^{(1)}(kb_{\beta_\sigma})[i_\ell(kb_\beta), R_\ell^\sigma(b_\beta;E)]$$

$$+(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{o\beta}) \sum_{\ell' m' n'} (-)^{\ell+\ell'} G_{L;L'}^{\alpha_\rho\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, C_{\sigma\ell' n'}^{\mu,j}\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\, i_\ell(kb_{\alpha_\rho})\,[i_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}), R_{\ell'}^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)]$$

$$-\delta_{\beta o} \sum_{\ell' m' n'} (-)^{\ell+\ell'} G_{L;L'}^{\alpha_\rho\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j}\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\, i_\ell(kb_{\beta_\sigma})\,[k_{\ell'}^{(1)}(kb_{\beta_\sigma}), R_{\ell'}^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)]\Big\} .$$

Esta expresión, con ayuda de las identidades

$$[i_\ell(kb), k_\ell^{(1)}(kb)] = (-)^{\ell+1}\frac{1}{kb^2}$$

$$\frac{k_\ell^{(1)}(kb)}{i_\ell(kb)}[i_\ell(kb), R_\ell^\sigma(b;E)] = [k_\ell^{(1)}(kb), R_\ell^\sigma(b;E)] + (-)^{\ell+1}\frac{1}{kb^2}\,\frac{R_\ell^\sigma(b;E)}{i_\ell(kb)}$$

y simplificando se transforma en

$$\sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2 \sum_{\ell' n' m'} \Big\{ k\,\delta_{\alpha\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}(-)^{\ell'+1} S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\,[k_\ell^{(1)}(kb_{\beta_\sigma}), R_\ell^{\sigma(\beta)}(b_{\beta_\sigma};E)]$$

$$+(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{o\beta})(-)^{\ell+\ell'} G_{L;L'}^{\alpha_\rho\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\,[i_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}), R_{\ell'}^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)]$$

$$-\delta_{o\beta}(-)^{\ell+\ell'} G_{L;L'}^{\alpha\beta}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,1,\beta_\sigma}\,[k_\ell^{(1)}(kb_{\beta_\sigma}), R_{\ell'}^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)]\Big\} C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j} = 0 .$$

Definiendo ahora

$$[t_\ell(E)]_\sigma^{-1} = k(-)^{\ell+1}\frac{[R_\ell^\sigma(b_{\beta\sigma};E), k_\ell^{(1)}(kb_{\beta\sigma})]}{[R_\ell^\sigma(b_{\beta\sigma};E), i_\ell(kb_{\beta\sigma})]} \quad \sigma\neq\sigma(0)\ ;\ \beta=1,..,N \qquad ...(I.62)$$

$$\left.\begin{array}{ll} A^{\mu,1}_{\sigma(\beta)\ell n} = (-)^{\ell+1} b_\beta^2 k [i_\ell(kb_{\beta\sigma}), R_\ell^\sigma(b_{\beta\sigma};E)]\, C^{\mu,1}_{\sigma(\beta)\ell n} & \beta=1,2,...,N \quad \sigma\neq\sigma(0) \\ A^{\mu,1}_{\sigma(0)\ell n} = (-)^{\ell+1} b_0^2 k [R_\ell^\sigma(b_0;E), k_\ell^{(1)}(kb_0)]\, C^{\mu,1}_{\sigma(0)\ell n} & \beta=0\ ;\ \sigma=\sigma(0) \end{array}\right\} ..(I.63)$$

se obtiene para las ecuaciones seculares

$$\sum_{\beta=0}^{N}\sum_{\ell' n' m'}\Big\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}[t_{\ell'}(E)]_\rho^{-1} + (1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{0\beta})\, G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}$$

$$+ \delta_{0\beta}\, G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E) S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\Big\} A^{\mu,1}_{\sigma(\beta)\ell' n'} = 0.$$

Aquí, se ha omitido $(-)^\ell$ por ser factor común con respecto a la suma sobre l'. Finalmente, se multiplica por $S^{\mu,1,\alpha_\rho}_{\ell nm}$, se suma sobre α_ρ y m , para obtener

$$\sum_\sigma\sum_{\ell' n'}\Big\{\delta_{\sigma\rho}\delta_{\ell\ell'}\delta_{nn'}[t_{\ell'}(E)]_\rho^{-1} + G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell' n'}\Big\} A^{\mu,1}_{\sigma\ell' n'} = 0 \quad ;\ k^2<0\ ,\ \rho\neq\rho(0). \qquad ...(I.64)$$

donde

$$G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell' n'} = \sum_{\alpha_\rho m}\sum_{\beta_\sigma m'}(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{0\beta})\, S^{\mu,1,\alpha_\rho}_{\ell nm}\, G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}$$

$$+ \sum_{\alpha_\rho m}\sum_{\beta_\sigma m'}\delta_{0\beta}\, S^{\mu,1,\alpha_\rho}_{\ell nm}\, G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'} \quad , \qquad ...(I.65)$$

Para el caso en el que $\rho=\rho(0)$ se substituye (I.29),(I.45)-y (I.51) en (12b). Una vez efectuadas las integrales se obtiene

$$\Psi^\mu_j(\mathbb{R}_0+\mathbb{R}_0) = \sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2\Big\{\sum_{\ell nm}(-)^\ell k\,\delta_{0\beta}\, C^{\mu,1}_{\sigma(\beta)\ell n}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell nm}\, i_\ell(kr_\beta)[k_\ell^{(1)}(kb_\beta), R_\ell^\sigma(b_\beta;E)]\, Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\beta)$$

$$+ (1-\delta_{\beta 0})\sum_{\ell m}\sum_{\ell' n' m'}(-)^{\ell'+\ell}\, G^{0\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{0\beta};E)\, C^{\mu,1}_{\sigma(\beta)\ell' n'}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell' n' m'}\, k_\ell^{(1)}(kr_0)\ \times$$

$$\times\ [i_{\ell'}(kb_{\beta\sigma}), R^\sigma_{\ell'}(b_{\beta\sigma};E)]\, Y_L(\hat{\mathbb{r}}_0)\Big\}. \qquad ...(I.65')$$

Introduciendo el desarrollo

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r}_o+\mathbb{R}_o) = \sum_{\substack{\ell n m \\ \sigma \gamma_\sigma}} C_{\sigma\ell n}^{\mu,j} S_{\ell n m}^{\mu,j,\gamma_\sigma} R_\ell^\sigma(r_{\gamma_\sigma};E) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_{\gamma_\sigma}) ,$$

multiplicando por $Y_{m''}^{\ell''}(\hat{\mathbf{r}}_{o_\rho})$, integrando sobre $d\mathbf{r}_{o\rho}$ y utilizando la identidad

$$\frac{i_\ell(kb)}{k_\ell^{(1)}(kb)}\left[k_\ell^{(1)}(kb), R_\ell^\sigma(b;E)\right] = \left[i_\ell(kb), R_\ell^\sigma(b;E)\right] - \frac{R_\ell^\sigma(b;E)}{k_\ell^{(1)}(kb)}\frac{(-)^{\ell+1}}{kb^2}$$

se obtiene, después de simplificar

$$\sum_{\beta=0}^{N} b_\beta^2 \sum_{\ell' n' m'} \Big\{ k\,\delta_{o\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}(-)^{\ell'} S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma}\left[i_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}), R_\ell^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)\right]$$

$$+(1-\delta_{o\beta})(-)^{\ell'+\ell} G_{L;L'}^{o\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{o\beta};E)\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma}\left[i_{\ell'}(kb_{\beta_\sigma}), R_{\ell'}^\sigma(b_{\beta_\sigma};E)\right]\Big\} C_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j} = 0 .$$

Introduciendo en esta ecuación las definiciones (I.63) y la definición

$$\left[t_\ell(E)\right]_{\rho(o)}^{-1} = k(-)^{\ell+1}\frac{\left[R_\ell^\rho(b_o;E), i_\ell(kb_o)\right]}{\left[R_\ell^\rho(b_o;E), k_\ell^{(1)}(kb_o)\right]} \;;\quad \beta=0 \;,\; \rho=\rho(o). \qquad \ldots(\text{I.66})$$

entonces

$$\sum_{\beta=0}^{N}\sum_{\ell' n' m'} \left\{\delta_{o\beta}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma}\left[t_{\ell'}(E)\right]_\rho^{-1} + (1-\delta_{o\beta})\, G_{L;L'}^{o\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{o\beta};E)\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma}\right\} A_{\sigma(\beta)\ell' n'}^{\mu,j} = 0 .$$

Ahora se multiplica por $S_{\ell n m}^{\mu,j,0_\rho}$, se suma sobre m y se toma en cuenta la ortonormalidad de las funciones de onda para obtener

$$\sum_\sigma \sum_{\ell' n'} \left\{\delta_{\sigma\rho}\delta_{\ell\ell'}\delta_{nn'}\left[t_{\ell'}(E)\right]_\sigma^{-1} + \sum_m \sum_{\beta_\sigma m'} (1-\delta_{o\beta}) S_{\ell n m}^{\mu,j,0_\rho} G_{L;L'}^{o\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{o\beta};E)\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma}\right\} A_{\sigma\ell' n'}^{\mu,j} = 0$$

$$\ldots(\text{I.67})$$

Por último, definiendo

$$G_{\ell n;\ell' n'}^{\rho(o)\sigma} = \sum_m \sum_{\beta_\sigma m'} (1-\delta_{op})\, S_{\ell n m}^{\mu,j,0_\rho} G_{\ell m;\ell' m'}^{o\beta_\sigma}(\mathbb{R}_{o\beta};E)\, S_{\ell' n' m'}^{\mu,j,\beta_\sigma} ,$$

se obtiene

$$\sum_\sigma \sum_{\ell' n'} \left\{\delta_{\sigma\rho}\delta_{\ell\ell'}\delta_{nn'}\left[t_\ell(E)\right]_\rho^{-1} + G_{\ell n;\ell' n'}^{\rho\sigma}\right\} A_{\sigma\ell' n'}^{\mu,j} = 0 \quad ;\; k^2<0. \qquad \ldots(\text{I.68})$$

$$\rho=\rho(o)$$

Los sistemas de ecuaciones seculares (I.58,I.61) y (I.65, I.68) tendrán solución no trivial si y sólo si el determinante de la matriz asociada se anula. Los elementos de matriz $k_\ell(E)_\sigma$ y $t_\ell(E)_\sigma$ contienen la información del potencial. Los elementos de matriz $G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell' n'}$ contienen la información de la geometría de la molécula. Ambos tipos de elementos de matriz contienen a la energía como parámetro. La condición de que el determinante asociado a la matriz secular se anule, es equivalente a buscar los polos de la matriz de transición T o de reactancia K del cúmulo. Este punto de vista se discutirá más adelante.

Significado de las Definiciones

Es posible obtener una solución multicéntrica para la función de onda de la región intersticial mediante la substitución de las funciones de Green (I.42-I.45) en la ecuación

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\beta=0}^{N} \int_{\sigma} \left\{ G_0(\mathbf{r}_\beta, \mathbf{r}'_\beta) \nabla' \Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r}'_\beta + \mathbf{R}_\beta) - \Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r}'_\beta + \mathbf{R}_\beta) \nabla' G_0(\mathbf{r}_\beta, \mathbf{r}'_\beta) \right\} \cdot d\boldsymbol{\sigma}_\beta \quad .$$

Para el caso $k^2>0$, una vez hechas las integrales

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\beta=1}^{N} b_\beta^2 \sum_{\ell n m} k\, C^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell n}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell n m} \left[j_\ell(k b_{\beta_\sigma}), R^{\sigma}_{\ell}(b_{\beta_\sigma}; E) \right] \eta_\ell(k r_{\beta_\sigma}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\beta_\sigma})$$

$$- b_0^2 \sum_{\ell n m} k\, C^{\mu,1,0_\rho}_{\rho(0)\ell n}\, S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell n m} \left[\eta_\ell(k b_0), R^{\rho}_{\ell}(b_0; E) \right] j_\ell(k r_0) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_0) \quad .$$

Esta expresión se transforma en

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\ell n m} A^{\mu,j}_{\sigma(\beta)\ell n}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell n m}\, \eta_\ell(k r_{\beta_\sigma}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\beta_\sigma}) + \sum_{\ell n m} A^{\mu,j}_{\rho(0)\ell n}\, S^{\mu,1,0_\rho}_{\ell n m}\, j_\ell(k r_0) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_0) \, ,$$

al introducir las definiciones (I.56). Si ahora se introduce la definición

$$\mathcal{A}^{\mu,j,\beta}_{\sigma\ell m} = \sum_{n} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n}\, S^{\mu,1,\beta_\sigma}_{\ell n m} \, , \qquad \ldots(\mathrm{I.69})$$

entonces

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbf{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\ell m} \mathcal{A}^{\mu,j,\beta}_{\sigma\ell m}\, \eta_\ell(k r_{\beta_\sigma}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\beta_\sigma}) + \sum_{\ell m} \mathcal{A}^{\mu,1,0}_{\rho(0)\ell m}\, j_\ell(k r_0) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_0) \, . \qquad \ldots(\mathrm{I.70})$$

El primer término de esta expresión se interpreta como ondas salientes dispersadas por los centros atómicos y el segundo término como una onda entrante dispersada por la esfera exterior. Así, la función de onda de la región intersticial estará dada por una suma de ondas dispersadas, con amplitudes $\mathcal{A}^{\mu,1,\beta}_{\sigma \ell m}$.

Es posible obtener la función de onda de la zona intersticial pero con respecto a un solo centro. Esta función, referida al centro α estará dada por (I.53), de modo que, después de substituir (I.56)

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbb{r}_\alpha+\mathbb{R}_\alpha)_{II} = \sum_{\ell n m} A^{\mu,1}_{\sigma(\alpha)\ell n} S^{\mu,1,\alpha\sigma}_{\ell n m} \eta_\ell(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)$$

$$+\sum_{\beta\neq\alpha,0}^{N}\sum_{\ell' n' m'}\sum_{\ell m} G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) A^{\mu,1}_{\sigma(\beta)\ell' n'} S^{\mu,1,\beta\sigma}_{\ell' n' m'} j_\ell(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha)$$

$$+\sum_{\ell m}\sum_{\ell' n' m'} G^{\alpha 0}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E) A^{\mu,1}_{\sigma(0)\ell' n'} S^{\mu,1,0}_{\ell' n' m'} j_\ell(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha) .$$

Definiendo ahora

$$\mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma(\alpha)\ell m} = \sum_{\beta\neq\alpha,0}^{N}\sum_{\ell' m'} G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\mathcal{A}^{\mu,1,\beta}_{\sigma(\beta)\ell' m'} + \sum_{\ell' m'} G^{\alpha 0}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E)\mathcal{A}^{\mu,1,0}_{\sigma(0)\ell' m'} , \quad \ldots (I.71)$$

se obtiene

$$\Psi^{\mu}_{j}(\mathbb{r}_\alpha+\mathbb{R}_\alpha)_{II} = \sum_{\ell m} \mathcal{A}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma(\alpha)\ell m} \eta_\ell(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha) + \sum_{\ell m} \mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma(\alpha)\ell m} j_\ell(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha) \quad \ldots (I.72)$$

La función de onda intersticial también podrá interpretarse como una onda incidente de amplitud $\mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma(\alpha)\ell m}$ y una onda dispersada de amplitud $\mathcal{A}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma(\alpha)\ell m}$. Estas amplitudes de dispersión estan relacionadas por los factores de estructura, los cuales transfieren la información de las ondas dispersadas por centro por L, al centro α como onda incidinente. Es por esto que a los factores de estructura también se les llama propagadores, aunque en principio este nombre esta reservado a las funciones de Green mismas.

Si se presta ahora atención al dispersor α y se demanda la continuidad de la función de onda y su derivada sobre la superficie de su esfera, entonces

$$\frac{R_\ell^{\sigma'}(b_\alpha;E)}{R_\ell^{\sigma}(b_\alpha;E)} = \frac{\mathcal{A}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}\,\eta'_\ell(kb_\alpha)+\mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}\,j'_\ell(kb_\alpha)}{\mathcal{A}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}\,\eta_\ell(kb_\alpha)+\mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}\,j'_\ell(kb_\alpha)}$$

y rearreglando

$$\frac{\mathcal{A}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}}{\mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}} = -\frac{[R_\ell^{\sigma}(b_\alpha;E),j_\ell(kb_\alpha)]}{[R_\ell^{\sigma}(b_\alpha;E),\eta_\ell(kb_\alpha)]} \quad ;\ \alpha=1,2,\dots,N.$$

Este cociente que resulta de dividir la amplitud de la onda dis - persada entre la amplitud de la onda incidente, es lo que se denomina en teoría de dispersión como la tangente de los corrimientos de fase,[27] esto es

$$\frac{\mathcal{A}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}}{\mathcal{B}^{\mu,1,\alpha}_{\sigma\ell m}} = \tan\eta_\ell^{\sigma(\alpha)} = -kK_\ell^{\sigma(\alpha)},$$

donde también se ha introducido la definición para la"matriz de - reactancia" o "matriz K". Rearreglando esta última expresión se - obtiene el resultado

$$[K_\ell(E)]^{-1}_\sigma = k\,\frac{[R_\ell^{\sigma}(b_\alpha;E),\eta_\ell(kb_\alpha)]}{[R_\ell^{\sigma}(b_\alpha;E),j_\ell(kb_\alpha)]} \quad ;\ \alpha=1,\dots,N.$$

Esta expresión corresponde justamente a la definición (I.55) dada anteriormente.

Con respecto a la esfera exterior, de (I.58') se obtiene

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbf{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\ell m}\mathcal{A}^{\mu,1,0}_{\sigma(0)\ell m}\,j_\ell(kr_0)\,Y_m^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}_0) + \sum_{\ell m}\mathcal{B}^{\mu,1,0}_{\sigma(0)\ell m}\,\eta_\ell(kr_0)\,Y_m^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}_0) \qquad \dots(\text{I.73})$$

donde

$$\mathcal{B}^{\mu,1,0}_{\sigma(0)\ell m} = \sum_{\beta\neq 0}^{N}\sum_{\ell' m'} G^{0\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\beta};E)\,\mathcal{A}^{\mu,1,\beta}_{\sigma(\beta)\ell' m'} \quad . \qquad \dots(\text{I.74})$$

Si se demanda la continuidad de la función de onda y su derivada- se obtiene la definición (I.59).

Siguiendo el mismo procedimiento para el caso $k^2<0$, se obtiene para la función de onda intersticial multicéntrica

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\beta=1}^{N} b_\beta^2 \sum_{\ell n m} k(-)^{\ell+1} C_{\sigma(\beta)\ell n}^{\mu,1} S_{\ell n m}^{\mu,1,\beta_\sigma} \left[i_\ell(kb_{\beta_\sigma}), R_\ell^{\sigma(\beta)}(b_\beta;E) \right] k_\ell^{(1)}(kr_\beta) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\beta)$$

$$+ b_0^2 \sum_{\ell n m} k(-)^{\ell} C_{\sigma(0)\ell n}^{\mu,1} S_{\ell n m}^{\mu,1,0_\sigma} \left[k_\ell^{(1)}(kb_0), R_\ell^{\sigma(0)}(b_0;E) \right] i_\ell(kr_0) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_0) \;;$$

expresión que, introduciendo las definiciones (I.63) y (I.69), - se transforma en

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r})_{\mathrm{II}} = \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\ell m} \mathcal{A}_{\sigma(\beta)\ell m}^{\mu,j,\beta} k_\ell^{(1)}(kr_\beta) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\beta) + \sum_{\ell m} \mathcal{A}_{\sigma(0),\ell m}^{\mu,j,0} i_\ell(kr_0) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_0), \quad \ldots(\mathrm{I}.75)$$

donde aquí, las funciones esféricas modificadas de Hankel y Bessel juegan el papel de ondas salientes y entrantes respectivamente.

A partir de (I.61') se introducen las definiciones (I.63) - para obtener la función de onda con respecto al centro α

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r}_\alpha + \mathbb{R}_\alpha)_{\mathrm{II}} = \sum_{\ell m} \mathcal{A}_{\sigma\ell m}^{\mu,j,\alpha} k_\ell^{(1)}(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha) + \sum_{\ell m} \mathcal{B}_{\sigma\ell m}^{\mu,j,\alpha} i_\ell(kr_\alpha) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_\alpha), \quad \ldots(\mathrm{I}.76)$$

donde

$$\mathcal{B}_{\sigma\ell m}^{\mu,j,\alpha} = \sum_{\beta\neq 0,\alpha}^{N} \sum_{\ell' m'} G_{L;L'}^{\alpha\beta}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) \mathcal{A}_{\sigma(\beta)\ell' m'}^{\mu,j,\beta} + \sum_{\ell' m'} G_{L;L'}^{\alpha 0}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E) \mathcal{A}_{\sigma(0)\ell' m'}^{\mu,j,0} \quad \ldots(\mathrm{I}.77)$$

Para la esfera exterior, a partir de (I.65') y de las defi- niciones (I.63) se obtiene

$$\Psi_j^{\mu}(\mathbb{r}_0 + \mathbb{R}_0)_{\mathrm{II}} = \sum_{\ell m} \mathcal{A}_{\sigma(0)\ell m}^{\mu,j,0} i_\ell(kr_0) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_0) + \sum_{\ell m} \mathcal{B}_{\sigma(0)\ell m}^{\mu,j,0} k_\ell^{(1)}(kr_0) Y_L(\hat{\mathbb{r}}_0), \quad \ldots(\mathrm{I}.78)$$

donde

$$\mathcal{B}_{\sigma(0)\ell m}^{\mu,j,0} = \sum_{\beta\neq 0}^{N} \sum_{\ell' m'} G_{L;L'}^{0\beta}(\mathbb{R}_{0\beta};E) \mathcal{A}_{\sigma(\beta)\ell' m'}^{\mu,j,\beta}. \quad \ldots(\mathrm{I}.79)$$

Introduciendo las definiciones

$$i^{\ell} i_\ell(kr) = j_\ell(ikr)$$
$$-i^{\ell} k_\ell^{(1)}(kr) = h_\ell^{(1)}(ikr)$$

la expresión (I.76) puede ser escrita de la siguiente forma

$$\Psi_i^{\mu}(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_A)_{II} = \sum_{\ell m} \mathcal{B}_{\sigma\ell m}^{\mu,i\alpha}\, i^{-\ell} \left\{ j_\ell(ik r_\alpha) + \frac{\mathcal{A}_{\sigma\ell m}^{\mu,i,\alpha}(-i^{-\ell})}{\mathcal{B}_{\sigma\ell m}^{\mu,i,\alpha}(i^{-\ell})}\, h_\ell^{(+)}(ik r_\alpha) \right\} Y_m^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \,,$$

pero de acuerdo a la teoría de dispersión

$$-\frac{\mathcal{A}_{\sigma\ell m}^{\mu,i,\alpha}}{\mathcal{B}_{\sigma\ell m}^{\mu,i,\alpha}} = \operatorname{sen}\eta_\ell\, e^{i\eta_\ell}$$

y puesto que la matriz de transición esta definida como

$$t_\ell = -\frac{1}{k}\operatorname{sen}\eta_\ell\, e^{i\eta_\ell} \,,$$

entonces

$$t_\ell(E)_\sigma = \frac{-1}{k}\,\frac{[R_\ell^\sigma(b_\alpha;E), i_\ell(kb_A)]}{[R_\ell^\sigma(b_\alpha;E), k_\ell^{(1)}(kb_A)]}$$

donde el cociente $\mathcal{A}_{\sigma\ell m}^{\mu,i,\alpha}/\mathcal{B}_{\sigma\ell m}^{\mu,i,\alpha}$ se ha obtenido al exigir la continuidad de la función (I.76) y su derivada sobre la superficie S_α, al igual que como se hizo para obtener (I.72').

La expresión (I.81) es idéntica a la definición (I.62) excepto por el factor $(-)^{\ell}$. Un resultado análogo se obtiene para la esfera exterior.

Matriz K

En las secciones pasadas se obtuvieron las ecuaciones seculares mediante el formalismo de las funciones de Green. Por otra parte, como ya fue mencionado, existen otras alternativas para llegar a los mismos resultados; se pudo haber partido de las expresiones para la función de onda intersticial (I.70, I.75), las cuales son solución de la ecuación $(\nabla^2+k^2)\Psi(\mathbf{r})_{II}=0$, y de las funciones de onda atómicas, para después exigir la continuidad de las funciones de onda y sus derivadas sobre la superficie de las esferas. Sin embargo, es posible seguir otro método; la búsqueda de valores propios mediante el determinante (I.68') es equivalente a la búsqueda de polos de la matriz K (o T, según sea el caso) del cúmulo. A continuación se obtendrá una expresión para la matriz K del cúmulo con el objeto de ver la equivalencia entre ambos métodos.[28] No se obtendrá la matriz T, pues el procedimiento es totalmente análogo, ni tampoco se tomará en cuenta -

la simetría del cúmulo y la existencia de la esfera exterior.

Si se considera el problema de dispersión sencilla, la función de onda en la región donde el potencial del dispersor es despreciable estará dada por

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} B_L \left\{ j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_0}) - k \sum_{L_1} \eta_{\ell_1}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|) Y_{L_1}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_0}) K_{L_1L} \right\}; \quad \ldots (I.80)$$

el dispersor está centrado en $\mathbf{R}_0$ y se esta tomando en cuenta la posibilidad de que el potencial no sea esféricamente simétrico mediante la introducción de una matriz de reactancia no diagonal. En función de la matriz t se tendría

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} B_L \left\{ j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_0}) - i k \sum_{L_1} h^{(+)}_{\ell_1}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|) Y_{L_1}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_0}) t_{L_1L} \right\}.$$

Se considerará ahora un proceso de dispersión múltiple en el cual se origina una onda incidente de amplitud $B_L^{0,A}$ (con respecto al centro arbitrario $\mathbf{R}_A$) en la región con potencial constante y es dispersada por las esferas atómicas.Al igual que en el caso de dispersión sencilla la función de onda en la región con potencial constante estará dada por

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} B_L^{0,A} \left\{ j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A}) - k \sum_{L_1} \eta_{\ell_1}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|) Y_{L_1}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A}) K_{L_1L} \right\} \quad \ldots (I.81)$$

donde K representa a la matriz de reactancia del cúmulo.

La función de onda de la región intersticial se puede escribir en función de los dispersores individuales,de la siguiente forma

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} B_L^{0,\alpha} j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha}) + \sum_{\beta\neq\alpha} \sum_{L} A_L^{\beta} \eta_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta}) \quad \ldots (I.82)$$

El primer término representa a la función de onda incidente con respecto al centro α y de amplitud $B_L^{0,\alpha}$. El segundo término representa las ondas dispersadas por las esferas atómicas. Si en (I.82) se introduce la matriz k por dispersor, entonces

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} B_L^{0,\alpha}\, j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha}) - k \sum_{\beta\neq\alpha,0} \sum_{L} K_L^\beta B_L^\beta\, \eta_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta}) \qquad \ldots(\text{I.83})$$

donde se ha supuesto la simetría esférica del potencial de los dispersores. Es posible referir con respecto al centro α el desarrollo multicéntrico (I.83) mediante los siguientes desarrollos

$$\underset{R_{\alpha\beta} > |\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta|}{\eta_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\beta})} = \frac{1}{k} \sum_{L'} G_{L'L}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, j_{\ell'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha}) \qquad \ldots(\text{I.84})$$

$$G_{L'L}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k \sum_{L''} i^{\ell-\ell''-\ell'}\, I_L(L';L'')\, j_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})$$

$$j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_0}) = \frac{1}{k} \sum_{L'} G_{L'L}^{\alpha 0}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E)\, j_{\ell'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha}) \qquad \ldots(\text{I.85})$$

$$G_{L'L}^{\alpha 0}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E) = 4\pi k \sum_{L''} i^{\ell-\ell''-\ell'}\, I_L(L';L'')\, j_{\ell''}(kR_{\alpha 0})\, Y_L(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha 0}) .$$

Substituyendo estas expresiones en (I.83)

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} \Big\{ B_L^{0,\alpha} - \sum_{\beta\neq\alpha} \sum_{L'} G_{LL'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, K_{L'}^\beta B_{L'}^\beta \Big\}\, j_\ell(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha}),$$

y por lo tanto, la amplitud total incidente con respecto al centro α estará dada por

$$B_L^\alpha = B_L^{0,\alpha} - \sum_{\beta\neq\alpha} \sum_{L'} G_{LL'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta})\, K_{L'}^\beta B_{L'}^\beta \;;$$

rearreglando

$$\sum_{\beta} \sum_{L'} \Big\{ \delta_{\alpha\beta}\delta_{LL'} + G_{LL'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, K_{L'}^\beta \Big\} B_{L'}^\beta = B_L^{0,\alpha}$$

e invirtiendo

$$B_L^\alpha = \sum_{\beta} \sum_{L'} \Big\{ \delta_{\alpha\beta}\delta_{LL'} + G_{LL'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, K_{L'}^\beta \Big\}^{-1} B_L^{0,\beta} , \qquad \ldots(\text{I.86})$$

donde en este caso

$$G_{LL'}^{\alpha\alpha} \equiv 0$$

Regresando al desarrollo multicéntrico de la función de onda intersticial, su contribución incidente es

$$\Psi_{inc}(\mathbf{r})_{II} = \sum_{L} B_L^{0,A}\, j_l(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A})$$

con respecto al centro arbitrario $\mathbf{R}_A$. Mediante el desarrollo - (I.85), pero definiendo ahora

$$\Delta_{L';L}^{\alpha,A} = 4\pi \sum_{L''} i^{l-l''-l'}\, I_L(L';L'')\, j_{l''}(kR_{\alpha A})\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha A}) , \qquad \text{...(I.87)}$$

la función de onda incidente con respecto al centro α será

$$\Psi_{inc}(\mathbf{r})_{II} = \sum_{LL'} j_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A})\, \Delta_{L'L}^{\alpha A}\, B_L^{0,A} .$$

Así, es posible interpretar $\sum_L \Delta_{L'L}^{\alpha A} B_L^{0,A}$ como la amplitud de la - onda incidente con respecto al centro α , esto es

$$B_{L'}^{0,\alpha} = \sum_{L} \Delta_{L'L}^{\alpha A} B_L^{0A} .$$

La contribución a la función de onda dispersada es

$$\Psi_{disp}(\mathbf{r})_{II} = -k \sum_{\alpha} \sum_{L} \eta_l(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha})\, K_L^\alpha B_L^\alpha \qquad \text{...(I.88)}$$

Esta función puede referirse al centro arbitrario $\mathbf{R}_A$ mediante - el desarrollo

$$\eta_l(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|)\, Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha}) \underset{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|>R_{A\alpha}}{=} \sum_{L'} \Delta_{L'L}^{A\alpha}\, \eta_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|)\, Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A}) \qquad \text{...(I.89)}$$

donde $\Delta_{L'L}^{A\alpha}$ está definida en (I.87). Substituyendo (I.89) en - (I.88)

$$\Psi_{disp}(\mathbf{r})_{II} = -k \sum_{\alpha} \sum_{LL'} \eta_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|)\, Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A})\, \Delta_{L'L}^{A\alpha}\, K_L^\alpha B_L^\alpha ,$$

pero como B_L^α esta dada por (I.86)

$$\Psi_{disp}(\mathbf{r})_{II} = -k \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{LL'} \sum_{L_1} \Delta_{L'L}^{A,\alpha} \left\{ \delta_{\alpha\beta}\delta_{LL_1} + G_{LL_1}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, K_{L_1}^\beta \right\}^{-1} K_L^\alpha\, \eta_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|)\, Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A})\, B_{L_1}^{0,\beta}$$

o también

$$\Psi_{disp.}(\mathbf{r})_{II} = -k\sum_{L'L_2}\sum_{\alpha L}\sum_{\beta L_1}\Delta^{A,\alpha}_{L'L}K^{\alpha}_{L}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{LL_1}+G^{\alpha\beta}_{LL_1}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)K^{\beta}_{L_1}\right\}^{-1}\Delta^{\beta,A}_{L_1L_2}B^{0A}_{L_2}\eta_{\ell'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|)Y_{L'}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_A}) \; , \quad \ldots(I.90)$$

después de haber introducido (I.88). Si se compara esta última expresión con la contribución a la onda dispersada del cúmulo en (I.81) se obtiene para la matriz K del cúmulo, con respecto al centro arbitrario $\mathbf{R}_A$

$$K^{A}_{L'L_2} = \sum_{\alpha L}\sum_{\beta L_1}\Delta^{A,\alpha}_{L'L}K^{\alpha}_{L}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{LL_1}+G^{\alpha\beta}_{LL_1}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)K^{\beta}_{L_1}\right\}^{-1}\Delta^{\beta A}_{L_1L_2} \; .$$

Esta ecuación puede ser escrita como

$$K^{A}_{L'L_2} = \sum_{\alpha L}\sum_{\beta L_1}\Delta^{A,\alpha}_{L'L}K_{\alpha L;\beta L_1}\Delta^{\beta A}_{L_1L_2} \; , \quad \ldots(I.91)$$

donde

$$K_{\alpha L;\beta L_1} = K^{\alpha}_{L}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{LL_1}+G^{\alpha\beta}_{LL_1}K^{\beta}_{L_1}\right\}^{-1} ,$$

con el objeto de mostrar explícitamente la relación entre la representación de momento angular y la representación momento angular-posición.

Vale la pena hacer notar que la matriz de reactancia del cúmulo no es diagonal puesto que el potencial de todos los dispersores no es esféricamente simétrico.

En lenguaje formal, la expresión para K es

$$K = (k^{-1}-G)^{-1}$$

donde k representa a la matriz de reactancia por dispersor. Los valores propios estarán dados por los polos de la matriz de reactancia, esto es, cuando

$$|k^{-1}-G| = 0 \quad \ldots(I.92)$$

pues es en este caso cuando la matriz $(k^{-1}-G)$ no tiene inversa. Si se compara este resultado con la condición (I.68') para la existencia de la solución no trivial del sistema de ecuaciones seculares, es clara la equivalencia entre ambos métodos.

Siguiendo el mismo procedimiento cuando $k^2<0$, se obtiene para la matriz de transición del cúmulo

$$T^A_{L'L_2}=\sum_{\alpha L}\sum_{\beta L_1}\Delta^{A,\alpha}_{L'L}\,T_{\alpha L;\beta L_1}\,\Delta^{\beta,A}_{L_1L_2}.$$

donde

$$T_{\alpha L;\beta L_1}=t^{\alpha}_{L}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{LL_1}+G^{\alpha\beta}_{LL_1}(R_{\alpha\beta};E)t^{\beta}_{L_1}\right\}^{-1},$$

y en lenguaje formal

$$T=(t^{-1}-G)^{-1}.$$

Matriz Secular

Las ecuaciones seculares obtenidas forman un sistema de ecuaciones lineales homogéneas que admite solución no trivial únicamente si el determinante asociado se anula. Expresando el determinante en forma esquemática

$$\begin{vmatrix} \delta_{\sigma\rho}\,\delta_{\ell\ell'}\,\delta_{nn'}\,K_\ell(E)^{-1}_\sigma\,(\acute{o}\ t_\ell(E)^{-1}_\sigma) & G^{\rho\sigma}_{\ell n;\ell'n'} \\ G^{\rho(o)\sigma}_{\ell n;\ell'n'} & \delta_{\sigma\rho(o)}\,\delta_{\ell\ell'}\,\delta_{nn'}\,K_\ell(E)^{-1}_\rho\,(\acute{o}\ t_\ell(E)^{-1}_\rho) \end{vmatrix}=0 \quad .$$

...(I.93)

Los valores propios de la ecuación (I.4) estarán dados por aquellos valores de la energía para los cuales el determinante (I.93) se anule. Los factores de estructura tienden a cero a medida que las distancias entre centros aumentan.En este límite los ceros del determinante corresponderán a la aparición de ceros en las matrices K^{σ}_{ℓ} (o t^{σ}_{ℓ}); ésta es justamente la condición para la aparición de valores propios en los átomos libres.

Los factores de estructura, y por lo tanto la matriz secular, tienen la siguiente propiedad

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}=G^{\beta\alpha}_{L'L}{}^{*}.$$

Esta propiedad de Hermiticidad puede demostrarse directamente a partir de las expresiones explícitas de los factores de estructura.Si para ejemplificar se toma la expresión (I.46)

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)=4\pi k\sum_{L''} i^{\ell'-\ell-\ell''} I_{L''}(L;L')\,\eta_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})Y_{L''}(\hat{\mathbb{R}}_{\alpha\beta}),$$

se obtiene su complejo conjugado y se transpone, entonces

$$G^{\beta\alpha}_{L'L}(\mathbb{R}_{\beta\alpha};E)^{*}=4\pi k\,(-)^{\ell-\ell'}\sum_{L''} i^{-\ell''}(-)^{\ell''} I_{L''}(L;L')\,\eta_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,(-)^{\ell''}Y_{L''}(\hat{\mathbb{R}}_{\alpha\beta}),$$

donde se ha tomado en cuenta que los números de Gaunt y los armónicos esféricos son reales, además de las siguientes propiedades

$$Y_L(\Omega)=(-)^{\ell}Y_L(-\Omega) \qquad ; \quad I_{L''}(L';L)=I_{L''}(L;L'),$$

con $\Omega=(\theta,\phi)$ y $-\Omega=(\pi-\theta,\pi+\phi)$. Haciendo la siguiente identificación,

$$(-)^{\ell-\ell'}\, i^{\ell-\ell'}=i^{\ell'-\ell}$$

se obtiene

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)=G^{\beta\alpha}_{L'L}(\mathbb{R}_{\beta\alpha};E)\,.$$

No se tomó en cuenta la conjugación en esta última igualdad pues $\ell-\ell'-\ell''$ debe de ser un número par; $i^{\ell-\ell'-\ell''}$ es real y por lo tanto la matriz secular es real y simétrica.

Cuando $R_{\alpha\beta}=0$ se tiene

$$G^{00}_{LL'}(0)=\delta_{LL'}k \quad ; \quad G^{\alpha\beta}_{LL'}(0)\equiv 0 \quad , \ \alpha,\beta\neq 0\ ;\ \alpha=\beta. \qquad \ldots(I.94)$$

La primera de estas expresiones puede verificarse tomando como ejemplo

$$G^{0\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{0\beta};E)=4\pi k\, i^{\ell'-\ell}\sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}(L;L')\, j_{\ell''}(kR_{0\beta})Y_{L''}(\hat{\mathbb{R}}_{0\beta})\ ;$$

cuando $\mathbb{R}_{\beta 0}=(0,0,0)\ ;\ \beta=0$

$$Y^{\ell}_{m}(0,0)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}\,\delta_{m0}\ ; \qquad j_\ell(0)=\begin{cases}0 & \ell\neq 0\\ 1 & \ell=0\end{cases}$$

$$I_{L''=0}(L;L')=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\int Y_L(\Omega)Y_{L'}(\Omega)\,d\Omega=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,\delta_{LL'}\,,$$

y por lo tanto

$$G^{00}_{LL'}=k\delta_{LL'}\,.$$

La segunda de las expresiones en (I.94) es una definición, ya que con argumento cero las funciones de Neumann y Hankel modificadas son irregulares.

Desde el punto de vista práctico, los valores propios se obtienen mediante la búsqueda de los cambios de signo del determinante (I.93). Sin embargo, es posible que aún habiendo localizado un cambio de signo, éste no se deba a la existencia de una raiz , sino de un polo. Esto significa que el denominador de alguno de los elementos de la matriz de reactancia (o de transición) se anula, lo cual sucede cuando alguna de las amplitudes $A^{\mu,j}_{\sigma\ell n}$ se anula. En este caso se debe de tener cuidado de que ninguna de las amplitudes cambie de signo al localizar un cambio de signo en el determinante.

Autoconsistencia

La evaluación del determinante (I.93) supone contar con un potencial para el cálculo de los corrimientos de fase y un conjunto de energías de prueba para economizar la búsqueda.

En la práctica, para las esferas atómicas y exterior se construye un potencial mediante una sobreposición de densidades atómicas (programa MOLPOT)[29], y ya dentro del programa CELULAR, el potencial intersticial se construye mediante el siguiente promedio

$$\overline{V_{II}} = \frac{\int_0^{b_e} 4\pi r_e^2 V_e(r_e)\, dr_e - \sum_{i=1}^{N} \int_0^{b_i} 4\pi r_i^2 V_i(r_i)\, dr_i}{\frac{4}{3}\pi\left(b_e^3 - \sum_{i=1}^{N} b_i^3\right)} , \qquad \ldots(I.95)$$

donde el subíndice e significa exterior. Los potenciales generados en esta forma son usados para dar comienzo a la primera iteración. Una vez localizados los valores propios se calculan los vectores propios $A^{\mu,j}_{\sigma\ell n}$. Con estos vectores propios se obtienen los coeficientes $C^{\mu,j}_{\sigma\ell n}$ del desarrollo (I.29), los cuales serán utilizados junto con las soluciones radiales para generar las densidades electrónicas esféricamente simétricas para cada región de la partición (sólo atómicas y exterior, pues para la región intersticial se efectua el promedio volumétrico) y mediante éstas obtener la energía total a partir de su funcional de la densidad. La densidad electrónica obtenida también se usa para la generación de un nuevo potencial (mediante (3')), - el cual a su vez servirá para un nuevo cálculo de los valores propios; dando comienzo así a la siguiente iteración. Este proceso de autoconsistencia se repite hasta que la diferencia entre los potenciales nuevo y viejo sea menor a una tolerancia y los valores propios no difieran (también con respecto a una tolerancia) de iteración en iteración.

Normalización

Las funciones de onda que se obtienen directamente de los vectores propios no estan normalizadas. Sin embargo, desde un punto de vista químico esto es muy importante, pues es necesario un calculo de distribución de cargas para llevar a cabo un análisis de los resultados.

La constante de normalización esta dada por

$$N^2 = \int |\Psi^{\mu}_{j}|^2 d\mathbb{r} + \int |\Psi^{\mu,j}_{II}|^2 d\mathbb{r}_{II} \equiv \tilde{I} + \tilde{I}_0 \qquad \ldots(I.96)$$

para cada estado. La contribución de las esferas atómicas y exterior a la constante de normalización es directa y estará dada por

$$\tilde{I} = \int |\Psi^{\mu}_{j}|^2 d\mathbb{r} = \sum_{\sigma \ell n} |C^{\mu,j}_{\sigma \ell n}|^2 \int_{r_1}^{r_2} r^2 R^{\sigma 2}_{\ell}(r) dr \,, \qquad \ldots(I.97)$$

donde $r_1 = 0$ y $r_2 = b_\alpha$ para las esferas atómicas, $r_1 = b_0$ y $r_2 = \infty$ para la esfera exterior. Para obtener la contribución $\tilde{I}_0$ a la constante de normalización N^2 de la región intersticial, es necesario, en principio, efectuar directamente la integral multicentrica[30]

$$\int \Psi^{\mu,j\,*}_{II} \Psi^{\mu,j}_{II} d\mathbb{r}_{II} \,. \qquad \ldots(I.98)$$

Sin embargo, por ser este método largo y engorroso, será omitido en este trabajo.

Si se asume que las funciones de onda normalizadas estan dadas por Ψ_n , entonces la contribución de la región intersticial a la constante de normalización, una vez efectuada ésta, es

$$I_0 = \int_{\Omega_{int}} \Psi_n^* \Psi_n^* \, d\mathbf{r} \,, \qquad \ldots (I.99)$$

donde

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_n = E \Psi_n \,.$$

La expresión (I.99) puede ser escrita como

$$\frac{\partial E_n}{\partial \bar{V}_{II}} = \int \Psi_n^* \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \bar{V}_{II}} \Psi_n \, d\mathbf{r} = \int_{\Omega_{int}} \Psi_n^* \Psi_n \, d\mathbf{r} = I_0 \,, \qquad \ldots (I.100)$$

mediante el teorema de Hellmann-Feynman.[31] Podría utilizarse este resultado para el cálculo de $\tilde{I}_0$, sin embargo es el método que a continuación se presenta el utilizado en la práctica.

El sistema de ecuaciones seculares puede ser escrito como[32]

$$M(E,\bar{V}_{II})\, A(E,\bar{V}_{II}) = \lambda(E,\bar{V}_{II})\, A(E,\bar{V}_{II}) \qquad \ldots (I.101)$$

para una E arbitraria. Si $E=E_n$ entonces $\lambda=0$. Por otra parte, - mediante la regla cíclica del cálculo

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_\lambda = -\left\{ \frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E}{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}}} \right\}_{E=E_n} . \qquad \ldots (I.102)$$

A partir de (I.101) y tomando en cuenta la Hermiticidad de la - matriz M, se obtiene

$$I_0 = \left(\frac{\partial E_n}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_\lambda = -\left\{ \frac{A^+ \left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E A}{A^+ \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} A} \right\}_{E=E_n} , \qquad \ldots (I.103)$$

puesto que

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E = \frac{A^+ \left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E A}{A^+ A} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} = \frac{A^+ \left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} A}{A^+ A} .$$

La contribución ya normalizada I_0 esta relacionada con $\tilde{I}_0$, me diante

$$\frac{\tilde{I}_0}{I_0} = \frac{\tilde{I}_\sigma}{I_\sigma} \quad ; \quad \tilde{I}_0 = I_0 \frac{\tilde{I}_\sigma}{I_\sigma} . \qquad \ldots (I.104)$$

donde $\tilde{I}_\sigma$ representa la contribución del conjunto de átomos equivalentes σ a la constante de normalización N^2 y I_σ corresponde a su contribución ya normalizada. Esta contribución normalizada estará dada por

$$I_\sigma = -\left\{\frac{A^+\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E A}{A^+\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_\sigma} A}\right\}_{E=E_n} \qquad \sigma\neq\sigma(0) \quad , \qquad \ldots(I.105)$$

donde $\bar{V}_\sigma$ es un potencial arbitrario constante en las esferas del conjunto σ . Para $\tilde{I}_\sigma$ se tiene

$$\tilde{I}_\sigma = \sum_{\ell n} |C^{\mu,j}_{\sigma\ell n}|^2 \int_0^{b_\sigma} r^2 R^{\sigma\,2}_\ell(r)dr. \qquad \ldots(I.106)$$

Substituyendo (I.105) y (I.103) en (I.104) se obtiene

$$\tilde{I}_0 = \left\{\frac{A^+\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E A}{A^+\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E A}\right\}_{E=E_n} \tilde{I}_\sigma \quad , \qquad \ldots(I.107)$$

puesto que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_\sigma} = \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} .$$

Tomando ahora en cuenta que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E = \left(\frac{\partial M}{\partial E'}\right)_E ,$$

donde la prima indica que la derivada se esta tomando en cuenta únicamente con respecto a la energía de las funciones radiales, se obtiene para el denominador de (I.107)

$$A^+\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E A = \sum_{\ell n} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \frac{\partial}{\partial E'}\left\{K_\ell(E)^{-1}_\sigma\,(\acute{o}\ t_\ell(E)^{-1}_\sigma)\right\} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \quad .$$

Cuando $k^2 > 0$

$$A^+\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right) A = \sum_{\ell n} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \frac{\partial}{\partial E}\left\{k\,\frac{[R^\sigma_\ell(b_\sigma;E), \eta_\ell(kb_\sigma)]}{[R^\sigma_\ell(b_\sigma;E), j_\ell(kb_\sigma)]}\right\} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n}$$

$$= \frac{1}{b_\sigma^3}\sum_{\ell n} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n} \frac{\left\{R^\sigma_\ell(b_\sigma;E)\,\frac{dR^{\sigma\prime}_\ell}{dE'} - \frac{dR^\sigma_\ell}{dE}\,R^{\sigma\prime}_\ell\right\}}{[R^\sigma_\ell(b_\sigma;E),\, j_\ell(kb_\sigma)]^2} A^{\mu,j}_{\sigma\ell n} ,$$

y substituyendo la expresión explícita para $A^{\mu,j}_{\sigma\varepsilon n}$

$$A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{\sigma}}\right)A = k b_{\sigma}^{2}\sum_{\varepsilon n}|C^{\mu,j}_{\sigma\varepsilon n}|^{2}\left\{R^{\sigma}_{\ell}(b_{\sigma};E)\frac{dR^{\sigma\prime}_{\ell}(b_{\sigma};E')}{dE'} - \frac{dR^{\sigma}_{\ell}(b_{\sigma};E')}{dE'}R^{\sigma\prime}_{\ell}(b_{\sigma};E)\right\} \qquad \text{...(I.108)}$$

Por otra parte

$$\int_{0}^{b_{\sigma}} r^{2} R^{\sigma^{2}}_{\ell}(r;E')\,dr = b_{\sigma}^{2}\left\{R^{\sigma}_{\ell}(b_{\sigma};E')\frac{dR^{\sigma\prime}_{\ell}(b_{\sigma};E)}{dE'} - \frac{dR^{\sigma}_{\ell}(b_{\sigma};E')}{dE'}R^{\sigma\prime}_{\ell}(b_{\sigma};E)\right\}$$

y por lo tanto

$$\tilde{I}_{\sigma} = \sum_{\ell n}|C^{\mu,j}_{\sigma\varepsilon n}|^{2}b_{\sigma}^{2}\left\{R^{\sigma}_{\ell}(b_{\sigma};E)\frac{dR^{\sigma\prime}_{\ell}(b_{\sigma};E)}{dE'} - R^{\sigma\prime}_{\ell}(b_{\sigma};E')\frac{dR^{\sigma}_{\ell}(b_{\sigma};E)}{dE'}\right\} \qquad \text{...(I.109)}$$

Substituyendo (I.108) y (I.109) en (I.107), se obtiene

$$\tilde{I}_{o} = \frac{1}{k^{2}}\left\{A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{E}A\right\}_{E=E_{n}} . \qquad \text{...(I.110)}$$

Por último, la derivada con respecto a $\bar{V}_{II}$ puede escribirse como

$$\left(\frac{\partial}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{E} = \left(\frac{\partial k}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{E}\left(\frac{\partial}{\partial k}\right)_{E} = -\frac{1}{2k}\left(\frac{\partial}{\partial k}\right)_{E} ,$$

de modo que (I.110) se transforma en

$$\tilde{I}_{o} = -\frac{1}{2k^{3}}\left\{A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial k}\right)_{E}A\right\}_{E=E_{n}} , \qquad k^{2}>0 \qquad \text{...(I.111)}$$

No es difícil demostrar que cuando $k^{2}<0$

$$\tilde{I}_{o} = \frac{1}{2k^{3}}\left\{A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial k}\right)_{E}A\right\}_{E=E_{n}} . \qquad \text{...(I.112)}$$

Con este resultado y la expresión (I.106) el procedimiento de - normalización esta completo.

La matriz secular tiene como factor común a k. Si se define $M' = \frac{1}{k}M$, entonces

$$\left(\frac{\partial M}{\partial k}\right)_{E} = M' + k\frac{\partial M'}{\partial k} .$$

Pero como

$$A^{+}\left\{M' + k\frac{\partial M'}{\partial k}\right\}_{E=E_{n}}A = \left[A^{+}M'A\right]_{E=E_{n}} + \left[A^{+}\left(\frac{\partial M'}{\partial k}\right)_{E}A\right]_{E=E_{n}} = \left\{A^{+}\left(\frac{\partial M'}{\partial k}\right)_{E}A\right\}_{E=E_{n}} ,$$

puesto que

$$[A^{+}M'A]_{E=E_n} = 0 \quad ,$$

se obtiene

$$\tilde{I}_o = \frac{\mp 1}{2k^3}\left\{A^{+}\left(k\frac{\partial M'}{\partial k}\right)_E A\right\}_{E=E_n} \quad ; \qquad k^2 \gtrless 0 . \qquad \ldots(I.113)$$

Con ayuda de las expresiones

$$j_\ell(x)\,\eta'_\ell(x) - \eta_\ell(x)\,j'_\ell(x) = \frac{1}{x^2} \quad ,$$

$$\eta''_\ell = -\frac{2}{x}\eta'_\ell - \frac{(x^2-\ell(\ell+1))}{x^2}\eta_\ell \quad ; \quad j''_\ell = -\frac{2}{x}j'_\ell - \frac{(x^2-\ell(\ell+1))}{x^2}j_\ell \quad ,$$

se obtiene para la expresión explícita de la derivada $k\left(\frac{\partial M'}{\partial k}\right)$, lo siguiente:

a) Matriz $K_\ell(E)^{-1}_\sigma$ (o t)

$$k\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{1}{k}K_\ell(E)^{-1}_\sigma\right) = k\,b_\sigma\,\frac{[R^\sigma_\ell(b_\sigma;E)]^2[k^2b^2_\sigma - \ell(\ell+1)] + [b^2_\sigma R^{\sigma\prime}_\ell(b_\sigma;E)]^2 + b_\sigma R^\sigma_\ell(b_\sigma;E)\,R^{\sigma\prime}_\ell(b_\sigma;E)}{(kb^2_\sigma)^2\,[R^\sigma_\ell(b_\sigma;E),\, j_\ell(kb_\sigma)]^2}$$

$$\equiv D_{\sigma\neq\sigma(o)} . \qquad \ldots(I.114)$$

para $k^2 \lessgtr 0$ y $\sigma\neq\sigma(o)$. Cuando $\rho=\rho(o)$

$$D_{\rho=\rho(o)} = -D_{\sigma(o)}$$

para k^2 negativa y positiva.

b) Matriz $G^{\alpha\beta}_{LL'}$; en este caso únicamente se substituye $kf_\ell(kb_\sigma)$ por $k\frac{\partial f_\ell(kb_\sigma)}{\partial k}$ en la matriz original, pues

$$k\frac{\partial}{\partial k}\frac{1}{k}G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k\sum_{L''}\frac{i^{\ell'-\ell-\ell''}}{(-)^{\ell+1}_{\;k^2<0}}\,I_{L''}(L;L')\,\frac{\partial f_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})}{\partial k}\,Y_{L''}(\hat{R}_{\alpha\beta}) \qquad k^2>0$$

donde la función $f_\ell(x)$ corresponde a las funciones $j_\ell(x)$, $\eta_\ell(x)$, $i_\ell(x)$ y $k^{(1)}_\ell(x)$.

Potencial y Energía Total

Una vez que se han obtenido las funciones de onda monoelectrónicas y de que se ha efectuado la normalización, se procede a la construcción de un nuevo potencial con el cual se dé comienzo a una nueva iteración del proceso autoconsistente.

En una partición del espacio dada (ya sea de esferas tangentes o celular) la densidad electrónica está dada por

$$\rho^{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} \rho_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\Omega_i(\mathbf{r}_i) \qquad \text{...(I.115)}$$

y por consiguiente

$$V^{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} V_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\Omega_i(\mathbf{r}_i)\,. \qquad \text{...(I.116)}$$

Es posible desarrollar en armónicos esféricos la densidad electrónica en cada región de la partición

$$\rho_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\,\Omega_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi}\sum_L \rho_L^{i\gamma}(r_i)\,\Omega_L^i(r_i) + \sum_{L\neq 0}\sum_{L'L''} I_L(L';L'')\rho_{L'}^{i\gamma}(r_i)\,\Omega_{L''}^i(r_i)\,Y_L(\hat{\mathbf{r}}_i) \qquad \text{...(I.117)}$$

donde se ha separado la parte esféricamente simétrica del desarrollo. Este primer término corresponde al promedio esférico dela función $\rho_i(\mathbf{r}_i)\Omega_i(\mathbf{r}_i) \equiv \rho\Omega(\mathbf{r}_i)$ puesto que

$$(\overline{\rho\Omega})_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi}\oint \rho_i(\mathbf{r}_i)\Omega_i(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i = \frac{1}{4\pi}\sum_L \rho_L^i(r_i)\Omega_L^i(r_i)\,,$$

resultado que se ha obtenido al introducir los desarrollos en armónicos esféricos de $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ y $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ por separado,e integrar. Si se denota como $(\Delta\rho\Omega)_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)$ al término no esféricamente simétrico de (I.117), entonces

$$\rho^{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1}(\overline{\rho\Omega})_i^{\gamma}(r_i) + \sum_{i=0}^{N+1}(\Delta\rho\Omega)_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\,. \qquad \text{...(I.118)}$$

En principio, es posible obtener un potencial $V_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)$ correspondiente a (I.116) tomando en cuenta ambos términos del desarrollo (I.117). Sin embargo, la introducción del término no esféricamente simétrico hace muy costoso el método. Es por esto que únicamente se toma en cuenta la parte esféricamente simétrica de la densidad (y por lo tanto del potencial) y la parte no esféricamente simétrica se introduce como una perturbación. En este trabajo no se tomará en cuenta esta última posibilidad. Así, si se considera la siguiente aproximación para la densidad

$$\rho_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\Omega_i(\mathbf{r}_i) \approx (\overline{\rho\Omega})_i^{\gamma}(r_i) \qquad \text{...(I.119)}$$

entonces

$$\rho^{\gamma}(\mathbf{r}) \approx \rho^{\gamma}(r) = \sum_{i=0}^{N+1} (\overline{\rho\Omega})_i^{\gamma}(r_i) \ .$$

La forma explícita de esta expresión dependerá de la partición del espacio. A continuación se discutirá la partición de esferas tangentes utilizada en la obtención de las ecuaciones seculares, para posteriormente analizar la partición celular. No se presentará el caso de esferas traslapantes.

El obtener el promedio esférico de una función es equivalente a tomar el primer término de su desarrollo en armónicos esféricos, esto es

$$(\overline{\rho\Omega})_i^{\gamma}(r_i) = \frac{1}{4\pi}\rho_{00}^{i\gamma}(r_i)\Omega_{00}^{i}(r_i) = \overline{\rho}_i^{\gamma}(r_i)\,\Omega_i(r_i) \ ,$$

puesto que para la partición de esferas tangentes

$$\overline{\Omega}_i(r_i) = \frac{1}{4\pi}\int \Omega_i(\mathbf{r}_i)\,d\hat{\mathbf{r}}_i = \Omega_i(r_i)$$

y por lo tanto

$$\rho_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\Omega_i(\mathbf{r}_i) \approx \overline{\rho}_i^{\gamma}(r_i)\Omega_i(r_i) \ .$$

Así, la densidad para esta partición es

$$\rho_{ET}^{\gamma}(\mathbf{r}) \approx \rho_{ET}^{\gamma}(r) = \sum_{i=0}^{N} \overline{\rho}_i^{\gamma}(r_i)\Omega_i(r_i) + \overline{\rho}_{INT}^{\gamma}\,\Omega_{INT}(\mathbf{r}) \qquad \text{...(I.120)}$$

Una vez obtenida la densidad electrónica se procederá a obtener el potencial $V^{\gamma}(\mathbf{r}_i)$ para cada región de la partición.

Para un punto $\mathbf{r}$ el potencial esta dado por

$$V_{ET}^{\gamma}(\mathbf{r}_0) = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i=0}^{N} \int \frac{2\ \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}' + V_{xc} \ ,$$

y específicamente para la región exterior, después de introducir (I.120)

$$V_{ET}^{\gamma}(\mathbf{r}_0) = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}|} + \sum_{i=0}^{N} \int \frac{2\overline{\rho}_i(r_i')\Omega_i(r_i')}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i'|}\,d\mathbf{r}_i' + \int \frac{2\overline{\rho}_{INT}^{\gamma}\,\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}' + V_{xc} \qquad \text{...(I.121)}$$

Al efectuar este tipo de integrales se toman los promedios esféricos de los términos del tipo $f(\mathbf{r}_{ij}) = 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, sin que por ello se introduzca una nueva aproximación. No se presentará el procedimiento de integración, únicamente se presentarán los resultados.

Una vez efectuadas las integrales en (I.121) se obtiene [33]

$$V_{ET}^{\gamma}(\mathbf{r}_o) \approx V_{ET}^{\gamma}(r_o) = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{r_o} + \frac{2}{r_o}\int_{b_o}^{r_o} 4\pi r_o'^2 \bar{\rho}_o^{\gamma}(r_o')dr_o' + 2\int_{r_o}^{\infty} 4\pi r_o' \bar{\rho}_o^{\gamma}(r_o')\,dr_o'$$

$$+\sum_{i=1}^{N}\frac{2}{r_o}\int_0^{b_i} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')dr_i' + \frac{2}{r_o}\int_{INT.} 4\pi r'^2 \bar{\rho}_{INT.}dr' + V_{XC}. \qquad \ldots(I.122)$$

donde se identifica a

$$Q_o^{\gamma}(r_o) = \int_{b_o}^{r_o} 4\pi r_o'^2 \bar{\rho}_o^{\gamma}(r_o')\,dr_o' \quad ,$$

como la carga contenida en un cascarón de espesor $(r_o - b_o)$, a

$$Q_i^{\gamma} = \int_0^{b_i} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')dr_i'$$

como la carga contenida dentro de la esfera i, y a

$$Q_{INT}^{\gamma} = \int_{INT} 4\pi r'^2 \bar{\rho}_{INT}^{\gamma}dr'$$

como la carga en la región intersticial.

Para las regiones atómicas

$$V_{ET}^{\gamma}(\mathbf{r}_i) \approx V_{ET}^{\gamma}(r_i) = \sum_{\alpha=1}^{N}\frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha i}|} + \sum_{j=0}^{N}\int_{\Omega_j}\frac{2\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\Omega_j(r_j')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j'|}d\mathbf{r}_j' + \int\frac{2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{XC} \quad ,$$

e integrando

$$V_{ET}^{\gamma}(r_i) = -\frac{2Z_i}{r_i} + \frac{2}{r_i}\int_0^{r_i} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')dr_i' + 2\int_{r_i}^{b_i} 4\pi r_i' \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\,dr_i' + \sum_{j\neq i,0}^{N}\frac{2}{R_{ij}}\int_0^{b_j} 4\pi r_j'^2 \bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')dr_j'$$

$$+2\int_{b_o}^{\infty} 4\pi r_o' \bar{\rho}_o(r_o')\,dr_o' + 2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}(2\pi b_o^2 - \tfrac{2}{3}\pi R_{oi}^2) + 2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}(-2\pi b_i^2 - \sum_{j\neq i}\tfrac{4}{3}\pi\frac{b_j^3}{R_{ij}})$$

$$+V_{XC}. \qquad \ldots(I.123)$$

En la región intersticial se calcula el promedio volumétrico

$$\bar{V}_{INT}^{\gamma} = \frac{1}{v_{INT}}\left\{\int_{INT.}\sum_{i=1}^{N}\frac{-2Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}d\mathbf{r} + \int_{INT.}\int_{INT.}\frac{2\rho^{\gamma}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}\,d\mathbf{r} + \int_{INT.}V_{XC}^{\gamma}\,d\mathbf{r}\right\} ,$$

y al substituir (I.120)

$$\bar{V}^{\gamma}_{INT} = \frac{1}{v_{int.}}\left\{ \int_{INT.} \sum_{i=1}^{N} \frac{-2Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} d\mathbf{r} + \int_{INT.} \left[\sum_{i=0}^{N} \int_{\Omega_i} \frac{2\bar{\rho}_i(r_i')\Omega_i(r_i')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}_i' + \int_{INT} \frac{2\bar{\rho}_{INT}\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r} \right.$$

$$\left. + \int_{INT.} V_{xc} d\mathbf{r} \right\}.$$

Se efectúan las integrales y se obtiene

$$\bar{V}^{\gamma}_{INT} = \frac{1}{v_{int}} \sum_{\alpha=1}^{N} (-Z_\alpha)\left[4\pi b_0^2 - \frac{4}{3}\pi R_\alpha^2 - 4\pi b_\alpha^2 - \frac{8\pi}{3}\sum_{j\neq i}^{N} \frac{b_j^3}{R_{ij}}\right] + 2\int_{b_0}^{\infty} 4\pi r_0' \bar{\rho}_0^{\gamma}(r_0')\, dr_0'$$

$$+ \frac{1}{v_{int}} \sum_{i=1}^{N} Q_i \left[4\pi b_0^2 - \frac{4\pi}{3} R_i^2 - 4\pi b_i^2 - \frac{8\pi}{3}\sum_{j\neq i}^{N} \frac{b_j^3}{R_{ij}} \right] + 4\pi \bar{\rho}^{d}_{INT} b_0^2$$

$$- \frac{16\pi^2}{3} \frac{\bar{\rho}^{\gamma}_{INT}}{v_{int.}} \left\{ \frac{b_0^5}{5} - \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{b_i^5}{5} + \frac{R_i^2 b_i^2}{3}\right]\right\} - \frac{\bar{\rho}^{\gamma}_{INT}}{v_{int}} \sum_{i=1}^{N} \frac{4\pi b_i^3}{3}\left(4\pi b_0^2 - \frac{4\pi}{3} R_i^2\right.$$

$$\left. - 4\pi b_i^2 - \frac{8\pi}{3}\sum_{j\neq i} \frac{b_j^3}{R_{ij}}\right) + \frac{1}{v_{int.}} \int_{INT.} V_{xc}\, d\mathbf{r} . \qquad \text{...(I.124)}$$

La energía total esta dada por (I.2). Substituyendo en esta expresión la densidad electrónica (I.120), se obtiene [25]

$$E[\rho(\mathbf{r})]_{ET} = \sum_{j,\gamma} \eta_j^{\gamma} \int \phi_j^{*\gamma}(\mathbf{r})\left[-\nabla^2 \phi_j^{\gamma}(\mathbf{r})\right] d\mathbf{r} + \sum_{i=0}^{N} \int 4\pi\, \bar{\rho}_i(r_i) \bar{V}_{en}(r_i)\, r_i^2\, dr_i$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^{N} \int \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|} \bar{\rho}_{INT}\Omega_{INT}\, d\mathbf{r} + \sum_{i=0}^{N} \frac{1}{2} \int 4\pi\, \bar{\rho}_i(r_i) \bar{V}_{ee}(r_i)\, r_i^2\, dr_i$$

$$+ \frac{1}{2}\int \bar{\rho}_{int} \bar{V}^{INT}_{ee}(\mathbf{r})\, \Omega_{INT}\, d\mathbf{r} + \sum_{i=0}^{N} \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \int \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i)\, U_{xc}^{\gamma}(r_i; \rho^{\gamma}(r_i))\, 4\pi r_i^2\, dr_i$$

$$+ \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \int \bar{\rho}^{\gamma}_{int}\, U_{xc}^{\gamma}\, \Omega_{INT}\, d\mathbf{r} \qquad \text{...(I.126)}$$

donde

$$\bar{V}_{en}(r_i) = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha i}|} \quad , \quad \bar{V}_{ee}(r_i) = \int \frac{2\,\bar{\rho}_i(r_i')\,\Omega_i(r_i')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i'|} d\mathbf{r}_i' \quad ; \quad \bar{V}_{ee}^{int} = \int \frac{2\bar{\rho}_{int}\,\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' .$$

Estas expresiones son las mismas que aparecen en los potenciales obtenidos anteriormente para las diferentes regiones de la partición. El término correspondiente a la energía cinética en (I.126) no se obtiene directamente, sino a partir de

$$E_{cin.} = \sum_{j,\gamma} n_j^{\gamma} \int \phi_j^{*\gamma}(\mathbf{r}) [-\nabla^2 \phi_j^{\gamma}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = E_{TOT} - \langle V[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}] \rangle \qquad \ldots (I.127)$$

donde E_{TOT} corresponde a la suma de valores propios de una iteración anterior.

Cuando los cúmulos de átomos no están muy empacados (moléculas lineales o planares) los resultados que se obtienen con esta partición son muy crudos; no es posible describir adecuadamente los enlaces covalentes. De las dos aproximaciones al método: potenciales esféricamente simétricos en la partición de esferas tangentes y aproximación al potencial de intercambio, la primera es la determinante.[34] Es por esto que se ha prestado gran atención en el mejoramiento de la descripción del potencial.[35] De los métodos más ambiciosos para corregir la aproximación de esferas tangentes, estan los de William et al[36] y Keller et al[37]; generalizan la teoría de dispersión múltiple para potenciales locales arbitrarios, independientemente de la partición del espacio. Yang y Johnson presentan las ecuaciones seculares para una partición del espacio de esferas truncadas[38] y Ellis y Painter[39] han presentado el método variacional discreto, el cual, aún cuando elimina la aproximación de esferas tangentes, tiene la desventaja del gran consumo de tiempo de máquina.

Los métodos antes mencionados, aún cuando eliminan las aproximaciones de esferas tangentes, tienen la desventaja de introducir considerables complicaciones al método. Hay dos métodos que mantienen la simplicidad de las ecuaciones seculares de esferas tangentes, corrigiendo el potencial de acuerdo a la partición del espacio: esferas traslapantes[40] y esferas truncadas. A continuación se presentará la construcción del potencial (I.5) para la partición de esferas truncadas.[41]

De acuerdo a la partición de esferas truncadas, la aproximación a la densidad (I.119) tomará la siguiente forma

$$\rho_i^{\gamma}(\mathbf{r}_i)\,\Omega_i(\mathbf{r}_i) \simeq (\overline{\rho\Omega})_i^{\gamma}(r_i) = \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i)\,\bar{\Omega}_i(r_i)\,.$$

Substituyendo esta expresión en (I.118), se obtiene

$$\rho^{\gamma}_{CEL}(\mathbf{r}) \approx \bar{\rho}^{\gamma}_{CEL}(r) = \sum_{i=0}^{N} \bar{\rho}^{\gamma}_{i}(r_i)\,\bar{\Omega}_i(r_i) + \bar{\rho}^{\gamma}_{INT}\,\Omega_{INT}(\mathbf{r}) \,. \qquad \text{...(I.128)}$$

Las funciones escalón y sus promedios esféricos pueden expresarse en forma cerrada para cada corte.[33] No serán presentadas estas expresiones aquí, pues no es el objetivo de este trabajo.

Empleando (I.128) en la expresión para el potencial (I.3'), se obtendrá el potencial celular para cada región de la partición.[33]

Para la región exterior, el potencial será

$$V^{\gamma}_{CEL}(\mathbf{r}_o) = \sum_{i=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{R}_{\alpha o}|} + \int_{R_o} \frac{2\bar{\rho}^{\gamma}_o(r'_o)\,\bar{\Omega}_o(r'_o)}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{r}'_o|}\, d\mathbf{r}'_o + \sum_{i=1}^{N} \int_{R_i} \frac{2\bar{\rho}^{\gamma}_i(r'_i)\,\bar{\Omega}_i(r_i)}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{r}'_i|}\, d\mathbf{r}'_i$$
$$+ \int_{INT} \frac{2\bar{\rho}^{\gamma}_{INT}\,\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' + V_{XC}. \qquad \text{...(I.129)}$$

El primer término, al igual que en el caso de esferas tangentes(ET) será

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{R}_{\alpha o}|} = \sum_{i=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{r_o} \,,$$

puesto que no se permite que el centro de ninguna esfera atómica- este colocada más alla del radio de la esfera exterior. Integrando el segundo término

$$\int_{R_o} \frac{2\bar{\rho}^{\gamma}_o(r_o)\,\bar{\Omega}_o(r'_o)}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{r}'_o|}\, d\mathbf{r}'_o = \frac{2}{r_o} \int_{b_o}^{r_o} 4\pi r'^2_o\, \bar{\rho}^{\gamma}_o(r'_o)\,\bar{\Omega}_o(r'_o)\, dr'_o + 2\int_{r_o}^{\infty} 4\pi r'_o\, \bar{\rho}^{\gamma}_o(r'_o)\,\bar{\Omega}_o(r'_o)\, dr'_o \,,$$

donde $\bar{\Omega}_o(r_o)$ representa la fracción de area de una esfera de radio r_o que ha quedado dentro de la esfera exterior.

El cuarto término es idéntico al de ET

$$\int \frac{2\bar{\rho}^{\gamma}_{INT.}}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{r}'|}\,\Omega_{INT}\, d\mathbf{r}' = \frac{2\,Q^{\gamma}_{INT.}}{r_o} \,.$$

La contribución de las esferas atómicas al potencial de la región exterior tiene distinta forma según sea la posición de la esfera atómica. Para cada radio r_o es necesario analizar el caso en el que esta cada esfera atómica y así poder calcular su contribución. Si se define t_i como la distancia del centro de la esfera atómica i a la esfera de radio r_o en la dirección del eje que pa sa por el orígen de coordenadas y el centro de la esfera i $(t_i = r_0 - R_{io})$ se obtiene para el tercer témino de (I.129)

$$
\sum_{i=1}^{N} \int_{\mathcal{R}_i} \frac{2\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')}{|\mathbf{r}_o - \mathbf{r}_i'|} d\mathbf{r}_i' =
\begin{cases}
\text{a) } b_i < t_i \\
\quad \frac{2}{r_o}\int_0^{b_i} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')\, dr_i' \\
\text{b) } t_i < b_i \text{ ; se tienen tres casos:} \\
\quad \text{I: } b_i > R_{oi} > t_i \\
\quad \frac{2}{r_o}\int_0^{r_o - R_{oi}} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i') r_i'^2 dr_i' + \frac{2}{r_o}\int_{r_o - R_{oi}}^{b_i} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')(1 - \bar{\Omega}_i'(r_o, r_i')) r_i'^2 dr_i' \\
\quad + 2\int_{R_{oi}}^{b_i} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')\bar{\Omega}_i'(r_o, r_i') r_i' dr_i' + \frac{2}{R_{oi}}\int_{r_o - R_{oi}}^{R_{oi}} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')\bar{\Omega}_i'(r_o, r_i') r_i'^2 dr_i' \\
\quad \text{II: } b_i > t_i > R_{oi} \\
\quad \frac{2}{r_o}\int_0^{r_o - R_{oi}} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i') r_i'^2 dr_i + \frac{2}{r_o}\int_{r_o - R_{oi}}^{b_i} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')(1 - \bar{\Omega}_i'(r_o, r_i')) r_i'^2 dr_i' \\
\quad + 2\int_{r_o - R_{oi}}^{b_i} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')\bar{\Omega}_i'(r_o, r_i') r_i' dr_i' \\
\quad \text{III: } R_{oi} > b_i > t_i \\
\quad \frac{2}{r_o}\int_0^{r_o - R_{oi}} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i') r_i'^2 dr_i' + \frac{2}{r_o}\int_{r_o - R_{oi}}^{b_o} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')(1 - \bar{\Omega}_i'(r_o, r_i')) r_i'^2 dr_i' \\
\quad + \frac{2}{R_{oi}}\int_{r_o - R_{oi}}^{b_i} 4\pi \bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')\bar{\Omega}_i'(r_o, r_i') r_i'^2 dr_i'
\end{cases}
$$

donde

$$
\bar{\Omega}_i'(r_o; r_i') = \frac{(1-a)}{2} \quad , \quad a = \frac{(r_o^2 - R_{oi}^2 - r_i'^2)}{2 r_i' R_{oi}} \ ,
$$

representa la fracción de área de una esfera de radio r_i' que so - brepasa la esfera de radio r_o.

Para las esferas atómicas

$$
V^{\gamma\,CEL}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha i}|} + \sum_{j=0}^{N} \int \frac{2\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\bar{\Omega}_j(r_j')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j'|} d\mathbf{r}_j' + \int_{INT} \frac{2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \qquad \text{...(I.130)}
$$

El primer término, al igual que en ET

$$
\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha i}|} = -\frac{2Z_i}{r_i} - \sum_{\alpha \neq i}^{N} \frac{2Z_\alpha}{R_{\alpha i}}
$$

La segunda integral, cuando j=i

$$\int_{\Omega_i} \frac{2\,\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\,\bar{\Omega}_i(r_i')}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_i'|}\,d\mathbf{r}_i' = \frac{2}{r_i}\int_0^{r_i} 4\pi\,\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\,\bar{\Omega}_i(r_i')\,r_i'^2\,dr_i' + 2\int_{r_i}^{b_i} 4\pi\, r_i'\,\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\,dr_i'$$

y cuando j=0

$$\int_{\Omega_0} \frac{2\,\bar{\rho}_0^{\gamma}(r_0')\,\bar{\Omega}_0(r_0')}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_0'+\mathbf{R}_{0i}|}\,d\mathbf{r}_0' = 2\int_{b_0}^{\infty} 4\pi\, r_0'\,\bar{\rho}_0^{\gamma}(r_0')\,\bar{\Omega}_0(r_0')\,dr_0'$$

La contribución de las N-1 esferas atómicas al potencial de la esfera atómica i, tiene distinta forma según sea la posición - de cada esfera respecto a la esfera i. Así, para el segundo término de (I.130) cuando j≠i,0

$$\int_{\Omega_j} \frac{2\,\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\,\bar{\Omega}_j(r_j')}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j'-\mathbf{R}_{ij}|}\,d\mathbf{r}_j' = \begin{cases} \text{I: } R_{ij} > b_i+b_j \\[4pt] \dfrac{2}{R_{ij}}\displaystyle\int_0^{b_j} 4\pi\,\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\,\bar{\Omega}_j(r_j')\,r_j'^2\,dr_j' \\[10pt] \text{II: } R_{ij} < b_i+b_j \\[4pt] \dfrac{2}{R_{ij}}\displaystyle\int_0^{R_{ij}-r_i} 4\pi\,\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\,\bar{\Omega}_j(r_j')\,r_j'^2\,dr_j' \\[6pt] \quad +\dfrac{2}{R_{ij}}\displaystyle\int_{R_{ij}-r_i}^{b_j} 4\pi\,\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\,\bar{\Omega}_j(r_j')\,\bar{\Omega}''_j(r_i,r_j')\,r_j'^2\,dr_j' \\[6pt] \quad +\dfrac{2}{r_i}\displaystyle\int_{R_{ij}-r_i}^{b_j} 4\pi\,\bar{\rho}_j^{\gamma}(r_j')\,\bar{\Omega}_j(r_j')\,(1-\bar{\Omega}''_j(r_i,r_j'))\,r_j'^2\,dr_j' \end{cases},$$

donde

$$\bar{\Omega}''_j(r_i;r_j') = \frac{(1-b)}{2}\,, \qquad b = \frac{r_j'^2 - R_{ij}^2 - r_i^2}{2r_j' R_{ij}}\,,$$

corresponde a la fracción de área de una esfera de radio r que - sobrepasa el plano de truncación con la esfera i .

Para el tercer término de (I.130) se tiene

$$\int_{INT} \frac{2\,\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\,\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}' = 2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\left(2\pi Z_{max}^2 - \frac{2}{3}\pi R_{oi}^2\right) - 2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\int_0^{b_i} 4\pi\,\bar{\Omega}_i(r_i')\,r_i'\,dr_i'$$
$$-\sum_{j\neq i}^{N} \frac{2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}}{R_{ij}}\int_0^{b_j} 4\pi\,\bar{\Omega}_j(r_j')\,r_j'^2\,dr_j' - 2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\int_{b_0}^{Z_{max}} 4\pi\,\bar{\Omega}_0(r_0')\,r_0'\,dr_0' \;+ V_{xc}.$$

donde $Z_{máx}$ corresponde al radio más allá de b_o que contiene a todas las esferas atómicas.

Por último, para la región intersticial

$$\bar{V}_{II}^{\gamma} = \frac{1}{\mathcal{V}_{int}}\left\{\int_{INT}\sum_{i=1}^{N}\frac{-2Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}\,d\mathbf{r} + \int_{INT}\left(\sum_{i=0}^{N}\int_{R_i}\frac{2\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i'|}\,d\mathbf{r}_i' + \right.\right.$$

$$\left.\left.\int_{INT}\frac{2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\,\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}'\right)d\mathbf{r} + \int_{INT} V_{xc}^{\gamma}\,d\mathbf{r}\right\}. \qquad \ldots(I.131)$$

El primer término estará dado por

$$\int\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}\,d\mathbf{r} = -\sum_{\alpha=1}^{N}Z_\alpha\left(4\pi Z_{máx}^2 - \frac{4}{3}\pi R_{\alpha o}^2\right) - 2\sum_{\alpha=1}^{N}Z_\alpha\int_0^{b_\alpha}4\pi\bar{\Omega}_\alpha(r_\alpha)r_\alpha\,dr_\alpha$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{N}\left\{\sum_{j\neq i}^{N}\frac{-2Z_\alpha}{R_{\alpha j}}\int_0^{b_j}4\pi\bar{\Omega}_j(r_j)r_j^2\,dr_j\right\} - 2\sum_{\alpha=1}^{N}Z_\alpha\int_{b_o}^{Z_{máx}}4\pi\bar{\Omega}_o(r_o)r_o\,dr_o .$$

Para el segundo término, se tiene

$$\int_{INT}\sum_{i=0}^{N}\frac{2\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}_i' = 2\mathcal{V}_{int}\int_{b_o}^{\infty}4\pi\bar{\rho}_o^{\gamma}(r_o)\bar{\Omega}_o(r_o)r_o\,dr_o + \sum_{i=1}^{N}\int_{INT}\frac{2Q_i^{T\gamma}}{|\mathbf{r}_o-\mathbf{R}_{io}|}\,d\mathbf{r}_o$$

donde

$$Q_i^{T\gamma} = \int_0^{b_i}4\pi\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')\,r_i'^2\,dr_i'$$

y

$$\sum_{i=1}^{N}\int_{INT}\frac{2Q_i^{T\gamma}}{|\mathbf{r}_o-\mathbf{R}_o|}\,d\mathbf{r}_o = \sum_{i=1}^{N}2Q_i^{T\gamma}\left\{2\pi Z_{máx}^2 - \frac{2}{3}\pi R_{io}^2 - \int_0^{b_i}4\pi\bar{\Omega}_i(r_i)r_i\,dr_i\right\} - \sum_{j\neq i}^{N}\frac{1}{R_{ij}}\int_0^{b_j}4\pi\bar{\Omega}_j(r_j)r_j^2\,dr_j - \int_{b_o}^{Z_{máx}}4\pi\bar{\Omega}_o(r_o)r_o\,dr_o .$$

Para el tercer término de (I.131)

$$\int_{INT}\int_{INT}\frac{2\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\,\Omega_{INT}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}'d\mathbf{r} = 4\pi\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}Z_{máx}^2\mathcal{V}_{int} - \frac{16\pi^2}{3}\bar{\rho}_{int}^{\gamma}\left[\frac{Z_{máx}^5}{5} - \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{R_{io}^2\mathcal{V}_i^T}{4\pi} + \int_0 r_i^4\bar{\Omega}_i(r_i)\,dr_i\right)\right.$$

$$\left. - \int_{b_o}^{Z_{máx}} r_o^4\bar{\Omega}_o(r_o)\,dr_o\right] - \sum_{i=1}^{N}2\bar{\rho}_{int}^{\gamma}\mathcal{V}_i^T\left[2\pi Z_{máx}^2 - \frac{2}{3}\pi R_{io}^2 - \int_0^{b_i}4\pi\bar{\Omega}_i(r_i)r_i\,dr_i - \sum_{j\neq i}^{N}\frac{\mathcal{V}_i^T}{R_{ij}}\right.$$

$$\left. - \int_{b_o}^{Z_{máx}}4\pi\bar{\Omega}_o(r_o)r_o\,dr_o\right] - 2\bar{\rho}_{int}^{\gamma}\left\{\int_0^{Z_{máx}}4\pi r^2\left(\int_{b_o}^{Z_{máx}}4\pi r_o'\bar{\Omega}_o(r_o')\,dr_o'\right)dr\right. -$$

$$-\sum_{i=1}^{N}\int_{0}^{b_i} 4\pi r_i^2\bar{\Omega}_i(r_i)\left(\int_{b_o}^{Z_{máx}} 4\pi r_o'\bar{\Omega}_o(r_o')dr_o'\right)dr_i - \int_{b_o}^{Z_{máx}} 4\pi r_o^2\bar{\Omega}_o(r_o)\left(\int_{b_o}^{Z_{máx}} 4\pi r_o'\bar{\Omega}_o(r_o')dr_o'\right)dr_o\Bigg\}$$

Substituyendo ahora la expresión (I.128) para la densidad en la expresión para la energía total (I.125), se obtiene

$$E[\rho(\mathbf{r})]_{CEL} = \sum_{j,\gamma} n_j^\gamma \int \phi_j^{*\gamma}(\mathbf{r})\,[-\nabla^2\phi_j^\gamma(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + \sum_{i=0}^{N}\int 4\pi\bar{\rho}_i(r_i)\bar{\Omega}_i(r_i)\bar{V}_{en}(r_i)r_i^2\,dr_i$$
$$+\sum_{\alpha=1}^{N}\int \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}\bar{\rho}_{INT}\,\Omega_{INT}\,d\mathbf{r} + \sum_{i=0}^{N}\frac{1}{2}\int 4\pi\bar{\rho}_i(r_i)\bar{\Omega}_i(r_i)\bar{V}_{ee}(r_i)r_i^2\,dr_i$$
$$+\int_{INT}\int_{INT}\bar{\rho}_{INT}\frac{\bar{\rho}_{INT}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\Omega_{INT}\,d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + \sum_{i=0}^{N}\sum_{\gamma=1,+}\int\bar{\rho}_i^{\gamma}(r_i)\bar{\Omega}_i(r_i)U_{xc}^{\gamma}(r_i,\rho)4\pi r_i^2\,dr_i$$
$$+\sum_{\gamma=1,+}\int\bar{\rho}_{INT}^{\gamma}\,U_{xc}\,\Omega_{INT}\,d\mathbf{r} \qquad \ldots(I.132)$$

donde

$$\bar{V}_{en}(r_i) = \sum_{\alpha=1}^{N}\frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_{\alpha i}|}$$

$$\bar{V}_{ee}(r_i) = \int\frac{2\bar{\rho}_{INT}(r_i')\bar{\Omega}_i(r_i')}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_i'|}d\mathbf{r}_i' \; .$$

Una vez obtenidas las expresiones para el potencial, la realización de las integrales en (I.132) es directa.

Con estas expresiones para el potencial y energía total se dará término a este capítulo. No será discutido el término de intercambio y correlación. Solamente se mencionará que el tipo de aproximación usado, tanto en la versión relativista como en la no relativista, es la $X_{\alpha\beta}$ (8).

Capítulo 2

METODO CELULAR DE DISPERSION MULTIPLE RELATIVISTA PARA MOLECULAS

En este capítulo se presenta la formulación del método de dispersión múltiple para moléculas a partir de la solución de la ecuación monoelectrónica de Dirac para un campo central.[42] Al igual que en el caso no relativista, se tratará la partición del espacio de esferas tangentes y se hará uso de las funciones de Green. No será incluída la simetría durante todo el proceso de la obtención de las ecuaciones seculares con el objeto de simplificar en lo más posible la notación. Una vez incluída con detalle la simetría en el caso no relativista, la introducción de ésta en el caso relativista es directa y por lo tanto únicamente serán discutidas las expresiones finales.

Este método proporciona una descripción completamente relativista de las funciones de onda; reproduciendo el desdoblamiento espín órbita de los niveles de energía. No serán incluídas correcciones relativistas en el potencial.

Problema a Resolver

Al igual que en el capítulo anterior se considerará un sistema molecular con n electrones y N núcleos fijos. Con la aproximación de Breit[43] para la interacción electrón-electrón el Hamiltoniano estaría dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{n} h_i + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{4}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n} \left\{ \frac{\boldsymbol{\alpha}_i\cdot\boldsymbol{\alpha}_j}{r_{ij}} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i\cdot\mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right\} \qquad \ldots(\text{II}.1)$$

donde

$$h_i = c\,\boldsymbol{\alpha}_i\cdot\mathbf{p} + c^2\beta_i - \sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \; ;$$

con unidades atómicas ($m=\hbar=e=1$, $c=137.037$) y la energía en Hartrees. Las matrices $\boldsymbol{\alpha}$ y β están dadas por

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} ,$$

donde $\boldsymbol{\sigma}$ son las matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

y

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

El primer término del potencial en (II.1) corresponde a la interacción coulómbica clásica, mientras que el último término es relativista y describe la interacción magnética y el retardo de la interacción coulómbica. Esta aproximación para la descripción del potencial relativista es solamente una de las posibles.[44] La introducción de este tipo de términos en el potencial no será tomada en cuenta en este trabajo.

Ahora se generalizará la aproximación para la energía total como funcional de la densidad al caso relativista

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i n_i \int \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) h_i \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \frac{2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$$
$$+ \int \rho(\mathbf{r}) U_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2 Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad \text{(Rydbergs)} \qquad \ldots (II.2)$$

donde ahora la función de onda es una matriz de dimensión 4x1 y la densidad estará dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}).$$

La minimización de la energía total (II.2) con respecto a las funciones $\Psi_i(\mathbf{r})$ con números de ocupación constantes conduce a las ecuaciones monoelectrónicas

$$\left\{ c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta m_0 c^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) ,$$

donde

$$V[\rho(\mathbf{r}),\mathbf{r}] = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|} + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \,. \qquad \ldots(\mathrm{II}.2')$$

Al igual que en el caso no relativista se sigue cumpliendo [45]

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

Solución Implícita

Debido a que se tomará una partición del espacio de esferas tangentes, el potencial estará dado por la superposición

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_{\alpha=0}^{N} V_\alpha(r_\alpha) + \bar{V}_{\mathrm{II}} \,, \qquad \ldots(\mathrm{II}.3)$$

donde $V_\alpha(r_\alpha)$ corresponden a los potenciales esféricamente simétricos para las esferas atómicas y exterior. El potencial constante intersticial estará dado por el promedio volumétrico

$$\bar{V}_{\mathrm{II}} = \frac{1}{v_{int}} \int_{\Omega_{int}} V(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \,. \qquad \ldots(\mathrm{II}.4)$$

La ecuación monoelectrónica a resolver es

$$\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta m_0 c^2 + V(\mathbf{r})\}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \,. \qquad \ldots(\mathrm{II}.5)$$

En este caso se define la función de Green como

$$\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta m_0 c^2 - \varepsilon\} G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -I\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \,, \qquad \ldots(\mathrm{II}.6)$$

donde $\varepsilon = E - \bar{V}_{\mathrm{II}}$. Si esta ecuación se traspone y se conjuga

$$G^\dagger(\mathbf{r},\mathbf{r}')\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta m_0 c^2 - \varepsilon\}^\dagger = -I\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \,;$$

pero como el Hamiltoniano es Hermitiano $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^\dagger$, puesto que $(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p})^\dagger = \boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p}$, entonces

$$G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p}+\beta m_0c^2-\varepsilon\right\}=-I\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,. \qquad \text{...(II.7)}$$

Si ahora se rearregla (II.5) de la siguiente forma

$$\left\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p}+\beta m_0c^2-\varepsilon\right\}\Psi(\mathbf{r})=-\left\{V(\mathbf{r})-\bar{V}_{II}\right\}\Psi(\mathbf{r}) \qquad \text{...(II.8)}$$

y se multiplica a la izquierda por $G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$

$$G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p}+\beta m_0c^2-\varepsilon\right\}\Psi(\mathbf{r})=-G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left\{V(\mathbf{r})-\bar{V}_{II}\right\}\Psi(\mathbf{r})\,.$$

A esta expresión se le resta (II.7) después de haberla multiplicado a la derecha por $\Psi(\mathbf{r})$, de modo que la solución de (II.5) es

$$\Psi(\mathbf{r}')=\int G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left\{V(\mathbf{r})-\bar{V}_{II}\right\}\Psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\;;$$

pero la función de Green tiene la propiedad

$$G^{+}(\mathbf{r}',\mathbf{r})=G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$$

y por lo tanto

$$\Psi(\mathbf{r})=\int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left\{V(\mathbf{r}')-\bar{V}_{II}\right\}\Psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'\;; \qquad \text{...(II.9)}$$

expresión que corresponde a una ecuación integral de Fredholm de segunda clase.

El obtener $\Psi(\mathbf{r})$ mediante (II.9) es equivalente al principio variacional[46]

$$\delta\Lambda=0$$

con el funcional Λ definido por

$$\Lambda=\int\Psi^{+}(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r})-\bar{V}_{II}\right]\left\{\Psi(\mathbf{r})-\int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[V(\mathbf{r}')-\bar{V}_{II}\right]\Psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'\right\}d\mathbf{r} \qquad \text{...(II.10)}$$

Esto se demuestra obteniendo directamente la variación de (II.10) con respecto a las funciones de onda, es decir

$$\delta\Lambda = \int [V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}] [\delta\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) + \Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\delta\Psi(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$
$$- \int \delta\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}] \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - \bar{V}_{II}]\Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$$
$$- \int \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}] \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')[V(\mathbf{r}') - \bar{V}_{II}] \delta\Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}$$

y factorizando $\delta\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})$ y $\delta\Psi(\mathbf{r})$:

$$\delta\Lambda = \int \delta\Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \left\{ [V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}]\Psi(\mathbf{r}) - [V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}] \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - \bar{V}_{II}] \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} d\mathbf{r}$$

$$+ \int \left\{ \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - \bar{V}_{II}] - [V(\mathbf{r}') - \bar{V}_{II}] \int \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}] G(\mathbf{r},\mathbf{r}') d\mathbf{r} \right\} \delta\Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0$$

Esta expresión se anula si ambos términos entre paréntesis se anulan simultáneamente y por lo tanto

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - \bar{V}_{II}] \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

$$\Psi^{\dagger}(\mathbf{r}') = \int \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}] G(\mathbf{r},\mathbf{r}') d\mathbf{r}$$

que no es otra cosa que la ecuación (II.9) y su transpuesta conjugada.

Es posible expresar (II.5) como una integral de superficie[47], en forma equivalente a la ecuación (I.10). Para hacer esto, se multiplica (II.8) a la izquierda por $G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ y (II.6) por $\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})$ esto es

$$G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathcal{L}\Psi(\mathbf{r}) = c\,G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}\Psi(\mathbf{r}) + m_0c^2 G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\beta\Psi(\mathbf{r}) - \varepsilon\, G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r})$$
$$= -G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \{V(\mathbf{r}) - \bar{V}_{II}\} \Psi(\mathbf{r}) \qquad \ldots (II.8')$$

$$\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\mathcal{L}G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = c\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}') + m_0c^2\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\beta G(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \varepsilon\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$$
$$= -I\,\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad \ldots (II.9')$$

donde se ha definido

$$\mathcal{L} = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P} + \beta m_0 c^2 - \varepsilon$$

Trasponiendo y conjugando (II.6') y restándole (II.8')

$$-\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}+G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[V(\mathbf{r})-\bar{V}_{\mathrm{II}}\right]\Psi(\mathbf{r})=c\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}$$

$$+\,m_oc^2\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\beta\, G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}-\varepsilon\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}-c\,G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}\,\Psi(\mathbf{r})$$

$$-\,m_oc^2\,G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\beta\,\Psi(\mathbf{r})+\varepsilon\, G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}). \qquad \text{...(II.10)}$$

Esta expresión se transforma en

$$\Psi(\mathbf{r}')=\int G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[V(\mathbf{r})-\bar{V}_{\mathrm{II}}\right]\Psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}-c\int\Big\{\left[\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right]^{\dagger}$$

$$-\,G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}\,\Psi(\mathbf{r})\Big\}\,d\mathbf{r} \qquad \text{...(II.11)}$$

después de tomar en cuenta

$$\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\beta\, G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}=G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\beta^{\dagger}\Psi(\mathbf{r})=G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\beta\,\Psi(\mathbf{r})\ , \qquad \beta^{\dagger}=\beta\ ,$$

$$\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}=G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r})\ .$$

El primer término de la segunda integral de (II.11) se transforma de la siguiente manera

$$\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}=i\hbar\left\{\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\right\}^{\dagger}=i\hbar\nabla G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\cdot\boldsymbol{\alpha}^{\dagger}\Psi(\mathbf{r})$$

$$=i\hbar\nabla G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\cdot\boldsymbol{\alpha}\Psi(\mathbf{r})$$

puesto que $\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}=-i\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla$ y $\boldsymbol{\alpha}^{\dagger}=\boldsymbol{\alpha}$. Tomando en cuenta esto se obtiene

$$\Psi(\mathbf{r}')=\int G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[V(\mathbf{r})-\bar{V}_{\mathrm{II}}\right]\Psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}-ic\hbar\int\Big\{\nabla G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\cdot\boldsymbol{\alpha}\Psi(\mathbf{r})$$

$$+\,G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla\Psi(\mathbf{r})\Big\}\,d\mathbf{r}\ .$$

Un resultado del cálculo vectorial es

$$\nabla\cdot\left\{G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\Psi(\mathbf{r})\right\}=G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla\Psi(\mathbf{r})+\nabla G^{\dagger}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\cdot\boldsymbol{\alpha}\Psi(\mathbf{r})\ ,$$

y por lo tanto

$$\Psi(\mathbf{r}')=\int G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')[V(\mathbf{r})-\bar{V}_{II}]\Psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}-ic\hbar\int\nabla\cdot\{G^{+}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\Psi(\mathbf{r})\}\,d\mathbf{r}\;;$$

pero por el teorema de la divergencia de Gauss y la propiedad de Hermiticidad de la función de Green, se obtiene finalmente

$$\Psi(\mathbf{r})=\int_{V}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')[V(\mathbf{r}')-\bar{V}_{II}]\Psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}-ic\hbar\int_{S}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{n}}\Psi(\mathbf{r}')\,dS', \quad \ldots(II.12)$$

donde $\hat{n}$ es el vector unitario normal a la superficie S que encierra al volumen V en consideración. Aquí, es de hacerse notar que (II.12) se reduce a (II.9) cuando el volumen de integración es todo el espacio, pues la integral de superficie se anula.

Así, para obtener la función de onda es posible seguir dos procedimientos: a) mediante la ecuación integral (II.12) y b) mediante la minimización del funcional (II.10). El primero de estos procedimientos es el que se desarrollará en este capítulo.

Al igual que en el caso no relativista, se considera la región intersticial como el dominio de integración y por lo tanto

$$\Psi(\mathbf{r})=-ic\hbar\int_{S_{int}}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{n}}\Psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'. \quad \ldots(II.13)$$

Para las funciones de onda de las regiones atómicas y exterior se propone el siguiente desarrollo

$$\Psi^{\alpha}(\mathbf{r})=\Psi(\mathbf{r}_{\alpha}+\mathbf{R}_{\alpha})=\sum_{a}C_{a}^{\alpha}\begin{pmatrix} g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})\chi_{a}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) \\ i\,f_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})\chi_{\bar{a}}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha})\end{pmatrix}\;;\quad \alpha=0,1,\ldots,N\,, \quad \ldots(II.14)$$

donde las funciones radiales deben satisfacer las siguientes ecuaciones diferenciales acopladas

$$\frac{dg_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})}{dr_{\alpha}}=-\frac{\kappa+1}{r_{\alpha}}g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})+\left(\frac{E_c-V(r_{\alpha})}{c^2}+1\right)c\,f_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})$$

$$\frac{df_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})}{dr_{\alpha}}=\frac{\kappa-1}{r_{\alpha}}f_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})-\left(\frac{E_c-V(r_{\alpha})}{c^2}\right)c\,g_{\kappa}^{\alpha}(r_{\alpha})\quad ;\; m_o=1/2 \quad \ldots(II.15)$$

donde $E_c=E-m_oc^2$. $\chi_a(\hat{\mathbf{r}})$ son las funciones angulares de espín, las cuales son funciones propias de los operadores $\mathbb{L}^2$, $\mathbb{S}^2$, $\mathbb{J}^2$, J_z y $-\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbb{L}+1$ con valores propios $l(l+1)$, $s(s+1)$, $j(j+1)$, μ y $-k$ respectivamente y están dadas por

$$\chi_Q(\hat{\mathbb{r}}) = \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \langle j\mu | \ell\tfrac{1}{2}, \mu-s, s\rangle\, \mathcal{Y}^{\ell}_{\mu-s}(\hat{\mathbb{r}})\,\chi(s)$$

donde $Q\equiv(k,\mu)$ y $\bar{Q}=(-k,\mu)$. Los términos $\langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu\text{-}s,s\rangle$ son los coeficientes de acoplamiento o de Clebcsh-Gordan, y también se denotan como $C(\ell\tfrac{1}{2}j\,;\mu\text{-}s,s)$ o $S^{\ell\frac{1}{2}}_{j,\mu-s,s}$. $\chi(s)$ son las funciones de espín-(espinores)

$$\chi(\tfrac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \chi(-\tfrac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} .$$

El número cuántico k toma valores enteros diferentes de cero y está relacionado con j y l de la siguiente manera

$$j = |k| - \tfrac{1}{2} \qquad \begin{array}{lll} \text{para} & j = \ell + \frac{1}{2} & k = -(\ell+1) \\ \text{para} & j = \ell - \frac{1}{2} & k = \ell \quad ; \end{array}$$

μ toma los valores $-j, -j+\tfrac{1}{2}, \ldots, j-\tfrac{1}{2}, j$.

Es posible obtener la función de Green relativista mediante un desarrollo en términos de las soluciones de la ecuación

$$\left\{ c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbb{p} + m_0 c^2 \beta \right\} \phi(\mathbb{r}) = \varepsilon\, \phi(\mathbb{r}) ,$$

cuyas soluciones son las ondas planas de Dirac

$$\phi_{k,s}(\mathbb{r}) = u(s,k)\, e^{ik\cdot\mathbb{r}} = \left(\frac{k_0 + m_0 c^2}{2k_0} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \chi(s) \\ \dfrac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbb{p}}{k_0 + m_0 c^2}\, \chi(s) \end{pmatrix} e^{ik\cdot\mathbb{r}} \qquad \varepsilon = k_0$$

y

$$\phi_{k,s}(\mathbb{r}) = v(s,k)\, e^{ik\cdot\mathbb{r}} = \left(\frac{k_0 + m_0 c^2}{2k_0} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} -\dfrac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbb{p}}{k_0 + m_0 c^2}\, \chi(s) \\ \chi(s) \end{pmatrix} e^{ik\cdot\mathbb{r}} \qquad \varepsilon = -k_0$$

o mediante la aplicación del operador Hermitiano $\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbb{p} + \beta m_0 c^2 + \varepsilon\}$ a la función de Green no relativista con $k^2 = 2\varepsilon m_0$. A continuación se mostrará este último método. Las funciones de Green no-relativista y relativista estan definidas como

$$(\nabla^2+k^2)\,G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \ ,$$

$$\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta m_o c^2 - \varepsilon\}\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -I\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \ .$$

Multiplicando por I la ecuación para la función de Green no relativista e introduciendo la expresión relativista para el momento

$$c^2k^2 = \varepsilon^2 - m_o^2c^4$$

se tiene

$$(\nabla^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2} - m_o^2c^2)\,I\,G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = I\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \ .$$

El operador laplaciano puede ser expresado como

$$-I\nabla^2 = (\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p}) = -\frac{1}{2}\,(\alpha^k\alpha^l - \alpha^l\alpha^k)\,\frac{\partial^2}{\partial x_k\partial x_l}$$

y por lo tanto

$$\left\{-(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p}) + \frac{\varepsilon^2}{c^2} - m_o^2c^2\right\}G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = I\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \ .$$

Si en el término entre paréntesis se introduce la identidad

$$c m_o(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p})\beta - c m_o(\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p})\beta + \varepsilon c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} - \varepsilon c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \varepsilon m_o c^2\beta - \varepsilon m_o c^2\beta = 0$$

y se factoriza, se obtiene

$$\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + m_o\beta c^2 - \varepsilon\}\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + m_o c^2\beta + \varepsilon\}\,\frac{G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{c^2} = -I\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \ ;$$

expresión que de acuerdo con la definición de la función de Green relativista implica que

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + m_o c^2\beta + \varepsilon\}\,\frac{G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{c^2}$$

Debido a que la función de Green está asociada a una energía específica, podría parecer extraño que $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ se derive de $G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ con una energía diferente. Esta aparente discrepancia se disipa al tomar en cuenta que a bajas energías, k se reduce a su contraparte no relativista

$$k^2c^2 = \varepsilon^2 - m_o^2c^4 = \varepsilon_c(\varepsilon_c + 2m_oc^2) = \varepsilon_c^2\left(1 + \frac{2m_oc^2}{\varepsilon_c}\right) \xrightarrow[\frac{\varepsilon_c}{m_oc^2} \ll 1]{} 2m_oc^2\varepsilon_c$$

donde se ha definido $\varepsilon_c = \varepsilon - m_oc^2$.

Además de su "simplicidad" esta relación entre $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ y $G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ tiene una ventaja adicional sobre el desarrollo en ondas planas de Dirac; ya están contenidas las condiciones a la frontera, pues éstas prevalecen en ambas teorías.

Volviendo a la ecuación integral (II.13), el dominio de integración consta de la superficie de la esfera exterior, la cual será denotada S_E, y de las superficies de las esferas atómicas, las cuales serán denotadas por S_α. Al igual que en el capítulo anterior, debido al requerimiento de continuidad de las funciones de onda, la función de onda intersticial puede ser substituida por las funciones atómicas o exterior según sea el caso. Así,

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r})\Big|_{S_E} &= \Psi^o(\mathbf{r}_o)\Big|_{r_o=b_o^-} & \qquad \Psi(\mathbf{r}')\Big|_{S_E} &= \Psi^o(\mathbf{r}_o')\Big|_{r_o'=b_o^+} \\ \Psi(\mathbf{r})\Big|_{S_\alpha} &= \Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha)\Big|_{r_\alpha=b_\alpha^+} & \qquad \Psi(\mathbf{r}')\Big|_{S_\alpha} &= \Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha')\Big|_{r_\alpha'=b_\alpha^-} \end{aligned} \quad , \qquad \ldots(\text{II.16})$$

donde los subíndices + y - denotan la superficie exterior e interior respectivamente. Tomando en cuenta estas condiciones a la frontera, la primera de las ecuaciones seculares será

$$\begin{aligned} \Psi^o(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o)\Big|_{r_o=b_o^-} = &-ic\int_{r_o<r_o'} G(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}_o')\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{r}}_o\,\Psi^o(\mathbf{r}_o'+\mathbf{R}_o)\,dS_o' \qquad \hbar=1. \\ &+ic\sum_{\alpha\neq 0}\int_{r_o>|\mathbf{r}_\alpha'+\mathbf{R}_{o\alpha}|} G(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}_\alpha'-\mathbf{R}_{o\alpha})\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{r}}_\alpha\,\Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha'+\mathbf{R}_\alpha)\,dS_\alpha' \end{aligned} \qquad \ldots(\text{II.17})$$

donde $\mathbf{R}_{o\alpha} = \mathbf{R}_o - \mathbf{R}_\alpha$.

La segunda de las ecuaciones seculares estará dada por

$$\begin{aligned} \Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)\Big|_{r_\alpha=b_\alpha^+} = &-ic\int_{r_\alpha<|\mathbf{r}_o'-\mathbf{R}_{\alpha o}|} G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_o'-\mathbf{R}_{\alpha o})\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{r}}_o\,\Psi^o(\mathbf{r}_o'+\mathbf{R}_o)\,dS_o' \\ &+ic\int_{r_\alpha>r_\alpha'} G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\alpha')\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{r}}_\alpha\,\Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha'+\mathbf{R}_\alpha)\,dS_\alpha' \end{aligned}$$

$$+ic\sum_{\beta\neq\alpha,0}\int G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_\beta\,\Psi^\beta(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\,dS'_\beta \qquad \text{...(II.18)}$$

Las ecuaciones (II.17) y (II.18) son equivalentes a (I.12b) y - (I.12a) respectivamente.

Funciones de Green

En la sección anterior se mencionaron dos posibilidades - para obtener las funciones de Green relativistas: a)mediante un- desarrollo en ondas planas de Dirac y b) mediante la aplicación- del operador $\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}+m_0c^2\beta+\varepsilon\}$ a las funciones de Green no relati - vistas. Debido a las ventajas ya antes mencionadas del segundo - método con respecto al primero y a que ya se cuenta con las - expresiones para las funciones de Green no relativistas, será el segundo de estos métodos el que se utilizará.

No es posible usar directamente las funciones de Green - obtenidas en el capítulo anterior debido a que los desarrollos - se hicieron en función de los armónicos esféricos reales, y en - este caso son necesarios en función de los armónicos complejos.- Los cambios de uno a otro tipo de desarrollo son mínimos. Del - apéndice C, las funciones de Green no relativista cuando $k^2>0$ son

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')=k\sum_L j_\ell(kr_<)\,n_\ell(kr_>)\,Y_L(\hat{\mathbf{r}})\,Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^* \qquad \text{...(II.19)}$$

$$\underset{\substack{r_\alpha<|\mathbf{r}'_0-\mathbf{R}_{\alpha0}|\\ r'_0>R_{\alpha0}}}{G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_0-\mathbf{R}_{\alpha0})}=\sum_{LL'}G^{\alpha0}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha0};E)\,j_\ell(kr_\alpha)\,n_{\ell'}(kr'_0)\,Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_0)^* \qquad \text{...(II.20)}$$

$$G^{\alpha0}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha0};E)=4\pi k\sum_{L''}i^{\ell+\ell''-\ell'}\,I_L(L';L'')\,j_{\ell''}(kR_{\alpha0})\,Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha0})^*$$

$$\underset{r_\alpha<|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|}{G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})}=\sum_{LL'}G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\,j_\ell(kr_\alpha)\,j_{\ell'}(kr'_\beta)\,Y_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)^* \qquad \text{...(II.21)}$$

$$G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)=4\pi k\sum_{L''}i^{\ell+\ell''-\ell'}\,I_L(L';L'')\,n_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$

$$\underset{r_0>|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}|}{G_0(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha})}=\sum_{LL'}G^{0\alpha}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E)\,n_\ell(kr_0)\,j_{\ell'}(kr'_\alpha)\,Y_L(\hat{\mathbf{r}}_0)\,Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^* \qquad \text{...(II.22)}$$

$$G^{0\alpha}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E)=4\pi k\sum_{L''}i^{\ell+\ell''-\ell'}\,I_L(L';L'')\,j_{\ell''}(kR_{0\alpha})\,Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha})^*$$

y para $k^2<0$

$$G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = k\sum_{L}(-)^{\ell+1} i_\ell(kr_<)\, k_\ell^{(1)}(kr_>)\, \mathcal{Y}_L(\mathbf{r})\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}')^* \qquad \text{...(II.23)}$$

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_o'-\mathbf{R}_{\alpha o}) = \sum_{LL'}(-)^{\ell'+\ell}\, G_{LL'}^{\alpha o}(\mathbf{R}_{\alpha o};E)\, i_\ell(kr_\alpha)\, k_{\ell'}^{(1)}(kr_o')\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_o')^* \qquad \text{...(II.24)}$$

$$G_{L;L'}^{\alpha o}(\mathbf{R}_{\alpha o};E) = 4\pi k\sum_{L''}(-)^{\ell+1}\, \mathbf{I}_L(L;L'')\, i_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o})^*$$

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\beta'-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = \sum_{LL'}(-)^{\ell'+\ell}\, G_{LL'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\, i_\ell(kr_\alpha)\, i_{\ell'}(kr_\beta')\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_\beta')^* \qquad \text{...(II.25)}$$

$$G_{L;L'}^{\alpha o}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k\sum_{L''}(-)^{\ell+1}\, \mathbf{I}_L(L';L'')\, k_{\ell''}^{(1)}(kR_{\alpha\beta})\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$

$$G_o(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}_\alpha'-\mathbf{R}_{o\alpha}) = \sum_{LL'}(-)^{\ell'+\ell}\, G_{LL'}^{o\alpha}(\mathbf{R}_{o\alpha};E)\, k_\ell^{(1)}(kr_o)\, i_{\ell'}(kr_\alpha')\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_o)\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha')^* \qquad \text{...(II.26)}$$

$$G_{L;L'}^{o\alpha}(\mathbf{R}_{o\alpha};E) = 4\pi k\sum_{L''}(-)^{\ell+1}\, \mathbf{I}_L(L';L'')\, i_{\ell''}(kR_{o\alpha})\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{o\alpha})^*$$

Ahora bien, para que sea posible aplicar el operador $\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P}+m_oc^2\beta+\varepsilon\}$ a estas funciones es necesario que estén representadas en el espacio de momento angular total.

Si se efectúa el producto $\chi_Q(\mathbf{r})\chi_Q^\dagger(\mathbf{r}')$ y se suma sobre j,μ se tiene

$$\sum_{j\mu}\chi_Q(\mathbf{r})\chi_Q^\dagger(\mathbf{r}') = \sum_{j\mu}\sum_{s=\pm\frac{1}{2}}\sum_{s'=\pm\frac{1}{2}}\langle j\mu|\,\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\langle j\mu|\,\ell\tfrac{1}{2},\mu-s',s'\rangle\, \mathcal{Y}_{\mu-s}^{\ell}(\hat{\mathbf{r}})\, \mathcal{Y}_{\mu-s'}^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}')\, \chi(s)\,\chi(s')^\dagger .$$

Esta expresión, debido a la ortonormalidad de los coeficientes de Clebsch-Gordan

$$\sum_j\langle j\mu|\,\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\langle j\mu|\,\ell\tfrac{1}{2},\mu-s',s'\rangle = \delta_{ss'}$$

se transforma en

$$\sum_{j\mu}\chi_Q(\mathbf{r})\chi_Q^\dagger(\mathbf{r}') = \sum_{\mu}\sum_{s}\mathcal{Y}_{\mu-s}^{\ell}(\hat{\mathbf{r}})\,\mathcal{Y}_{\mu-s}^{\ell}(\hat{\mathbf{r}}')\,\chi(s)\,\chi^\dagger(s).$$

Efectuar una suma sobre μs es equivalente a hacerlo sobre m,s, puesto que μ=m+s, y por lo tanto

$$\sum_{j\mu}\chi_Q(\mathbf{r})\chi_Q^\dagger(\mathbf{r}') = I_2\sum_{m}\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}})\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}')^* \qquad \text{...(II.27)}$$

pues

$$I_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \sum_s \chi(s)\chi^\dagger(s) .$$

Multiplicando por I_2 las expresiones (II.19) y (II.23) y substituyendo (II.27) se obtiene para las funciones de Green de un solo-centro en el espacio de momento angular

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')I_2 = k\sum_Q j_\ell(kr_<)\,\eta_\ell(kr_>)\,\chi_Q(\mathbf{r})\,\chi^\dagger_Q(\hat{\mathbf{r}}') \; ; \; k^2>0 \qquad \text{...(II.28)}$$

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')I_2 = k\sum_Q (-)^{\ell+1}\, i_\ell(kr_<)\,k^{(1)}_\ell(kr_>)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}})\,\chi^\dagger_Q(\hat{\mathbf{r}}') \; ; \; k^2<0. \qquad \text{...(II.29)}$$

Se multiplica ahora $\chi_Q(\mathbf{r})$ por $\langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s',s'\rangle$ y se suma sobre j para obtener

$$\sum_j \chi_Q(\mathbf{r})\langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2}\mu-s',s'\rangle = \sum_j\sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s',s'\rangle\langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-s}(\hat{\mathbf{r}})\,\chi(s)$$

y por la ortonormalidad de los coeficientes de Clebsch-Gordan

$$\sum_j \chi_Q(\mathbf{r})\langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2}\mu-s',s'\rangle = \mathcal{Y}^\ell_{\mu-s'}(\hat{\mathbf{r}})\,\chi(s'). \qquad \text{...(II.30)}$$

Multiplicando las funciones de Green de dos centros por I_2 e introduciendo (II.30) finalmente se obtiene

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_0-\mathbf{R}_{\alpha 0})I_2 = \sum_{QQ'} \mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E)\, j_\ell(kr_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\eta_{\ell'}(kr'_0)\,\chi^\dagger_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_0) \qquad \text{...(II.31)}$$

$$\mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E) = \sum_s \langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\, G^{\alpha 0}_{L;L'}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E)\,\langle j'\mu'|\ell'\tfrac{1}{2},\mu'-s,s\rangle$$

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})I_2 = \sum_{QQ'} \mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}\, j_\ell(kr_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\,\chi^\dagger_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) \qquad \text{...(II.32)}$$

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = \sum_s \langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\, G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\,\langle j'\mu'|\ell'\tfrac{1}{2},\mu'-s,s\rangle$$

$$G_0(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha})I_2 = \sum_{QQ'} \mathcal{G}^{0\alpha}_{QQ'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E)\,\eta_\ell(kr_0)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\, j_{\ell'}(kr'_\alpha)\,\chi^\dagger_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \qquad \text{...(II.33)}$$

$$\mathcal{G}^{0\alpha}_{QQ'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E) = \sum_s \langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\, G^{0\alpha}_{L;L'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E)\,\langle j'\mu'|\ell'\tfrac{1}{2},\mu'-s,s\rangle$$

cuando $k^2 > 0$, y

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_{\alpha 0}) I_2 = \sum_{QQ'} (-)^{\ell+\ell'} \mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha 0}; E)\, i_\ell(kr_\alpha)\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, k^{(1)}_{\ell'}(kr'_0)\, \chi^{+}_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_0)$$

...(II.34)

$$\mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha 0}; E) = \sum_{s} \langle j\mu | \ell \tfrac{1}{2}, \mu - s, s\rangle\, G^{\alpha 0}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha 0}; E)\, \langle j'\mu' | \ell' \tfrac{1}{2}, \mu' - s, s\rangle$$

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{\alpha\beta}) I_2 = \sum_{QQ'} (-)^{\ell+\ell'} \mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta}; E)\, i_\ell(kr_\alpha)\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, i_{\ell'}(kr'_\beta)\, \chi^{+}_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)$$

...(II.35)

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta}; E) = \sum_{s} \langle j\mu | \ell \tfrac{1}{2}\, \mu - s, s\rangle\, G^{\alpha\beta}_{L;L'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta}; E)\, \langle j'\mu' | \ell' \tfrac{1}{2}\, \mu' - s, s\rangle$$

$$G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_\alpha - \mathbf{R}_{0\alpha}) I_2 = \sum_{QQ'} (-)^{\ell+\ell'} \mathcal{G}^{0\alpha}_{QQ'}(\mathbb{R}_{0\alpha}; E)\, k^{(1)}_{\ell}(kr_0)\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\, i_{\ell'}(kr'_\alpha)\, \chi^{+}_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)$$

...(II.36)

$$\mathcal{G}^{0\alpha}_{QQ'}(\mathbb{R}_{0\alpha}; E) = \sum_{s} \langle j\mu | \ell \tfrac{1}{2}\, \mu - s, s\rangle\, G^{0\alpha}_{L;L'}(\mathbb{R}_{0\alpha}; E)\, \langle j'\mu' | \ell' \tfrac{1}{2}, \mu' - s, s\rangle$$

cuando $k^2 < 0$.

Para obtener las funciones de Green relativistas sólo falta aplicar el operador a estas funciones, es decir

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \{ c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{P} + m_0 c^2 \beta + \varepsilon \} \frac{G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{c^2} I_2$$

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon + m_0 c^2 & c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P} \\ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P} & \varepsilon - m_0 c^2 \end{pmatrix} \frac{G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{c^2} I_2 \; .$$

Antes de hacer esto, se obtendrá el resultado de operar $\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P}$ sobre $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') I_2$.

Es posible expresar el operador nabla de la siguiente forma

$$\boldsymbol{\nabla} = \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial r} - i \frac{\mathbf{r}}{r} \times \mathbf{L} \quad ,$$

y por lo tanto

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P} = -i\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\nabla} = -i(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\boldsymbol{\sigma}}{r}\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{L}) \; ;$$

Por otra parte

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{L}) = \mathbf{r}\cdot\mathbf{L} + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{L}) \quad ; \qquad \boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{r}\times\mathbf{L}) = -i(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{L}) \, ,$$

de modo que

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P}) &= -i(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{L}) \\ &= -ir\sigma_r\frac{\partial}{\partial r} + i\sigma_r(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{L}) \\ &= i\sigma_r\left(\hat{K} - r\frac{\partial}{\partial r} - 1\right),\end{aligned}$$

donde se han introducido las definiciones $\hat{K} = \boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{L} + 1$ y $\sigma_r = \boldsymbol{\sigma}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r}$. Tomando ahora en cuenta las siguientes propiedades

$$\hat{K}\chi^{k}_{\mu}(\hat{\mathbf{r}}) = -k\chi^{k}_{\mu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad , \quad \sigma_r\chi^{k}_{\mu}(\hat{\mathbf{r}}) = -\chi^{-k}_{\mu}(\hat{\mathbf{r}}) \, ,$$

y la relación de recurrencia

$$\frac{1}{k}\frac{dj_\ell(kr)}{dr} = S_k\, j_{\bar{\ell}}(kr) - \left(\frac{k+1}{kr}\right) j_\ell(kr) \, ,$$

donde S_k corresponde al signo del número cuántico k, se tiene

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P})\, j_\ell(kr)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) &= +i\sigma_r\left(\hat{K} - r\frac{\partial}{\partial r} - 1\right) j_\ell(kr)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= ik\, j_\ell(kr)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) + ikS_k\, j_{\bar{\ell}}(kr)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) - ikr\left(\frac{k+1}{kr}\right) j_\ell(kr)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &\quad + i\, j_\ell(kr)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) = ikS_k\, j_{\bar{\ell}}(kr)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}})\end{aligned}$$

De igual forma, con las siguientes relaciones de recurrencia

$$\begin{aligned}\frac{1}{k}\frac{d\eta_\ell(kr)}{dr} &= S_k\,\eta_{\bar{\ell}}(kr) - \frac{k+1}{kr}\eta_\ell(kr) \\ \frac{1}{k}\frac{di_\ell(kr)}{dr} &= i_{\bar{\ell}}(kr) - \left(\frac{k+1}{kr}\right) i_\ell(kr) \\ \frac{1}{k}\frac{dk^{(1)}_\ell(kr)}{dr} &= k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kr) - \left(\frac{k+1}{kr}\right) k^{(1)}_\ell(kr)\end{aligned}$$

se obtiene el siguiente resultado general

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{P})F_\ell(kr)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) = ik\, a_k\, F_{\bar{\ell}}(kr)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) \qquad \text{...(II.36')}$$

donde

$$a_k = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad F_l(kr) = k_l^{(1)}(kr),\ i_l(kr) \\ S_k & \text{si} \quad F_l(kr) = j_l(kr),\ n_l(kr)\ . \end{cases}$$

Utilizando este resultado, se aplica el operador $\{c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + m_0c^2\beta + \varepsilon\}$ a cada una de las funciones de Green (II.31-II.36) y se obtiene

$$\underset{r_\alpha > r'_\alpha}{G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\alpha)} = k\sum_Q \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_\alpha)\, j_l(kr'_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) & iS_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, j_l(kr'_\alpha)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \\ iS_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, j_l(kr'_\alpha)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) & \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_\alpha)\, j_l(kr'_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \end{pmatrix}$$

...(II.37)

$$\underset{r_0 < r'_0}{G(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}'_0)} = k\sum_Q \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_0)\, n_l(kr'_0)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) & iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_0)\, n_l(kr'_0)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) \\ iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_0)\, n_l(kr'_0)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) & \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_0)\, n_l(kr'_0)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) \end{pmatrix}$$

...(II.38)

$$G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_0-\mathbf{R}_{\alpha 0}) = \sum_{QQ'} g^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E) \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha)\, n_{l'}(kr'_0)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) & iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, n_{l'}(kr'_0)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) \\ iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, n_{l'}(kr'_0)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) & \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha)\, n_{l'}(kr'_0)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_0) \end{pmatrix}$$

...(II.39)

$$G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = \sum_{QQ'} g^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha)\, j_{l'}(kr'_\beta)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) & iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, j_{l'}(kr'_\beta)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) \\ iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, j_{l'}(kr'_\beta)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) & \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha)\, j_{l'}(kr'_\beta)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) \end{pmatrix}$$

...(II.40)

$$G(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}) = \sum_{QQ'} g^{0\alpha}_{QQ'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E) \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_0)\, j_{l'}(kr'_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) & iS_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_0)\, j_{l'}(kr'_\alpha)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \\ iS_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_0)\, j_{l'}(kr'_\alpha)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) & \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_0)\, j_{l'}(kr'_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\,\chi_{Q'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \end{pmatrix}$$

...(II.41)

cuando $k^2 > 0$, y para el caso $k^2 < 0$

$$G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\alpha) = k\sum_Q (-)^{l+1} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i_l(kr'_\alpha)\, k_l^{(1)}(kr_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) & i\left(\frac{k}{c}\right) i_l(kr'_\alpha)\, k_{\bar{l}}^{(1)}(kr_\alpha)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \\ i\left(\frac{k}{c}\right) i_l(kr'_\alpha)\, k_{\bar{l}}^{(1)}(kr_\alpha)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) & \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, i_l(kr'_\alpha)\, k_l^{(1)}(kr_\alpha)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\chi_Q^\dagger(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha) \end{pmatrix}$$

...(II.42)

$$G(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_0')_{r_0<r_0'}=k\sum_{Q}(-)^{l+1}\begin{pmatrix}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_0)h_l^{(1)}(kr_0')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_Q^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0') & i\left(\frac{k}{c}\right)i\,j_l(kr_0)h_{\bar{l}}^{(1)}(kr_0')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_{\bar{Q}}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0')\\ i\left(\frac{k}{c}\right)i\,j_{\bar{l}}(kr_0)h_l^{(1)}(kr_0')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_Q^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0') & \frac{E-m_0c^2}{c^2}\,i\,j_{\bar{l}}(kr_0)h_{\bar{l}}^{(1)}(kr_0')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_{\bar{Q}}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0')\end{pmatrix}$$

...(II.43)

$$G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_0'-\mathbf{R}_{\alpha 0})=\sum_{QQ'}(-)^{l+l'}\mathcal{G}_{QQ'}^{\alpha 0}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E)\begin{pmatrix}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)h_{l'}^{(1)}(kr_0')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0') & i\left(\frac{k}{c}\right)i\,j_{\bar{l}}(kr_\alpha)h_{l'}^{(1)}(kr_0')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{\bar{Q}'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0')\\ i\left(\frac{k}{c}\right)i\,j_{\bar{l}}(kr_\alpha)h_{l'}^{(1)}(kr_0')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0') & \frac{E-m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)h_{l'}^{(1)}(kr_0')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0')\end{pmatrix}$$

...(II.44)

$$G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\beta'-\mathbf{R}_{\alpha\beta})=\sum_{QQ'}(-)^{l+l'}\mathcal{G}_{QQ'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\begin{pmatrix}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)j_{l'}(kr_\beta')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\beta') & i\left(\frac{k}{c}\right)i\,j_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_{l'}(kr_\beta')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\beta')\\ i\left(\frac{k}{c}\right)i\,j_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_{l'}(kr_\beta')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\beta') & \frac{E-m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)j_{l'}(kr_\beta')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\beta')\end{pmatrix}$$

...(II.45)

$$G(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_\alpha'-\mathbf{R}_{0\alpha})=\sum_{QQ'}(-)^{l+l'}\mathcal{G}_{QQ'}^{0\alpha}(\mathbf{R}_{0\alpha};E)\begin{pmatrix}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,h_l^{(1)}(kr_0)j_{l'}(kr_\alpha')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha') & i\left(\frac{k}{c}\right)h_{\bar{l}}^{(1)}(kr_0)j_{l'}(kr_\alpha')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha')\\ i\left(\frac{k}{c}\right)h_{\bar{l}}^{(1)}(kr_0)j_{l'}(kr_\alpha')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha') & \frac{E-m_0c^2}{c^2}\,h_l^{(1)}(kr_0)j_{l'}(kr_\alpha')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha')\end{pmatrix}$$

...(II.46)

Ecuaciones Seculares

Una vez obtenidas las funciones de Green relativistas, se substituyen éstas y el desarrollo (II.14) en (II.17) y (II.18) para obtener las ecuaciones seculares. Primeramente se tomará la ecuación (II.18) para el caso $k^2>0$.

La primera integral de (II.18) es

$$I_1=-ic\int G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_0'-\mathbf{R}_{\alpha 0})\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_0\,\Psi^0(\mathbf{r}_0'+\mathbf{R}_0)\,dS_0'.$$

Substituyendo (II.14) y (II.39) se obtiene, después de haber efectuado los productos matriciales

$$I_1=-ic\sum_{QQ'}\sum_{Q''}\mathcal{G}_{QQ'}^{\alpha 0}(\mathbf{R}_{\alpha 0};E)C_{Q''}^{0}\begin{pmatrix}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)n_{l'}(kr_0')f_{\kappa''}^{0}(r_0')\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\int\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0')\sigma_{r_0}\chi_{\bar{Q}''}(\hat{\mathbf{r}}_0')\,dS_0'\\ -S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_\alpha)n_{l'}(kr_0')f_{\kappa''}^{0}(r_0')\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\int\chi_{Q'}^{\dagger}(\hat{\mathbf{r}}_0')\sigma_{r_0}\chi_{\bar{Q}''}(\hat{\mathbf{r}}_0')\,dS_0'\end{pmatrix}$$

$$+iS_k\left(\frac{k}{c}\right) j_\ell(kr_\alpha)\, n_{\ell'}(kr'_o)\, g^o_{k''}(r'_o)\, \chi_{\bar Q}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \int \chi^+_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, \sigma_{r_o}\, \chi_{Q''}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, dS'_o$$

$$\left. + \frac{E-m_oc^2}{c^2}\, j_\ell(kr_\alpha)\, n_{\ell'}(kr'_o)\, g^o_{k''}(r'_o)\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \int \chi^+_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, \sigma_{r_o}\, \chi_{Q''}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, dS'_o \right) .$$

Los tipos de integrales a resolver son

$$\int \chi^+_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, \sigma_{r_o}\, \chi_{Q''}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, dS'_o \quad , \quad \int \chi^+_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, \sigma_{r_o}\, \chi_{\bar Q''}(\hat{\mathbf{r}}'_o)\, dS'_o \quad .$$

Estas integrales pueden ser efectuadas fácilmente recurriendo a la propiedad [48]

$$\sigma_r\, \chi^k_\mu(\hat{\mathbf{r}}) = -\chi^{-k}_\mu(\hat{\mathbf{r}}) ,$$

la cual ya ha sido usada antes para demostrar (II.36'). Para demostrar esto, se escribe esta expresión explícitamente

$$\sigma_r\, \chi^k_\mu(\hat{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi} \\ \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle j\mu|\, \ell\tfrac{1}{2}\, \mu-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \langle j\mu|\, \ell\tfrac{1}{2}, \mu+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \langle j\mu|\, \ell\tfrac{1}{2}, \mu-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle \cos\theta\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) + \langle j\mu|\, \ell\tfrac{1}{2}\, \mu+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle\, \operatorname{sen} e^{-i\phi}\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \langle j\mu|\, \ell\tfrac{1}{2}, \mu-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle\, \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi}\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) - \langle j\mu|\, \ell\tfrac{1}{2}, \mu+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \cos\theta\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} ;$$

y utilizando las siguientes relaciones de recurrencia [49]

$$\cos\theta\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{(\ell+\mu+1/2)(\ell-\mu+3/2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}\, \mathcal{Y}^{\ell+1}_{\mu-1/2} + \sqrt{\frac{(\ell+\mu-\frac{1}{2})(\ell-\mu+1/2)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}\, \mathcal{Y}^{\ell-1}_{\mu-1/2}$$

$$\cos\theta\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{(\ell+\mu+3/2)(\ell-\mu+1/2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}\, \mathcal{Y}^{\ell+1}_{\mu+\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{(\ell+\mu+1/2)(\ell-\mu-1/2)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}\, \mathcal{Y}^{\ell-1}_{\mu+1/2}$$

$$\operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi}\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-\frac{1}{2}} = -\sqrt{\frac{(\ell+\mu+\frac{1}{2})(\ell+\mu+3/2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}\, \mathcal{Y}^{\ell+1}_{\mu+\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{(\ell-\mu+1/2)(\ell-\mu-1/2)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}\, \mathcal{Y}^{\ell-1}_{\mu+1/2}$$

$$\operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi}\, \mathcal{Y}^\ell_{\mu-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{(\ell-\mu+1/2)(\ell-\mu+3/2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}\, \mathcal{Y}^{\ell+1}_{\mu-\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{(\ell+\mu+1/2)(\ell+\mu-1/2)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}\, \mathcal{Y}^{\ell-1}_{\mu-1/2}$$

para $k^2>0$ se obtiene

$$\sigma_r \chi_\mu^{|k|}(\hat{r}) = \begin{pmatrix} -\sqrt{\dfrac{\bar{l}+\mu+1/2}{2\bar{l}+1}}\, \mathcal{Y}^{\bar{l}}_{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ -\sqrt{\dfrac{\bar{l}-\mu+1/2}{2\bar{l}+1}}\, \mathcal{Y}^{\bar{l}}_{\mu+1/2}(\hat{r}) \end{pmatrix} = -\chi_\mu^{-|k|}(\hat{r}) \,,$$

donde se ha utilizado el hecho de que para $k>0$, $\bar{l}+1=l$. Cuando $k<0$

$$\sigma_r \chi_\mu^{-|k|}(\hat{r}) = \begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{\bar{l}-\mu+1/2}{2\bar{l}+1}}\, \mathcal{Y}^{\bar{l}}_{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ -\sqrt{\dfrac{\bar{l}+\mu+1/2}{2\bar{l}+1}}\, \mathcal{Y}^{\bar{l}}_{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{pmatrix} = -\chi_\mu^{|k|}(\hat{r})$$

y por lo tanto

$$\sigma_r \chi_\mu^{k}(\hat{r}) = -\chi_\mu^{-k}(\hat{r}) \,. \qquad \ldots(\text{II}.47)$$

Una vez demostrada la propiedad (II.47) y puesto que las funciones angulares de espín son ortonormales

$$\int \chi_Q^{+}(\hat{r})\, \chi_{Q'}(\hat{r})\, d\hat{r} = \delta_{QQ'} \,,$$

se obtiene

$$I_1 = icb_0^2 \sum_{QQ'} G^{\alpha 0}_{QQ'}(R_{\alpha 0};E) \begin{pmatrix} C^0_{Q'} \frac{E+m_0c^2}{c^2}\, i\, j_l(kr_\alpha)\, n_{l'}(kb_0)\, f^0_{k'}(b_0)\, \chi_Q(\hat{r}_\alpha) \\ -C^0_{Q'} S_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, n_{l'}(kb_0)\, f^0_{k'}(b_0)\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha) \\ + C^0_{\bar{Q}'}\, i\, S_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, n_{\bar{l}'}(kb_0)\, g^0_{-k'}(b_0)\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha) \\ + C^0_{\bar{Q}'} \frac{E-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha)\, n_{\bar{l}'}(kb_0)\, g^0_{-k'}(b_0)\, \chi_Q(\hat{r}_\alpha) \end{pmatrix} \qquad \ldots(\text{II}.48)$$

Para la segunda integral de (II.18) se obtiene

$$I_2 = ic \int G(r_\alpha, r'_\alpha)\, \alpha\cdot\hat{r}_\alpha\, \Psi(r'_\alpha + R_\alpha)\, dS'_\alpha$$

$$= -ickb_\alpha^2 \sum_Q \begin{pmatrix} C^\alpha_Q \frac{E+m_0c^2}{c^2}\, i\, n_l(kr_\alpha)\, j_l(kb_\alpha)\, f^\alpha_k\, \chi_Q(\hat{r}_\alpha) + C^\alpha_{\bar{Q}}\, i\, S_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, j_l(kb_\alpha)\, g^\alpha_{-k}\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha) \\ -C^\alpha_Q S_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_\alpha)\, j_l(kb_\alpha)\, f^\alpha_k\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha) + C^\alpha_{\bar{Q}} \frac{E-m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_\alpha)\, j_l(kb_\alpha)\, g^\alpha_{-k}\, \chi_Q(\hat{r}_\alpha) \end{pmatrix}$$

$$\ldots(\text{II}.49)$$

despúes de haber efectuado los productos matriciales e integrar.

Por último, para la tercera integral

$$I_3 = ic\sum_{\beta\neq\alpha,0}\int G(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_\beta\,\Psi^\beta(\mathbf{r}'_\beta+\mathbf{R}_\beta)\,dS'_\beta$$

$$= -ic\sum_{\beta\neq\alpha,0} b_\beta^2\sum_{QQ'}\begin{pmatrix} G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)j_{l'}(kb_\beta)f^\beta_{k'}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)+G^{\alpha\beta}_{Q\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\,i\,S_k\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{k'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha) \\ -G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}S_k\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_{l'}(kb_\beta)f^\beta_{k'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)+G^{\alpha\beta}_{Q\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\frac{E-m_0c^2}{c^2}j_l(kr_\alpha)j_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{k'}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)\end{pmatrix} \quad \ldots(\text{II.50})$$

La ecuación matricial

$$\Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha) = I_1+I_2+I_3$$

es posible descomponerla en dos ecuaciones: una correspondiente a la componente mayor

$$\sum_Q C^\alpha_Q g^\alpha_k(r_\alpha)\chi_Q(\hat{r}_\alpha) = icb_0^2\sum_{QQ'}\left\{G^{\alpha 0}_{QQ'}C^0_{Q'}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)n_{l'}(kb_0)f^0_{k'}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)+G^{\alpha 0}_{Q\bar{Q}'}C^0_{Q'}\,i\,S_k\left(\frac{k}{c}\right)\times\right.$$
$$\left.\times j_{\bar{l}}(kr_\alpha)n_{\bar{l}'}(kb_0)g^0_{k'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\right\} - ickb_\alpha^2\sum_Q\left\{C^\alpha_Q\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,n_l(kr_\alpha)j_l(kb_\alpha)f^\alpha_k\chi_Q(\hat{r}_\alpha)+\right.$$
$$\left.+C^\alpha_{\bar{Q}}\,i\,S_k\left(\frac{k}{c}\right)n_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_l(kb_\alpha)g^\alpha_{-k}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\right\} - ic\sum_{\beta\neq\alpha,0}b_\beta^2\sum_{QQ'}\left\{G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_l(kr_\alpha)j_{l'}(kb_\beta)\times\right.$$
$$\left.\times f^\beta_{k'}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)+G^{\alpha\beta}_{Q\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\,i\,S_k\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{k'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\right\}$$

y otra con respecto a la menor

$$\sum_Q C^\alpha_{\bar{Q}}\,i\,f^\alpha_k\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha) = icb_0^2\sum_{QQ'}\left\{-G^{\alpha 0}_{QQ'}C^0_{Q'}S_k\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_\alpha)n_{l'}(kb_0)f^0_{k'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)+G^{\alpha 0}_{Q\bar{Q}'}C^0_{Q'}\times\right.$$
$$\left.\times\frac{E-m_0c^2}{c^2}j_l(kr_\alpha)n_{\bar{l}'}(kb_0)g^0_{k'}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)\right\} - ickb_\alpha^2\sum_Q\left\{-C^\alpha_Q S_k\left(\frac{k}{c}\right)n_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_l(kb_\alpha)f^\alpha_k\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\right.$$
$$\left.+C^\alpha_{\bar{Q}}\frac{E-m_0c^2}{c^2}n_l(kr_\alpha)j_l(kb_\alpha)g^\alpha_{-k}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)\right\} - ic\sum_{\beta\neq\alpha,0}b_\beta^2\sum_{QQ'}\left\{-G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}S_k\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_\alpha)j_{l'}(kb_\beta)\times\right.$$
$$\left.\times f^\beta_{k'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)+G^{\alpha\beta}_{Q\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\frac{E-m_0c^2}{c^2}j_l(kr_\alpha)j_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{k'}\chi_Q(\hat{r}_\alpha)\right\}$$

Si se multiplica a la izquierda la primera de estas ecuaciones por $\chi^+_Q(\hat{r}_\alpha)$ y la segunda por $\chi^+_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)$ y se integra, entonces

$$b_\alpha^2C^\alpha_Q g^\alpha_k = -cb_\alpha^2b_0^2\sum_{Q'}\left\{G^{\alpha 0}_{QQ'}C^0_{Q'}\frac{E+m_0c^2}{c^2}j_l(kb_\alpha)n_{l'}(kb_0)f^0_{k'}-G^{\alpha 0}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^0_{Q'}S_k\left(\frac{k}{c}\right)j_l(kb_\alpha)n_{\bar{l}'}(kb_0)g^0_{k'}\right\}$$
$$+b_\alpha^2ckb_\alpha^2\left\{C^\alpha_Q\frac{E+m_0c^2}{c^2}n_l(kb_\alpha)j_l(kb_\alpha)f^\alpha_k-C^\alpha_Q S_k\left(\frac{k}{c}\right)n_l(kb_\alpha)j_{\bar{l}}(kb_\alpha)g^\alpha_k\right\}$$

$$+cb_\alpha^2\sum_{\beta\neq\alpha,0} b_\beta^2 \sum_{Q'}\left\{\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\frac{E+m_oc^2}{c^2}j_\ell(kb_\alpha)j_{\ell'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}-\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}S_K\left(\frac{k}{c}\right)j_\ell(kb_\alpha)j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\right\}$$

$$ic^\alpha_Q f^\alpha_K = icb_0^2\sum_{Q'}\left\{-\mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}C^0_{Q'}S_K\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)\eta_{\ell'}(kb_0)f^0_{K'}+\mathcal{G}^{\alpha 0}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^0_{Q'}\frac{E-m_oc^2}{c^2}j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)\eta_{\bar{\ell}'}(kb_0)g^0_{K'}\right\}$$

$$-b_\alpha^2 ickb_\alpha^2\left\{-c^\alpha_Q S_K\left(\frac{k}{c}\right)\eta_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)j_\ell(kb_\alpha)f^\alpha_K+C^\alpha_Q\frac{E-m_oc^2}{c^2}\eta_{\ell}(kb_\alpha)j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)g^\alpha_K\right\}$$

$$-icb_\alpha^2\sum_{\beta\neq\alpha,0}b_\beta^2\sum_{Q'}\left\{-\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}S_K\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)j_{\ell'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}+\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\frac{E-m_oc^2}{c^2}j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\right\}.$$

Tomando ahora en cuenta la relación de recurrencia

$$\eta_{\bar{\ell}}(kb)j_\ell(kb)-\eta_\ell(kb)j_{\bar{\ell}}(kb)=\frac{S_K}{(kb)^2}, \qquad \ldots(50.5a)$$

obtenida a partir de

$$\eta_\ell(x)j_{\ell+1}(x)-\eta_{\ell+1}(x)j_\ell(x)=\frac{1}{x^2}$$

y la propiedad (apéndice D)

$$S_K\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)=S_{K'}\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\underset{k^2>0}{}, \qquad \mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)=-\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\underset{k^2<0}{} \qquad \ldots(\text{II}.50.5b)$$

se obtiene para la primera ecuación

$$\sum_\beta\sum_{Q'}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{QQ'}\,kb_\alpha^2\left(\frac{E+m_oc^2}{c^2}\eta_{\ell'}(kb_\alpha)f^\alpha_{K'}-S_{K'}\left(\frac{k}{c}\right)\eta_{\bar{\ell}'}(kb_\alpha)g^\alpha_{K'}\right)+(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{0\beta})\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\times\right.$$

$$\times b_\beta^2\left(\frac{E+m_oc^2}{c^2}j_{\ell'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}-S_{K'}\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\right)-(1-\delta_{\beta 0})\mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E)\,b_0^2\,\times$$

$$\left.\times\left(\frac{E+m_oc^2}{c^2}\eta_{\ell'}(kb_0)f^0_{K'}-S_{K'}\left(\frac{k}{c}\right)\eta_{\bar{\ell}'}(kb_0)g^0_{K'}\right)\right\}C^\beta_{Q'}=0$$

y para la segunda

$$\sum_\beta\sum_{Q'}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{QQ'}\,kb_\alpha^2\left(S_K\left(\frac{k}{c}\right)\eta_{\ell'}(kb_\alpha)f^\alpha_{K'}-\frac{E-m_oc^2}{c^2}\eta_{\bar{\ell}'}(kb_\alpha)g^\alpha_{K'}\right)+(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{0\beta})\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)\times\right.$$

$$\times b_\beta^2\left(S_K\left(\frac{k}{c}\right)j_{\ell'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}-\frac{S_K}{S_{K'}}\frac{E-m_oc^2}{c^2}j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\right)-(1-\delta_{\beta 0})\mathcal{G}^{\alpha 0}_{QQ'}(\mathbb{R}_{\alpha 0};E)b_0^2\times$$

$$\left.\times\left(S_K\left(\frac{k}{c}\right)\eta_{\ell'}(kb_0)f^0_{K'}-\frac{S_K}{S_{K'}}\frac{E-m_oc^2}{c^2}\eta_{\bar{\ell}'}(kb_0)g^0_{K'}\right)\right\}C^\beta_{Q'}=0$$

Aparentemente se han obtenido dos sistemas de ecuaciones. Sin embargo, si la segunda de estas ecuaciones es multiplicada por

$$\frac{(\varepsilon+m_oc^2)}{c^2}\left(\frac{c}{k}\right)S_K$$

y se toma en cuenta que

$$k^2=\left(2m_o\varepsilon_c+\frac{\varepsilon_c^2}{c^2}\right)^{1/2} ,$$

se obtiene el primer sistema de ecuaciones.

Definiendo

$$[K_K(E)]_\beta^{-1} = k\frac{[(\varepsilon+m_oc^2)\eta_\ell(kb_\beta)f_K^\beta-ckS_K\eta_{\bar\ell}(kb_\beta)g_K^\beta]}{[(\varepsilon+m_oc^2)j_\ell(kb_\beta)f_K^\beta-ckS_Kj_{\bar\ell}(kb_\beta)g_K^\beta]}\ ;\ \beta\neq 0 \qquad \text{...(II.51)}$$

$$A_Q^\beta=\frac{kb_\beta^2}{c}[(\varepsilon+m_oc^2)j_\ell(kb_\beta)f_K^\beta-ckS_Kj_{\bar\ell}(kb_\beta)g_K^\beta]C_Q^\beta\ ;\ \beta\neq 0$$

$$A_Q^o=\frac{kb_o^2}{c}[ckS_K\eta_{\bar\ell}(kb_o)f_K^o-(\varepsilon+m_oc^2)\eta_\ell(kb_o)f_K^o]C_Q^o \qquad \text{...(II.52)}$$

se obtiene para la primera parte de las ecuaciones seculares cuando $k^2>0$

$$\sum_\beta\sum_{Q'}\left\{\delta_{\alpha\beta}\delta_{QQ'}[K_K(E)]_\beta^{-1}+(1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{\beta o})\,g_{QQ'}^{\alpha\beta}(\mathbb{R}_{\alpha\beta};E)+\delta_{\beta o}\,g_{QQ'}^{\alpha o}(\mathbb{R}_{\alpha o};E)\right\}A_{Q'}^\beta=0$$

...(II.53)

La segunda parte se obtiene al integrar (II.17). Para la primera integral de (II.17), una vez efectuada se obtiene

$$I_1=-ic\int G(\mathbb{r}_o,\mathbb{r}_o')\alpha\cdot\hat r_o\,\Psi^o(\mathbb{r}_o'+\mathbb{R}_o)dS_o'$$

$$=ickb_o^2\sum_Q\begin{pmatrix}C_Q^o\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}ij_\ell(kr_o)\eta_\ell(kb_o)f_K^o\chi_Q(\hat{\mathbb{r}}_o)+C_{\bar Q}^o iS_K\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar\ell}(kr_o)\eta_\ell(kb_o)g_{-K}^o\chi_{\bar Q}(\hat{\mathbb{r}}_o)\\ -C_Q^oS_K\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar\ell}(kr_o)\eta_\ell(kb_o)f_K^o\chi_{\bar Q}(\hat{\mathbb{r}}_o)+C_{\bar Q}^o\frac{\varepsilon-m_oc^2}{c^2}j_\ell(kr_o)\eta_\ell(kb_o)g_{-K}^o\chi_{\bar Q}(\hat{\mathbb{r}}_o)\end{pmatrix}$$

y para la segunda integral ...(II.54)

$$I_2=ic\sum_{\beta\neq o}\int G(\mathbb{r}_o,\mathbb{r}_\beta'-\mathbb{R}_{o\beta})\alpha\cdot\hat r_\beta\,\Psi^\beta(\mathbb{r}_\beta'+\mathbb{R}_\beta)=$$

$$= -ic\sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2 \sum_{QQ'} \begin{pmatrix} G^{o\beta}_{QQ'} C^{\beta}_{Q'} \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\, i\, n_\ell(kr_o) j_{\ell'}(kb_\beta) f^{\beta}_{k'} \chi_Q(\hat{r}_o) + G^{o\beta}_{Q\bar{Q}'} C^{\beta}_{Q'}\, i S_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{\ell}}(kr_o) j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta) g^{\beta}_{k'} \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o) \\ -G^{o\beta}_{QQ'} C^{\beta}_{Q'} S_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{\ell}}(kr_o) j_{\ell'}(kb_\beta) f^{\beta}_{k'} \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o) + G^{o\beta}_{Q\bar{Q}'} C^{\beta}_{Q'} \frac{\varepsilon-m_oc^2}{c^2} n_\ell(kr_o) j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta) g^{\beta}_{k'} \chi_Q(\hat{r}_o) \end{pmatrix}$$

...(II.55)

La ecuación $\Psi^o(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o) = I_1 + I_2$ da origen a dos sistemas de ecuaciones idénticos. Debido a esto se tomarán aquí, y para las ecuaciones seculares del caso $k^2<0$, únicamente el sistema correspondiente a la componente mayor. Así, se tiene

$$\sum_Q C^o_Q g^o_k(r_o)\chi_Q(\hat{r}_o) = ickb_o^2 \sum_Q \Big\{ C^o_Q \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\, i\, j_\ell(kr_o) n_\ell(kb_o) f^o_k \chi_Q(\hat{r}_o)$$

$$+ C^o_{\bar{Q}}\, i S_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{\ell}}(kr_o) n_\ell(kb_o) g^o_{-k} \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o)\Big\}$$

$$-ic\sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2 \sum_{QQ'} \Big\{ G^{o\beta}_{QQ'} C^{\beta}_{Q'} \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\, i\, n_\ell(kr_o) j_{\ell'}(kb_\beta) f^{\beta}_{k'} \chi_Q(\hat{r}_o) + G^{o\beta}_{Q\bar{Q}'} C^{\beta}_{Q}\, i S_k\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{\ell}}(kr_o) j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta) g^{\beta}_{k'} \chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o)$$

Esta expresión se multiplica a la izquierda por $\chi_{Q''}(\hat{r}_o)$ y se integra

$$b_o^2 C^o_Q g^o_k = -ckb_o^2 \Big\{ C^o_Q \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} j_\ell(kb_o) n_\ell(kb_o) f^o_k - C^o_Q S_k\left(\frac{k}{c}\right) j_\ell(kb_o) n_{\bar{\ell}}(kb_o) g^o_k \Big\}$$

$$+ cb_o^2 \sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2 \sum_{Q'} \Big\{ G^{o\beta}_{QQ'} C^{\beta}_{Q'} \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} n_\ell(kb_o) j_{\ell'}(kb_\beta) f^{\beta}_{k'} - G^{o\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'} C^{\beta}_{Q'} S_k\left(\frac{k}{c}\right) n_\ell(kb_o) j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta) g^{\beta}_{k'} \Big\}$$

mediante (II.50.5a) y (II.50.5b) se transforma en

$$\sum_\beta \sum_{Q'} \Big\{ -\delta_{o\beta}\delta_{QQ'}\, kb_o^2 \left(\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} j_\ell(kb_o) f^o_k - S_k\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{\ell}}(kb_o) \right)$$

$$+ (1-\delta_{\beta o}) G^{o\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{o\beta};E)\, b_\beta^2 \left(\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} j_{\ell'}(kb_\beta) f^{\beta}_{k'} - S_{k'}\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta) g^{\beta}_{k'} \right) \Big\} C^{\beta}_{Q'} =$$

Introduciendo ahora (II.52) y definiendo

$$[K_k(E)]_o^{-1} = k\, \frac{[(\varepsilon+m_oc^2) j_\ell(kb_o) f^o_k - ckS_k\, j_{\bar{\ell}}(kb_o)]}{[(\varepsilon+m_oc^2) n_\ell(kb_o) f^o_k - ckS_k\, n_{\bar{\ell}}(kb_o)]} \quad ; \quad \beta = 0$$

...(II.56)

se obtiene para la segunda parte de las ecuaciones seculares

$$\sum_\beta \sum_{Q'} \Big\{ \delta_{o\beta}\delta_{QQ'} [K_{k'}(E)]^{-1}_\beta + (1-\delta_{\beta o}) G^{o\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{o\beta};E) \Big\} A^{\beta}_{Q'} = 0 \;.$$

...(II.57)

Las ecuaciones seculares cuando $k^2<0$ se obtienen al - substituir (II.42),(II.44) y (II.45) en (II.18). Para la prime ra integral

$$I_1 = -ic\oint G(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o})\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_o\,\Psi^o(\mathbf{r}_o' + \mathbf{R}_o)\,dS_o'$$

$$= icb_o^2\sum_{QQ'}\begin{pmatrix}(-)^{l+l'}G^{\alpha o}_{QQ'}C^o_{Q'}\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,i\,i_l(kr_\alpha)k_{l'}(kb_o)f^o_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)+(-)^{l+\bar{l}'}G^{\alpha o}_{Q\bar{Q}'}C^o_{Q'}\,i\left(\frac{k}{c}\right)i_{\bar{l}}(kr_\alpha)k^{(1)}_{\bar{l}'}(kb_o)g^o_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\\(-)^{l+\bar{l}+1}G^{\alpha o}_{QQ'}C^o_{Q'}\left(\frac{k}{c}\right)i_{\bar{l}}(kr_\alpha)k^{(1)}_{l'}(kb_o)f^o_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)+(-)^{l+\bar{l}'}G^{\alpha o}_{Q\bar{Q}'}C^o_{Q'}\,\frac{\varepsilon-m_oc^2}{c^2}\,i_l(kr_\alpha)k^{(1)}_{\bar{l}'}(kb_o)g^o_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\end{pmatrix},$$

...(II.58)

para la segunda

$$I_2 = ic\oint G(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha')\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_\alpha\,\Psi^\alpha(\mathbf{r}_\alpha' + \mathbf{R}_\alpha)\,dS_\alpha'$$

$$= -ickb_\alpha^2\sum_Q(-)^{l+1}\begin{pmatrix}C^\alpha_Q\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,i\,k^{(1)}_l(kr_\alpha)i_l(kb_\alpha)f^\alpha_K\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)+C^\alpha_{\bar{Q}}\,i\left(\frac{k}{c}\right)k^{(1)}_{\bar{l}}(kr_\alpha)i_l(kb_\alpha)g^\alpha_{-K}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\\-C^\alpha_Q\left(\frac{k}{c}\right)k^{(1)}_{\bar{l}}(kr_\alpha)i_l(kb_\alpha)f^\alpha_K\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)+C^\alpha_{\bar{Q}}\,\frac{\varepsilon-m_oc^2}{c^2}\,k^{(1)}_l(kr_\alpha)i_l(kb_\alpha)g^\alpha_{-K}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\end{pmatrix},$$

...(II.59)

y para la tercera integral de (II.18)

$$I_3 = ic\sum_{\beta\neq\alpha,o}\oint G(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta' - \mathbf{R}_{\alpha\beta})\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_\beta'\,\Psi^\beta(\mathbf{r}_\beta' + \mathbf{R}_\beta)\,dS_\beta'$$

$$= -ic\sum_{\beta\neq\alpha,o}b_\beta^2\sum_{QQ'}\begin{pmatrix}(-)^{l+l'}G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,i\,i_l(kr_\alpha)i_{l'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)+(-)^{l+\bar{l}'}G^{\alpha\beta}_{Q\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\,i\left(\frac{k}{c}\right)i_{\bar{l}}(kr_\alpha)i_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\\(-)^{l+l'+1}G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\left(\frac{k}{c}\right)i_{\bar{l}}(kr_\alpha)i_{l'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)+(-)^{l+\bar{l}'}G^{\alpha\beta}_{Q\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\,\frac{\varepsilon-m_oc^2}{c^2}\,i_l(kr_\alpha)i_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\end{pmatrix}.$$

...(II.60)

Tomando únicamente la componente mayor , entonces

$$\sum_Q C^\alpha_Q g^\alpha_K(r_\alpha)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) = ckb_\alpha^2\sum_Q\Big\{(-)^{l+1}C^\alpha_Q\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,k^{(1)}_l(kr_\alpha)i_l(kb_\alpha)f^\alpha_K\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)$$

$$+(-)^{l+1}C^\alpha_{\bar{Q}}\left(\frac{k}{c}\right)k^{(1)}_{\bar{l}}(kr_\alpha)i_l(kb_\alpha)g^\alpha_{-K}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\Big\} + c\sum_{\beta\neq\alpha,o}b_\beta^2\sum_{QQ'}\Big\{(-)^{l+l'}G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,i_l(kr_\alpha)i_{l'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)$$

$$+(-)^{l+\bar{l}'}G^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\left(\frac{k}{c}\right)i_{\bar{l}}(kr_\alpha)i_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\Big\} - cb_o^2\sum_{QQ'}\Big\{(-)^{l+l'}G^{\alpha o}_{QQ'}C^o_{Q'}\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,i_l(kr_\alpha)k^{(1)}_{l'}(kb_o)f^o_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)$$

$$+(-)^{l+\bar{l}'}G^{\alpha o}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^o_{Q'}\left(\frac{k}{c}\right)i_{\bar{l}}(kr_\alpha)k^{(1)}_{\bar{l}'}(kb_o)g^o_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)$$

Multiplicando ahora a la izquierda por $\chi^\dagger_{Q''}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)$ e integrando sobre S_α , se obtiene

$$b_\alpha^2 C^\alpha_Q g^\alpha_K = ckb_\alpha^2 b_\alpha^2(-)^{l+1}\left\{C^\alpha_Q\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,k^{(1)}_l(kb_\alpha)i_l(kb_\alpha)f^\alpha_K + (-)^{\bar{l}+1}C^\alpha_Q\left(\frac{k}{c}\right)k^{(1)}_l(kb_\alpha)i_{\bar{l}}(kb_\alpha)g^\alpha_K\right\}$$

$$+cb_\alpha^2\sum_{\beta\neq\alpha,o}b_\beta^2\sum_{Q'}\left\{(-)^{l+l'}G^{\alpha\beta}_{QQ'}C^\beta_{Q'}\,\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\,i_l(kb_\alpha)i_{l'}(kb_\beta)f^\beta_{K'}+(-)^{\bar{l}+\bar{l}'}G^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}C^\beta_{Q'}\left(\frac{k}{c}\right)i_l(kb_\alpha)i_{\bar{l}'}(kb_\beta)g^\beta_{K'}\right\}$$

$$-cb_\alpha^2 b_o^2 \sum_{Q'} \left\{ (-)^{\ell+\ell'} G_{QQ'}^{\alpha o} C_{Q'}^o \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} i_\ell(kb_\alpha) k_{\ell'}^{(1)}(kb_o) f_{K'}^o + (-)^{\bar{\ell}+\bar{\ell}'} G_{\bar{Q}\bar{Q}'}^{\alpha\beta} C_{Q'}^o \left(\frac{k}{c}\right) i_\ell(kb_\alpha) k_{\bar{\ell}'}^{(1)}(kb_o) g_{K'}^o \right\},$$

pero debido a la identidad

$$k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kb)\, i_\ell(kb) - i_{\bar{\ell}}(kb)\, k_\ell^{(1)}(kb) = \frac{(-)^{\ell+1}}{(kb)^2}, \qquad (-)^{\ell+\ell'} = (-)^{\bar{\ell}+\bar{\ell}'} \qquad \ldots(II.61)$$

se transforma en

$$\sum_\beta \sum_{Q'} \Big\{ \delta_{\beta\alpha}\delta_{QQ'}\, kb_\alpha^2 (-)^{\ell'+1} \left(\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} k_\ell^{(1)}(kb_\alpha) f_{K'}^\alpha - \left(\frac{k}{c}\right) k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kb_\alpha) g_{K'}^\alpha \right)$$
$$+ (1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{o\beta}) G_{QQ'}^{\alpha\beta}\, b_\beta^2 (-)^{\ell+\ell'} \left(\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} i_{\ell'}(kb_\beta) f_{K'}^\beta - \left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}'}(kb_\beta) g_{K'}^\beta \right)$$
$$- (1-\delta_{\beta o}) G_{QQ'}^{\alpha o}\, b_o^2 (-)^{\ell+\ell'} \left(\frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2} k_{\ell'}^{(1)}(kb_\beta) f_{K'}^\beta - \left(\frac{k}{c}\right) k_{\bar{\ell}'}^{(1)}(kb_\beta) g_{K'}^\beta \right) \Big\} C_{Q'}^\beta = 0$$

Por último, definiendo

$$[t_K(E)]_\beta^{-1} = k(-)^{\ell+1} \frac{[(\varepsilon+m_oc^2) k_\ell^{(1)}(kb_\beta) f_K^\beta - ck\, k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kb_\beta) g_K^\beta]}{[(\varepsilon+m_oc^2) i_\ell(kb_\beta) f_K^\beta - ck\, i_{\bar{\ell}}(kb_\beta) g_K^\beta]} \quad ; \ \beta\neq o \qquad \ldots(II.62)$$

$$A_Q^\beta = (-)^{\ell+1} \frac{kb_\beta^2}{c} [(\varepsilon+m_oc^2) i_\ell(kb_\beta) f_K^\beta - ck\, i_{\bar{\ell}}(kb_\beta) g_K^\beta] C_Q^\beta \quad ; \ \beta\neq o$$

$$A_Q^o = (-)^{\ell+1} \frac{kb_o^2}{c} [ck\, k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kb_o) g_K^o - (\varepsilon+m_oc^2) k_\ell^{(1)}(kb_o) f_K^o] C_Q^o \qquad \ldots(II.63)$$

se obtiene lo siguiente para la primera parte de las ecuaciones seculares cuando $k^2<0$

$$\sum_\beta \sum_{Q'} \left\{ \delta_{\alpha\beta}\delta_{QQ'} [t_K(E)]_\beta^{-1} + (1-\delta_{\alpha\beta})(1-\delta_{\beta o}) G_{QQ'}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) + (1-\delta_{\beta o}) G_{QQ'}^{\alpha o}(\mathbf{R}_{\alpha o};E) \right\} A_{Q'}^\beta = 0$$

Para la segunda parte se obtiene para la primera integral de (II.17)

$$I_1 = -ic \oint G(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}_o')\, \alpha\cdot\hat{r}_o\, \Psi^o(\mathbf{r}_o'+\mathbf{R}_o)\, dS_o'$$

$$= ic\, kb_o^2 \sum_Q (-)^{\ell+1} \begin{pmatrix} C_Q^o \frac{\varepsilon+m_oc^2}{c^2}\, i\, i_\ell(kr_o) k_\ell^{(1)}(kb_o) f_K^o \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_o) + C_{\bar{Q}}^o\, i\left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}}(kr_o) k_\ell^{(1)}(kb_o) g_{-K}^o \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_o) \\ -C_Q^o\left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}}(kr_o) k_\ell^{(1)}(kb_o) f_K^o \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_o) + C_{\bar{Q}}^o \frac{\varepsilon-m_oc^2}{c^2} i_\ell(kr_o) k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kb_o) g_{-K}^o \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_o) \end{pmatrix},$$

$$\ldots(II.64)$$

y para la segunda integral

$$I_2 = ic\sum_{\beta\neq 0}\int G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_\beta - \mathbf{R}_{0\beta})\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_\beta\, \Psi^\beta(\mathbf{r}'_\beta + \mathbf{R}_\beta)\, dS'_\beta$$

$$= -ic\sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2 \sum_{QQ'}\begin{pmatrix} (-)^{\ell+\ell'} G^{0\beta}_{QQ'} C^\beta_{Q'} \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, k^{(1)}_\ell(kr_0)\, i_{\ell'}(kb_\beta)\, f^\beta_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) + (-)^{\ell+\bar{\ell}'} G^{0\beta}_{Q\bar{Q}'} C^\beta_{Q'}\, i\left(\frac{k}{c}\right) k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kr_0)\, i_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ (-)^{\ell+\ell'+1} G^{0\beta}_{QQ'} C^\beta_{Q'}\left(\frac{k}{c}\right) k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kr_0)\, i_{\ell'}(kb_\beta)\, f^\beta_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) + (-)^{\ell+\bar{\ell}'} G^{0\beta}_{\ell\bar{Q}'} C^\beta_{Q'}\frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2} k^{(1)}_\ell(kr_0)\, i_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\end{pmatrix}$$

Con base en estos resultados la componente mayor de la ecuación (II.17) estará dada por

$$\sum_Q C^0_Q g^0_Q(r_0)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) = ickb_0^2\sum_Q (-)^{\ell+1}\left\{C^0_Q\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, i_\ell(kr_0)\, k^{(1)}_\ell(kb_0)\, f^0_K\chi_Q(\mathbf{r}_0) + C^0_{\bar{Q}}\, i\left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}}(kr_0)\, k^{(1)}_\ell(kb_0)\, g^0_{-K}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\right\}$$

$$-ic\sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2\sum_{QQ'}\left\{(-)^{\ell+\ell'} G^{0\beta}_{QQ'} C^\beta_{Q'}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, k^{(1)}_\ell(kr_0)\, i_{\ell'}(kb_\beta)\, f^\beta_{K'}\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) + (-)^{\ell+\bar{\ell}'} G^{0\beta}_{Q\bar{Q}'} C^\beta_{Q'}\, i\left(\frac{k}{c}\right) k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kr_0)\, i_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\right\}$$

Multiplicando a la izquierda por $\chi_{Q''}(\hat{\mathbf{r}}_0)$ e integrando

$$b_0^2 C^0_Q g^0_K = -ckb_0^2 b_0^2 C^0_Q\left\{(-)^{\ell+1}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2} i_\ell(kb_0)\, k^{(1)}_\ell(kb_0)\, f^0_K + (-)^{\bar{\ell}+1}\left(\frac{k}{c}\right) i_\ell(kb_0)\, k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kb_0)\, g^0_K\right\}$$

$$+cb_0^2\sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2\sum_{Q'} C^\beta_{Q'}\left\{(-)^{\ell\ell'} G^{0\beta}_{QQ'}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2} k^{(1)}_\ell(kr_0)\, i_{\ell'}(kb_\beta)\, f^\beta_{K'} + (-)^{\bar{\ell}+\bar{\ell}'} G^{0\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}\left(\frac{k}{c}\right) k^{(1)}_\ell(kr_0)\, i_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\right\}.$$

Esta ecuación se transforma en

$$\sum_\beta\sum_{Q'}\left\{-\delta_{\beta 0}\delta_{QQ'}\, kb_0^2(-)^{\ell'+1}\left(\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2} k^{(1)}_\ell(kb_\beta)\, f^\beta_{K'} - \left(\frac{k}{c}\right) k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\right)\right.$$
$$\left. + (1-\delta_{\beta 0})\, G^{0\beta}_{QQ'} b_\beta^2(-)^{\ell+\ell'}\left(\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2} i_{\ell'}(kb_\beta)\, f^\beta_{K'} - \left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\right)\right\} C^\beta_{Q'} = 0.$$

con la relación de recurrencia (II.61) y la propiedad (II.50.5b). Por último, definiendo

$$[t_K(E)]_0^{-1} = k(-)^{\ell+1}\frac{[(\varepsilon+m_0c^2)\, k^{(1)}_\ell(kb_0)\, f^0_K - ck\, k^{(1)}_{\bar{\ell}}(kb_0)\, g^0_K]}{[(\varepsilon+m_0c^2)\, i_\ell(kb_0)\, f^0_K - ck\, i_{\bar{\ell}}(kb_0)\, g^0_K]}, \qquad \text{...(II.66)}$$

y tomando en cuenta las definiciones (II.63), se obtiene la segunda parte de las ecuaciones seculares cuando $k^2<0$

$$\sum_\beta\sum_{Q'}\left\{\delta_{\beta 0}\delta_{QQ'}[t_K(E)]_\beta^{-1} + (1-\delta_{\beta 0})\, G^{0\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{0\beta};E)\right\} A^\beta_{Q'} = 0. \qquad \text{...(II.67)}$$

Significado de las Definiciones

En esta sección, al igual que como se hizo en el capítulo primero, serán interpretadas las definiciones A^{α}_{Q} , $K_{\kappa}(E)^{-1}_{\beta}$ y $t_{\kappa}(E)^{-1}_{\beta}$ mediante el análisis de la función de onda de la región intersticial.

A partir de la substitución en (II.13) de las funciones de Green (II.37), (II.38), (II.42) y (II.43), es posible obtener la función de onda multicéntrica de la región intersticial. Así, a partir de

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = -ic\sum_{\beta=0}^{N} \oint G(\mathbf{r}_{\beta},\mathbf{r}'_{\beta})\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{r}_{\beta}\,\Psi^{\beta}(\mathbf{r}'_{\beta}+\mathbf{R}_{\beta})\,dS'_{\beta}$$

se tiene para $k>0$

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = -ick\sum_{\beta=1}^{N} b_{\beta}^{2}\sum_{Q}\begin{pmatrix} C^{\beta}_{Q}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,n_{l}(kr_{\beta})j_{l}(kb_{\beta})f^{\beta}_{\kappa}\,\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}_{\beta}) + C^{\beta}_{\bar{Q}}\,iS_{\kappa}\left(\frac{k}{c}\right)n_{\bar{l}}(kr_{\beta})j_{l}(kb_{\beta})g^{\beta}_{-\kappa}\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_{\beta}) \\ -C^{\beta}_{Q}S_{\kappa}\left(\frac{k}{c}\right)n_{\bar{l}}(kr_{\beta})j_{l}(kb_{\beta})f^{\beta}_{\kappa}\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_{\beta}) + C^{\beta}_{\bar{Q}}\frac{E-m_0c^2}{c^2}n_{l}(kr_{\beta})j_{l}(kb_{\beta})g^{\beta}_{-\kappa}\,\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}_{\beta}) \end{pmatrix}$$

$$+ickb_0^2\sum_{Q}\begin{pmatrix} C^{0}_{Q}\frac{E+m_0c^2}{c^2}\,i\,j_{l}(kr_0)n_{l}(kb_0)f^{0}_{\kappa}\,\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}_0) + C^{0}_{\bar{Q}}\,iS_{\kappa}\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_0)n_{l}(kb_0)\,g^{0}_{-\kappa}\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ -C^{0}_{Q}S_{\kappa}\left(\frac{k}{c}\right)j_{\bar{l}}(kr_0)n_{l}(kb_0)f^{0}_{\kappa}\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) + C^{0}_{\bar{Q}}\frac{E-m_0c^2}{c^2}j_{l}(kr_0)n_{l}(kb_0)\,g^{0}_{-\kappa}\,\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}_0) \end{pmatrix}$$

Rearreglando de la siguiente forma

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{\beta=1}^{N}\sum_{Q}\frac{kb_{\beta}^{2}}{c}\left[(E+m_0c^2)j_{l}(kb_{\beta})f^{\beta}_{\kappa} - ckS_{\kappa}j_{\bar{l}}(kb_{\beta})g^{\beta}_{\kappa}\right]C^{\beta}_{Q}\begin{pmatrix} n_{l}(kr_{\beta})\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}_{\beta}) \\ \frac{iS_{\kappa}kc}{E+m_0c^2}\,n_{\bar{l}}(kr_{\beta})\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_{\beta}) \end{pmatrix}$$

$$-\sum_{Q}\frac{kb_0^{2}}{c}\left[(E+m_0c^2)n_{l}(kb_0)f^{0}_{\kappa} - ckS_{\kappa}n_{\bar{l}}(kb_0)g^{0}_{\kappa}\right]C^{0}_{Q}\begin{pmatrix} j_{l}(kr_0)\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ \frac{iS_{\kappa}kc}{E+m_0c^2}\,j_{\bar{l}}(kr_0)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) \end{pmatrix}.$$

introduciendo las definiciones

$$N_{Q}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} n_{l}(kr)\,\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \frac{iS_{\kappa}kc}{E+m_0c^2}\,n_{\bar{l}}(kr)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad ; \quad J_{Q}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} j_{l}(kr)\,\chi_{Q}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \frac{iS_{\kappa}kc}{E+m_0c^2}\,j_{\bar{l}}(kr)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}$$

...(II.68)

además de (II.52), se obtiene

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{\beta=1}^{N}\sum_{Q} A_Q^{\beta}\, N_Q(\mathbf{r}_\beta) + \sum_Q A_Q^{0} J_Q(\mathbf{r}_0)\ , \qquad \text{...(II.69)}$$

$N_Q(\mathbf{r}_\beta)$ corresponde a una onda dispersada (saliente con respecto al centro $\mathbf{R}_\beta$) por el potencial $V(r_\beta)$ con amplitud A_Q^β. $J_Q(\mathbf{r}_0)$ es la onda dispersada (entrante con respecto al centro $\mathbf{R}_0$) por el potencial $V(r_0)$ con amplitud A_Q^0. El desarrollo multicéntrico (II.69) expresa la función de onda de la región intersticial como una suma de ondas dispersadas por los potenciales esféricos.

De igual forma, cuando $k^2<0$ se obtiene para el desarrollo multicéntrico

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = -ick\sum_{\beta=1}^{N} b_\beta^2 \sum_Q (-)^{\ell+1}\begin{pmatrix} C_Q^\beta \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, k_\ell^{(1)}(kr_\beta)\, i_\ell(kb_\beta)\, f_\kappa^\beta\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\beta) + C_{\bar{Q}}^\beta\, i\left(\frac{k}{c}\right) k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kr_\beta)\, i_\ell(kb_\beta)\, g_{-\kappa}^\beta\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\beta) \\ -C_Q^\beta\left(\frac{k}{c}\right) k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kr_\beta)\, i_\ell(kb_\beta)\, f_\kappa^\beta\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\beta) + C_{\bar{Q}}^\beta \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, k_\ell^{(1)}(kr_\beta)\, i_\ell(kb_\beta)\, g_{-\kappa}^\beta\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\beta)\end{pmatrix}$$

$$+ickb_0^2\sum_Q(-)^{\ell+1}\begin{pmatrix} C_Q^0 \frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, i_\ell(kr_0)\, k_\ell^{(1)}(kb_0)\, f_\kappa^0\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) + C_{\bar{Q}}^0\, i\left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}}(kr_0)\, k_\ell^{(1)}(kb_0)\, g_{-\kappa}^0\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ -C_Q^0\left(\frac{k}{c}\right) i_{\bar{\ell}}(kr_0)\, k_\ell^{(1)}(kb_0)\, f_\kappa^0\, \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) + C_{\bar{Q}}^0 \frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, i_\ell(kr_0)\, k_\ell^{(1)}(kb_0)\, g_{-\kappa}^0\, \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0)\end{pmatrix}.$$

Rearreglando esta expresión

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{\beta=1}^{N}\sum_Q(-)^{\ell+1}\frac{kb_\beta^2}{c}\left[(\varepsilon+m_0c^2)\, i_\ell(kb_\beta)\, f_\kappa^\beta - ck\, i_{\bar{\ell}}(kb_\beta)\, g_\kappa^\beta\right] C_Q^\beta \begin{pmatrix} k_\ell^{(1)}(kr_\beta)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\beta) \\ \frac{ick}{\varepsilon+m_0c^2}\, k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kr_\beta)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\beta)\end{pmatrix}$$

$$-\sum(-)^{\ell+1}\frac{kb_0^2}{c}\left[(\varepsilon+m_0c^2)\, k_\ell^{(1)}(kb_0)\, f_\kappa^0 - ck\, k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kb_0)\, g_\kappa^0\right] C_Q^0 \begin{pmatrix} i_\ell(kr_0)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ \frac{ikc}{\varepsilon+m_0c^2}\, i_{\bar{\ell}}(kr_0)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0)\end{pmatrix}$$

e introduciendo las definiciones (II.63) además de

$$K_Q(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} k_\ell^{(1)}(kr)\,\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) \\ \frac{ikc}{\varepsilon+m_0c^2}\, k_{\bar{\ell}}^{(1)}(kr)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}})\end{pmatrix} \quad ; \quad I_Q(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} i_\ell(kr)\,\chi_Q(\mathbf{r}) \\ \frac{ikc}{\varepsilon+m_0c^2}\, i_{\bar{\ell}}(kr)\,\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}})\end{pmatrix}, \qquad \text{...(II.70)}$$

se obtiene

$$\Psi(\mathbf{r})_{II} = \sum_{\beta=1}^{N}\sum_{Q} A_Q^{\beta} K_Q(\mathbf{r}_\beta) + \sum_{Q} A_Q^{0} I_Q(\mathbf{r}_0) . \qquad \ldots(\text{II}.71)$$

Por otra parte, también es posible expresar la solución de la región intersticial pero con respecto a un solo centro. Cuando $k^2>0$, a partir de (II.48), (II.49), (II.50), (II.54) y (II.55), se obtiene con respecto al centro α :

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)_{II} = -cki\,b_\alpha^2 \sum_{Q} \begin{pmatrix} C_Q^{\alpha}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, n_l(kr_\alpha) j_l(kb_\alpha) f_\kappa^{\alpha} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) + C_{\bar{Q}}^{\alpha}\, i S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_\alpha) j_{\bar{l}}(kb_\alpha) g_{-\kappa}^{\alpha} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \\ -C_Q^{\alpha} S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_\alpha) j_l(kb_\alpha) f_\kappa^{\alpha} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) + C_{\bar{Q}}^{\alpha}\frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_\alpha) j_l(kb_\alpha) g_{-\kappa}^{\alpha} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \end{pmatrix}$$

$$-ic\sum_{\beta\neq\alpha,0} b_\beta^2 \sum_{QQ'} C_{Q'}^{\beta} \begin{pmatrix} G_{QQ'}^{\alpha\beta}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, j_l(kr_\alpha) j_{l'}(kb_\beta) f_{\kappa'}^{\beta} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) + G_{\bar{Q}\bar{Q}'}^{\alpha\beta}\, i S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha) j_{\bar{l}'}(kb_\beta) g_{\kappa'}^{\beta} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \\ -G_{QQ'}^{\alpha\beta} S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha) j_{l'}(kb_\beta) f_{\kappa'}^{\beta} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) + G_{Q\bar{Q}'}^{\alpha\beta}\frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha) j_{\bar{l}'}(kb_\beta) g_{\kappa'}^{\beta} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \end{pmatrix}$$

$$+icb_0^2 \sum_{QQ'} C_{Q'}^{0} \begin{pmatrix} G_{QQ'}^{\alpha 0}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, j_l(kr_\alpha) n_{l'}(kb_0) f_{\kappa'}^{0} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) + G_{Q\bar{Q}'}^{\alpha 0}\, i S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha) n_{\bar{l}'}(kb_0) g_{\kappa'}^{0} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \\ -G_{QQ'}^{\alpha 0} S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_\alpha) n_{l'}(kb_0) f_{\kappa'}^{0} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) + G_{Q\bar{Q}'}^{\alpha 0}\frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_\alpha) n_{\bar{l}'}(kb_0) g_{\kappa'}^{0} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \end{pmatrix}$$

y con respecto a la esfera exterior

$$\Psi(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}_0)_{II} = ick\,b_0^2 \sum_{Q} \begin{pmatrix} C_Q^{0}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, j_l(kr_0) n_l(kb_0) f_\kappa^{0} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) + C_{\bar{Q}}^{0}\, i S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_0) n_l(kb_0) g_{-\kappa}^{0} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ -C_Q^{0} S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) j_{\bar{l}}(kr_0) n_l(kb_0) f_\kappa^{0} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) + C_{\bar{Q}}^{0}\frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, j_l(kr_0) n_l(kb_0) g_{-\kappa}^{0} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) \end{pmatrix}$$

$$-ic\sum_{\beta\neq 0} b_\beta^2 \sum_{QQ'} C_{Q'}^{\beta} \begin{pmatrix} G_{QQ'}^{0\beta}\frac{\varepsilon+m_0c^2}{c^2}\, i\, n_l(kr_0) j_{l'}(kb_\beta) f_{\kappa'}^{\beta} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) + G_{Q\bar{Q}'}^{0\beta}\, i S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_0) j_{\bar{l}'}(kb_\beta) g_{\kappa'}^{\beta} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) \\ -G_{QQ'}^{0\beta} S_\kappa\left(\frac{k}{c}\right) n_{\bar{l}}(kr_0) j_{l'}(kb_\beta) f_{\kappa'}^{\beta} \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_0) + G_{Q\bar{Q}'}^{0\beta}\frac{\varepsilon-m_0c^2}{c^2}\, n_l(kr_0) j_{\bar{l}'}(kb_\beta) g_{\kappa'}^{\beta} \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_0) \end{pmatrix}$$

Si estas expresiones se rearreglan de la siguiente forma

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)_{II} = \sum_{Q}\frac{k b_\alpha^2}{c}\left[(\varepsilon+m_0c^2) j_l(kb_\alpha) f_\kappa^{\alpha} - ckS_\kappa j_{\bar{l}}(kb_\alpha) g_\kappa^{\alpha}\right] C_Q^{\alpha} \begin{pmatrix} n_l(kr_\alpha)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \\ \frac{iS_\kappa kc}{\varepsilon+m_0c^2}\, n_{\bar{l}}(kr_\alpha)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \end{pmatrix}$$

$$+\sum_{\beta\neq\alpha,0}\sum_{QQ'} G_{QQ'}^{\alpha\beta}\frac{k b_\beta^2}{c}\left[(\varepsilon+m_0c^2) j_{l'}(kb_\beta) f_{\kappa'}^{\beta} - ckS_{\kappa'} j_{\bar{l}'}(kb_\beta) g_{\kappa'}^{\beta}\right] C_{\kappa'}^{\beta} \begin{pmatrix} j_l(kr_\alpha)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \\ \frac{iS_\kappa kc}{\varepsilon+m_0c^2}\, j_{\bar{l}}(kr_\alpha)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \end{pmatrix}$$

$$-\sum_{QQ'} G^{\alpha o}_{QQ'} \frac{kb_o^2}{c}\left[(\varepsilon+m_oc^2)\, \eta_{\ell'}(kb_o)\, f^o_{K'} - ckS_K\, \eta_{\bar{\ell}'}(kb_o)\, g^o_{K'}\right] C^o_{K'} \begin{pmatrix} j_\ell(kr_\alpha)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \\ \frac{iS_K kc}{\varepsilon+m_oc^2}\, j_{\bar{\ell}}(kr_\alpha)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \end{pmatrix}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o)_{II} = -\sum_{Q} \frac{kb_o^2}{c}\left[(\varepsilon+m_oc^2)\, \eta_\ell(kb_o)\, f^o_K - ckS_K\, \eta_{\bar{\ell}}(kb_o)\, g^o_K\right] C^o_Q \begin{pmatrix} j_\ell(kr_o)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_o) \\ \frac{iS_K kc}{\varepsilon+m_oc^2}\, j_{\bar{\ell}}(kr_o)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_o) \end{pmatrix}$$

$$+\sum_{\beta=1}\sum_{QQ'} G^{o\beta}_{QQ'} \frac{kb_\beta^2}{c}\left[(\varepsilon+m_oc^2)\, j_{\ell'}(kb_\beta)\, f^\beta_{K'} - ckS_K\, j_{\bar{\ell}'}(kb_\beta)\, g^\beta_{K'}\right] C^\beta_{Q'} \begin{pmatrix} \eta_\ell(kr_o)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}_o) \\ \frac{iS_K kc}{\varepsilon+m_oc^2}\, \eta_{\bar{\ell}}(kr_o)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_o) \end{pmatrix}$$

y se introducen las definiciones (II.52) y (II.68), además de

$$B^\alpha_Q = \sum_{\beta\neq\alpha,o}\sum_{Q'} G^{\alpha\beta}_{QQ'} A^\beta_{Q'} + \sum_{Q} G^{\alpha o}_{QQ'} A^o_{Q'} \quad ; \quad B^o_Q = \sum\sum G^{o\beta}_{QQ'} A^\beta_{Q'} \; ;$$

entonces

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)_{II} = \sum_Q A^\alpha_Q N_Q(\mathbf{r}_\alpha) + \sum_Q B^\alpha_Q J_Q(\mathbf{r}_\alpha) \qquad \text{...(II.72)}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o)_{II} = \sum_Q A^o_Q J_Q(\mathbf{r}_o) + \sum_Q B^o_Q N_Q(\mathbf{r}_o)\,. \qquad \text{...(II.73)}$$

Siguiendo el mismo procedimiento cuando $k^2<0$, se obtiene

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha+\mathbf{R}_\alpha)_{II} = \sum_Q A^\alpha_Q K_Q(\mathbf{r}_\alpha) + \sum_Q B^\alpha_Q I_Q(\mathbf{r}_\alpha) \qquad \text{...(II.74)}$$

$$\Psi(\mathbf{r}_o+\mathbf{R}_o)_{II} = \sum_Q A^o_Q I_Q(\mathbf{r}_o) + \sum_Q B^o_Q K_Q(\mathbf{r}_o)\,. \qquad \text{...(II.75)}$$

Estos desarrollos expresan la función de onda intersticial - con respecto al centro β como una suma de ondas dispersadas por el potencial esférico $V(r_\beta)$ con amplitudes A^β_Q y ondas incidentes con amplitudes B^β_Q.

La función de onda debe de ser continua en la superficie de cada esfera y por lo tanto, para $k^2>0$

$$\sum_{Q} C_Q^{\alpha}\begin{pmatrix} g_K^{\alpha}(b_\alpha)\chi_Q(\hat{r}_\alpha) \\ i f_K^{\alpha}(b_\alpha)\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\end{pmatrix} = \sum_{Q} A_Q^{\alpha}\begin{pmatrix} n_\ell(kb_\alpha)\chi_Q(\hat{r}_\alpha) \\ \frac{iS_K kc}{E+m_oc^2}\, n_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\end{pmatrix} + \sum_{Q} B_Q^{\alpha}\begin{pmatrix} j_\ell(kb_\alpha)\chi_Q(\hat{r}_\alpha) \\ \frac{iS_K kc}{E+m_oc^2}\, j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_\alpha)\end{pmatrix}$$

$$\sum_{Q} C_Q^{o}\begin{pmatrix} g_K^{o}(b_o)\chi_Q(\hat{r}_o) \\ i f_K^{o}(b_o)\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o)\end{pmatrix} = \sum_{Q} A_Q^{o}\begin{pmatrix} j_\ell(kb_o)\chi_Q(\hat{r}_o) \\ \frac{iS_K kc}{E+m_oc^2}\, j_{\bar{\ell}}(kb_o)\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o)\end{pmatrix} + \sum_{Q} B_Q^{o}\begin{pmatrix} n_\ell(kb_o)\chi_Q(\hat{r}_o) \\ \frac{iS_K kc}{E+m_oc^2}\, n_{\bar{\ell}}(kb_o)\chi_{\bar{Q}}(\hat{r}_o)\end{pmatrix}$$

Igualando componentes

$$\left.\begin{aligned} C_Q^{\alpha} g_K^{\alpha} &= A_Q^{\alpha} n_\ell(kb_\alpha) + B_Q^{\alpha} j_\ell(kb_\alpha) \\ C_Q^{\alpha} f_K^{\alpha} &= A_Q^{\alpha}\frac{iS_K kc}{E+m_oc^2} n_{\bar{\ell}}(kb_\alpha) + B_Q^{\alpha}\frac{iS_K kc}{E+m_oc^2} j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha)\end{aligned}\right\}\alpha\neq 0 .$$

$$C_Q^{o} g_K^{o} = A_Q^{o} j_\ell(kb_o) + B_Q^{o} n_\ell(kb_o)$$

$$C_Q^{o} f_K^{o} = A_Q^{o}\frac{S_K kc}{E+m_oc^2} j_{\bar{\ell}}(kb_o) + B_Q^{o}\frac{S_K kc}{E+m_oc^2} n_{\bar{\ell}}(kb_o)$$

y expresando explícitamente el cociente de las amplitudes, se - obtiene

$$\frac{A_Q^{\alpha}}{B_Q^{\alpha}} = -\frac{[(E+m_oc^2) j_\ell(kb_\alpha) f_K^{\alpha} - S_K kc\, j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha) g_K^{\alpha}]}{[(E+m_oc^2) n_\ell(kb_\alpha) f_K^{\alpha} - ckS_K n_{\bar{\ell}}(kb_\alpha) g_K^{\alpha}]} = \tan\eta_K^{\alpha} \qquad \text{...(II.76)}$$

$$\frac{A_Q^{o}}{B_Q^{o}} = -\frac{[(E+m_oc^2) n_\ell(kb_o) f_K^{o} - ckS_K n_{\bar{\ell}}(kb_o) g_K^{o}]}{[(E+m_oc^2) j_\ell(kb_o) f_K^{o} - ckS_K j_{\bar{\ell}}(kb_o) g_K^{o}]} = \tan\eta_K^{o} \qquad \text{...(II.77)}$$

donde se ha introducido la definición de los corrimientos de fase.

La matriz K se relaciona con los corrimientos de fase mediante

$$K_K^{\alpha} = -\frac{1}{k}\tan\eta_K^{\alpha}$$

y por lo tanto

$$[K_K(E)]_{\alpha}^{-1} = k\,\frac{[(E+m_oc^2) n_\ell(kb_\alpha) f_K^{\alpha} - ckS_K n_{\bar{\ell}}(kb_\alpha) g_K^{\alpha}]}{[(E+m_oc^2) j_\ell(kb_\alpha) f_K^{\alpha} - ckS_K j_{\bar{\ell}}(kb_\alpha) g_K^{\alpha}]} \qquad \alpha\neq 0 .$$

$$[K_K(E)]_{o}^{-1} = k\,\frac{[(E+m_oc^2) j_\ell(kb_o) f_K^{o} - ckS_K j_{\bar{\ell}}(kb_o) g_K^{o}]}{[(E+m_oc^2) n_\ell(kb_o) f_K^{o} - ckS_K n_{\bar{\ell}}(kb_o) g_K^{o}]} .$$

Estas expresiones corresponden precisamete a las definiciones (II.52) y (II.56) dadas con anterioridad.

Un procedimiento análogo al caso no relativista se sigue en la identificación de la matriz $t_K(E)$ cuando $k^2 < 0$.

Límite no Relativista

El método de dispersión múltiple relativista ha sido completamente análogo al método no relativista. Sin embargo, en el primer caso no fue necesario demandar la continuidad de las funciones de onda, debido a su naturaleza matricial.

La ecuación de Dirac (II.5) se reduce a la ecuación de Schrödinger cuando se hace tender a infinito la velocidad de la luz; las ecuaciones seculares también deben de reducirse a su contraparte no relativista. Como las ecuaciones en ambos métodos son similares, es posible comparar las matrices K (o t) y los factores de estructura por separado.

Los factores de estructura relativistas tienen la siguiente forma

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(R_{\alpha\beta};E)=\sum_{s=\pm\frac{1}{2}}\langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2}\,\mu-s,s\rangle\, G^{\alpha\beta}_{LL'}(R_{\alpha\beta};E)\,\langle j'\mu'|\ell'\tfrac{1}{2}\,\mu'-s,s\rangle$$

En el límite no relativista el momento angular total se reduce al momento angular orbital, esto es, J=L y $Q=(\ell,m)=L$. No hay un acoplamiento entre los momentos angulares orbital y de espín y por lo tanto

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(R_{\alpha\beta};E)\xrightarrow[J\to L]{c\to\infty} G^{\alpha\beta}_{LL'}(R_{\alpha\beta};E)\,.$$

Las matrices de reactancia estan dadas por

$$[K_k(E)]^{-1}_{\alpha}=k\,\frac{[(\varepsilon+m_0c^2)\eta_\ell(kb_\alpha)f^{\alpha}_{k}-ckS_k\,\eta_{\bar\ell}(kb_\alpha)\,g^{\alpha}_{k}]}{[(\varepsilon+m_0c^2)j_\ell(kb_\alpha)f^{\alpha}_{k}-ckS_k\,j_{\bar\ell}(kb_\alpha)\,g^{\alpha}_{k}]}\quad \alpha\neq 0\,.$$

$$[K_k(E)]^{-1}_{0}=k\,\frac{[(\varepsilon+m_0c^2)j_\ell(kb_0)f^{0}_{k}-ckS_k\,j_{\bar\ell}(kb_0)\,g^{0}_{k}]}{[(\varepsilon+m_0c^2)\eta_\ell(kb_0)f^{0}_{k}-ckS_k\,\eta_{\bar\ell}(kb_0)\,g^{0}_{k}]}$$

A partir de (II.15) se obtiene para f_k en el límite no relativista

$$f_k=\frac{1}{2m_0c}\left(\frac{dg_k}{dr}+\left(\frac{k+1}{r}\right)g_k\right)$$

Substituyendo este resultado en (II.51) y (II.57), tomando en cuenta las relaciones de recurrencia (II.36.1), la aproximación

$$\varepsilon_c+2m_0c^2\approx 2m_0c^2$$

y el hecho de que g_k tiende a R_ℓ a medida que c tiende a infinito, las expresiones (II.51) y (II.57) se reducen a

$$[K_\ell(E)]_\alpha^{-1} = k \frac{[R_\ell^\alpha(b_\alpha;E), n_\ell(kb_\alpha)]}{[R_\ell^\alpha(b_\alpha;E), j_\ell(kb_\alpha)]} ,$$

$$[K_\ell(E)]_0^{-1} = k \frac{[R_\ell^0(b_0;E), j_\ell(kb_0)]}{[R_\ell^0(b_0;E), n_\ell(kb_0)]} ;$$

expresiones que corresponden precisamente a (I.55) y (I.59). Siguiendo el mismo procedimiento para la matriz t se obtiene

$$[t_K(E)]_\beta^{-1} \xrightarrow[c\to\infty]{} [t_\ell(E)]_\beta^{-1} .$$

Simetría

Hasta ahora no ha sido tomada en cuenta la simetría del sistema. Se ha preferido introducirla hasta ahora, y no desde un principio, con el único objeto de trabajar con ecuaciones más simplificadas; una vez que se ha desarrollado el método de dispersión múltiple no relativista con simetría, la introducción de ésta en el caso relativista es inmediata. La forma de introducir la simetría será totalmente análoga a la del capítulo anterior.

Las funciones de onda de las regiones atómicas y exterior se han expresado como desarrollos en funciones propias del momento angular total. Como consecuencia las funciones adaptadas por simetría se transformarán ahora de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo puntual doble del sistema en cuestión. Las funciones angulares de espín $\chi_\phi(\hat{r})$ son base de las representaciones irreducibles semienteras del grupo de rotaciones puras. De acuerdo con (I.18) esto significa que

$$O_R \chi_{\mu\ell}^{j}(\hat{r}) = \sum_{\mu'} (-)^{\ell\pi_R} D_{\mu'\mu}^{(j)}(R)\, \chi_{\mu'\ell}^{j}(\hat{r}) , \qquad \ldots(II.78)$$

donde $D^{(j)}(R)$ corresponde al conjunto de matrices que forman la representación j del grupo y

$$\pi_R = \begin{cases} 0 & \text{rotación propia} \\ 1 & \text{rotación impropia.} \end{cases}$$

Si se define la componente mayor de $\Psi^{\alpha}(\mathbf{r}_\alpha)$ como

$$\phi^{\sigma}_{j\ell\mu}(\mathbf{r}_\alpha) = g^{\alpha}_{k}(r_\alpha)\chi^{j}_{\mu\ell}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha), \qquad \ldots(II.79)$$

donde σ denota al conjunto $\{\alpha_i\}$ de átomos equivalentes, entonces, a partir de (II.78) se obtiene

$$O_R\,\phi^{\sigma}_{j\mu\ell}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_{\alpha'\mu'} \Delta^{(j)}(R)^{\alpha'\alpha}_{\mu'\mu}\,\phi^{\sigma}_{j\ell\mu'}(\mathbf{r}_{\alpha'}), \qquad \ldots(II.80)$$

donde $\Delta^{(j)}(R)$ esá dada por el producto directo

$$\Delta^{(j)}(R) = \delta(R) \otimes D^{(j)}_{\ell}(R) \qquad \ldots(II.81)$$

y $\quad D^{(j)}_{\ell}(R) = (-)^{\ell\pi_R}\,D^{(j)}(R)$,

$$\delta(R) = \begin{cases} 1 & \text{si } O_R \mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_{\alpha'} \\ 0 & \text{cuando no sucede así.} \end{cases} \qquad \ldots(II.82)$$

En general, la representación $\Delta^{(j)}(R)$ es reducible y por lo tanto puede ser expresada como una suma directa de representaciones irreducibles

$$\Delta^{(j)} = n^{j}_{1}\Gamma^{1} \oplus \cdots \oplus n^{j}_{\nu}\Gamma^{\nu} \oplus \cdots \qquad \ldots(II.83)$$

donde n^{j}_{ν} corresponde al número de veces que la representación irreducible ν está contenida en $\Delta^{(j)}$ .Esta multiplicidad se evalúa mediante (I.24). Las funciones base que se transforman de acuerdo a la q-ésima columna de la representación irreducible del grupo doble, se construyen mediante el operador de proyección

$$\mathcal{P}^{\nu}_{q} = \frac{\ell_\nu}{g}\sum_{R} \Gamma^{\nu}(R)^{*}_{qq}\,O_R \qquad \ldots(II.85)$$

Dado un conjunto σ de átomos equivalentes y una k (ó jl), mediante la aplicación de $\mathcal{P}^{\nu}_{q}$ a toda $\phi^{\sigma}_{j\ell\mu}$ con la ayuda de (II.80) y ortonormalizando las funciones resultantes, se obtienen n^{j}_{ν} funciones base, las cuales serán denotadas por ${}^{s}F^{\nu q}_{\sigma k n}$. Cada una de estas funciones base se transformará de acuerdo a la q-ésima columna de la representación irreducible ν , esto es

$$O_R\, {}^S F_{\sigma \kappa n}^{\nu, q} = \sum_{q'} \Gamma^{\nu}(R)_{q'q}\, {}^S F_{\sigma \kappa n}^{\mu, q'} \;. \qquad \ldots (II.86)$$

Explícitamente estas funciones serán

$${}^S F_{\sigma \kappa n}^{\nu, q} = \sum_{\alpha' \mu'} S_{\kappa n \mu'}^{\nu, q, \alpha'}\, \phi_{\kappa \mu'}^{\sigma}(\mathbf{r}_{\alpha'}) \;. \qquad \ldots (II.87)$$

Si se aplica el operador de proyección a la componente - menor $i f_\kappa \chi_{\kappa\mu}$ (tomando en cuenta que para el caso relativista - el operador de inversión estará dado por $\beta \hat{\iota}$, ver apéndice E) se obtiene la misma combinación lineal. Las componentes mayor - y menor de (II.14) se transforman de idéntica manera al aplicar el operador de proyección. Esto es una consecuencia de que la-función (II.14) sea una función propia de los operadores J , J_z y $K=\beta(\boldsymbol{\sigma}\cdot 1+1)$ con valores propios j(j+1), μ y -k respectivamente. - Dicho en otra forma, al aplicar el operador de proyección a (II.14) se obtiene

$$\mathcal{P}_q^{\nu} \Psi_{\kappa\mu} = \Psi_q^{\nu} = \frac{l_\nu}{g} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{qq}\, O_R \Psi_{\kappa\mu} \qquad \ldots (II.88)$$

y por lo tanto las funciones de onda adaptadas por simetría para - las regiones atómicas y exterior estarán dadas por el siguiente desarrollo

$$\Psi_q^{\nu}(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha) = \sum_{\kappa n \sigma} C_{\sigma \kappa n}^{\nu, q} \begin{pmatrix} {}^S F_{\sigma \kappa n}^{\nu, q} \\ {}^I F_{\sigma \kappa n}^{\nu, q} \end{pmatrix} ,$$

donde

$${}^I F_{\sigma \kappa n}^{\nu, q} = \sum_{\alpha' \mu'} S_{\kappa n \mu'}^{\nu, q, \alpha'}\, \Phi_{\kappa \mu'}^{\sigma}(\mathbf{r}_{\alpha'}) \quad ; \quad \Phi_{\kappa\mu}^{\sigma}(\mathbf{r}_\alpha) = i f_\kappa^{\alpha}(r_\alpha)\, \chi_{-\kappa\mu}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \;.$$

En forma explícita

$$\Psi_q^{\nu}(\mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha) = \sum_{\substack{\sigma \kappa n \\ \gamma_\sigma \mu}} C_{\sigma \kappa n}^{\nu, q}\, S_{\kappa n \mu'}^{\nu, q, \gamma_\sigma} \begin{pmatrix} g_\kappa(r_{\gamma_\sigma})\, \chi_{\mathcal{Q}}(\hat{\mathbf{r}}_{\gamma_\sigma}) \\ i f_\kappa(r_{\gamma_\sigma})\, \chi_{\bar{\mathcal{Q}}}(\hat{\mathbf{r}}_{\gamma_\sigma}) \end{pmatrix} . \qquad \ldots (II.89)$$

Esta ecuación es completamente análoga a la ecuación (I.29) obtenida en el caso no relativista.

Al substituir (II.89) en (II.17) y (II.18) no es difícil - ver que las ecuaciones seculares simetrizadas estarán dadas por

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\sigma}\sum_{\kappa' n'}\left\{\delta_{\sigma\rho}\delta_{\kappa'\kappa}\delta_{nn'}\,[K_{\kappa}(E)]_{\sigma}^{-1}+\mathcal{G}^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'}\right\}A^{\nu,q}_{\sigma\kappa' n'}=0 \\ &\mathcal{G}^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'}=\sum_{\alpha_\rho\mu}\sum_{\beta_\sigma\mu'}S^{\nu,q,\alpha_\rho *}_{\kappa n\mu}\left\{(1-\delta_{\beta\alpha})(1-\delta_{\beta 0})G^{\alpha_\rho\beta_\sigma}_{QQ'}+\delta_{\beta 0}\,G^{\alpha_\rho 0}_{QQ'}\right\}S^{\nu,q,0_\sigma}_{\kappa' n'\mu'} \end{aligned}\right\}\ \rho\neq\rho(0) \qquad \ldots(\text{II}.90)$$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\sigma}\sum_{\kappa' n'}\left\{\delta_{\sigma\rho}\delta_{\kappa'\kappa}\delta_{n'n}\,[K_{\kappa}(E)]_{\rho}^{-1}+\mathcal{G}^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'}\right\}A^{\nu,q}_{\sigma\kappa' n'}=0 \\ &\mathcal{G}^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'}=\sum_{\mu}\sum_{\beta_\sigma\mu'}S^{\nu,q,0_\rho *}_{\kappa n\mu}\,G^{0_\rho\beta_\sigma}_{QQ'}\,S^{\nu,q,\beta_\sigma}_{\kappa' n'\mu'} \end{aligned}\right\}\ \rho=\rho(0). \qquad \ldots(\text{II}.91)$$

Cuando $k^2<0$ se obtienen expresiones análogas.

Matriz Secular

El sistema de ecuaciones seculares admitirá solución no - trivial si y sólo si el determinante de su matriz asociada se anu la

$$|M|\equiv\begin{vmatrix}\delta_{\rho\sigma}\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{nn'}\,[K_{\kappa'}(E)]_{\rho}^{-1}+\mathcal{G}^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'} \\ \\ \mathcal{G}^{\rho(0)\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'}+\delta_{\sigma\rho(0)}\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{nn'}\,[K_{\kappa'}(E)]_{\rho(0)}^{-1}\end{vmatrix}=0 \qquad \ldots(\text{II}.92)$$

o con $t_{\kappa(E)}^{-1}$ cuando $k^2<0$. Esta matriz es hermitiana con respecto a - los índices $\sigma\kappa' n';\rho\kappa n$; no es difícil demostrar que cualquier ele - mento $M^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'}$ cumple con la propiedad

$$(M^{\rho\sigma}_{\kappa n;\kappa' n'})=(M^{\sigma\rho}_{\kappa' n';\kappa n})^{*}, \qquad \ldots(\text{II}.93)$$

y por lo tanto el determinante de la matriz debe de ser real; lo- cual era de esperarse,pues los valores propios corresponden a los ceros del determinante. Las precauciones que han de tomarse para- evitar los cambios de signo del determinante debidos a los polos de la matriz K (o t) son las mismas que fueron descritas en el - caso no relativista.

Una vez localizados los valores propios se calculan los - vectores $A^{\nu,q}_{\sigma\kappa n}$, y con éstos los coeficientes $C^{\nu,q}_{\sigma\kappa n}$. A partir de es- tos coeficientes se calculan las densidades electrónicas para las regiones atómicas y exterior (la densidad intersticial se calcula mediante el promedio (II.4)), las cuales serán usadas para el cál culo de un nuevo potencial que será usado para dar comienzo a una nueva iteración.

Normalización

Una vez que se ha obtenido la solución de las ecuaciones seculares para un valor propio dado, se obtienen las funciones de onda, sin normalizar, para cada región del espacio. La constante de normalización estará dada por

$$N^2 = \sum_{\alpha=1}^{N} \int |\Psi_I^\alpha|^2 d\mathbf{r}_\alpha + \int |\Psi_{III}^o|^2 d\mathbf{r}_o + \int |\Psi_{II}|^2 d\mathbf{r}_{II} \quad \text{(sin simetría)} \qquad \text{...(II.94)}$$

$$N^2 = \int |\Psi_q^\nu|^2 d\mathbf{r} + \int |\Psi_{II}^{\nu,q}|^2 d\mathbf{r}_{II} \quad \text{(con simetría)} \qquad \text{...(II.95)}$$

donde

$$\Psi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{Q} A_Q^\beta N_Q(\mathbf{r}_\beta) + \sum_{Q} A_Q^0 J_Q(\mathbf{r}_o) \quad \text{(sin simetría)}.$$

$$\Psi_{II}^{\nu,q}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{k\mu} \mathcal{A}_{\sigma(\beta)k\mu}^{\nu,q,\beta} N_{k\mu}(\mathbf{r}_\beta) + \sum_{k\mu} \mathcal{A}_{\sigma(o)k\mu}^{\nu,q,o} J_{k\mu}(\mathbf{r}_o) \quad \text{(con simetría)} \qquad \text{...(II.96)}$$

En (II.94) no hay términos mezclados que involucren regiones diferentes del espacio, pues éstas son ajenas en la aproximación de esferas tangentes.

Las integrales para las regiones atómicas y exterior son inmediatas

$$\tilde{I}_\alpha = \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}_\alpha)\Psi(\mathbf{r}_\alpha) d\mathbf{r}_\alpha = \sum_Q |C_Q^\alpha|^2 \int_{r_1}^{r_2} (g_k^\alpha(r_\alpha)^2 + f_k(r_\alpha)^2) r_\alpha^2 dr_\alpha \qquad \text{...(II.97)}$$

con $r_1=0$ y $r_2=b_\alpha$ para las esferas atómicas y $r_1=b_o$ y $r_2=\infty$ para la esfera exterior. Además

$$\tilde{I} = \int \Psi_q^{\nu\dagger} \Psi_q^\nu d\mathbf{r} = \sum_{\sigma k n} |C_{\sigma k n}^{\nu,q}|^2 \int_{r_1}^{r_2} (g_k^2(r) + f_k^2(r))^\sigma r^2 dr \qquad \text{...(II.98)}$$

puesto que

$$\sum_{\gamma_\sigma} \sum_{\mu} S_{kn'\mu}^{\nu,q,\gamma_\sigma} S_{kn\mu}^{\nu,q,\gamma_\sigma} = \delta_{nn'} \; .$$

Las ecuaciones (II.97) y (II.98) son relatívamente fáciles de evaluar numéricamente. Sin embargo, evaluar la integral para la -

región intersticial no es directa, pues en esta región de la partición la función de onda es multicéntrica.

La contribución de la zona intersticial a la constante de normalización es posible obtenerla directamente a partir de (II.96) sin embargo este procedimiento es largo y tedioso por lo cual no será utilizado.

Si se denota a la integral de la región intersticial para el n-ésimo estado como Ψ_n

$$I_o = \int_{R_{int}} \Psi_n^{+} \Psi_n \, d\mathbf{r}, \qquad \text{...(II.99)}$$

y como

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$$

entonces, mediante el teorema de Hellmann-Feynman se tiene

$$\frac{\partial E_n}{\partial \bar{V}_{II}} = \int \Psi_n^{+} \frac{\partial H}{\partial \bar{V}_{II}} \Psi_n \, d\mathbf{r} = \int_{R_{int}} \Psi_n^{+} \Psi_n \, d\mathbf{r} = I_o \qquad \text{...(II.100)}$$

En esta expresión Ψ_n ya esta normalizada, de modo que I_o corresponde a la contribución normalizada de la región intersticial. Es posible usar (II.100) para el cálculo de $\tilde{I}_o$: la contribución no normalizada al coeficiente de normalización, pero este método tiene un gran consumo de tiempo de máquina.

El sistema de ecuaciones seculares puede ser escrito como

$$M(E,\bar{V}_{II})\, A(E,\bar{V}_{II}) = \lambda(E,\bar{V}_{II})\, A(E,\bar{V}_{II}), \qquad \text{...(II.101)}$$

donde λ es un escalar; cuando $E=E_n$ entonces $\lambda=0$. Un resultado del cálculo diferencial es

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{\lambda} = -\left[\frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E}{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}}}\right]_{E=E_n} . \qquad \text{...(II.102)}$$

Por otra parte, a partir de (II.101) y tomando en cuenta la Hermiticidad de M

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E = \frac{A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E A}{A^{+}A} \quad , \quad \left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} = \frac{A^{+}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} A}{A^{+}A} \qquad \text{...(II.103)}$$

y por lo tanto

$$I_o = \left(\frac{\partial E_n}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_\lambda = -\left[\frac{A^\dagger\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E A}{A^\dagger\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} A}\right]_{E=E_n} . \qquad \ldots(II.104)$$

Esta es la contribución de la región intersticial ya normalizada. Para obtener la contribución no normalizada $\tilde{I}_o$ se toma en cuenta lo siguiente

$$\frac{\tilde{I}_o}{I_o} = \frac{\tilde{I}_\sigma}{I_\sigma} = N^2$$

y por lo tanto

$$\tilde{I}_o = I_o \, \frac{\tilde{I}_\sigma}{I_\sigma} . \qquad \ldots(II.105)$$

Al igual que para la región intersticial, la contribución normalizada del conjunto σ estará dada por

$$I_\sigma = -\left\{\frac{A^\dagger\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E A}{A^\dagger\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_\sigma} A}\right\} , \qquad \ldots(II.106)$$

donde aquí $\bar{V}_\sigma$ representa a un potencial constante arbitrario en cada una de las esferas del conjunto σ, e $\tilde{I}_\sigma$ esta dado por

$$\tilde{I}_\sigma = \sum_{kn} |C^{\nu,q}_{\sigma kn}|^2 \int_0^{b_\sigma} (g_\kappa^2 + f_\kappa^2)^\sigma r^2 dr . \qquad \ldots(II.107)$$

Substituyendo estos resultados en (II.105)

$$\tilde{I}_o = \left\{\frac{A^\dagger\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_E A}{A^\dagger\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E A}\right\}_{E=E_n} \tilde{I}_\sigma \qquad \ldots(II.108)$$

puesto que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_\sigma} = \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{\bar{V}_{II}} .$$

Para la derivada de la matriz secular con respecto a $\bar{V}_\sigma$ se tiene

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_\sigma}\right)_E = \left(\frac{\partial M}{\partial E'}\right)_E ,$$

donde la prima indica que la derivada es únicamente con respecto a la energía de las funciones radiales; esta derivada sólo afecta a los términos K y t de modo que .

$$A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{\sigma}}\right)_{E} A = \sum_{kn} A^{\nu,q}_{\sigma kn} \frac{\partial}{\partial E'} \left\{ K_k(E)^{-1}_{\sigma} \left(\acute{o}\, t_k(E)^{-1}_{\sigma} \right) \right\} A^{\nu,q}_{\sigma kn} . \quad \ldots(\text{II.109})$$

Cuando $k^2 > 0$

$$A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{\sigma}}\right)_{E} A = \sum_{kn} A^{\nu,q\,*}_{\sigma kn} \frac{(\varepsilon + m_o c^2)}{b_{\sigma}^2} c \frac{\left(g_k \frac{\partial f_k}{\partial E'} - f_k \frac{\partial g_k}{\partial E'} \right)^{\sigma}}{[(\varepsilon + m_o c^2) j_{\ell}(kb_{\sigma}) f_k^{\sigma} - ck S_k j_{\bar{\ell}}(kb_{\sigma}) g_k^{\sigma}]^2} A^{\nu,q}_{\sigma kn}$$

$$= \frac{(\varepsilon + m_o c^2)}{c} k^2 b_{\sigma}^2 \sum_{kn} |C^{\nu,q}_{\sigma kn}|^2 \left(g_k \frac{\partial f_k}{\partial E'} - f_k \frac{\partial g_k}{\partial E'} \right)^{\sigma}$$

y para $k^2 < 0$

$$A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{\sigma}}\right)_{E} A = \sum_{kn} A^{\nu,q\,*}_{\sigma kn} \frac{(\varepsilon + m_o c^2)}{b_{\sigma}^2} c \frac{\left(g_k \frac{\partial f_k}{\partial E'} - f_k \frac{\partial g_k}{\partial E'} \right)^{\sigma}}{[(\varepsilon + m_o c^2) i_{\ell}(kb_{\sigma}) f_k^{\sigma} - ck\, i_{\bar{\ell}}(kb_{\sigma}) g_k^{\sigma}]^2} A^{\nu,q}_{\sigma kn}$$

$$= \frac{(\varepsilon + m_o c^2)}{c} k^2 b_{\sigma}^2 \sum_{kn} |C^{\nu,q}_{\sigma kn}|^2 \left(g_k \frac{\partial f_k}{\partial E'} - f_k \frac{\partial g_k}{\partial E'} \right)^{\sigma} .$$

Tomando en cuenta estas expresiones y la siguiente propiedad (50)

$$\int_0^{b_{\sigma}} (g_k^2 + f_k^2)^{\sigma} r^2 dr = -(b_{\sigma} g_k)^2 \frac{\partial}{\partial E'} \left(c \frac{f_k}{g_k} \right) \quad \ldots(\text{II.110})$$

se obtiene

$$\tilde{I}_o = -\left\{ A^{+}\left(\frac{\partial M}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{E} A \right\}_{E=E_n} \frac{c^2}{(\varepsilon + m_o c^2) k^2} ,$$

para ambos casos. Esta expresión, a partir de la identidad

$$\left(\frac{\partial}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{E} = \left(\frac{\partial}{\partial k}\right)\left(\frac{\partial k}{\partial \bar{V}_{II}}\right)_{E} = \begin{cases} -\dfrac{\varepsilon}{kc^2}\left(\dfrac{\partial}{\partial k}\right)_{E} & \varepsilon_c > 0 \\ \dfrac{\varepsilon}{kc^2}\left(\dfrac{\partial}{\partial k}\right)_{E} & \varepsilon_c < 0 \end{cases}$$

se transforma en

$$\tilde{I}_o = \begin{cases} \dfrac{\varepsilon}{k^3(\varepsilon + m_o c^2)} \left\{ A^{+}\left(\dfrac{\partial M}{\partial k}\right) A \right\}_{E=E_n} & \varepsilon_c > 0 \\ -\dfrac{\varepsilon}{k^3(\varepsilon + m_o c^2)} \left\{ A^{+}\left(\dfrac{\partial M}{\partial k}\right) A \right\}_{E=E_n} & \varepsilon_c < 0 \end{cases} , \quad \ldots(\text{II.111})$$

donde

$$k = \begin{cases} \left(2m_o \varepsilon_c + \dfrac{\varepsilon_c^2}{c^2} \right)^{1/2} & \varepsilon_c > 0 \\ \left(2m_o |\varepsilon_c| - \dfrac{\varepsilon_c^2}{c^2} \right)^{1/2} & \varepsilon_c < 0 \end{cases} .$$

Con este resultado y las contribuciones de las esferas atómicas y exterior al coeficiente de normalización, el procedimiento de normalización esta completo.

Por último, la matriz secular tiene a k como factor común. Si se define a $M' = \frac{1}{k} M$, entonces

$$\left\{ A^{+} \left(\frac{\partial M}{\partial k} \right) A \right\}_{E=E_n} = \left\{ k\, A^{+} \frac{\partial M'}{\partial k} A \right\}_{E=E_n}$$

y por lo tanto

$$\tilde{I}_o = \pm \frac{\varepsilon}{k^3(\varepsilon + m_o c^2)} \left\{ A^{+} k \left(\frac{\partial M'}{\partial k} \right) A \right\}_{E=E_n} \qquad \varepsilon_c \gtrless 0 \qquad \text{...(II.112)}$$

En forma explícita, la derivada $k(\partial M'/\partial k)$ estará dada por:

a) Matrices de reactancia y transición

$$\begin{aligned} k \frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{1}{k} K_k(E)^{-1}_{\sigma} \right) = {} & \frac{k}{[(\varepsilon_c + m_o c^2)\, j_\ell(kb_\sigma)\, f^{\sigma}_{k} - c k S_k\, j_{\bar{\ell}}(kb_\sigma)\, g^{\sigma}_{k}]^2} \left\{ \frac{(\varepsilon_c + m_o c^2)}{k^2 b_\sigma} {f^{\sigma}_{k}}^2 + \frac{c^2}{b_\sigma} {g^{\sigma}_{k}}^2 \right. \\ & - \frac{(\varepsilon_c + m_o c^2)}{k^2 b_\sigma^2} c\, f^{\sigma}_{k} g^{\sigma}_{k} + \frac{c^3}{\varepsilon b_\sigma^2} f^{\sigma}_{k} g^{\sigma}_{k} + 2(\varepsilon_c + m_o c^2)\, c k S_k\, b_\sigma f^{\sigma}_{k} g^{\sigma}_{k} \times \\ & \left. \times \left(n_{\bar{\ell}}\, j'_\ell - j_{\bar{\ell}}\, n'_\ell + \frac{S_k}{(kb_\sigma)^3} \right) \right\} \qquad \beta \neq 0 \end{aligned} \qquad \text{...(II.113)}$$

Cuando $\beta=0$, la derivada corresponde a esta misma expresión, pero con el signo cambiado. Cuando $k^2<0$, se tiene

$$\begin{aligned} k \frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{1}{k} t_k(E)^{-1}_{\sigma} \right) = {} & \frac{k}{[(\varepsilon_c + m_o c^2)\, i_\ell(kb_\sigma)\, f^{\sigma}_{k} - c k\, i_{\bar{\ell}}(kb_\sigma)\, g^{\sigma}_{k}]^2} \left\{ \frac{(\varepsilon_c + m_o c^2)}{k^2 b_\sigma} f^2_{k} + \frac{c^2}{b_\sigma} {g^{\sigma}_{k}}^2 \right. \\ & - \frac{(\varepsilon_c + m_o c^2)}{k^2 b_\sigma^2} c\, f^{\sigma}_{k} g^{\sigma}_{k} - \frac{c^3}{\varepsilon b_\sigma^2} f^{\sigma}_{k} g^{\sigma}_{k} + 2(\varepsilon_c + m_o c^2)\, c k b_\beta (-)^{\ell+1} \times \\ & \left. \times \left(k_{\bar{\ell}}(kb_\sigma)\, i'_\ell(kb_\sigma) - i_{\bar{\ell}}(kb_\sigma)\, k'_\ell(kb_\sigma) + \frac{(-)^{\ell+1}}{(kb_\sigma)^3} \right) \right\} \qquad \beta \neq 0. \end{aligned} \qquad \text{...(II.114)}$$

y al igual que con la matriz de reactancia, los elementos de matriz t_β cuando $\beta=0$ corresponden a (II.114) con el signo cambiado.

b) Factores de estructura

En este caso si se denota a $G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}$ como a cualquiera de los posibles factores de estructura y a $f_\ell(kb)$ como a su función correspondiente $j_\ell(x), n_\ell(x), i_\ell(x), k_\ell(x)$, entonces simplemente se substituye $k f_\ell(kb)$ por $kb f'_\ell(kb)$ (ver normalización del capítulo anterior).

Potencial y Energía Total

Con respecto al potencial, no serán tomadas en cuenta correcciones relativistas, de modo que las expresiones serán las mismas que las obtenidas en el capítulo anterior.

Si se compara (II.2) con (I.2), la única diferencia entre ambas expresiones de la energía total corresponde a la energía cinética. En el caso no relativista este término esta dado por

$$E_c^{n.r} = \sum_i n_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2 \phi_i(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r}$$

y para el caso relativista

$$E_c^{r} = \sum_i n_i \int \Psi_i^{\dagger}(\mathbf{r}) \, c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} \, \Psi_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

Además, en este caso se tiene el término adicional correspondiente a la energía de reposo

$$m_0 c^2 \sum_i n_i \int \Psi_i^{\dagger}(\mathbf{r}) \, \beta \, \Psi_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

Capítulo 3

CONCLUSIONES

Se ha expuesto lo más detalladamente posible el método CDM mediante el formalismo de las funciones de Green y tomando en cuenta la simetría del sistema. Aún cuando el objetivo principal de este trabajo es la presentación del método CDMR, se ha incluído el método no-relativista por las siguientes razones:

a) No hay en la bibliografía existente una presentación tan detallada del método (tanto relativista como no relativista), por lo que se espera que el primer capítulo sea de gran utilidad para los actuales y futuros estudiantes del D.Q.T. que tengan deseos de profundizar en la teoría del método.

b) La programación del método CDMR se basará en el programa ya existente del método no relativista, como consecuencia, es necesario contar con una presentación de la teoría del método que esté en completa correspondencia con dicho programa.

c) Es conveniente presentar la correspondencia entre ambas teorías (relativista y no-relativista) cuando en el límite no-relativista ($c \to \infty$) las ecuaciones del método CDMR se reducen a las del método CDM.

En el segundo capítulo se ha presentado el método CDMR, siguiendo el mismo procedimiento que en el caso no-relativista. Mediante la comparación de ambos métodos, se tiene que los cambios fundamentales a hacer, en orden decreciente de dificultad, en el programa no-relativista para obtener la versión relativista, son los siguientes:

1.- Cambio de la parte del programa que integra la ecuación radial de Schrödinger por una subrutina que integre las ecuaciones radiales de Dirac.

2.- Modificación del subprograma que calcula los factores de estructura no-relativistas para obtener los relativistas mediante la introducción de los coeficientes de acoplamiento.

3.- Adaptación de la simetría; cambio de los números cuánticos l y m por k y μ.

En conclusión, contar con un estudio teórico, detallado y consistente de los métodos CDM y CDMR, es imprescindible para - llevar a cabo una programación del método CDMR. En general las-modificaciones a hacer son pocas, sin embargo, cambios como el-integrar las ecuaciones radiales de Dirac en lugar de la de - Schrödinger, presentan grandes dificultades. Esto sucede aún - cuando ya se cuente con un programa para átomos que efectúe esta integración, (DIRAC-SLATER, por ejemplo), pues su adaptación requiere un profundo conocimiento de la programación de tal método.

El presente trabajo servirá como base para alcanzar el - objetivo final: contar con la versión programada del método - CDMR a fin de efectuar estudios relativistas de estructuras - electrónicas de moléculas.

Apéndices

APENDICE A

ARMONICOS ESFERICOS

Los armónicos esféricos estan bien definidos hasta un factor de fase. En este apéndice se presentará, en forma explícita, la fase utilizada durante el desarrollo de este trabajo.

Supóngase que se tiene interés en encontrar una representación irreducible del grupo de rotaciones puras[51]. Se sabe que es posible obtener una representación de un grupo mediante la aplicación de los operadores correspondientes de cada elemento del grupo a un conjunto de funciones. Los operadores de momento angular orbital son generadores de rotaciones, de modo que todo operador que corresponda a una rotación pura podrá escribirse en función de dichos operadores. Por esto, es conveniente que se tomen como conjunto de funciones para generar una representación las funciones propias del momento angular orbital.

Es bien conocido que los operadores de momento angular tienen las siguientes propiedades

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hat{L}_z \quad ; \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i L_x \quad ; \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hat{L}_y \qquad \ldots(A.1)$$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad ; \; i = x, y, z \qquad , \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

y por lo tanto es posible obtener simultáneamente funciones propias del operador del cuadrado del momento angular orbital y de una de sus componentes, la cual se toma como $\hat{L}_z$. Explícitamente,

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |\ell m\rangle = \ell(\ell+1)|\ell m\rangle \quad , \quad \hat{L}_z |\ell m\rangle = m|\ell m\rangle \quad ; \hbar = 1 \, , \qquad \ldots(A.2)$$

donde $l(l+1)$ corresponde al valor propio del cuadrado del momento angular y m al de su proyección en z. Las funciones propias se han denotado por $|lm\rangle$. Como se está considerando únicamente la parte orbital del momento angular, l y m pueden tomar los siguientes valores

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell-1, \ell . \qquad \ldots(A.3)$$

En coordenadas esféricas los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ estan dados por

$$\hat{L}^2 = -\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

$$\hat{L}_z = -i\frac{\partial}{\partial\phi} , \qquad \ldots(A.4)$$

de modo que las ecuaciones de valores propios (A.2) forman un par de ecuaciones diferenciales acopladas. Debido a que se prestará especial atención a la fase involucrada en las funciones $|lm\rangle$, es conveniente seguir el método de los operadores de ascenso y descenso para la solución de dicho sistema.

Los operadores de ascenso y descenso están dados por

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad ; \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y , \qquad \ldots(A.5)$$

respectivamente. Estos operadores, al ser aplicados a las funciones $|lm\rangle$, cambian el índice m en 1 de la siguiente manera

$$\hat{L}_\pm |\ell m\rangle = e^{i\delta_\pm}\left[(\ell \mp m)(\ell \pm m+1)\right]^{\frac{1}{2}} |\ell\, m\pm 1\rangle$$

$$= e^{i\delta_\pm}\left[\ell(\ell+1) - m(m\pm 1)\right]^{\frac{1}{2}} |\ell\, m\pm 1\rangle \qquad \ldots(A.6)$$

donde $e^{i\delta_\pm}$ es un factor de fase arbitrario. Con base en la forma explícita para $\hat{L}_z$ se tiene que la dependencia en ϕ de $|lm\rangle$ es $e^{im\phi}$, de modo que se puede escribir

$$|\ell m\rangle = \Theta_m^\ell(\theta)\, e^{im\phi} . \qquad \ldots(A.7)$$

Debido a la restricción impuesta sobre m se tiene

$$L_+ \Theta_\ell^\ell(\theta)\, e^{im\phi} = 0 \quad ; \quad L_- \Theta_{-\ell}^\ell(\theta)\, e^{im\phi} = 0 . \qquad \ldots(A.8)$$

Estas ecuaciones contienen el factor arbitrario $e^{i\delta_\pm}$. En coordenadas esféricas

$$L_{\pm} = e^{\pm i\phi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad \text{...(A.9)}$$

y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - \ell\frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta}\right)\Theta_\ell^\ell(\theta) = 0\,, \qquad \text{...(a.10)}$$

Esta ecuación tiene como solución

$$\Theta_\ell^\ell(\theta) = \text{constante}\cdot(\operatorname{sen}\theta)^\ell. \qquad \text{...(A.11)}$$

Si demandamos ahora que la función $|ll\rangle$ esté normalizada, entonces

$$\text{constante} = e^{i\eta}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}\,\frac{1}{2^\ell\ell!} \qquad \text{...(A.12)}$$

y por lo tanto

$$|\ell\ell\rangle = e^{i\eta}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}\,\frac{1}{2^\ell\ell!}(\operatorname{sen}\theta)^\ell e^{i\ell\phi}\,, \qquad \text{...(A.13)}$$

donde $e^{i\eta}$ es otro factor de fase arbitrario. La convención de fase que se ha tomado durante todo el desarrollo de este trabajo es la siguiente

$$e^{i\delta_\pm} = 1 \quad ; \quad e^{i\eta} = (-1)^\ell\,, \qquad \text{...(A.14)}$$

la cual es debida a Condon y Shortley[52] .

Para obtener $|lm\rangle$, aplicamos el operador $\hat{L}_-$, $(l-m)$ veces a $|ll\rangle$, esto es

$$|\ell m\rangle = \sqrt{\frac{(\ell+m)!}{(2\ell)!\,(\ell-m)!}}\,(L_-)^{\ell-m}|\ell\ell\rangle$$

y desarrollando se tiene

$$Y_m^\ell(\theta,\phi) \equiv |\ell m\rangle = (-)^m\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\left\{\frac{1}{2^\ell\ell!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}}(x^2-1)^\ell\right\}e^{im\phi}\,, \qquad \text{...(A.15)}$$

donde $X=\cos\theta$. Finalmente, si identificamos el término entre parén tesis con las funciones asociadas de Legendre, se obtiene para los armónicos esféricos con la convención de fase de Condon y Shortley lo siguiente

$$\mathcal{Y}^{\ell}_{m}(\theta,\phi) = (-)^{m}\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\; P^{\ell}_{m}(\cos\theta)\; e^{im\phi} \,. \qquad \ldots(A.16)$$

Los armónicos esféricos son ortonormales

$$\int \mathcal{Y}^{\ell}_{m}(\Omega)\,\mathcal{Y}^{\ell'}_{m'}(\Omega)\, d\Omega = \delta_{\ell\ell'}\,\delta_{mm'} \quad ; \; d\Omega = \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi \qquad \ldots(A.17)$$

y tienen las siguientes propiedades

$$\mathcal{Y}^{\ell}_{-m}(\Omega) = (-)^{m}\,\mathcal{Y}^{\ell *}_{m}(\Omega) \qquad \ldots(A.18)$$

$$\mathcal{Y}^{\ell}_{m}(\Omega) = (-)^{\ell}\,\mathcal{Y}^{\ell}_{m}(-\Omega) \quad ; \quad -\Omega = (\pi-\theta, \phi+\pi) \,. \qquad \ldots(A.19)$$

Por otra parte las funciones asociadas de Legendre tienen la siguiente propiedad

$$P^{\ell}_{-m}(x) = (-)^{m}\,\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}\, P^{\ell}_{m}(x) \,, \qquad \ldots(A.20)$$

de modo que (A.16) puede ser transformada en

$$\mathcal{Y}^{\ell}_{m}(\theta,\phi) = (-)^{\frac{m+|m|}{2}}\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\; P^{\ell}_{|m|}(\cos\theta)\; e^{im\phi} \,. \qquad \ldots(A.21)$$

A partir de los armónicos esféricos es posible generar una representación irreducible del grupo de rotaciones puras. Así

$$P_R\,\mathcal{Y}^{\ell}_{m}(\theta,\phi) = \sum_{m'} \mathfrak{D}^{(\ell)}_{m'm}(R)\,\mathcal{Y}^{\ell}_{m'}(\theta,\phi) \qquad \ldots(A.22)$$

donde $\mathfrak{D}^{(\ell)}(R)$ son las matrices asociadas a la representación l. Habrá tantas representaciones como valores de l, y para cada representación se tendrán (2l+1) funciones base.

Los armónicos esféricos en (A.21) son complejos y serán de notados por $y^{\ell}_{m}(\theta,\phi)$. Sin embargo, durante el desarrollo del método celular no relativista fueron usados armónicos esféricos reales. Estos armónicos serán denotados por $Y^{\ell}_{m}(\theta,\phi)$ y podrán ser construidos de las siguientes dos formas

a)

$$Y^{\ell}_{m} = \begin{cases} Y^{\ell}_{\cos|m|\phi}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(-)^{|m|}y^{\ell}_{|m|} + y^{\ell}_{-|m|}\right] & |m| \neq 0 \\ Y^{\ell}_{\mathrm{sen}|m|\phi}(\theta,\phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left[(-)^{|m|}y^{\ell}_{|m|} - y^{\ell}_{-|m|}\right] & \\ Y^{\ell}_{0}(\theta,\phi) = y^{\ell}_{0} & m=0 \end{cases} \quad \ldots (A.23)$$

b)

$$Y^{\ell}_{m} = \begin{cases} Y^{\ell}_{\cos|m|\phi}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[y^{\ell}_{|m|} + (-)^{|m|}y^{\ell}_{-|m|}\right] & |m| \neq 0 \\ Y^{\ell}_{\mathrm{sen}|m|\phi}(\theta,\phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left[y^{\ell}_{|m|} - (-)^{|m|}y^{\ell}_{-|m|}\right] & \\ Y^{\ell}_{0}(\theta,\phi) = y^{\ell}_{0} & m=0 \end{cases} \quad \ldots (A.24)$$

La segunda de estas posibilidades es la utilizada en este trabajo y en el programa de la versión no relativista del método existente en el Departamento de Químia Teórica. En forma explícita - tenemos para (A.24)

$$Y^{\ell}_{m}(\theta,\phi) \begin{cases} Y^{\ell}_{\cos|m|\phi}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(-)^{m}\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\, P^{\ell}_{|m|}(\cos\theta)\cos|m|\phi \\ Y^{\ell}_{\mathrm{sen}|m|\phi}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(-)^{m}\frac{(2\ell+1)}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\, P^{\ell}_{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{sen}|m|\phi \\ Y^{\ell}_{0}(\theta,\phi) = y^{\ell}_{0} \end{cases} \quad \ldots (A.25)$$

Estos armónicos esféricos reales siguen teniendo las propiedades (A.17-A.19) y también son base de las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones puras, esto es

$$P_R Y^{\ell}_{m}(\theta,\phi) = \sum_{m'} D^{(\ell)}_{m'm}(R)\, Y^{\ell}_{m'}(\theta,\phi)$$

donde $D^{(\ell)}(R)$, al igual que en (A.22), es una representación irreducible unitaria;

$$\sum_m \mathcal{Y}_m^{\ell *}(\Omega)\mathcal{Y}_m^{\ell}(\Omega) = \sum_m P_R \mathcal{Y}_m^{\ell *}(\Omega) P_R \mathcal{Y}_m^{\ell}(\Omega)$$

$$\sum_m Y_m^{\ell}(\Omega) Y_m^{\ell}(\Omega) = \sum_m P_R Y_m^{\ell}(\Omega) P_R Y_m^{\ell}(\Omega) \ .$$

La representación $\mathbb{D}^{(\ell)}(R)$ diferirá de $D^{(\ell)}(R)$ por una transformación - de similitud. Si introducimos la siguiente notación

$$m^{+} = \cos|m|\phi$$
$$m^{-} = \operatorname{sen}|m|\phi$$

entonces $\mathbb{D}^{(\ell)}(R)$ y $D^{(\ell)}(R)$ estarán relacionadas de la siguiente forma

$$
\begin{aligned}
D^{(\ell)}_{m'^+m^+}(R) &= \mathrm{Re}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{m'm}(R)\right\} + (-)^{m'}\,\mathrm{Re}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{-m'm}(R)\right\}\\
D^{(\ell)}_{m'^-m^-}(R) &= \mathrm{Re}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{m'm}(R)\right\} - (-)^{m'}\,\mathrm{Re}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{-m'm}(R)\right\}\\
D^{(\ell)}_{m'^+m^-}(R) &= \mathrm{Im}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{m'm}(R)\right\} + (-)^{m'}\,\mathrm{Im}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{-m'm}(R)\right\}\\
D^{(\ell)}_{m'^-m^+}(R) &= -\mathrm{Im}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{m'm}(R)\right\} + (-)^{m'}\,\mathrm{Im}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{-m'm}(R)\right\} \ ;
\end{aligned}
\qquad \ldots\text{(A.26a)}
$$

Re: parte real Im: parte imaginaria

cuando m,m'= 0, y para m'=0 se tiene

$$
\begin{aligned}
D_{om^+}(R) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{om}(R) + \mathbb{D}^{(\ell)*}_{om}(R)\right\}\\
D_{om^-}(R) &= \frac{1}{i\sqrt{2}}\left\{\mathbb{D}^{(\ell)}_{om}(R) - \mathbb{D}^{(\ell)*}_{om}(R)\right\}
\end{aligned}
\qquad \ldots\text{(A.26b)}
$$

APENDICE B

NUMEROS DE GAUNT

A las integrales de tres armónicos esféricos sobre la superficie de la esfera unitaria se les conoce con el nombre de números de Gaunt. Este nombre es debido a que fue Gaunt(35) el primero en obtener el resultado de este tipo de integrales. Estos números de Gaunt tendrán valores diferentes dependiendo si el integrando lo forman armónicos esféricos complejos ó armónicos esféricos reales. En este apéndice se tomarán en cuenta ambas posibilidades.

Producto Directo

Se dice que un grupo G está formado por el producto directo de sus subgrupos $H_1, H_2, .., H_n$ si

1) Los elementos de los diferentes subgrupos conmutan
2) Todo elemento $g \subset G$ es expresable de la siguiente forma

$$g = h_1 \ldots . h_n$$

donde $h_1 \subset H_1, \ldots, h_n \subset H_n$.

Se asume que ninguno de los subgrupos H_i consiste únicamente del elemento unidad. Simbólicamente el producto directo se escribe como

$$G = H_1 \times H_2 \times \ldots \times H_n$$

donde se dice que los subgrupos H_i son los factores directos del grupo G. De los puntos (1) y (2) se sigue que todos los subgrupos H_i son subgrupos invariantes*.

Representación del Producto Directo

Si un grupo G puede expresarse como el producto directo de dos grupos G_1 y G_2, los caracteres de las repre -

* Se dice que el subgrupo H de G es invariante, si sucede que para todo $g \subset G$ y $g \not\subset H$, $gHg^{-1} = H$; las clases laterales izquierdas y derechas son iguales.

sentaciones irreducibles de G se determinan a partir de los caracteres de G_1 y G_2. Para hacer ver esto, supóngase que $\Psi_i^{(\mu)}$ $(i=1,\ldots n_\mu)$ y $\phi_j^{(\nu)}$ $(j=1,\ldots n_\nu)$ son conjuntos de funciones que forman una base de las representaciones irreducibles μ y ν de G_1 y G_2 respectivamente. Entonces las $n_\mu n_\nu$ funciones $\Psi_i^{(\mu)}\phi_j^{(\nu)}$ forman una base para una representación irreducible de $G=G_1\times G_2$. Si denotamos a los elementos del grupo G_1 como R_1 y R_2 a los de G_2, entonces

$$P_{R_1}\Psi_i^{(\mu)}=\sum_k D_{ki}^{(\mu)}(R_1)\Psi_k^{(\mu)} \qquad \ldots(B.1)$$

$$P_{R_2}\phi_j^{(\nu)}=\sum_l D_{lj}^{(\nu)}(R_2)\phi_l^{(\nu)} \qquad \ldots(B.2)$$

de modo que

$$\begin{aligned} P_{R_1}P_{R_2}\Psi_i^{(\mu)}\phi_j^{(\nu)} &= P_{R_1}\Psi_i^{(\mu)}P_{R_2}\phi_j^{(\nu)} \\ &= \sum_{kl}\Psi_k^{(\mu)}\phi_l^{(\nu)}D_{ki}^{(\mu)}(R_1)D_{lj}^{(\nu)}(R_2) \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$D_{kl;ij}^{(\mu\times\nu)}(R_1R_2)=D_{ki}^{(\mu)}(R_1)D_{lj}^{(\nu)}(R_2) \qquad \ldots(B.3)$$

ó simbólicamente

$$D^{(\mu\times\nu)}(R_1R_2)=D^{(\mu)}(R_1)\times D^{(\nu)}(R_2)$$

Para encontrar el caracter del producto de representaciones igualamos subíndices k=i y l=j, y sumamos para obtener

$$\chi^{(\mu\times\nu)}(R_1R_2)=\chi^{(\mu)}(R_1)\chi^{(\nu)}(R_2) \qquad \ldots(B.4)$$

Aplicación del Producto de Representaciones a Sistemas Acoplados

Supónganse dos sistemas independientes con coordenadas $\mathbf{r}$ y $\bar{\mathbf{r}}$. Los Hamiltonianos de los dos sistemas tienen la misma forma y son invariantes bajo las operaciones de simetría del mismo grupo G.

Se denotará como P_R al operador del grupo de simetría que actúa sobre las coordenadas del primer sistema y P_S al correspondiente operador que actua sobre el segundo sistema.

Si se considera al primer sistema por separado, es posible clasificar a sus funciones de onda de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo G. Dichas funciones serán denotadas por $\Psi_i^{(\mu)}$. De igual forma, para el segundo sistema las funciones serán $\phi_j^{(\nu)}$. Estas funciones cumplen con (B.1) y (B.2) pero con $R_1 = R$ y $R_2 = \bar{S}$, con $r, \bar{s} \subset G$. Si denotamos como $\hat{H}_1$ al Hamiltoniano del primer sistema y como $\hat{H}_2$ al del segundo, entonces $\hat{H}=\hat{H}_1+\hat{H}_2$ cuando los dos sistemas no interactúan; la energía total es la suma de las energías y por lo tanto H es invariante bajo la aplicación de todas los operadores $P_R P_S$. En otras palabras, se cumple que

$$[\hat{H}_1, P_R] = 0 \quad , \quad [\hat{H}_2, P_{\bar{S}}] = 0 \quad , \quad [\hat{H}, P_R P_{\bar{S}}] = 0$$

Si se considera ahora que los dos sistemas interactúan, entonces habrá un término adicional $\hat{H}'$ en el Hamiltoniano total que será función de la distancia entre los dos sistemas. Como consecuencia los operadores como $P_R P_S$ no dejarán invariante el término $\hat{H}'$ a menos que R=S; los sistemas estan acoplados y estarán sujetos a la misma operación de simetría. En este caso se tendrá lo siguiente

$$[\hat{H}, P_R P_{\bar{R}}] = 0$$

Los productos forman un grupo isomórfico a G. La introducción del término $\hat{H}'$ reduce las operaciones de simetría de $P_R P_S$ al subgrupo de operaciones $P_R P_{\bar{R}}$. Los productos de funciones $\Psi_i^{(\mu)}\phi_j^{(\nu)}$ que son una base para una representación irreducible del grupo formado por todos los elementos $P_R P_S$, también proporcionan una representación para el subgrupo de elementos $P_R P_{\bar{R}}$. Pero esta representación será reducible, pues se ha reducido la simetría, y por lo tanto el número de veces a_p que el producto de representaciones contendrá -

a la representación irreducible ρ del grupo G estará dado por

$$a_\rho = \frac{1}{g}\sum_i g_i \chi_i^{(\mu\times\nu)} \chi_i^{(\rho)*} = \frac{1}{g}\sum_i g_i \chi_i^{(\mu)} \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{(\rho)*} \qquad \ldots(B.5)$$

donde g es el orden del grupo y g_i es el número de elementos del grupo pertenecientes a la i-ésima clase. Tomando en cuenta esto, es posible escribir

$$D^{(\mu)} \times D^{(\nu)} = \sum_\rho a_\rho D^{(\rho)} ; \qquad \ldots(B.6)$$

desarrollo que recibe el nombre de serie de Clebsch-Gordan.

Caracter del Producto de Representaciones del Grupo de Rotaciones Puras.

A continuación se procederá a obtener las series de Clebsch-Gordan para el caso en el que $\Psi_i^{(\mu)}$ y $\phi_j^{(\nu)}$ correspondan a los armónicos esféricos.

En el caso del grupo de rotaciones puras los caracteres de las representaciones irreducibles únicamente dependen del ángulo de la rotación y estan dados por

$$\chi^{(\ell)}(\phi) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{im\phi}$$

El caracter del producto directo $D^{(\ell_1)} \times D^{(\ell_2)}$ de dos representaciones irreducibles l_1 y l_2 esta dado por

$$\chi^{(\ell_1\times\ell_2)}(\phi_1,\phi_2) = \sum_{m_1=-\ell_1}^{\ell_1} e^{im_1\phi_1} \sum_{m_2=-\ell_2}^{\ell_2} e^{im_2\phi_2}$$

Como en el caso que estamos tratando los dos sistemas estan acoplados, $\phi_1=\phi_2=\phi$ y por lo tanto

$$\chi^{(\ell_1\times\ell_2)}(\phi) = \sum_{m_1=-\ell_1}^{\ell_1}\sum_{m_2=-\ell_2}^{\ell_2} e^{i(m_1+m_2)\phi} = \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2}\sum_{M=-L}^{L} e^{iM\phi} = \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \chi^{(L)}(\phi)$$

de donde se deduce que las series de Clebsch-Gordan estarán dadas por

$$\mathcal{D}^{(\ell_1)} \times \mathcal{D}^{(\ell_2)} = \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \mathcal{D}^{(L)}$$

Cada representación irreducible estará contenida cuando mucho - una sola vez en el producto directo.

Coeficientes de Clebsch-Gordan(53)

En general la representación del producto directo $D^{(\ell_1)} \times D^{(\ell_2)}$ - es reducible y por lo tanto existe una matriz $\mathbb{S}$ (coeficientes - de Clebsch-Gordan) tal que

$$\mathbb{S}^{-1}\,\mathbb{M}(R)\,\mathbb{S} = \mathcal{D}^{(\ell_1)}(R) \times \mathcal{D}^{(\ell_2)}(R) \,, \qquad \ldots (B.7)$$

donde $\mathbb{M}(R)$ esta dada por

$$\mathbb{M}(R) = \begin{pmatrix} \mathcal{D}^{(|\ell_1-\ell_2|)}(R) & & & 0 \\ & \mathcal{D}^{(|\ell_1-\ell_2|+1)}(R) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \mathcal{D}^{(\ell_1+\ell_2)} \end{pmatrix} = \sum_{L=|\ell_2-\ell_1|}^{\ell_1+\ell_2} \mathcal{D}^{(L)}(R)$$

La expresión (B.7) en forma explícita será *

$$\mathcal{D}^{(\ell_1)}(R)_{\mu'\mu}\, \mathcal{D}^{(\ell_2)}(R)_{\nu'\nu} = \sum_{m m'} \sum_{L} S_{Lm';\mu'\nu'}\, \mathcal{D}^{(L)}(R)_{m'm}\, S_{Lm;\mu\nu}$$

donde se ha substituido

$$M(R)_{L'm';Lm} = \delta_{LL'}\, \mathcal{D}^{(L)}(R)_{m'm}$$

Si se forman ahora las siguientes combinaciones lineales

$$\Psi^{L}_{m} = \sum_{\nu\mu} S^{(\ell_1\ell_2)*}_{Lm;\mu\nu}\, \Psi^{\ell_1}_{\mu}\, \phi^{\ell_2}_{\nu}$$

y se aplica el operador $P_{R\bar{R}} = P_R P_{\bar{R}}$, se tiene

* Se supondrán Coeficientes de Clebsch-Gordan reales.

$$P_R P_{\bar{R}} \Psi_m^L = \sum_{\mu\nu} S_{Lm;\mu\nu}^{(\ell_1\ell_2)*} P_R \Psi_\mu^{\ell_1} P_{\bar{R}} \phi_\nu^{\ell_2}$$

$$= \sum_{\mu\nu} S_{Lm;\mu\nu}^{(\ell_1\ell_2)*} \sum_{\mu'} D_{\mu'\mu}^{(\ell_1)}(R) \Psi_{\mu'}^{\ell_1} \sum_{\nu'} D_{\nu'\nu}^{(\ell_2)}(\bar{R}) \phi_{\nu'}^{\ell_2}$$

$$= \sum_{\mu\mu'} \sum_{\nu\nu'} S_{Lm;\mu\nu}^{*(\ell_1\ell_2)} D_{\mu'\mu}^{(\ell_1)}(R) D_{\nu'\nu}^{(\ell_2)}(\bar{R}) \sum_{L'm'} S_{L'm';\mu'\nu'}^{(\ell_1,\ell_2)} \Psi_{m'}^{L'}$$

$$= \sum_{\mu\mu'} \sum_{\nu\nu'} \sum_{L'm'} S_{Lm;\mu\nu}^{(\ell_1\ell_2)*} D_{\mu'\mu}^{(\ell_1)}(R) D_{\nu'\nu}^{(\ell_2)}(\bar{R}) S_{L'm';\mu'\nu'}^{(\ell_1,\ell_2)} \Psi_{m'}^{L'}$$

$$= \sum_{L'm'} M(R)_{L'm';Lm} \Psi_{m'}^{L'} = \sum_{m'} D^{(L)}(R)_{m'm} \Psi_{m'}^{L} \quad \ldots (B.8)$$

Esto significa que los coeficientes de Clebsch-Gordan son los - coeficientes de las combinaciones lineales de productos $\Psi_\mu^{\ell_1} \phi_\nu^{\ell_2}$ - que forman una base de la representación $D^{(L)}$.

Números de Gaunt[54]

Se empezará por definir unos nuevos armónicos esféricos - que estarán dados por

$$C_m^{\ell}(\theta,\phi) = \left(\frac{4\pi}{2\ell+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_m^{\ell}(\theta,\phi),$$

y que para algunos casos específicos de m y $\Omega=(\theta,\phi)$ toman la- siguiente forma

$$C_0^{\ell}(\theta,\phi) = P_\ell(\cos\theta) \quad \ldots (B.9)$$
$$C_m^{\ell}(0,\phi) = \delta_{m0}$$

Ahora, si $C_{q_1}^{\ell_1}(\theta,\phi)$ y $C_{q_2}^{\ell_2}(\theta,\phi)$ contienen como argumento - los mismos ángulos entonces la siguiente combinación lineal

$$\sum_{q_1 q_2} \langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle C_{q_1}^{\ell_1}(\theta,\phi) C_{q_2}^{\ell_2}(\theta,\phi)$$

deberá ser proporcional al armónico esférico $C_Q^K(\theta,\phi)$. Aquí se- han definido los coeficientes de Clebsch-Gordan como

$$\langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle \equiv S^{(\ell_1\ell_2)}_{KQ;q_1q_2}$$

pues esta definición es más clara para las discusiones que siguen. Con respecto a la combinación lineal de armónicos esféricos, se tiene entonces que

$$\sum_{q_1q_2}\langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle C^{\ell_1}_{q_1}(\theta,\phi)C^{\ell_2}_{q_2}(\theta,\phi) = A_K C^K_Q(\theta,\phi)\,.$$

Con el fin de obtener A_k se hace $\phi=0$ y se toma en cuenta (B.9), de modo que

$$\sum_{q_1q_2}\langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle \delta_{0q_1}\delta_{0q_2} = A_K\delta_{Q0}$$

y por lo tanto

$$A_K = \langle K0|\ell_1\ell_2 00\rangle\,.$$

Así tenemos que

$$\sum_{q_1q_2}\langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle C^{\ell_1}_{q_1}(\theta,\phi)\, C^{\ell_2}_{q_2}(\theta,\phi) = \langle K0|\ell_1\ell_2 00\rangle C^K_Q(\theta,\phi)\,.$$

Ahora multiplicamos por $\langle KQ|l_1 l_2 m_1 m_2\rangle$ y sumamos sobre KQ para obtener

$$\sum_{q_1q_2}\sum_{KQ}\langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle\langle KQ|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle C^{\ell_1}_{q_1}(\theta,\phi)\, C^{\ell_2}_{q_2}(\theta,\phi) =$$
$$= \sum_{KQ}\langle KQ|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle\langle K0|\ell_1\ell_2 00\rangle C^K_Q(\theta,\phi)$$

Los coeficientes de Clebsch-Gordan tienen la siguiente propiedad de ortonormalidad

$$\sum_{KQ}\langle KQ|\ell_1\ell_2 q_1 q_2\rangle\langle KQ|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle = \delta_{q_1m_1}\delta_{q_2m_2}$$

y por lo tanto

$$C^{\ell_1}_{m_1}(\theta,\phi)\, C^{\ell_2}_{m_2}(\theta,\phi) = \sum_{KQ} \langle KQ|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle \langle K0|\ell_1\ell_2 00\rangle\, C^{K}_{Q}(\theta,\phi).$$

Esta expresión se transforma en

$$\mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1}(\theta,\phi)\,\mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2}(\theta,\phi) = \sum_{KQ}\left(\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi\,(2K+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \langle KQ|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle\langle K0|\ell_1\ell_2 00\rangle$$

después de introducir los armónicos esféricos originales. Finalmente multiplicamos por $\mathcal{Y}^{\ell *}_{m}(\theta,\phi)$ e integramos sobre la superficie unitaria para obtener los números de Gaunt

$$\mathbf{I}_{\ell m}(\ell_1 m_1;\ell_2 m_2) \equiv \int \mathcal{Y}^{\ell *}_{m}(\Omega)\,\mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1}(\Omega)\,\mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2}(\Omega)\,d\Omega = \langle \ell m|\ell_1 m_1|\ell_2 m_2\rangle$$

$$= \left(\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi\,(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \langle \ell 0|\ell_1\ell_2 00\rangle\langle \ell m|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle,$$

$$m = m_1 + m_2, \qquad \ell_1+\ell_2+\ell = \text{par}. \qquad \text{...(B.10)}$$

Números de Gaunt con Armónicos Esféricos Reales Como Argumento

La expresión que se obtuvo para los números de Gaunt (B.10) contiene a los armónicos esféricos complejos como argumento del integrando. Sin embargo, hay ocasiones en las cuales es conveniente utilizar armónicos esféricos reales y por lo tanto los correspondientes números de Gaunt estarán dados por una combinación lineal de números de Gaunt dados por (B.10).

Los armónicos esféricos reales dados por (A.24) los podemos escribir como

$$Y^{\ell}_{P_{Im}} = F_{Im}\left(\mathcal{Y}^{\ell}_{m} + I_m\,\mathcal{Y}^{\ell *}_{m}\right) \qquad \text{...(B.11)}$$

Si se hace referencia al armónico esférico $Y^{\ell}_{\cos|m|\phi}$, entonces $I_m=1$, $P_{Im} = \cos(|m|\phi)$ y $F_{Im} = 1/\sqrt{2}$. Cuando se hace referencia a $Y^{\ell}_{\text{sen}|m|\phi}$, entonces $I_m=-1$, $P_{Im} = \text{sen}\,(|m|\phi)$ y $F_{Im} = 1/i\sqrt{2}$, y para Y^{ℓ}_{0} se tiene $F_{Im}=1$ e $I_m=0$. Tomando en cuenta esto, se tiene para los números de Gaunt

$$\int Y^{L}_{P_{IM}} Y^{\ell_2}_{P_{Im_2}} Y^{\ell_1}_{P_{Im_1}} d\Omega \equiv I_{LM}(\ell_2 m_2; \ell_1 m_1) =$$

$$= F_{IM} F_{Im_2} F_{Im_1} \int (\mathcal{Y}^{L}_{M} + I_M \mathcal{Y}^{L*}_{M})(\mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2} + I_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_2 *}_{m_2})(\mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1} + I_{m_1} \mathcal{Y}^{\ell_1 *}_{m_1}) d\Omega \, . \quad \ldots (B.12)$$

Si por comodidad se define $\rho = F_{IM} F_{Im_2} F_{Im_1}$ y se desarrollan los pro ductos entonces

$$I_{LM}(\ell_2 m_2; \ell_1 m_1) = \rho \Big\{ \int (-)^M \mathcal{Y}^{L*}_{-M} \mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1} d\Omega + I_{m_1} \int \mathcal{Y}^{L}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1 *}_{m_1} d\Omega$$

$$+ I_{m_2} \int \mathcal{Y}^{L}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2 *}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1} d\Omega + I_{m_1 m_2} \int \mathcal{Y}^{L}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2 *}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1 *}_{m_1} d\Omega$$

$$+ I_M \int \mathcal{Y}^{L*}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1} d\Omega + I_M I_{m_1} \int \mathcal{Y}^{L*}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1 *}_{m_1} d\Omega$$

$$+ I_M I_{m_2} \int \mathcal{Y}^{L*}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2 *}_{m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1}_{m_1} d\Omega + I_M I_{m_1} I_{m_2} (-)^{m_1+m_2} \int \mathcal{Y}^{L*}_{M} \mathcal{Y}^{\ell_2}_{-m_2} \mathcal{Y}^{\ell_1}_{-m_1} d\Omega \Big\}$$

El primero y último números de Gaunt se anulan puesto que - en ese caso $-M=m_1+m_2$, lo cual es imposible puesto que m_1 y m_2 - son enteros positivos. Si cada uno de los números de Gaunt res - tantes se expresan en términos de coeficientes de Clebsch-Gordan se obtiene

$$I_{LM}(\ell_2 m_2; \ell_1 m_1) = \rho \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi (2L+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle L0 | \ell_1 \ell_2 00 \rangle \Big\{ I_{m_1} (-)^{M+m_1} \langle L{-M} | \ell_1 \ell_2 {-m_1} m_2 \rangle$$

$$+ I_{m_2} (-)^{M+m_2} \langle L{-M} | \ell_1 \ell_2 m_1 {-m_2} \rangle + I_{m_1} I_{m_2} (-)^{M+m_1+m_2} \langle L{-M} | \ell_1 \ell_2 {-m_1} {-m_2} \rangle$$

$$+ I_M \langle LM | \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 \rangle + I_M I_{m_1} (-)^{m_1} \langle LM | \ell_1 \ell_2 {-m_1} m_2 \rangle$$

$$+ I_M I_{m_2} (-)^{m_2} \langle LM | \ell_1 \ell_2 m_1 {-m_2} \rangle \Big\} \, .$$

$$\ldots (B.13)$$

Los coeficientes de Clebsch-Gordan tienen la siguiente propiedad

$$\langle LM | \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 \rangle = (-)^{\ell_1+\ell_2-L} \langle L-M | \ell_1 \ell_2 -m_1 -m_2 \rangle ,$$

entonces

$$\langle L0 | \ell_1 \ell_2 00 \rangle = (-)^{\ell_1+\ell_2-L} \langle L0 | \ell_1 \ell_2 00 \rangle$$

y por lo tanto $L+l_1+l_2$ debe ser un entero par. Tomando en cuenta esto, la expresión (B.13) se transforma en

$$I_{LM}(\ell_2 m_2;\ell_1 m_1) = \rho\left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2L+1)}\right]^{\frac{1}{2}} \langle L0|\ell_1\ell_2 00\rangle \Big\{ \left(I_M + I_{m_1} I_{m_2}(-)^{M+m_1+m_2}\right)\langle LM|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle$$

$$+ \left(I_{m_1}(-)^{M+m_1} + I_M I_{m_2}(-)^{m_2}\right)\langle LM|\ell_1\ell_2 m_1 -m_2\rangle$$

$$+ \left(I_M I_{m_1}(-)^{m_1} + I_{m_2}(-)^{M-m_2}\right)\langle LM|\ell_1\ell_2 -m_1 m_2\rangle \Big\} .$$

Por último, substituyendo M en términos de m_1 y m_2 , en términos de paridades

$$I_{LM}(\ell_2 m_2;\ell_1 m_1) = \rho\left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2L+1)}\right]^{\frac{1}{2}} \langle L0|\ell_1\ell_2 00\rangle \Big\{ (I_M + I_{m_1} I_{m_2})\langle LM|\ell_1\ell_2 m_1 m_2\rangle_{\boxed{M=m_1+m_2}}$$

$$+ (I_{m_1} + I_M I_{m_2})(-)^{m_2}\langle LM|\ell_1\ell_2 m_1 -m_2\rangle_{\boxed{M=m_1-m_2}}$$

$$+ (I_M I_{m_1} + I_{m_2})(-)^{m_1}\langle LM|\ell_1\ell_2 -m_1 m_2\rangle_{\boxed{M=-m_1+m_2}}$$

...(B.14)

Las condiciones sobre las emes en el segundo y tercer coeficiente de Clebsch-Gordan no pueden cumplirse simultáneamente. Si $m_1 > m_2$ el tercer término se anula y si $m_2 > m_1$ el segundo es el que se anula.

APENDICE C

FUNCIONES DE GREEN NO RELATIVISTAS

En el capítulo primero se obtuvieron las siguientes funciones de Green

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -k\sum_L j_\ell(kr_<)\eta_\ell(kr_>)Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \qquad k^2>0$$

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = k\sum_L (-)^\ell i_\ell(kr_<)k_\ell^{(1)}(kr_>)Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \quad k^2<0\ ;$$

soluciones de la ecuación

$$(\nabla^2+k^2)G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \qquad \text{...(C.1)}$$

Sin embargo, en el segundo capítulo fue necesaria la solución de (C.1) pero con el signo cambiado en la delta de Dirac y en función de los armónicos esféricos complejos. La diferencia con respecto al procedimiento seguido en el capítulo primero está en que ahora se propone el desarrollo

$$G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_L g_\ell(r,r')\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}})\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}')^* \qquad \text{...(C.2)}$$

y se toma en cuenta el cambio en el signo al demandar la continuidad de la función de Green. En este caso se tiene

$$\lim_{\varepsilon\to 0} r^2\, \frac{dg_\ell(r,r')}{dr}\Bigg|_{r=r'-\varepsilon}^{r=r'+\varepsilon} = +1 .$$

Es de hacer notar que el armónico esférico conjugado de (C.2) puede ser cualquiera de los dos, en ambos casos la función de Green es solución de

$$(\nabla^2+k^2)G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \qquad \text{...(C.3)}$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en el capítulo primero, se tiene que la solución de (C.3) es

$$G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = k\sum_L j_\ell(kr_<)\eta_\ell(kr_>)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}})\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}')^* \quad ; \quad k^2>0 \qquad \ldots(C.4)$$

$$G_o(\mathbf{r},\mathbf{r}') = k\sum_L (-)^{\ell+1} i_\ell(kr_<)\,k_\ell^{(1)}(kr_>)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}})\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}')^* \quad ; \quad k^2<0 \qquad \ldots(C.5)$$

A continuación se obtendrán los desarrollos para las fun - ciones de Green en dos centros.

Para la función de Green $G_o(\mathbf{r}_o, \mathbf{r}'_\alpha - \mathbf{R}_{o\alpha})$ se tiene

$$\underset{r_o>|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|}{G_o(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha})} = k\sum_L j_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|)\,\eta_\ell(kr_o)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_o)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}})^* \quad k^2>0 \qquad \ldots(C.6)$$

$$\underset{r_o>|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|}{G_o(\mathbf{r}_o,\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha})} = k\sum_L (-)^{\ell+1} i_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|)\,k_\ell^{(1)}(kr_o)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_o)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}})^* , \quad k^2<0 \qquad \ldots(C.7)$$

de modo que es necesario obtener los desarrollos para $j_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|)\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}})^*$ y $i_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|)\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}})^*$. Para hacer esto, se tiene que el desa - rrollo de una onda plana es

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi\sum_L i^\ell j_\ell(kr)\,\mathcal{Y}_L^*(\hat{\mathbf{r}})\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}}) ,$$

entonces

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha})} = 4\pi\sum_L i^\ell j_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}})^*\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}}) .$$

Multiplicando ahora por $\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{k}})^*$ e integrando

$$\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha})}\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}})^*\,d\Omega = 4\pi\, i^\ell j_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha}})^* .$$

Por otra parte

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{o\alpha})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'_\alpha}\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{o\alpha}} = 4\pi\sum_{L'} i^{\ell'} j_{\ell'}(kr'_\alpha)\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{k}})^*$$
$$\times\, 4\pi\sum_{L''} i^{-\ell''} j_{\ell''}(kR_{o\alpha})\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{o\alpha})^*\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{k}})$$

y multiplicando por $\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}})^*$ e integrando

$$\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha})} \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}})^* d\Omega = (4\pi)^2 \sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell''} \mathbf{I}_L(L';L'') j_{\ell'}(kr'_\alpha) j_{\ell''}(kR_{0\alpha}) \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^* \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha})^* .$$

Si se comparan ambas expresiones obtenidas para la onda plana en dos centros

$$j_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}|) \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}})^* = 4\pi \sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell''-\ell} \mathbf{I}_L(L';L'') j_{\ell'}(kr'_\alpha) j_{\ell''}(kR_{0\alpha}) \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^* \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha})^* . \qquad \ldots(C.8)$$

Cuando $k^2 < 0$ se tiene para la onda plana

$$e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_L (-)^\ell i_\ell(kr) \mathcal{Y}^*_L(\hat{\mathbf{r}}) \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}}), \qquad k^2 = |E-\bar{V}_{II}| ,$$

de modo que en este caso

$$\int e^{-\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha})} \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}})^* d\Omega = 4\pi(-)^\ell i_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}|) \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}})^*$$

y

$$\int e^{-\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha})} \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{k}})^* d\Omega = (4\pi)^2 \sum_{L'L''} (-)^{\ell'} \mathbf{I}_L(L';L'') i_{\ell'}(kr'_\alpha) i_{\ell''}(kR_{0\alpha}) \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^* \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha})^*,$$

por lo tanto

$$i_\ell(k|\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}|) \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}})^* = 4\pi \sum_{L'L''} (-)^{\ell'-\ell} \mathbf{I}_L(L';L'') i_{\ell'}(kr'_\alpha) i_{\ell''}(kR_{0\alpha}) \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^* \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha})^* . \qquad \ldots(C.9)$$

Substituyendo ahora (C.8) y (C.9) en (C.6) y (C.7) respectivamente

$$G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}) = \sum_{LL'} G^{0\alpha}_{LL'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E) \eta_\ell(kr_0) j_{\ell'}(kr'_\alpha) \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_0) \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^*$$
$$r_0 > |\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}| \qquad\qquad k^2 > 0$$

$$G^{0\alpha}_{LL'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E) = 4\pi k \sum_{L''} i^{\ell'-\ell''-\ell} \mathbf{I}_L(L';L'') j_{\ell''}(kR_{0\alpha}) \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha}) \qquad \ldots(C.10)$$

$$G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}) = \sum_{LL'} (-)^{\ell'+\ell} G^{0\alpha}_{LL'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E) k^{(1)}_\ell(kr_0) i_{\ell'}(kr'_\alpha) \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_0) \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\alpha)^*$$
$$r_0 > |\mathbf{r}'_\alpha-\mathbf{R}_{0\alpha}|$$

$$G^{0\alpha}_{LL'}(\mathbf{R}_{0\alpha};E) = 4\pi k \sum_{L''} (-)^{\ell+1} \mathbf{I}_L(L';L'') i_{\ell''}(kR_{0\alpha}) \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{0\alpha})^* \qquad \ldots(C.11)$$

donde

$$\mathbf{I}_L(L';L'') = \int \mathcal{Y}_L(\Omega)^* \mathcal{Y}_{L'}(\Omega)\, \mathcal{Y}_{L''}(\Omega)\, d\Omega \, .$$

son los números de Gaunt (ver apéndice B).

Para la función de Green $G_o(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_o - \mathbf{R}_{\alpha o})$ se tiene

$$\underset{r_\alpha < |\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|}{G_o(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o})} = k \sum_L \eta_\ell(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, j_\ell(kr_\alpha)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}})^* \qquad k^2 > 0 \qquad \ldots(C.12)$$

$$\underset{r_\alpha < |\mathbf{r}_o - \mathbf{R}_{\alpha o}|}{G_o(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o})} = k \sum_L (-)^{\ell+1} k_\ell^{(1)}(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, i_\ell(kr_\alpha)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}})^* \qquad k^2 < 0 \qquad \ldots(C.13)$$

y por lo tanto son necesarios los desarrollos de $\eta_\ell(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|)\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}})^*$ y $k_\ell^{(1)}(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}})^*$.

Cuando $k^2 > 0$, el desarrollo en armónicos esféricos de una onda estacionaria está dada por

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o} - \mathbf{r}|} = k \sum_L \eta_\ell(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, j_\ell(kr)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}})^* \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad |\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}| > r \qquad \ldots(C.14)$$

donde $\mathbf{r}$ es un vector arbitrario tal que cumpla con las condiciones exigidas. Esta función es posible expresarla de la siguiente forma

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o} - \mathbf{r}|} = k \sum_L \eta_\ell(kr_o')\, j_\ell(k|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_o')^* \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\alpha o}}) \qquad r_o' > |\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\alpha o}|\, ;\, r_o > R_{\alpha o}$$

pero como se sabe que

$$j_\ell(k|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\alpha o}}) = 4\pi \sum_{L'L''} i^{\ell'+\ell''-\ell}\, \mathbf{I}_L(L';L'')\, j_{\ell'}(kr)\, j_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}})\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o}) \, ,$$

entonces

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o} - \mathbf{r}|} = k \sum_L 4\pi \sum_{L'L''} i^{\ell'+\ell''-\ell}\, \mathbf{I}_L(L';L'')\, \eta_\ell(kr_o')\, j_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, j_{\ell'}(kr)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_o')^* \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) \times \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o})$$

y por lo tanto por comparación con (C.14)

$$\eta_\ell(k|\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}|)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}_o' - \mathbf{R}_{\alpha o}})^* = 4\pi \sum_{L'L''} i^{\ell+\ell''-\ell'}\, \mathbf{I}_{L'}(L;L'')\, \eta_{\ell'}(kr_o')\, j_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_o')^* \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o}) \qquad \ldots(C.15)$$

El desarrollo de la función de Green cuando $k^2 < 0$ es

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{\exp(-k|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}-\mathbf{r}|} = k\sum_L (-)^{\ell+1} k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}|)\, i_\ell(kr)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}})^* \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}})$$

$$|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}|>r\ ;\ r'_o>R_{\alpha o} \qquad k^2=|E-\bar{V}_{II}|$$

ó también

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{\exp(-k|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}-\mathbf{r}|} = k\sum_L (-)^{\ell+1} k^{(1)}_\ell(kr'_o)\, i_\ell(k|\mathbf{r}+\mathbf{R}_{\alpha o}|)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}'_o)^* \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}+\mathbf{R}_{\alpha o}})$$

$$r'_o > |\mathbf{r}+\mathbf{R}_{\alpha o}|$$

Sabiendo que

$$i_\ell(k|\mathbf{r}+\mathbf{R}_{\alpha o}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}+\mathbf{R}_{\alpha o}}) = 4\pi\sum_{L'L''}(-)^{\ell'+\ell''-\ell}\, I_L(L';L'')\, i_{\ell'}(kr)\, i_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}})\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o})$$

el segundo desarrollo se transforma en

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{\exp(-k|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}-\mathbf{r}|} = 4\pi k\sum_L\sum_{L'L''}(-)^{\ell+1}\, I_L(L';L'')\, k^{(1)}_\ell(kr'_o)\, i_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, i_{\ell'}(kr)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}'_o)^* \times \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L'}(\mathbf{r})$$

y comparando con el primer desarrollo

$$k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}})^* = 4\pi\sum_{L'L''}(-)^{\ell'+\ell}\, I_{L'}(L;L'')\, k^{(1)}_{\ell'}(kr'_o)\, i_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_o)^* \mathcal{Y}_{L''}(\mathbf{R}_{\alpha o}) \quad \ldots (C.16)$$

Substituyendo ahora (C.15) y (C.16) en (C.12) y (C.13) respectivamente, se obtiene

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}) = \sum_{LL'} G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha o};E)\, j_\ell(kr_\alpha)\, \eta_{\ell'}(kr'_o)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_o) \qquad k^2>0$$

$$|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}|>r_\alpha\ ;\ r'_o>R_{\alpha o}$$

$$G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha o};E) = 4\pi k\sum_{L''} i^{\ell+\ell''-\ell'}\, I_{L'}(L;L'')\, j_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o}) \quad \ldots (C.17)$$

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}) = \sum_{LL'}(-)^{\ell'+\ell} G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha o};E)\, i_\ell(kr_\alpha)\, k^{(1)}_{\ell'}(kr'_o)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_o)^* \qquad k^2<0$$

$$|\mathbf{r}'_o-\mathbf{R}_{\alpha o}|>r_\alpha\ ;\ r'_o>R_{\alpha o}$$

$$G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha o};E) = 4\pi k\sum_{L''}(-)^{\ell+1}\, I_{L'}(L;L'')\, i_{\ell''}(kR_{\alpha o})\, \mathcal{Y}_{L''}(\mathbf{R}_{\alpha o}) \quad \ldots (C.18)$$

Tomando en cuenta las propiedades de los números de Gaunt, los - factores de estructura se pueden escribir de la siguiente forma

$$G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha o};E) = 4\pi k \sum_{L''} i^{\ell+\ell''-\ell'} I_L(L';L'') j_{\ell''}(kR_{\alpha o}) \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o})^* \qquad k^2>0$$

$$G^{\alpha o}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha o};E) = 4\pi k \sum_{L''} (-)^{\ell+1} I_L(L';L'') i_{\ell''}(kR_{\alpha o}) \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha o})^* \qquad k^2<0 \ .$$

Por último, para $G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})$ se tiene

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = k\sum_L \eta_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, j_\ell(kr_\alpha)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^* \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \qquad k^2>0 \quad \ldots(C.19)$$

$$G_o(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = k\sum_L (-)^{\ell+1} k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, i_\ell(kr_\alpha)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^* \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}_\alpha) \qquad k^2<0 \quad \ldots(C.20)$$

siendo necesario obtener los desarrollos de $\eta_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^*$ y $-k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^*$ con $r'_\beta < R_{\alpha\beta}$.

Cuando $k^2 > 0$ se tiene

$$-\frac{1}{4\pi}\,\frac{\cos(-k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|} = \sum_L k\eta_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, j_\ell(kr)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^* \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}) \qquad |\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|>r$$

además

$$-\frac{1}{4\pi}\,\frac{\cos(-k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|} = \sum_L k\eta_\ell(kR_{\alpha\beta})\, j_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}|)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^* \mathcal{Y}_L(\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}) \ , \qquad |\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}|<R_{\alpha\beta}.$$

pero sabiendo que

$$j_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}}) = 4\pi\sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell''-\ell} I_L(L';L'')\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\, j_{\ell''}(kr)\, \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{r}})$$

el segundo desarrollo se transforma en

$$-\frac{1}{4\pi}\,\frac{\cos(-k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|} = k\sum_L\sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell''-\ell} I_L(L';L'')\,\eta_\ell(kR_{\alpha\beta})\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\, j_{\ell''}(kr)\, \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^* \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\, \times$$
$$\times\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \ .$$

Comparando este resultado con el primer desarrollo

$$\eta_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^* = 4\pi\sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell-\ell''} I_{L''}(L';L)\,\eta_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\, j_{\ell'}(kr'_\beta)\, \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^* \mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta) \ . \qquad \ldots(C.21)$$

Para el caso $k^2 < 0$

$$-\frac{1}{4\pi}\,\frac{\exp(-k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|} = k\sum_L (-)^{\ell+1} k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\, i_\ell(kr)\, \mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^* \mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}) \ , \qquad |\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|>r$$

además

$$-\frac{1}{4\pi}\,\frac{\exp(-k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|} = k\sum_L(-)^{\ell+1}k^{(1)}_\ell(kR_{\alpha\beta})\,i_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}|)\,\mathcal{Y}_L(\mathbf{R}_{\alpha\beta})^*\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}})$$
$$|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}|<R_{\alpha\beta}$$

expresión que con (C.9)

$$i_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{r}}) = 4\pi\sum_{L'L''}(-)^{\ell'-\ell}\,\mathbf{I}_L(L';L'')\,i_{\ell'}(kr'_\beta)\,i_{\ell''}(kr)\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{r}})$$

se transforma en

$$-\frac{1}{4\pi}\,\frac{\exp(-k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}-\mathbf{r}|} = 4\pi k\sum_L\sum_{L'L''}(-)^{\ell'+1}\,\mathbf{I}_L(L';L'')\,i_{\ell'}(kr'_\beta)\,k^{(1)}_\ell(kR_{\alpha\beta})\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$
$$\times\, i_{\ell''}(kr)\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{r}})$$

Comparando este desarrollo con el primero se tiene

$$k^{(1)}_\ell(k|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|)\,\mathcal{Y}_L(\widehat{\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}})^* = 4\pi\sum_{L'L''}(-)^{\ell'-\ell}\,\mathbf{I}_{L''}(L';L)\,i_{\ell'}(kr'_\beta)\,k^{(1)}_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)$$

...(C.22)

Si se substituye (C.21) y (C.22) en (C.19) y (C.20) respectiva - mente, entonces

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = 4\pi k\sum_L\sum_{L'L''} i^{\ell'-\ell-\ell''}\,\mathbf{I}_{L''}(L';L)\,j_\ell(kr_\alpha)\,j_{\ell'}(kr'_\beta)\,\eta_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$
$$\times\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\qquad k^2>0$$

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}) = 4\pi k\sum_L\sum_{L'L''}(-)^{\ell'-\ell}(-)^{\ell+1}\,\mathbf{I}_{L''}(L';L)\,i_\ell(kr_\alpha)\,i_{\ell'}(kr'_\beta)\,k^{(1)}_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$
$$\times\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\qquad k^2<0$$

De igual forma que fueron transformados los factores de estructu ra en (C.17) y (C.18) se obtiene

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})_{r_\alpha<|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|} = \sum_{LL'} G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\,j_\ell(kr_\alpha)\,j_{\ell'}(kr'_\beta)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)^*$$

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k\sum_{L''} i^{\ell'-\ell-\ell''}\,\mathbf{I}_L(L';L'')\,\eta_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$
$$k^2>0$$

...(C.23)

$$G_0(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta})_{r_\alpha<|\mathbf{r}'_\beta-\mathbf{R}_{\alpha\beta}|} = \sum_{LL'} G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E)\,i_\ell(kr_\alpha)\,i_{\ell'}(kr'_\beta)\,\mathcal{Y}_L(\hat{\mathbf{r}}_\alpha)\,\mathcal{Y}_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'_\beta)^*$$

$$G^{\alpha\beta}_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k\sum_{L''}(-)^{\ell+1}\,\mathbf{I}_L(L';L'')\,k^{(1)}_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})\,\mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^*$$

...(C.24)

APENDICE D

FACTORES DE ESTRUCTURA RELATIVISTAS

En el capítulo segundo fue utilizada la siguiente propiedad de los factores de estructura

$$S_\kappa \mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = S_{\kappa'} \mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) \qquad k^2>0 \qquad \ldots (D.1)$$

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\bar{Q}\bar{Q}'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = -\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) \qquad k^2<0$$

$$\alpha,\beta = 0,1,\ldots,N. \qquad \ldots (D.2)$$

en la obtención de las ecuaciones seculares. Este apéndice tiene por objeto la demostración de esta propiedad.

Definiendo los números de Gaunt relativistas $B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'')$ - como

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k \sum_{L''} i^{\ell+\ell''-\ell'} B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'') M_{\ell''}(kR_{\alpha\beta}) \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^* \qquad k^2>0$$

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{QQ'}(\mathbf{R}_{\alpha\beta};E) = 4\pi k \sum_{L''} (-)^{\ell+1} B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'') M_{\ell''}(kR_{\alpha\beta}) \mathcal{Y}_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta})^* \qquad k^2<0$$

donde $M_{\ell''}(kR_{\alpha\beta})$ representa a la función esférica adecuada, entonces

$$B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'') = \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \langle j\mu | \ell\tfrac{1}{2}, \mu-s, s\rangle I_L(L';L'') \langle j'\mu' | \ell'\tfrac{1}{2}, \mu'-s, s\rangle \qquad \ldots (D.3)$$

Tomando en cuenta que $\bar{\ell} = \ell - S_k$, se tiene

$$i^{\ell+\ell''-\ell'} = i^{\bar{\ell}+\ell''-\bar{\ell}'}\, i^{S_\kappa - S_{\kappa'}} \quad ; \quad (-)^{\ell+1} = -(-)^{\bar{\ell}+1}$$

y puesto que

$$\frac{S_\kappa}{S_{\kappa'}} = i^{S_\kappa - S_{\kappa'}}$$

entonces

$$i^{\ell+\ell''-\ell'} = \frac{S_\kappa}{S_{\kappa'}}\, i^{\bar{\ell}+\ell''-\bar{\ell}'} ,$$

y por lo tanto únicamente queda por demostrar

$$B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'') = B_{-\kappa\mu}(-\kappa'\mu';L'') . \qquad \text{...(D.3')}$$

Pero antes de proceder a esta demostración se hará un paréntesis para introducir los llamados coeficientes de Racah.

En el apéndice B se discutió el acoplamiento de dos momentos angulares y se vió que la matriz asociada a la transformación unitaria de la representación en la cual $\mathbf{J}_1^2$, J_{1z}, $\mathbf{J}_2^2$ y J_{2z} son diagonales a la representación en la cual $\mathbf{J}^2$, J_z, $\mathbf{J}_1^2$ y $\mathbf{J}_2^2$ lo son, está dada por los coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle j\mu | j_1 j_2 \mu_1 \mu_2 \rangle$. A continuación se considerará la suma de tres momentos angulares $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3$ y se analizarán las transformaciones unitarias que relacionan las diferentes representaciones posibles.

Para obtener una representación en la cual el cuadrado del momento angular total y su componente en z sean diagonales se procede acoplando dos de los momentos angulares ($\mathbf{J}_1$ y $\mathbf{J}_2$, $\mathbf{J}_2$ y $\mathbf{J}_3$ ó $\mathbf{J}_1$ y $\mathbf{J}_3$) en un momento angular intermedio y éste se acopla al momento angular restante del conjunto original ($\mathbf{J}_1$, $\mathbf{J}_2$, $\mathbf{J}_3$). Así, se tiene que los operadores a diagonalizar serán $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, $\mathbf{J}_3^2$, $\mathbf{J}_{int}^2$, $\mathbf{J}^2$ y J_z.

Ahora se considerará la relación existente entre las representaciones caracterizadas por los momentos angulares intermedios

$$\mathbf{J}' = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \;; \qquad \mathbf{J}'' = \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3 \qquad \text{...(D.4)}$$

con funciones propias $\Psi^{j'}_{j\mu;j_1j_2j_3}$ y $\Psi^{j''}_{j\mu;j_1j_2j_3}$ respectivamente. Estas dos representaciones estan relacionadas por la siguiente transformación unitaria

$$\Psi^{jm,j'}_{j_1j_2j_3} = \sum_{j''} R_{j''j'}\, \Psi^{jm\,j''}_{j_1j_2j_3} . \qquad \text{...(D.5)}$$

Los coeficientes de Racah W estan definidos por

$$R_{j''j'} = [(2j''+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}}\, W(j_1 j_2 j\, j_3 ; j' j'') \qquad \text{...(D.6)}$$

A partir del acoplamiento de dos momentos angulares pueden escribirse las funciones propias de **J'** y **J"**. De esta forma, se tiene que

$$\Psi^{j'm'}_{j_1j_2} = \sum_{m_1} \langle j'm' | j_1 j_2, m_1, m'-m_1 \rangle \Psi^{j_1}_{m_1} \Psi^{j_2}_{m'-m_1}$$

es una función propia de $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, $\mathbf{J}'^2$ y J'_z, y

$$\Psi^{jmj'}_{j_1j_2j_3} = \sum_{m'} \langle jm | j' j_3, m', m-m' \rangle \Psi^{j_3}_{m-m'} \sum_{m_1} \langle j'm' | j_1 j_2, m_1, m'-m_1 \rangle \Psi^{j_1}_{m_1} \Psi^{j_2}_{m'-m_1}$$

es una función propia de $\mathbf{J}^2$, J_z, $\mathbf{J}'^2$, $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$ y $\mathbf{J}_3^2$.

De manera similar

$$\Psi^{j''m''}_{j_2j_3} = \sum_{m_2} \langle j''m'' | j_2 j_3, m_2, m''-m_2 \rangle \Psi^{j_2}_{m_2} \Psi^{j_3}_{m''-m_2}$$

es una función propia de $\mathbf{J}''^2$, J''_z, J_2^2 y J_3^2, y

$$\Psi^{jmj''}_{j_1j_2j_3} = \sum_{m''} \langle jm | j_1 j'', m-m'', m'' \rangle \Psi^{j_1}_{m-m''} \sum_{m_2} \langle j''m'' | j_2 j_3, m_2, m'-m_2 \rangle \Psi^{j_2}_{m_2} \Psi^{j_3}_{m''-m_2}$$

es una función propia de $\mathbf{J}^2$, J_z, $\mathbf{J}''^2$, $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$ y $\mathbf{J}_3^2$. La substitución de estas funciones de onda en (D.5) produce

$$\sum_{m_1} \sum_{m'} \langle j'm' | j_1 j_2, m_1, m'-m_1 \rangle \langle jm | j' j_3, m', m-m' \rangle \Psi^{j_1}_{m_1} \Psi^{j_2}_{m'-m_1} \Psi^{j_3}_{m-m'}$$

$$= \sum_{m_2} \sum_{m''} \sum_{j''} R_{j''j'} \langle jm | j_1 j'', m-m'', m'' \rangle \langle j''m'' | j_2 j_3, m_2, m'-m_2 \rangle \Psi^{j_1}_{m-m''} \Psi^{j_2}_{m_2} \Psi^{j_3}_{m''-m_2}$$

Si se efectúa en ambos lados el producto escalar con $\Psi^{j_1}_{\mu_1} \Psi^{j_2}_{\mu_2} \Psi^{j_3}_{\mu_3}$, entonces

$$\sum_{m_1} \sum_{m'} \langle j'm' | j_1 j_2 m_1, m'-m_1 \rangle \langle jm | j' j_3, m', m-m' \rangle \delta_{m_1,\mu_1} \delta_{m'-m_1,\mu_2} \delta_{m-m',\mu_3}$$

$$= \sum_{m_2} \sum_{m'} \sum_{j''} R_{j''j'} \langle jm | j_1 j'', m-m'', m'' \rangle \langle j''m'' | j_2 j_3, m_2, m'-m_2 \rangle \delta_{m-m'',\mu_1} \delta_{m_2,\mu_2} \delta_{m''-m_2,\mu_3}$$

o también

$$\langle j'\mu' | j_1 j_2 \mu_1 \mu_2 \rangle \langle j\mu | j' j_3, \mu_2+\mu_1, \mu_3 \rangle = \sum_{j''} R_{j''j'} \langle j\mu | j_1 j'', \mu_1, \mu_2+\mu_3 \rangle \langle j''\mu'' | j_2 j_3 \mu_2 \mu_3 \rangle$$

donde $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$. Multiplicando ahora por $\langle J\mu'' | J_2 J_3 \mu_2 \mu_3 \rangle$ y sumando sobre μ_2 manteniendo $\mu'' = \mu_2 + \mu_3$ constante

$$\sum_{\mu_2} \langle J'\mu' | J_1 J_2 \mu_1 \mu_2 \rangle \langle J\mu | J' J_3, \mu_2+\mu_1, \mu_3 \rangle \langle J''\mu'' | J_1 J_3 \mu_2 \mu_3 \rangle = R_{J''J'} \langle J\mu | J_1 J'', \mu_1, \mu_2+\mu_3 \rangle$$

puesto que

$$\sum_{\mu_2} \langle J\mu'' | J_2 J_3 \mu_2 \mu_3 \rangle \langle J''\mu'' | J_2 J_3 \mu_2 \mu_3 \rangle = \delta_{JJ''}$$

Por último, introduciendo la definición de los coeficientes de Racah

$$[(2J''+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \langle J\mu | J_1 J'', \mu_1, \mu_2+\mu_3 \rangle W(J_1 J_2 J J_3 ; J' J'')$$
$$= \sum_{\substack{\mu_2 \\ \mu''=\mu_2+\mu_3 \text{ fijo.}}} \langle J'\mu' | J_1 J_2 \mu_1 \mu_2 \rangle \langle J\mu | J' J_3, \mu_2+\mu_1, \mu_3 \rangle \langle J''\mu'' | J_2 J_3 \mu_2 \mu_3 \rangle \quad \ldots (D.7)$$

Los coeficientes de Racah así expresados estan en función de los coeficientes de Clebsch-Gordan, los cuales estan bien definidos hasta un factor de fase. En lo que sigue se introducirá la notación de Racah, en la cual se utilizan las letras latinas abcd;ef para los momentos angulares $J_1\ J_2\ J\ J_3\ ;J'\ J''$ y letras griegas para los números cuánticos asociados a la proyección de los momentos angulares; $\mu_1 \mu_2 \mu \mu_3 -- \alpha\beta\gamma\delta\ ; (\gamma = \alpha+\beta+\delta)$.

Utilizando la expresión explícita de los coeficientes de Clebsch-Gordan es posible obtener la siguiente expresión para los coeficientes de Racah

$$W(abcd;ef) = \Delta_R(abe)\,\Delta_R(cde)\,\Delta_R(acf)\,\Delta_R(bdf)\,\times$$
$$\times \sum_n \frac{(-)^{n+a+b+c+d}\,(n+1)!}{(n-a-b-e)!\,(n-c-d-e)!\,(n-a-c-f)!\,(n-b-d-f)!} \times$$
$$\times \frac{1}{(a+b+c+d-n)!\,(a+d+e+f-n)!\,(b+c+e+f-n)!} , \quad \ldots (D.8)$$

donde Δ_R es el "coeficiente del triángulo", simétrico en sus argumentos

$$\Delta_R(abc) = \frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!} \qquad \ldots (D.9)$$

Los coeficientes del triángulo en (D.8) contienen las reglas para que no se anulen los coeficientes de Racah (condiciones del triángulo).

Volviendo a la demostración de (D.3'), si se substituye la expresión (B.10) para los números de Gaunt en (D.3), entonces

$$B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'') = \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell''+1)}{4\pi(2\ell+1)}\right]^{\frac{1}{2}} \langle \ell 0|\ell'\ell''00\rangle \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\langle \ell m|\ell'\ell'',\mu'-s,\mu-\mu'\rangle\langle j'\mu'|\ell'\tfrac{1}{2},\mu'-s,s\rangle \qquad \ldots (D.10)$$

donde se ha tomado en cuenta que $m = m' + m''$ con $m = \mu - s$ y - $m' = \mu' - s$. Si se considera la siguiente correspondencia

$$\begin{array}{lll} j_1 \to \ell'' & j_3 \to \frac{1}{2} & j'' \to j' \\ j_2 \to \ell' & j' \to \ell & j \to j \end{array}$$

entonces la suma sobre s puede simplificarse mediante los coeficientes de Racah

$$[(2j'+1)(2\ell+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j\mu|\ell''j',\mu-\mu',\mu'\rangle W(\ell''\ell' j\tfrac{1}{2};\ell j')$$

$$= \sum_{\substack{\mu'-s \\ \mu' \text{ fijo.}}} \langle j\mu|\ell\tfrac{1}{2},\mu-s,s\rangle\langle \ell m|\ell''\ell',\mu-\mu',\mu'-s\rangle\langle j'\mu'|\ell'\tfrac{1}{2},\mu'-s,s\rangle$$

y por lo tanto

$$B_{\kappa\mu}(\kappa'\mu';L'') = \left[\frac{1}{4\pi}(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2j'+1)\right]^{\frac{1}{2}} \langle j\mu|\ell''j',\mu-\mu',\mu'\rangle W(\ell''\ell' j\tfrac{1}{2};\ell j')\langle \ell 0|\ell'\ell''00\rangle$$

El producto $[(1/4\pi)(2\ell''+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j\mu|\ell''j',\mu-\mu',\mu'\rangle$ es independiente de ℓ y ℓ', de modo que es suficiente demostrar la invarianza de

$$\mathcal{B}(S_\kappa,S_{\kappa'}) \equiv [(2\ell'+1)]^{\frac{1}{2}} \langle \ell 0|\ell'\ell''00\rangle W(\ell''\ell' j\tfrac{1}{2};\ell j') \qquad \ldots (D.11)$$

con respecto a cambios simultáneos en los signos de k y k'. Dicho en otra forma, es necesario verificar lo siguiente

$$\frac{\mathcal{B}(+,+)}{\mathcal{B}(-,-)} = \frac{\mathcal{B}(+,-)}{\mathcal{B}(-,+)} = 1 \qquad \ldots (D.12)$$

Para llevar a cabo esto, se efectua la correspondencia de $(\ell''\ell' \tfrac{1}{2};\ell j')$ con (abcd;ef) y se escribe el coeficiente $\langle \ell 0 | \ell' \ell'' 00\rangle$ de la siguiente forma

$$\langle e\, o|ab,oo\rangle = (-)^{\frac{(a+b-c)}{2}} (2e+1)^{\frac{1}{2}} \Delta_R(abe) \frac{[\frac{1}{2}(a+b+e)]!}{[\frac{1}{2}(a+b-e)]!\,[\frac{1}{2}(a-b+e)]!\,[\frac{1}{2}(-a+b+e)]!} \quad \ldots (D.13)$$

donde Δ_R corresponde a la misma definición (D.9). El índice de la suma en (D.8) toma valores enteros hasta que uno de los argumentos de los factoriales sea negativo. El coeficiente $\langle e o|ab\,oo\rangle$ se anula a menos que se cumpla que a+b+e=entero par, y $|\ell-\ell'|\leq \ell'' \leq \ell+\ell'$, condición que se denota por $\Delta(\ell\ell'\ell'')$. El coeficiente de Racah se anula a menos que se cumplan las condiciones $\Delta(abe)$, $\Delta(edc)$, $\Delta(bdf)$ y $\Delta(afc)$.

Para introducir la dependencia explícita de $(S_k, S_{k'})$ en (D.11) se hace uso de la relación $\ell = j + \frac{1}{2} S_K$, de modo que $b = f + \frac{1}{2} S_{K'}$, $e = c + \frac{1}{2} S_K$, y por lo tanto

$$\mathcal{B}(S_K,S_{K'}) = [2(f+\tfrac{1}{2}S_{K'})+1]^{\frac{1}{2}} (-)^{a+f-c+\frac{1}{2}S_{K'}} [2(c+\tfrac{1}{2}S_K)+1]^{\frac{1}{2}} \Delta_R(a, f+\tfrac{1}{2}S_{K'}, c+\tfrac{1}{2}S_K)$$

$$\times \frac{[\frac{1}{2}(a+f+c+\frac{1}{2}(S_{K'}+S_K))]!}{[\frac{1}{2}(a+f-c+\frac{1}{2}(S_{K'}-S_K))]!\,[\frac{1}{2}(a-f+c+\frac{1}{2}(S_K-S_{K'}))]!\,[\frac{1}{2}(-a+f+e+\frac{1}{2}(S_{K'}+S_K))]!}$$

$$\times \Delta_R(a,f+\tfrac{1}{2}S_{K'},c+\tfrac{1}{2}S_K)\,\Delta_R(c,d,c+\tfrac{1}{2}S_K)\,\Delta_R(acf)\,\Delta_R(f+\tfrac{1}{2}S_{K'},df)$$

$$\times \sum_n \frac{(-)^{n+a+f+c+d+\frac{1}{2}S_K}}{(n-a-f-c-\frac{1}{2}(S_{K'}+S_K))!\,(n-c-d-c-\frac{1}{2}S_K)!\,(n-a-c-f)!\,(n-f-d-f-\frac{1}{2}S_{K'})!}$$

$$\times \frac{1}{(a+f+c+d+\frac{1}{2}S_{K'}-n)!\,(a+d+c+f+\frac{1}{2}S_K-n)!\,(2f+2c+\frac{1}{2}(S_K+S_{K'})-n)!} \;.$$

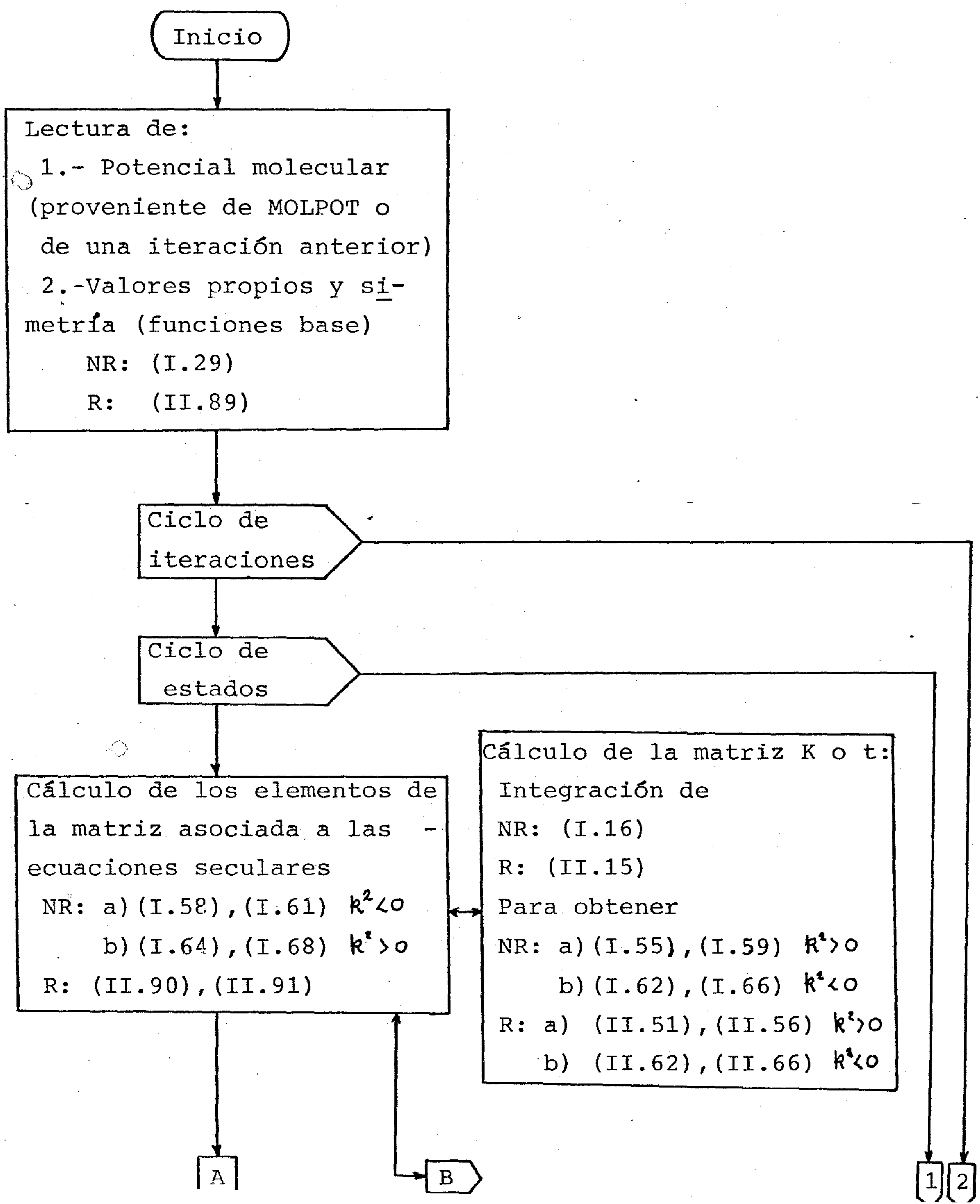
En esta expresión $d=\frac{1}{2}$. Puesto que los términos de la suma se anulan cuando los factoriales son negativos, se tiene que para B(+,+) únicamente el término n=a+f+c+1 sobrevive, y el término n=a+f+c en los tres casos restantes. Tomando en cuenta esto, se substituye en (D.14) las cuatro combinaciones (++),(+-),(-+), (--) y se verifica (D.12).

APENDICE F

DIAGRAMA DE FLUJO DEL METODO CDM

R= Relativista

NR= No relativista



A

Cálculo de los factores de estructura
NR: a) (I.57), (I.60)
R: b) (I.65), (I.67')
R: 2a ecuación de (II.90), (II.91)

B

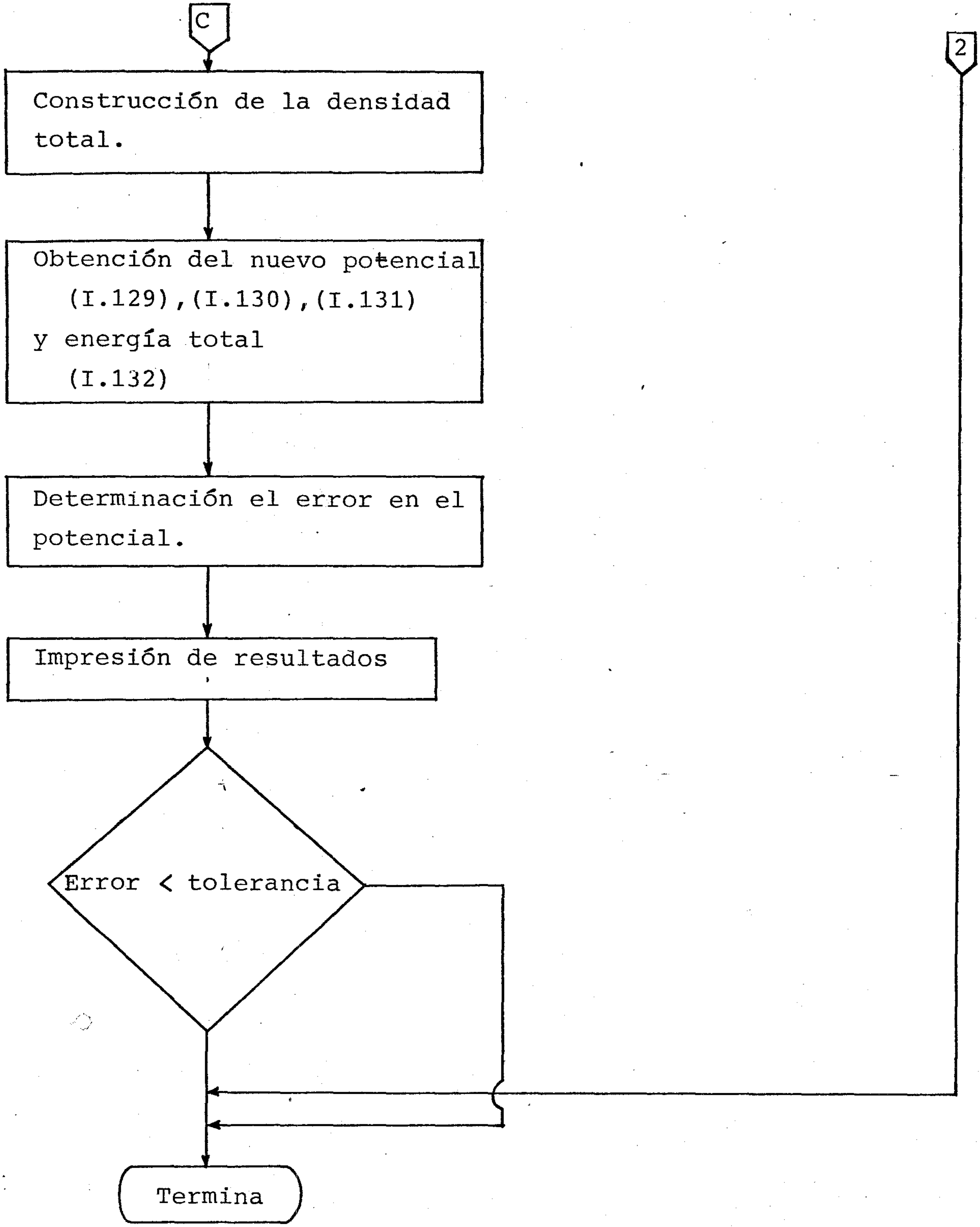
Búsqueda del valor propio
Cálculo del cero del determinante
NR: (I.93)
R: (II.92)

Solución a las ecuaciones seculares para obtener las amplitudes de las ondas dispersadas
NR: a) (I.58), (I.61)
b) (I.64), (I.68)
R: (II.90),(II.91)

Normalización del orbital molecular
1.-Contribución de las esferas atómicas
NR: (I.97)
R: (II.95)
2.- Contribución de la región intersticial
NR: (I.113)
R: (II.112)

1 2

2


C
2
Construcción de la densidad total.
Obtención del nuevo potencial (I.129),(I.130),(I.131) y energía total (I.132)
Determinación el error en el potencial.
Impresión de resultados
Error < tolerancia
Termina

APENDICE E

ORBITALES MOLECULARES

Para obtener las combinaciones lineales de armónicos esféricos $F^{\mu,j}_{\sigma\ell n}$ en el caso no relativista, y de espinores $F^{\nu,q}_{\sigma\kappa n}$ en el caso relativista, se aplica el operador de proyección

$$\mathcal{P}^{\mu}_{j} = \frac{\ell_\mu}{g}\sum_{R\in G}\Gamma^{(\mu)*}_{jj}(R)\,P_R \quad \text{(no relativista)} \qquad \ldots(E.1a)$$

$$\mathcal{P}^{\nu}_{q} = \frac{\ell_\nu}{g}\sum_{R\in G}\Gamma^{(\nu)*}_{qq}(R)\,O_R \quad \text{(relativista)} \qquad \ldots(E.1b)$$

a toda función $\phi^{\sigma}_{\ell m}$ (ó $\Phi^{\sigma}_{\kappa\mu}$) tomando en cuenta que

$$P_R\,\phi^{\sigma}_{\ell m}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_{\alpha' m'}\Delta^{(\ell)\alpha'\alpha}_{m'm}(R)\,\phi^{\sigma}_{\ell m'}(\mathbf{r}_{\alpha'}) \qquad \ldots(E.2a)$$

$$O_R\,\Phi^{\sigma}_{\kappa\mu}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_{\alpha'\mu'}\Delta^{(j)\alpha'\alpha}_{\mu'\mu}(R)\,\Phi^{\sigma}_{\kappa\mu'}(\mathbf{r}_{\alpha'}) \qquad \ldots(E.2b)$$

donde $\overset{\ell(\acute{o}\,j)}{\Delta}(R)$ está formada por el producto directo

$$\Delta^{\ell(j)}(R) = \delta(R)\otimes D^{\ell(j)}(R) \qquad \ldots(E.3)$$

con

$$\delta(R)_{\alpha'\alpha} = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad P_R(\acute{o}\,O_R)\,\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_{\alpha'} \\ 0 & \text{si no es así.} \end{cases} \qquad \ldots(E.4)$$

Las matrices $D^{(j)}(R)$ corresponden a las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones puras. Al aplicar una de las operaciones de simetría (P_R en el caso no relativista y O_R en el relativista) a una de las funciones $\phi^{\sigma}_{\ell m}$ (ó $\Phi^{\sigma}_{\kappa\mu}$), se efectúa primero la traslación del centro α al α', y después se aplica la rotación en el centro α' tomando en cuenta que

$$P_R\,Y^{\ell}_{m}(\theta,\phi) = \sum_{m'} D^{(\ell)}_{m'm}(R)\,Y^{\ell}_{m'}(\theta,\phi) \qquad \ldots(E.5)$$

$$O_R \chi^{\kappa}_{\mu}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu'} D^{(j)}_{\mu'\mu}(R)\chi^{\kappa}_{\mu'}(\hat{\mathbf{r}}) \qquad \text{...(E.6)}$$

La forma explícita de los elementos de matriz $D^{(j)}_{\mu'\mu}(R)$ estan dados por

$$D^{(j)}_{\mu'\mu}(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{\kappa} (-)^{\kappa} \frac{\sqrt{(j+\mu)!\,(j-\mu)!\,(j+\mu')!\,(j-\mu')!}}{(j-\mu'-\kappa)!\,(j+\mu-\kappa)!\,\kappa!\,(\kappa+\mu'-\mu)!}$$

$$\times\, e^{i\mu'\alpha} \cos^{2j+\mu-\mu'-2\kappa}\left(\tfrac{1}{2}\beta\right) \operatorname{sen}^{2\kappa+\mu'-\mu}\left(\tfrac{1}{2}\beta\right) e^{i\mu\gamma} \qquad \text{...(E.7)}$$

donde J incluye tanto a las representaciones semienteras como - enteras. Las variables (α,β,γ) corresponden a los ángulos de - Euler que caracterizan a la rotación R. Si se definen las cantidades $\mathbf{e}$ y e_0 como

$$\mathbf{e} = \hat{\mathbf{n}} \operatorname{sen}\frac{\phi}{2} \quad ; \qquad e_0 = \cos\frac{\phi}{2} \qquad \text{...(E.8)}$$

donde $\hat{n}$ y ϕ corresponden al vector unitario y al ángulo que caracterizan a la rotación R, entonces los ángulos de Euler estarán dados por

$$e_0 = \cos\frac{\alpha+\gamma}{2}\cos\frac{\beta}{2} \qquad e_2 = \cos\frac{\gamma-\alpha}{2}\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}$$

$$e_1 = \operatorname{sen}\frac{\gamma-\alpha}{2}\operatorname{sen}\frac{\beta}{2} \qquad e_3 = \operatorname{sen}\frac{\alpha+\gamma}{2}\cos\frac{\beta}{2} \qquad \text{...(E.9)}$$

En principio, dadas $\hat{n}$ y ϕ es posible obtener los ángulos de Euler, sin embargo obtener estos ángulos a partir de (E.9) es sumamente complicado debido a que son ecuaciones que involucran funciones-trigonométricas. Es por esto que en lugar de emplear $D^{(j)}_{\mu'\mu}(R)$ como función de los ángulos de Euler, se expresa en términos de los - parámetros de Cayley-Klein

$$D^{(j)}_{\mu'\mu}(a,b) = \sum_{\kappa} (-)^{\kappa} \frac{\sqrt{(j+\mu)!\,(j-\mu)!\,(j+\mu')!\,(j-\mu')!}}{(j-\mu'-\kappa)!\,(j+\mu-\kappa)!\,\kappa!\,(\kappa+\mu'-\mu')!} \times$$

$$\times\, a^{j-\mu'-\kappa}\, a^{*\,j+\mu-\kappa}\, b^{\kappa}\, b^{*\,\kappa+\mu'-\mu} \,,$$

$$\text{...(E.10)}$$

donde

$$a = e_0 + i e_3$$
$$b = e_2 + i e_1 \quad .$$

Si las operaciones de simetría corresponden a rotaciones puras, las ecuaciones (E.5) y (E.6) se aplican directamente. Cuando las operaciones de simetría corresponden a rotaciones impropias, reflexiones o inversiones, entonces

$$P_R \, \mathcal{Y}_m^\ell(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m'} (-)^{\ell \pi_R} D^{(j)}_{m'm}(R) \mathcal{Y}_{m'}^\ell(\hat{\mathbf{r}}) \qquad \text{...(E.11)}$$

$$O_R \, \chi_\mu^k(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu'} (-)^{\ell \pi_R} D^{(j)}_{\mu'\mu}(R) \chi_{\mu'}^k(\hat{\mathbf{r}}) \ , \qquad \text{...(E.12)}$$

donde

$$\pi_R = \begin{cases} 1 & \text{inversiones} \\ 0 & \text{rotaciones puras} \end{cases} \ ,$$

puesto que el operador de inversión $\hat{\imath}$ (caso no relativista) y $\beta\hat{\imath}$ (caso relativista) tiene el siguiente efecto

$$\hat{\imath} \, \mathcal{Y}_m^\ell(\hat{\mathbf{r}}) = (-)^\ell \mathcal{Y}_m^\ell(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\beta\hat{\imath} \begin{pmatrix} \chi_\mu^k(\hat{\mathbf{r}}) \\ \chi_\mu^{-k}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} = (-)^\ell \begin{pmatrix} \chi_\mu^k(\hat{\mathbf{r}}) \\ \chi_\mu^{-k}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \qquad \text{...(E.13)}$$

donde

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} .$$

Las expresiones (E.11) y (E.12) únicamente toman en cuenta rotaciones puras e inversiones puesto que toda reflexión y rotación impropia puede expresarse en términos de una inversión y rotaciones puras. Así, para una reflexión

$$\hat{\sigma} = \hat{\imath} \, \hat{C}_2$$

donde el eje de rotación C_2 es perpendicular al plano de la reflexión, y por lo tanto para una rotación impropia

$$\hat{S}_n = \hat{\sigma}\hat{C}_n = \hat{i}\, C_2 C_n$$

Con estos resultados, la aplicación del operador de proyección - para grupos discretos a los armónicos esféricos y espinores, es- directa.

Bibliografia

1.- Johnson K.H. J.Chem.Phys., 45,3085 (1966).
2.- a) Korringa J. Physica 13, 392 (1947).
b) Kohn y Rostoker N., Phys. Rev.,94, 1111 (1954).
3.- Johnson K.H., Adv. Quant. Chem.,7, 143 (1973).

Los siguientes trabajos presentan el método de dispersión múltiple en forma didáctica:

a) Vojtik J. y Tomasek M. Chem.Phys.Lett. 6, 189 (1970).
b) Tomasek M. y Mikolas V., Physica 75, 185 (1974).
c) Tomasek M. y Mikolas V., Czech.J.Phys.,B24 (1974).

Una formulación del método mediante ideas físicas puede consultarse en

a) Castro M., Keller J. y Rius P., Hyperfine Interactions, 12, 261 (1982).
b) Varea C., Multiple Scattering Formalism for Closed, Open Systems and Surfaces.
4.- Johnson K.H., Ibidem (3).
Johnson K.H.y Smith F.C.Jr., Physical Rev. B, 5,831 (1972).
5.- Diamond J.B. Chem. Phys. Lett., 20, 63 (1973).
6.- Weinberger P. y Calais L., The Multiple Scattering Cluster Method T.N. 329. Quant. Chem. Group for Research in Atomic, Molecular and Solid State Theory. Upsala, Suecia.
7.- a) Hohenberg P. y Kohn W., Phys. Rev. 136,B864 (1964).
b) Kohn W. y Sham L.J., Phys. Rev. 140,a1133 (1965).
8.- Garritz R.A. La Partición Celular del Espacio en Dispersión Múltiple. Modelo del Atomo Renormalizado para Simular Ferromagnetismo. Tesis Doctoral (1977). Apéndice III.
9.- Danese J.B. y Conolly W.D., J.Chem.Phys., 61,3063 (1974).
10.- La solución de (I.3) cuando el potencial se define como un conjunto de potenciales ajenos fue ideada por
Eyges L., Phys. Rev., 111, 683 (1958).
11.- Keller J. Int. J. Quant. Chem. 9, 583 (1975).
12.- Blok. V.R. Revista de Química Estructural, 18, 767 (1977) (En idioma ruso).
13.- Ibidem (8), Pág. 11.
14.- Arfken G. Mathematical Methods for Physicists. 2.a edición

Academic Press. Pág. 49.

15.- Ibidem. Pág. 418.

16.- Ibidem (11).

17.- Slater J.C. The Calculation og Molecular Orbitals. John Wiley and Sons. N.Y. 1979. Pág. 13.

18.- Hamermesh M. Group Theory and its Aplication to Physical Problems. Addison Wesley. Publishing Company Inc. Pág. 81.

19.- Ibidem. Pág. 82.

20.- Ibidem. Pág. 107.

21.- Ibidem. Pág. 113.

22.- Ibidem. Pág.103.

23.- Una forma diferente de obtener las funciones de Green puede consultarse en

a) Kraut E.A. Fundamentals of Mathematical Physics. Mc. Graw Hill. N.Y. 1967.

b) Pisanty A. Dispersión Múltiple. Metales Líquidos. Tesis Profecional. Facultad de Química. U.N.A.M. México (1967). Pág. 21.

24.- Ibidem (14). Pág. 240 y 573.

25.- Leonard S. Rodberg y R.M. Thaler. Introduction to the Quantum Theory of Scattering. Academic press. 1967. Pág. 107.

26.- Ibidem (3). Apéndice. Pág. 180.

27.- Ibidem (25). Pág.29.

28.- a) Lloyd P. y Smith P.V. Adv. in Phys., 21, 69 (1972). Pág.88

b) Keller J. y Smith P.V., J.Phys.C:Solid State Phys.,5,1972.

29.- Garritz R.A. Aplicaciones de los Métodos Estadísticos en Química Teórica. Drpto. de Qímica Teórica. Fac. de Química, U.N.A.M. Pág. 49.

30.- Katsuki S., Palting P. y Huzinaga S. A Manual of the MSX_α Program Technical Report. Division of Theoretical Chemistry Department of Chemistry. University of Alberta. 1977. Pág.43.

31.- Frank L. Pilar, Elementary Quantum Chem. Mc. Graw Hill.1968 Pág. 471.

32.- El método descrito para la normalización es completamente - análogo al método para el caso relativista descrito por

Yang C. Cary, J.Chem. Phys., 68, 2626 (1978).

33.- Costas M. y Garritz R., Nota Técnica 7. La Construcción del Potencial Monoelectrónico en Dispersión Múltiple. 1978.

34.- Garritz A., Gazquez J.L., Castro M. y Keller J., Int. J. of Quant. Chem., 15, 731 (1979).

35.- No se pretende presentar una revisión de los avances hechos en la construcción del potencial para las diferentes regiones de la partición. Una revisión puede verse en (8).

36.- a) Williams A.R. y J.van Morgan W. J.Phys.C:Solid State Phys. 5, L293 (1972).

b) Williams A.R. y J.van Morgan W., J.Phys.C:Solid State Phys., 7, 37 (1974).

37.- Evans E. y Keller J., J.phys. C:Solid State Phys., 4,3155(1971)

38.- Cary C.Yang y Johnson K.H., Int. J. Quant. Chem.Symp.10,159 (1976).

39.-a) Ellis D.E. y Painter G.S. Phys.Rev. B2, 2887 (1970).

b) Baerends E.J., Ellis D.E. y Rose P., Chem. Phys.,2,52(1973).

40.- Rösch N., Klemperer W.G. y Johnson K.H., Chem. Phys.Lett. 24, 175 (1973).

41.- a) Ibidem (11).

b) Costas M. y Garritz R., Int. J. of Quant. Chem.Symp.13, 141 (1979).

42.- Una revisión de los métodos relativistas empleados en química cuántica puede consultarse en
Pekka Pyykkö, Adv. in Quant. Chem., 11,353 (1977).

43.- a) Breit G. Phys. Rev.,39,616 (1932).

b) Breit G. Phys. Rev.,34,553 (1929).

c) Breit G. Phys. Rev.,36,383 (1930).

44.- Ibidem (42).

45.- Slater J.C. Quant. Theory of Molecules and Solids. Mc. Graw-Hill. N.Y.1974. Vol. 4.

46.- a) Cartling B.G. y Whitmore D.M., Int. J.Quant. Chem.,10, 393 (1976).

Este mismo procedimiento,pero para potenciales periódicos se encuentra en

b) Onodera Y. y Okazaki M. J. og the Phys. Soc. of Jpan.

21,1273 (1966).

47.- El procedimiento a seguir en este trabajo es el debido a Cary Y. Yang y Sohrab Rabii, Phys.Rev.A.,12,362 (1975).

48.- Una demostración elegante de esta propiedad puede consultarse en

a) Rose M.E., Relativistic Electron Theory. Wiley, N.Y.,1961.

b) Rose M.E., Elementary Theory of Angular Momentum.,Wiley N.Y.,1957.

49.- Ibidem (14). Pág.587.

50.- Ibidem(48a),Pág.163.

51.- Ibidem (18).

52.- Steinborn E.O. y Ruedenberg K. Adv. in Quant. Chem.,7,1973.

53.- Una presentación particularmente clara puede consultarse en Wigner E.P. Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Academic Press.1959 Pág.188.

54.- Brink D.M. y Satchler G.R. Angular Momentum. 2a edición. Oxford Library of the Physical Sciences.

55.- Gaunt , Trans. Roy.Soc.A, 228,151(1929).