

Sturmian methods for the Coulomb potential with many fixed centres

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1982 J. Phys. A: Math. Gen. 15 1227

(<http://iopscience.iop.org/0305-4470/15/4/025>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 129.252.86.83

The article was downloaded on 30/05/2010 at 15:53

Please note that [terms and conditions apply](#).

Méthodes sturmiennes pour le potentiel coulombien à plusieurs centres fixes

C Duchon†, M Cl Dumont-Lepage‡ et J P Gazeau†

† Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Physique, 11 Rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris, Cedex 05, France

‡ Facultés Universitaires ND Paix, Département de Physique, Rue de Bruxelles 61, B-5000-Namur, Belgique

Reçu le 20 Juillet 1981

Résumé. Trois méthodes d'approximation sont présentées pour la recherche des états liés d'une particule placée dans un potentiel coulombien à plusieurs centres fixes; elles sont toutes les trois basées sur la même technique: la technique sturmienne. Des résultats numériques permettent de les comparer dans le cas particulier bien connu de l'ion H_2^+ .

Abstract. The bound-state energy levels of a many-fixed-centres Coulomb potential are determined in three different ways. The three approximate methods are all based on the same technique: the sturmian one. Numerical results are given in the well known particular case of the H_2^+ molecular ion.

1. Introduction

La recherche des états stationnaires des molécules est un problème extrêmement complexe pour lequel il n'existe pas en général de solutions exactes et des méthodes d'approximation sont à envisager. Dans cette perspective, en nous plaçant dans l'approximation de Born–Oppenheimer, nous présentons trois techniques de recherche des états liés (spectre discret d'énergies négatives) d'une particule placée dans un potentiel coulombien à plusieurs centres fixes. Ces techniques sont une généralisation de la méthode sturmienne (Dumont-Lepage *et al* 1980, Gazeau 1980, Gazeau et Maquet 1979, 1980) déjà connue par d'autres travaux et qui peut être ici considérée comme une alternative élégante aux méthodes d'approximation traditionnelles (LCAO, variationnelle). En effet, elles consistent à résoudre des équations 'séculaires' pour un paramètre p_0 égal à $\sqrt{-2E}$ où E est précisément l'énergie de l'état lié que l'on cherche à déterminer.

La première technique est tout à fait similaire à celle de Shibuya et Wulfman (Shibuya et Wulfman 1965, Wulfman 1971) et de Judd (1975), la différence résidant dans le fait que l'on n'utilise pas de méthode numérique itérative mais tout simplement une résolution numérique des racines p_0 d'un déterminant 'séculaire'. Les intégrales qui apparaissent dans le calcul sont les intégrales dites de Coulomb.

La deuxième méthode reprend le travail de Novosadov (1976) et fait appel à l'évaluation d'intégrales dites d'échange.

La troisième méthode que nous avons appelée LCSO par analogie avec la méthode LCAO traditionnelle ('s' comme sturmien) réclame, quant à elle, les deux types

d'intégrales déjà énoncées et même les intégrales plus complexes dites 'à plusieurs centres'.

Des calculs numériques effectués sur l'ion H_2^+ dont les solutions sont par ailleurs connues avec une grande précision (Bates *et al* 1953) illustrent ces trois méthodes et montrent que la méthode LCSO semble particulièrement adaptée à des calculs *ab initio* de la physique moléculaire.

2. Equation de Schrödinger

Considérons l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires d'énergie E d'un électron soumis au champ électrostatique créé par plusieurs noyaux fixes N_α ($\hbar = m = 1$)

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}\right)\Psi_E(\mathbf{r}) = E\Psi_E(\mathbf{r}) \quad g_{\alpha} > 0 \quad \forall \alpha \quad (2.1)$$

où les g_{α} sont les constantes de couplage et où les vecteurs \mathbf{R}_{α} positionnent les noyaux N_{α} .

On impose aux fonctions d'onde $\Psi_E(\mathbf{r})$ d'être de carré intégrable sur \mathbb{R}^3 , c'est-à-dire

$$\|\Psi_E\|_{L^2}^2 = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} |\Psi_E(\mathbf{r})|^2 < \infty \quad \Leftrightarrow \Psi_E(\mathbf{r}) \in L^2(\mathbb{R}^3). \quad (2.2)$$

Le spectre des valeurs négatives de E est discret et possède une infinité de valeurs, chacune de multiplicité finie. Notre propos est donc de mettre au point des techniques numériques en vue de la détermination de ces valeurs négatives de E (énergie des états liés).

Pour des raisons de commodité, nous adoptons pour la suite la notation suivante

$$p_0^2 = -2E > 0 \quad \Psi_{p_0}(\mathbf{r}) \equiv \Psi_E(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

3. Equation sturmienne associée et compacité

Une caractéristique essentielle de l'équation (2.1) est que le potentiel

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3.1)$$

est 'relativement compact par rapport à l'opérateur $T = -\frac{1}{2}\Delta$ ' (Reed et Simon 1978). On peut donc affirmer que l'opérateur symétrisé

$$A(p_0) = (-\Delta + p_0^2)^{-1/2} (-2V(\mathbf{r})) (-\Delta + p_0^2)^{-1/2} \quad (3.2)$$

est compact. Notons que puisque l'opérateur $(-\Delta + p_0^2)$ est défini positif, on peut prendre sa racine carrée.

Ceci nous amène à transformer l'équation (2.1) en une équation aux valeurs propres dite équation sturmienne associée à l'équation de Schrödinger, pour l'opérateur autoadjoint $A(p_0)$:

$$[I - A(p_0)]\phi_{p_0}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.3)$$

où

$$\phi_{p_0}(\mathbf{r}) = k \left(\frac{-\Delta + p_0^2}{2p_0^2} \right)^{1/2} \Psi_{p_0}(\mathbf{r}). \tag{3.4}$$

k est une constante de normalisation définie par la condition

$$\begin{aligned} \|\phi_{p_0}\|^2 &= (k^2/2p_0^2) (\Psi_{p_0}, (-\Delta + p_0^2)\Psi_{p_0})_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1 \\ \|\Psi_{p_0}\|^2 &= 1 \end{aligned} \tag{3.5}$$

où

$$(\phi, \phi')_{L^2(\mathbb{R}^3)} = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r})\phi'(\mathbf{r}). \tag{3.6}$$

L'équation (3.3) impose en fait aux valeurs propres $a(p_0)$ de $A(p_0)$

$$a(p_0) = 1. \tag{3.7}$$

Les racines réelles positives en p_0 de cette équation fournissent les valeurs des énergies des états liés. Ce résultat est validé par l'application du théorème d'analyticité de Fredholm (Reed et Simon 1972) rendue possible par l'analyticité de l'opérateur $A(p_0)$ dans le demi-plan complexe

$$\mathcal{L}_> \equiv \text{Re}(p_0) > 0.$$

La relation (3.4) permet enfin de déterminer les fonctions d'onde $\Psi_{p_0}(\mathbf{r})$ connaissant les vecteurs propres $\phi_{p_0}(\mathbf{r})$.

La présence de racines carrées d'opérateurs dans l'expression (3.2) de $A(p_0)$ complique malheureusement quelque peu le problème; aussi allons nous transformer $A(p_0)$ en un opérateur intégral, plus simple à manipuler, au moyen d'une isométrie entre $L^2(\mathbb{R}^3)$ et $L^2(S^3)$ où S^3 représente la sphère unité de \mathbb{R}^4 .

4. Isométrie de Fourier-Fock

4.1. Transformation de Fourier-Fock de $\Psi_{p_0}(\mathbf{r})$

Nous allons opérer ici une transformation dite de Fourier-Fock (Judd 1975, Lepage 1981, Monkhorst et Jeziorski 1979, Novosadov 1976, Schwinger 1964, Shibuya et Wulfman 1965) sur l'équation initiale (2.1) satisfaite par la fonction d'onde $\Psi_{p_0}(\mathbf{r})$.

Tout d'abord, introduisons la transformée de Fourier $\hat{\Psi}_{p_0}(\mathbf{p})$ de la fonction $\Psi_{p_0}(\mathbf{r})$:

$$\hat{\Psi}_{p_0}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})\Psi_{p_0}(\mathbf{r}). \tag{4.1}$$

Il est bien connu que

$$\hat{\Psi}_{p_0}(\mathbf{p}) \in L^2(\mathbb{R}^3) \Leftrightarrow \Psi_{p_0}(\mathbf{r}) \in L^2(\mathbb{R}^3). \tag{4.2}$$

Ensuite définissons la transformée de Fock $\hat{\phi}_{p_0}(\xi)$ de $\hat{\Psi}_{p_0}(\mathbf{p})$ au moyen de deux opérations successives.

4.1.1. *Changement de variable.* La première de ces opérations envoie les vecteurs \mathbf{p} de \mathbb{R}^3 sur des points de l'hypersphère unité de \mathbb{R}^4 de la façon suivante:

$$\mathbb{R}^3 \xrightarrow{s_{p_0}} S^3 \quad \mathbf{p} \longrightarrow s_{p_0}(\mathbf{p}) \equiv \xi \equiv (\xi_0, \boldsymbol{\xi}) \quad (4.3)$$

où

$$\xi_0 = \frac{p_0^2 - |\mathbf{p}|^2}{p_0^2 + |\mathbf{p}|^2} \quad \boldsymbol{\xi} = \frac{2p_0\mathbf{p}}{p_0^2 + |\mathbf{p}|^2}. \quad (4.4)$$

Il est clair que

$$|\boldsymbol{\xi}|^2 \equiv \xi_0^2 + |\boldsymbol{\xi}|^2 = 1. \quad (4.5)$$

Inversément, les vecteurs \mathbf{p} de \mathbb{R}^3 se déduisent des quadrivecteurs $\xi \equiv (\xi_0, \boldsymbol{\xi})$ de S^3 par

$$\mathbf{p} = \frac{p_0}{1 + \xi_0} \boldsymbol{\xi}. \quad (4.6)$$

En particulier, on a la relation

$$p_0^2 + |\mathbf{p}|^2 = \frac{4p_0^2}{|\mathbf{1} + \boldsymbol{\xi}|^2} = \frac{2p_0^2}{1 + \xi_0} \quad (4.7)$$

où $\mathbf{1} \equiv (1, \mathbf{0})$.

La mesure $d\mu(\xi)$ sur S^3 , invariante sous le groupe $O(4)$ des rotations, est alors liée à la mesure euclidienne $d\mathbf{p}$ de \mathbb{R}^3 par

$$d\mu(\xi) = \left(\frac{2p_0}{p_0^2 + |\mathbf{p}|^2} \right)^3 d\mathbf{p}. \quad (4.8)$$

Rappelons que, à l'aide de la partie angulaire $(\hat{\alpha}, \hat{\theta}, \hat{\phi})$ des coordonnées hypersphériques de ξ , cette mesure s'écrit

$$d\mu(\xi) = \sin^2 \hat{\alpha} \sin \hat{\theta} d\hat{\alpha} d\hat{\theta} d\hat{\phi} \quad 0 \leq \hat{\alpha} \leq \pi; 0 \leq \hat{\theta} \leq \pi; 0 \leq \hat{\phi} < 2\pi. \quad (4.9)$$

4.1.2. *Multiplication par un poids.* La deuxième des opérations qui définissent la transformation de Fock consiste en une multiplication par un poids judicieusement choisi. Explicitement, la transformation de Fock, notée \mathcal{F}_{p_0} , associée à la fonction $\hat{\Psi}_{p_0}(\mathbf{p})$ la fonction $\hat{\phi}_{p_0}(\xi)$ définie par

$$L^2(\mathbb{R}^3) \xrightarrow{\mathcal{F}_{p_0}} L^2(S^3)$$

$$\hat{\Psi}_{p_0} \rightsquigarrow \hat{\phi}_{p_0} = \mathcal{F}_{p_0}(\hat{\Psi}_{p_0})$$

où

$$\hat{\phi}_{p_0}(\xi) = k \frac{(p_0^2 + |\mathbf{p}|^2)^2}{4p_0^{5/2}} \hat{\Psi}_{p_0}(\mathbf{p}) \quad (4.10)$$

et où k est déjà défini en (3.4) et (3.5).

4.2. Transformation isométrique de $\phi_{p_0}(\mathbf{r})$

La transformation de Fourier-Fock que nous venons d'opérer sur les fonctions $\Psi_{p_0}(\mathbf{r})$ de $L^2(\mathbb{R}^3)$, couplée avec la relation (3.4) qui introduit les fonctions $\phi_{p_0}(\mathbf{r})$ à partir des

fonctions $\Psi_{p_0}(\mathbf{r})$, permet alors de définir la transformation isométrique \mathcal{U}_{p_0} suivante:

$$L^2(\mathbb{R}^3) \xrightarrow{\mathcal{U}_{p_0}} L^2(S^3)$$

$$\phi_{p_0} \rightsquigarrow \hat{\phi}_{p_0} = \mathcal{U}_{p_0}(\phi_{p_0}). \tag{4.11}$$

Plus précisément, par (3.4), (4.1) et (4.10) et sachant que $(p_0^2 + |\mathbf{p}|^2)$ est la transformée de Fourier de l'opérateur $(p_0^2 - \Delta)$, la transformée isométrique de $\phi_{p_0}(\mathbf{r})$ s'écrit

$$\hat{\phi}_{p_0}(\xi) = \frac{1}{(4\pi p_0)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \exp\left(-ip_0 \frac{\xi \cdot \mathbf{r}}{1 + \xi_0}\right) (-\Delta + p_0^2)^{3/2} \phi_{p_0}(\mathbf{r}). \tag{4.12}$$

Inversement

$$\phi_{p_0}(\mathbf{r}) = \mathcal{U}_{p_0}^\dagger[\hat{\phi}_{p_0}(\xi)] = \left(\frac{p_0}{2\pi}\right)^{3/2} \int_{S^3} d\mu(\xi) \exp\left(ip_0 \frac{\xi \cdot \mathbf{r}}{1 + \xi_0}\right) (1 + \xi_0)^{-3/2} \hat{\phi}_{p_0}(\xi). \tag{4.13}$$

4.3. Equation sturmienne associée dans $L^2(S^3)$

Sous l'action de l'isométrie \mathcal{U}_{p_0} , l'équation aux valeurs propres (3.3), équivalente à l'équation de Schrödinger (2.1), prend dans $L^2(S^3)$ la forme suivante

$$[I - \hat{A}(p_0)]\hat{\phi}_{p_0}(\xi) = 0 \tag{4.14}$$

où

$$\hat{A}(p_0) = \mathcal{U}_{p_0} A(p_0) \mathcal{U}_{p_0}^\dagger$$

est un opérateur intégral. En effet, de la formule générale

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} = \frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{p} \frac{\exp[i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)]}{|\mathbf{p}|^2} \tag{4.15}$$

et sachant que

$$|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2 = \frac{p_0^2}{(1 + \xi_0)(1 + \xi'_0)} |\xi - \xi'|^2 \tag{4.16}$$

l'action de l'opérateur $\hat{A}(p_0)$ sur une fonction $\hat{\phi}_{p_0}(\xi)$ s'écrit

$$\hat{A}(p_0)\hat{\phi}_{p_0}(\xi) = \int_{S^3} d\mu(\xi') \mathcal{A}_{p_0}(\xi, \xi') \hat{\phi}_{p_0}(\xi') \tag{4.17}$$

où

$$\mathcal{A}_{p_0}(\xi, \xi') = \frac{1}{2\pi^2 p_0} \sum_\alpha g_\alpha \exp\left[-ip_0 \left(\frac{\xi}{1 + \xi_0} - \frac{\xi'}{1 + \xi'_0}\right) \cdot \mathbf{R}_\alpha\right] |\xi - \xi'|^{-2}. \tag{4.18}$$

On remarque dans la somme sur α , la présence du noyau intégral $D(\xi, \xi') = (4\pi^2 |\xi - \xi'|^2)^{-1}$ qui est la restriction à S^3 de la fonction de Green correspondant au laplacien dans \mathbb{R}^4 ; ce noyau est symétrique, et définit un opérateur intégral compact autoadjoint (Schwinger 1964)

$$\Delta_4 D(\xi, \xi') = \delta(\xi - \xi'). \tag{4.19}$$

5. Base dans $L^2(S^3)$ —fonctions coulombiennes sturmiennes

Le choix d'une base dans $L^2(S^3)$ est maintenant nécessaire pour exprimer l'opérateur compact $\hat{A}(p_0)$ sous la forme d'une matrice infinie. Toutes les bases dans lesquelles nous décomposerons l'opérateur $\hat{A}(p_0)$ sont ici définies à partir de la plus familière d'entre-elles: la base orthonormée des harmoniques hypersphériques définies sur la sphère S^3 (Judd 1975, Shibuya et Wulfman 1965), soit

$$Y_\mu(\xi) = M_{n,l} C_{n-l-1}^{l+1}(\cos \hat{\alpha}) (\sin \hat{\alpha})^l Y_{l,m}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \tag{5.1}$$

où

(i) $\mu \equiv (n, l, m)$ avec n, l et m entiers tels que $0 \leq |m| \leq l < n$

$$(ii) \quad M_{n,l} = (-i)^l l! 2^{l+1} \left(\frac{(n-l-1)! n}{(n+l)! 2\pi} \right)^{1/2} \tag{5.2}$$

(iii) $C_{n-l-1}^{l+1}(\cos \hat{\alpha})$ sont des polynômes de Gegenbauer

(iv) $Y_{l,m}(\hat{\theta}, \hat{\phi})$ sont les harmoniques sphériques normalisées sur la sphère unité S^2 de \mathbb{R}^3

$$Y_{l,m}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos \hat{\theta}) e^{im\hat{\phi}}$$

$$(v) \quad 0 \leq \hat{\alpha} \leq \pi \quad 0 \leq \hat{\theta} \leq \pi \quad 0 \leq \hat{\phi} < 2\pi.$$

Ces harmoniques hypersphériques vérifient la propriété fondamentale

$$Y_\mu(\xi) = \frac{n}{2\pi^2} \int_{S^3} d\mu(\xi') \frac{Y_\mu(\xi')}{|\xi - \xi'|^2} \tag{5.3}$$

équivalente à

$$\frac{1}{2\pi^2 |\xi - \xi'|^2} = \sum_\mu \frac{1}{n} Y_\mu(\xi) Y_\mu^*(\xi') \tag{5.4}$$

puisque

$$(Y_\mu, Y_{\mu'})_{L^2(S^3)} = \delta_{\mu\mu'}. \tag{5.5}$$

La transformation de Fourier-Fock inversée (et parallèlement l'isométrie \mathcal{U}_{p_0} inversée) permet de définir dans l'espace des positions $L^2(\mathbb{R}^3)$ les fonctions images de cette base $\{Y_\mu(\xi)\}$, soit

$$\Psi_{\mu,p_0}(r) = \text{Fourier}^{-1}[\mathcal{F}_{p_0}^{-1}(Y_\mu(\xi))] \tag{5.6}$$

ou de façon équivalente

$$\Psi_{\mu,p_0}(r) = \frac{1}{k} \left(\frac{-\Delta + p_0^2}{2p_0^2} \right)^{-1/2} \mathcal{U}_{p_0}^+(Y_\mu(\xi)). \tag{5.7}$$

Ce sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour le potentiel $-g/r$ dans lesquelles le paramètre p_0 se substitue à la constante de couplage g par l'intermédiaire de la relation de quantification (Schiff 1955)

$$g = p_0 n. \tag{5.8}$$

Pour cette raison, les fonctions $\Psi_{\mu, p_0}(r)$ s'appellent 'coulombiennes sturmiennes'. Dans un système de coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) et en posant $k = 1$, elles s'écrivent

$$\Psi_{\mu, p_0}(r) = N_{nl} (2p_0)^{l+3/2} r^l e^{-p_0 r} L_{n-l-1}^{2l+1} (2p_0 r) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{5.9}$$

où

$$(i) \quad N_{nl} = (-1)^{n-l-1} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right)^{1/2} \tag{5.10}$$

(ii) $L_{n-l-1}^{2l+1}(2p_0 r)$ sont des polynômes de Laguerre.

Comme les $Y_\mu(\xi)$, les fonctions $\Psi_{\mu, p_0}(r)$ sont normalisées à l'unité et constituent un ensemble complet sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ mais, cette fois, non orthogonal pour le produit scalaire habituel. En effet la relation (5.4) d'orthonormalité des $Y_\mu(\xi)$ devient dans $L^2(\mathbb{R}^3)$

$$\frac{n}{p_0} \left(\frac{1}{r} \Psi_{\mu, p_0}, \Psi_{\mu', p_0} \right)_{L^2(\mathbb{R}^3)} = \delta_{\mu\mu'}. \tag{5.11}$$

Signalons que c'est cette expression (5.11) qui justifie le choix dans (5.7) de la constante k , définie par (3.5), égale à 1.

6. Approximations par opérateurs de rang fini

La compacité de $A(p_0)$ et donc de $\hat{A}(p_0)$ justifie son approximation par une suite d'opérateurs de rang fini dont il est la limite pour la topologie définie par la norme des opérateurs bornés. Autrement dit, la matrice infinie de représentation de l'opérateur $\hat{A}(p_0)$ dans la base choisie pourra être approchée par une suite de matrices carrées de dimensions finies.

Finalement, trois techniques de résolution de l'équation

$$[I - \hat{A}(p_0)] \hat{\phi}_{p_0}(\xi) = 0 \quad p_0 \in \mathbb{R}_*^+ \tag{6.1}$$

ont été envisagées.

6.1. 1e méthode: MCDL (Judd 1975, Lepage 1981, Shibuya et Wulfman 1965, Wulfman 1971)

La première de ces trois méthodes consiste à décomposer l'opérateur $\hat{A}(p_0)$ dans la base orthonormée des harmoniques hypersphériques: $\{Y_\mu(\xi)\}_\mu$. On peut ainsi construire les matrices $\hat{A}_{\mu\mu'}^{(f)}(p_0)$ de dimension finie f en sélectionnant les f premières lignes et les f premières colonnes de la matrice infinie $(\hat{A}_{\mu\mu'}(p_0))$ définie par

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\mu\mu'}(p_0) &\equiv (Y_\mu, \hat{A}(p_0) Y_{\mu'})_{L^2(S^3)} \\ &= \frac{1}{2\pi^2 p_0} \sum_\alpha g_\alpha \int \int_{S^3} d\mu(\xi) d\mu(\xi') Y_\mu^*(\xi) \\ &\quad \times \exp \left[-ip_0 \left(\frac{\xi}{1+\xi_0} - \frac{\xi'}{1+\xi'_0} \right) \cdot \mathbf{R}_\alpha \right] |\xi - \xi'|^{-2} Y_{\mu'}(\xi'). \end{aligned} \tag{6.2}$$

Réexprimés en fonction des vecteurs de base dans l'espace des positions, ces éléments

de matrice prennent la forme suivante:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\mu\mu'}(p_0) &= \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{p_0^2} \left(\Psi_{\mu p_0, \alpha} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \Psi_{\mu', p_0} \right)_{L^2(\mathbb{R}^3)} \\ &= \frac{1}{p_0^2} \sum_{\alpha} g_{\alpha} \int d\mathbf{r} \Psi_{\mu, p_0, \alpha}^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \Psi_{\mu', p_0}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{6.3}$$

Les intégrales intervenant dans (6.3) sont appelées 'intégrales de Coulomb'.

La technique de résolution consiste alors à analyser pour des valeurs croissantes de f les racines en p_0 de l'équation

$$\det[\delta_{\mu\mu'}^{(f)} - \hat{A}_{\mu\mu'}^{(f)}(p_0)] = 0. \tag{6.4}$$

6.2. 2e méthode: Novosadov (Novosadov 1976, Monkhorst et Jeziorski 1979)

Dans la 2e méthode, Novosadov a utilisé la base 'surcomplète' (non orthogonale) $\{\hat{\phi}_{i, p_0}(\xi)\}_j$:

$$\hat{\phi}_{i, p_0}(\xi) = \left(\frac{g_{\alpha}}{p_0 n} \right)^{1/2} \exp\left(-ip_0 \frac{\xi \cdot \mathbf{R}_{\alpha}}{1 + \xi_0}\right) Y_{\mu}(\xi) \quad j \equiv (\mu, \alpha) \equiv (n, l, m, \alpha). \tag{6.5}$$

Il y correspond dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ la base surcomplète $\{\Psi_{i, p_0}(\mathbf{r})\}_i$:

$$\Psi_{i, p_0}(\mathbf{r}) = \text{Fourier}^{-1} [\mathcal{F}_{p_0}^{-1}(\hat{\phi}_{i, p_0}(\xi))] = \left(\frac{g_{\alpha}}{p_0 n} \right)^{1/2} \Psi_{\mu, p_0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}). \tag{6.6}$$

Ce sont les fonctions coulombiennes sturmiennes centrées sur chaque noyau. En posant

$$\hat{\phi}_{p_0}(\xi) = \sum_j c_j(p_0) \hat{\phi}_{i, p_0}(\xi) \tag{6.7}$$

et en remarquant que, grâce à (5.4), le noyau $\mathcal{A}_{p_0}(\xi, \xi')$ de l'opérateur intégral $\hat{A}(p_0)$ s'écrit simplement

$$\mathcal{A}_{p_0}(\xi, \xi') = \sum_j \hat{\phi}_{i, p_0}(\xi) \hat{\phi}_{i', p_0}^*(\xi') \tag{6.8}$$

l'équation aux valeurs propres (6.1) donne naissance, après troncature a un ordre f des développements (6.7) et (6.8), au système d'équations linéaires homogènes pour les coefficients $c_j(p_0)$

$$\sum_{j'=1}^f c_{j'}(p_0) \{\delta_{jj'} - \hat{S}_{jj'}(p_0)\} = 0 \quad 1 \leq j \leq f \tag{6.9}$$

où

$$\begin{aligned} \hat{S}_{jj'}(p_0) &= (\hat{\phi}_{i, p_0}, \hat{\phi}_{i', p_0})_{L^2(S^3)} \\ &= \int_{S^3} d\mu(\xi) \hat{\phi}_{i, p_0}(\xi) \hat{\phi}_{i', p_0}^*(\xi) \quad j \equiv (\mu, \alpha) \quad j' \equiv (\mu', \alpha'). \end{aligned} \tag{6.10}$$

Avec les fonctions $\Psi_{i, p_0}(\mathbf{r})$ données en (6.6) les $\hat{S}_{jj'}(p_0)$ s'écrivent

$$\hat{S}_{jj'}(p_0) = \left(\frac{g_{\alpha} g_{\alpha'}}{n n'} \right)^{1/2} \frac{1}{p_0^2} \left(\Psi_{\mu, p_0, \alpha} \frac{n'}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha\alpha'}|} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\alpha'}) \Psi_{\mu', p_0} \right)_{L^2(\mathbb{R}^3)} \tag{6.11}$$

où

$$\mathbf{R}_{\alpha\alpha'} = \mathbf{R}_{\alpha'} - \mathbf{R}_{\alpha}. \tag{6.12}$$

L'intégrale sous-jacente à (6.11) est appelée 'intégrale d'échange' si $\alpha \neq \alpha'$; si $\alpha = \alpha'$, on se trouve dans le cas particulier de l'équation (5.11).

6.3. 3e méthode: LCSO (Duchon 1981, Duchon et al 1982)

La troisième méthode fait usage de la base surcomplète $\{\hat{\theta}_{i,p_0}(\xi)\}_j$:

$$\hat{\theta}_{i,p_0}(\xi) = \exp\left(-ip_0 \frac{\xi \cdot R_\alpha}{1 + \xi_0}\right) Y_\mu(\xi) \quad j \equiv (\mu, \alpha) \equiv (n, l, m, \alpha). \tag{6.13}$$

Puisque

$$\hat{\theta}_{i,p_0}(\xi) = (np_0/g_\alpha)^{1/2} \hat{\phi}_{i,p_0}(\xi) \tag{6.14}$$

il est clair que leurs homologues dans l'espace $L^2(\mathbb{R}^3)$ sont les fonctions coulombiennes sturmiennes $\Psi_{\mu,p_0}(r - R_\alpha)$.

La technique d'approximation choisie cette fois est apparentée à celle de la méthode LCAO (Lowe 1978, Slater 1963, Cohen-Tannoudji et al 1977) d'où son appellation de LCSO ('linear combination of sturmian orbitals'). En posant dans (6.1)

$$\hat{\phi}_{p_0}(\xi) = \sum_{j'} d_{j'}(p_0) \hat{\theta}_{j',p_0}(\xi) \tag{6.15}$$

en multipliant à gauche par $\hat{\theta}_{i,p_0}^*(\xi)$ et en intégrant sur S^3 on fait ainsi apparaître deux types d'intégrales:

$$\int_{S^3} d\mu(\xi) \hat{\theta}_{i,p_0}^*(\xi) \hat{\theta}_{j',p_0}(\xi) = \left(\frac{nn'}{g_\alpha g_{\alpha'}}\right)^{1/2} p_0 \hat{S}_{jj'}(p_0) \tag{6.16}$$

et

$$\hat{C}_{jj'}(p_0) = \int_{S^3} d\mu(\xi) \hat{\theta}_{i,p_0}^*(\xi) \hat{A}(p_0) \hat{\theta}_{j',p_0}(\xi). \tag{6.17}$$

Le système d'équations linéaires homogènes pour les inconnues $d_{j'}(p_0)$ possède une solution non triviale si son déterminant s'annule; cette condition s'obtient à nouveau en recherchant pour des valeurs croissantes de f les racines en $p_0 \in \mathbb{R}_*^+$ de

$$\text{dét} \left[\left(\frac{nn'}{g_\alpha g_{\alpha'}}\right)^{1/2} p_0 \hat{S}_{jj'}^{(f)}(p_0) - \hat{C}_{jj'}^{(f)}(p_0) \right] = 0 \tag{6.18}$$

où $\hat{C}_{jj'}^{(f)}(p_0)$ est l'approximation d'ordre f de la matrice infinie $(\hat{C}_{jj'}(p_0))$. Remarquons que, avec les fonctions coulombiennes sturmiennes les intégrales $\hat{C}_{jj'}(p_0)$ prennent la forme

$$\hat{C}_{jj'}(p_0) = \frac{1}{p_0^2} \sum_{\beta} g_\beta \left(\exp(-ip \cdot R_\alpha) \Psi_{\mu,p_0} \frac{1}{|r - R_\beta|} \exp(-ip \cdot R_\alpha) \Psi_{\mu',p_0} \right)_{L^2(\mathbb{R}^3)} \tag{6.19}$$

$j \equiv (\mu, \alpha) \quad j' \equiv (\mu', \alpha')$.

Dès lors, si $\alpha = \alpha'$, les intégrales sous-jacentes à (6.19) sont des intégrales de Coulomb tandis que celles obtenues pour $\alpha \neq \alpha'$ mais $\beta = \alpha$ ou $\beta = \alpha'$ sont des intégrales d'échange; si les trois entiers α, α' et β sont tous différents elles sont d'un troisième type encore plus général.

7. Résultats numériques

Ces méthodes sont appliquées au cas particulier d'une particule dans le champ de deux centres fixes pour les deux constantes de couplage identiques: $g_1 = g_2 = 1$. Ce modèle est celui de l'ion H_2^+ complètement résoluble en coordonnées elliptiques (Bates *et al* 1953); nous pouvons ainsi comparer nos résultats à ceux, exacts, fournis par Bates *et al* (1953). Les valeurs annulant les déterminants donnent les $p_0(R)$ et donc les énergies électroniques

$$E = -\frac{1}{2}p_0^2 \quad (7.1)$$

et les énergies totales moléculaires dans l'approximation de Born–Oppenheimer (Lowe 1978, Cohen-Tannoudji *et al* 1977)

$$E_{\text{tot}}(R) = -\frac{1}{2}p_0^2 + R^{-1} \quad (7.2)$$

fonctions de $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$.

Les calculs effectués dans la *première méthode* sont similaires à ceux proposés par Shibuya et Wulfman (1965), Wulfman (1971) et repris plus tard par Judd (1975). Bien que leur analyse soit aussi sturmienne, leur mode de résolution diffère du notre. Tout d'abord, Shibuya et Wulfman traitent le produit p_0R comme un paramètre unique, mais la différence essentielle entre notre approche et la leur réside dans le calcul des intégrales de Coulomb de l'expression (6.2). En séparant les variables ξ et ξ' ils écrivent ces intégrales sous forme de sommes infinies ce qui empêche de donner une forme compacte à leurs équations séculaires (formule (32) de Shibuya et Wulfman 1965). De plus, ils résolvent celles-ci par des méthodes itératives assez compliquées au lieu de rechercher simplement les racines d'un déterminant. Dans la méthode que nous proposons ici, nous calculons les intégrales de Coulomb dans l'espace des positions, c'est-à-dire à l'aide de la relation (6.3). Pour obtenir aisément l'expression analytique de ces intégrales, les noyaux N1 et N2 ont été placés sur l'axe OZ du système de coordonnées. Dans ce cas, OZ est un axe rotation et l'entier m reste un 'bon' nombre quantique: il existe donc une matrice $(\hat{A}_{\mu\mu'}(p_0))$ pour chaque valeur de m et les $p_0(R)$ que nous calculons (et par conséquent les énergies des états liés) dépendent de ce nouveau paramètre. Par contre, pour chaque valeur fixée de m , les nombres l, l', n et n' prennent une infinité de valeurs entières positives en accord avec (5.2) (i). Nous avons alors choisi de remplir la matrice $(\hat{A}_{\mu\mu'}(p_0))$ en faisant parcourir à n (pour les lignes) et n' (pour les colonnes) l'ensemble des entiers depuis $|m| + 1$ jusqu'à l'infini. Pour chaque valeur de n (ou de n') nous faisons alors croître l (ou l') depuis $|m|$ jusqu'à $n - 1$ (ou $n' - 1$).

Rappelons que la matrice est symétrique: il s'ensuit un gain de temps appréciable. Les tests numériques ont été effectués sur l'ordinateur Digital DEC 2060 de Centre de Calcul des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur. Les déterminants ont été calculés à l'aide de la sous-routine LINV3F de la librairie IMSL (IMSL 1980) et la méthode de la bisection a servi à résoudre les équations (6.4).

Les valeurs obtenues par la *deuxième méthode* que nous présentons ici sont extraites de l'article de Novosadov (1976). Il les a calculées en résolvant l'équation (6.9) par des techniques itératives dont la complication ne se justifie pas pour ce problème. En effet, nous avons très simplement retrouvé les mêmes résultats en annulant le déterminant du système (6.9) limité à des dimensions petites. Signalons enfin que Monkhorst et

Jeziorski (1978) ont repris cette méthode à leur compte, sans toutefois donner de résultats numériques.

La méthode *LCSO* quant à elle a été testée numériquement sur l'ordinateur CDC 6600 de l'IN₂P₃ à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris. Dans ce cas particulier de deux noyaux, il apparaît deux types d'intégrales: les intégrales $\hat{S}_{j'j''}(p_0)$ sont des intégrales d'échange; les intégrales $\hat{C}_{j'j''}(p_0)$ sont des intégrales de Coulomb ($\alpha = \alpha' = 1$ ou 2) ou des intégrales d'échange ($\alpha \neq \alpha', \beta = 1$ ou 2). Les intégrales de Coulomb sont du même type que celles calculées dans la première méthode. L'expression analytique des intégrales d'échange est obtenue en introduisant les coefficients $3J$ et $9J$ de Wigner (Edmonds 1974). Ils ont été calculés à l'aide des sous-routines *COEF3J*, *RACA9* et *COEF9J* (CEA note No 1467). La résolution des équations (6.18) est effectuée par la méthode Regula-Falsi.

Des courbes et tableaux comparatifs sont donnés pour différents états ($m = 0$). La figure 1 reprend les courbes de $p_0(R)$ déduites des valeurs données par Bates *et al* (1953) et ce, pour les six premiers états. On trouvera ensuite les courbes $E_{\text{tot}}(R)$ ($0 < R \leq 3.6 a_0$) pour l'état fondamental $1\sigma_g$ (figure 2) et le premier état excité $1\sigma_u$ (figure 3) obtenues par la première et la troisième méthode à un ordre f jugé suffisant pour la convergence. Dans les tableaux 1 et 2 sont reprises les valeurs de $p_0(R)$ ($0 < R \leq 3 a_0$) de l'état fondamental $1\sigma_g$ (table 1) et de l'état excité $1\sigma_u$ (table 2) fournies par les trois méthodes avec des matrices de dimension 6 et 12; la comparaison est aussi faite avec les valeurs exactes. Le tableau 3 donne les p_0 de l'état fondamental ($R = 2a_0$) pour les trois méthodes et pour des valeurs croissantes de f et le tableau 4 donne les p_0 de l'état excité $4\sigma_g$ ($R = 1.2a_0$) pour la première et la troisième méthode.

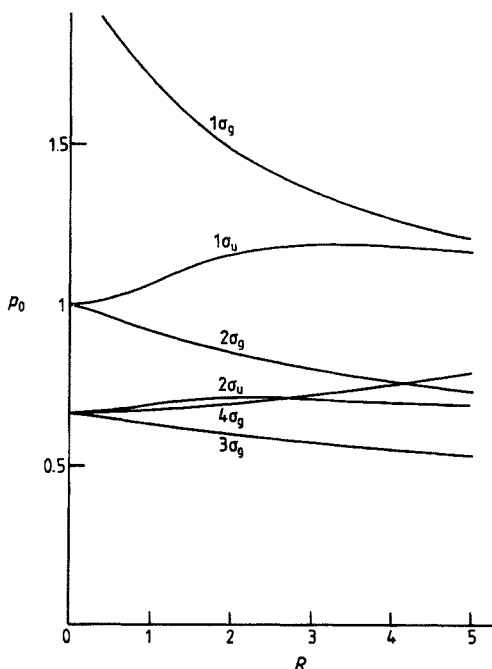


Figure 1. Valeurs exactes (Bates *et al* 1953) de $p_0(R)$ pour les six premiers états ($m = 0$).
Figure 1. Exact values of $p_0(R)$ for the first six levels ($m = 0$).

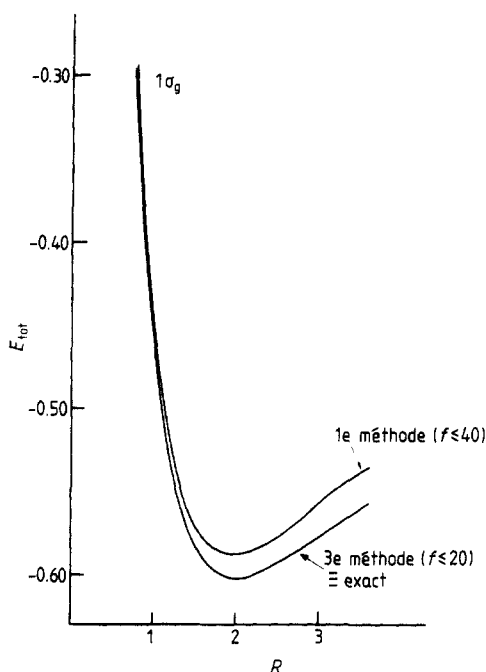


Figure 2. Energie totale pour l'état fondamental $1\sigma_g$ donnée par la première méthode avec des matrices de dimensions ≤ 40 et par la troisième méthode avec des matrices de dimensions ≤ 20 ($m = 0$).

Figure 2. Total energy level for the ground state $1\sigma_g$ obtained by the first method with matrices of dimensions ≤ 40 and by the third method with matrices of dimensions ≤ 20 ($m = 0$).

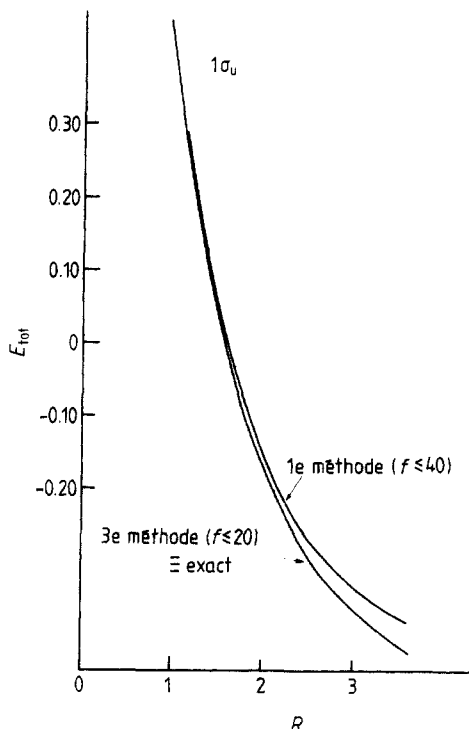


Figure 3. Energie totale pour l'état excité $1\sigma_u$ donnée par la première méthode avec des matrices de dimensions ≤ 40 et par la troisième méthode avec des matrices de dimensions ≤ 20 ($m = 0$).

Figure 3. Total energy level for the first excited state $1\sigma_u$ obtained by the first method with matrices of dimensions ≤ 40 and by the third method with matrices of dimensions ≤ 20 ($m = 0$).

8. Examen des résultats et conclusions

Remarquons tout d'abord que l'ensemble des valeurs proposées par Novosadov (1976) était trop incomplet pour nous permettre d'en tirer des courbes pour les figures 2 ou 3. Cependant l'examen des tableaux 1 et 2 nous permet de considérer que cette méthode est comparable à la première du point de vue de la convergence.

De l'examen des courbes d'abord et des tableaux 3 et 4 ensuite, il découle que la première méthode, même si elle converge bien pour de faibles valeurs de R , n'est pas du tout performante. Le calcul des éléments de matrice de grande dimension ($f = 40$ pour certains R) requiert un temps CPU considérable qui en fait une méthode peu économique. Une description plus détaillée de son fonctionnement (choix de l'origine du système de coordonnées, études de la convergence en fonction de R , ...) est faite dans la thèse (Lepage 1981).

La troisième technique, bien que réclamant le calcul des deux types d'intégrales (d'échange et de Coulomb) est de loin la plus performante car la convergence est beaucoup plus rapide. On peut vraisemblablement attribuer cette rapidité au principe même de la méthode qui allie à la fois les avantages des méthodes LCAO (ne privilégie

Tableau 1. Valeurs de $p_0(R)$ pour l'état fondamental $1\sigma_g$ obtenues par les trois méthodes avec des matrices de dimensions 6 et 12 ($m = 0$).**Table 1.** Approximate values of $p_0(R)$ for the ground state $1\sigma_g$ obtained by the three methods with matrices of dimensions 6 and 12 ($m = 0$).

$R(\text{ua})$	$f = 6$			$f = 12$			Exact (Bates)
	MCDL	Novosadov	LCSO	MCDL	Novosadov	LCSO	
0	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000
0.2	1.9602	1.9634	1.9639	1.9608	1.9617	1.9639	1.9640
0.4	1.8856	1.8848	1.8973	1.8903	1.8942	1.8976	1.8978
0.6	1.8104	1.8150	1.8277	1.8176	1.8237	1.8282	1.8284
0.8	1.7415	1.7477	1.7624	1.7501	1.7566	1.7631	1.7632
1.0	1.6798	1.6885	1.7031	1.6891	1.6952	1.7038	1.7040
1.2	1.6244	1.6260	1.6498	1.6346	1.6396	1.6503	1.6506
1.4	1.5746	1.5708	1.6019	1.5858	1.5898	1.6025	1.6027
1.6	1.5296	1.5195	1.5587	1.5419	1.5449	1.5593	1.5594
1.8	1.4888	1.4715	1.5197	1.5021	1.5041	1.5203	1.5204
2.0	1.4517	1.4271	1.4844	1.4657	1.4667	1.4849	1.4850
2.2	1.4177	1.3857	1.4522	1.4321	1.4323	1.4527	1.4528
2.4	1.3868	1.3474	1.4229	1.4008	1.4003	1.4232	1.4235
2.6	1.3579	1.3120	1.3961	1.3716	1.3704	1.3965	1.3967
2.8	1.3313	1.2793	1.3715	1.3441	1.3424	1.3721	1.3722
3.0	1.3122	1.2491	1.3491	1.3201	1.3160	1.3496	1.3497

Tableau 2. Valeurs de $p_0(R)$ pour le premier état excité $1\sigma_u$ obtenues par les trois méthodes avec des matrices de dimensions 6 et 12 ($m = 0$).**Table 2.** Approximate values of $p_0(R)$ for the first excited state $1\sigma_u$ obtained by the three methods with matrices of dimensions 6 and 12 ($m = 0$).

$R(\text{ua})$	$f = 6$			$f = 12$			Exact (Bates)
	MCDL	Novosadov	LCSO	MCDL	Novosadov	LCSO	
0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.2	1.0026	1.0000	1.0026	1.0026	1.0021	1.0026	1.0027
0.4	1.0104	0.9999	1.0107	1.0105	1.0084	1.0107	1.0107
0.6	1.0227	0.9997	1.0239	1.0231	1.0183	1.0240	1.0240
0.8	1.0382	0.9989	1.0417	1.0390	1.0313	1.0418	1.0418
1.0	1.0553	0.9975	1.0626	1.0561	1.0461	1.0628	1.0628
1.2	1.0712	0.9951	1.0847	1.0721	1.0619	1.0849	1.0850
1.4	1.0842	0.9928	1.1062	1.0858	1.0774	1.1064	1.1064
1.6	1.0932	0.9895	1.1255	1.0969	1.0915	1.1257	1.1257
1.8	1.0980	0.9862	1.1419	1.1054	1.1032	1.1421	1.1421
2.0	1.0992	0.9828	1.1553	1.1117	1.1117	1.1554	1.1554
2.2	1.0977	0.9794	1.1657	1.1161	1.1167	1.1657	1.1658
2.4	1.0943	0.9769	1.1734	1.1185	1.1182	1.1735	1.1735
2.6	1.0896	0.9749	1.1788	1.1194	1.1167	1.1789	1.1790
2.8	1.0840	0.9730	1.1823	1.1188	1.1126	1.1824	1.1824
3.0	1.0778	0.9718	1.1843	1.1170	1.1066	1.1844	1.1844

Tableau 3. Valeurs de p_0 pour $R = 2$ ua et pour l'état fondamental $1\sigma_g (m = 0)$.

Table 3. Convergence rate yielded by the three methods for the ground state $1\sigma_g$ and for an internuclear distance $R = 2$ au ($m = 0$). f is the dimension of the successive approximate matrices.

Dim f	MCDL	Novosadov	LCSSO
2	1.422 748	1.2766	1.4554
4	1.425 745	1.3007	1.4758
6	1.451 704	1.4271	1.4844
8	1.451 929		1.4847
10	1.464 724		1.4848
12	1.465 695	1.4667	1.4849
.			
.			
20	1.470 494		1.4850
.			
.			
30	1.472 216		
.			
.			
40	1.475 061		
Bates	1.485 008	1.485 008	1.485 008

Tableau 4. Valeurs de p_0 pour $R = 1.2$ ua et pour l'état excité $4\sigma_g (m = 0)$.

Table 4. Convergence rate yielded by the first and the third methods for the excited state $4\sigma_g$ and for an internuclear distance $R = 1.2$ au ($m = 0$). f is the dimension of the successive approximate matrices.

Dim f	MCDL	LCSSO
4	—	—
6	0.6728	—
8	0.6728	—
10	0.6729	0.6731
12	0.6729	
.		
.		
.		
20	0.6730	
Bates	0.673 172	0.673 172

acun centre d'attraction) et de la technique sturmienne (donne au paramètre variationnel la meilleure interprétation possible: l'énergie).

Signalons enfin que des résultats comparatifs concernant la fonction d'onde seront présentés ultérieurement.

Remerciements

Nous désirons remercier A Maquet de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris pour

son aide apportée dans la programmation de la méthode LCSO, M Kibler de l'Université Claude Bernard de Lyon 1 qui nous a fourni la note No 1467 du CEA et B R Johnson de l'Université du Wisconsin à Madison pour avoir porté à notre connaissance l'article de Novosadov.

References

- Bates D R, Ledsham K et Stewart A L 1953 *Phil. Trans. R. Soc. A* **246** 215
CEA note No 1467 *Programmes de calcul des coefficients de Clebsch–Gordan (et 3-jm), de Racah (et 6-j)* (Villeneuve St George: Commissariat à l'Energie Atomique)
Cohen-Tannoudji C, Diu B et Laloë F 1977 *Mécanique Quantique* (Paris: Hermann) p 1159
Duchon C 1981 *Thèse de 3ième cycle* (Paris: Université Pierre et Marie Curie)
Duchon C, Dumont-Lepage M Cl et Gazeau J P 1982 *J. Chem. Phys.* in the press
Dumont-Lepage M Cl, Gani N, Gazeau J P et Ronveaux A 1980 *J. Phys. A: Math. Gen.* **13** 1243
Edmonds A R 1974 *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton: Princeton University Press)
Gazeau J P 1980 *J. Phys. A: Math. Gen.* **13** 3605
Gazeau J P et Maquet A 1979 *Phys. Rev. A* **20** 727
— 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 5147
IMSL 1980 *The IMSL Library* (Houston: IMSL Customer Relations)
Judd B R 1975 *Angular Momentum Theory of Diatomic Molecules* (New York: Academic) p 74
Lepage M Cl 1981 *Thèse de doctorat* (Namur: Facultés Universitaires N D de la Paix)
Lowe J P 1978 *Quantum Chemistry* (New York: Academic)
Monkhorst H J et Jeziorski B 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 5268
Novosadov B K 1976 *Opt. Spectrosc.* **41** 490
Reed M et Simon B 1972 *Methods of Modern Mathematical Physics; Functional Analysis* (New York: Academic) p 201
— 1978 *Methods of Modern Mathematical Physics; Analysis of Operators* (New York: Academic)
Schiff L I 1955 *Quantum Mechanics* (New York: McGraw Hill) p 85
Schwinger J 1964 *J. Math. Phys.* **5** 1606
Shibuya T et Wulfman C E 1965 *Proc. R. Soc. A* **286** 376
Slater J 1963 *Quantum Theory of Molecules and Solids* vol 1 (New York: McGraw Hill) p 22
Wulfman C E 1971 *Dynamical groups in atomic and molecular physics* in *Group Theory and its Applications* vol 2, ed E M Loeb (New York: Academic)