Modificación a funciones $Y^k(a, b, r)$

1 La integral de intercambio

La integral del término de intercambio está dada por

$$K_{ab} = \iint_0^\infty \phi_a(r_1)\phi_b(r_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\phi_a(r_2)\phi_b(r_1)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \tag{1}$$

$$= \int_0^\infty P_a(r_1)P_b(r_1)\left[\int_0^\infty \frac{P_b(r_2)P_b(r_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\, dr_2\right] dr_1 \times \int \mathcal{Y}(a, b, \Omega_1, \Omega_2)\, d\Omega_1\, d\Omega_2\,, \tag{2}$$

donde $\mathcal{Y}(a, b, \Omega_1, \Omega_2)$ es una función que depende de las partes angulares correspondientes a ϕ_a y ϕ_b. Usando el desarrollo multipolar,

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{m'=-k}^{k}\frac{{r_<}^k}{r_>^{k+1}}\frac{4\pi}{2k+1}Y_k^{m'*}(\theta, \phi)Y_k^{m'}(\theta', \phi') \tag{3}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{{r_<}^k}{{r_>}^{k+1}}P_l(\cos\theta)\,. \tag{4}$$

Entonces, la parte radial de la integral de intercambio resulta

$$K'_{ab} = \int_0^\infty P_a(r_1)P_b(r_1)\left[\int_0^\infty \frac{{r_<}^k}{{r_>}^{k+1}}P_b(r_2)P_b(r_2)\, dr_2\right] dr_1\,. \tag{5}$$

1.1 Las funciones $Y^k_{ab}(r)$

Por definición,

$$\frac{Y^k_{ab}(r)}{r} = \int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_a(t)P_b(t)\, dt \tag{6}$$

$$= \int_0^r \frac{t^k}{r^{k+1}}P_a(t)P_b(t)\, dt + \int_r^\infty \frac{r^k}{t^{k+1}}P_a(t)P_b(t)\, dt \tag{7}$$

$$= \frac{1}{r}\left[\int_0^r \left(\frac{t}{r}\right)^k P_a(t)P_b(t)\, dt + \int_r^\infty \left(\frac{r}{t}\right)^{k+1} P_a(t)P_b(t)\, dt\right] \tag{8}$$

$$\Rightarrow \quad Y^k_{ab}(r) = \frac{1}{r^k}\int_0^r t^k P_a(t)P_b(t)\, dt + r^{k+1}\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\, dt\,. \tag{9}$$

Definiendo la función $Z^k_{ab}(r)$ tal que

$$Z^k_{ab}(r) = \frac{1}{r^k}\int_0^r t^k P_a(t)P_b(t)\, dt\,, \tag{10}$$

es posible expresar $Y^k_{ab}(r)$ en términos de $Z^k_{ab}(r)$

$$Y^k_{ab}(r) = Z^k_{ab}(r) + r^{k+1}\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\, dt\,. \tag{11}$$

1.2 Ecuaciones diferenciales de $Y_{ab}^k(r)$

La primera derivada de la función $Z_{ab}^k(r)$ resulta

$$\frac{d\,Z_{ab}^k(r)}{dr} = \frac{d}{dr}\left[\frac{1}{r^k}\int_0^r t^k P_a(t)P_b(t)\,dt\right] \tag{12}$$

$$= -\frac{k}{r^{k+1}}\int_0^r t^k P_a(t)P_b(t)\,dt + \frac{1}{r^k}\left[r^k P_a(r)P_b(r)\right] \tag{13}$$

$$= P_a(r)P_b(r) - \frac{k}{r^{k+1}}\int_0^r t^k P_a(t)P_b(t)\,dt \tag{14}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\,Z_{ab}^k(r)}{dr} = P_a(r)P_b(r) - \frac{k}{r}Z_{ab}^k(r)\,. \tag{15}$$

En donde se usa el hecho que

$$\frac{d}{dr}\int_0^r f(t)\,dt = f(r)\,. \tag{16}$$

Por otro lado, la primera derivada de la la función $Y_{ab}^k(r)$ está dada por

$$\frac{d\,Y_{ab}^k}{dr} = \frac{d}{dr}\left[Z_{ab}^k(r) + r^{k+1}\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt\right] \tag{17}$$

$$= \frac{d\,Z_{ab}^k(r)}{dr} + (k+1)r^k\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt - r^{k+1}\left[\frac{1}{r^{k+1}}P_a(r)P_b(r)\right] \tag{18}$$

$$= \left[P_a(r)P_b(r) - \frac{k}{r}Z_{ab}^k(r)\right] + (k+1)r^k\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt - P_a(r)P_b(r) \tag{19}$$

$$= -\frac{k}{r}Z_{ab}^k(r) + (k+1)r^k\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt \tag{20}$$

$$= -\frac{k}{r}Z_{ab}^k(r)\left[-\frac{k+1}{r}Z_{ab}^k(r) + \frac{k+1}{r}Z_{ab}^k(r)\right] + (k+1)r^k\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt \tag{21}$$

$$= -\frac{2k+1}{r}Z_{ab}^k(r) + \frac{k+1}{r}Z_{ab}^k(r) + \frac{k+1}{r}r^{k+1}\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt \tag{22}$$

$$= -\frac{2k+1}{r}Z_{ab}^k(r) + \frac{k+1}{r}\left[Z_{ab}^k(r) + r^{k+1}\int_r^\infty \frac{P_a(t)P_b(t)}{t^{k+1}}\,dt\right] \tag{23}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\,Y_{ab}^k}{dr} = -\frac{2k+1}{r}Z_{ab}^k(r) + \frac{k+1}{r}Y_{ab}^k(r)\,. \tag{24}$$

1.3 Cambio de variable

Haciendo un cambio de variables, tal que

$$r = e^\rho\,, \tag{25}$$

entonces,

$$\frac{dr}{d\rho} = r\,. \tag{26}$$

Aplicando la regla de la cadena,

$$\frac{df^k}{dr} = \frac{df^k}{d\rho}\frac{d\rho}{dr} \tag{27}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{df^k}{d\rho} = \frac{df^k}{dr}\frac{dr}{d\rho} \tag{28}$$

$$= r\frac{df^k}{dr}\,. \tag{29}$$

Entonces, siendo $P_i(r) = \sqrt{r}\,\overline{P}_i(\rho)$, la Ec. (15) resulta

$$\frac{d\,Z^k_{ab}}{d\rho} = r^2\,\overline{P}_a(\rho)\overline{P}_b(\rho) - kZ^k_{ab}(\rho)\,. \tag{30}$$

Mientras que la Ec. (24) se reescribe como

$$\frac{d\,Y^k_{ab}}{d\rho} = -[2k+1]Z^k_{ab}(\rho) + [k+1]Y^k_{ab}(\rho)\,. \tag{31}$$

1.4 Factor de integración

Fischer, página 232.

2 Modificación a la integral de intercambio

Modificando la integral de intercambio de manera tal que introducimos una función exponencial decreciente dependiente del parámetro α,

$$K_{ab} = \iint_0^\infty \phi_a(r_1)\phi_b(r_2)\frac{e^{-\alpha(r_1-r_2)}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\phi_a(r_2)\phi_b(r_1)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\,. \tag{32}$$

La parte radial correspondiente a K_{ab} resulta

$$K'_{ab} = \int_0^\infty e^{-\alpha r_1}P_a(r_1)P_b(r_1)\left[\int_0^\infty e^{\alpha r_2}\,\frac{{r_<}^k}{{r_>}^{k+1}}P_b(r_2)P_b(r_2)\,dr_2\right]dr_1\,. \tag{33}$$

2.1 Modificación a las funciones $Y^k_{ab}(r)$

Me falta esta derivación...

2.2 Ecuaciones diferenciales de $Y^k_{ab}(r)$

Me falta esta derivación...

Así, la ecuación resultante para $Z^k_{ab}(r)$ es

$$\frac{d\,Z^k_{ab}}{dr} = P_a(r)P_b(r) - \left[\alpha + \frac{k}{r}\right]Z^k_{ab}(r)\,. \tag{34}$$

Y la ecuación diferencial modificada de $Y^k_{ab}(r)$ resulta

$$\frac{d\,Y^k_{ab}}{dr} = -\left[2\alpha + \frac{2k+1}{r}\right]Z^k_{ab}(r) + \left[\alpha + \frac{k+1}{r}\right]Y^k_{ab}(r)\,. \tag{35}$$

2.3 Cambio de variable

Haciendo el mismo cambio de variable dado por la Ec. (25), entonces la Ec. (34) resulta

$$\frac{d\,Z_{ab}^k}{d\rho} = r\,\overline{P}_a\overline{P}_b - (r\alpha + k)\,Z_{ab}^k(\rho)\,. \tag{36}$$

y la Ec. (35) se reescribe como

$$\frac{d\,Y_{ab}^k}{d\rho} = -\left[2\alpha r + 2k + 1\right] Z_{ab}^k(\rho) + \left[\alpha r + k + 1\right] Y_{ab}^k(\rho) \tag{37}$$

2.4 Factor de integración

Siendo

$$f_1 = e^{\alpha r + k\rho}\,, \tag{38}$$

el factor de integración de Z_{ab}^k, entonces

$$\frac{d\left(f_1\,Z_{ab}^k\right)}{d\rho} = \frac{df_1}{d\rho} Z_{ab}^k + f_1 \frac{d\,Z_{ab}^k}{d\rho} \tag{39}$$

Reemplazando la Ec. (36),

$$\begin{aligned}
\frac{d\left(f_1\,Z_{ab}^k\right)}{d\rho} &= \frac{df_1}{d\rho} Z_{ab}^k(\rho) + f_1\left[r\,\overline{P}_a\overline{P}_b - (r\alpha + k)\,Z_{ab}^k(\rho)\right] && (40)\\
&= \frac{df_1}{d\rho} Z_{ab}^k(\rho) + r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\,f_1 - (r\alpha + k)\,f_1\,Z_{ab}^k(\rho) && (41)\\
&= \cancel{(\alpha r + k) e^{\alpha r + k\rho} Z_{ab}^k(\rho)} + r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\,e^{\alpha r + k\rho} - \cancel{(r\alpha + k)\,e^{\alpha r + k\rho}\,Z_{ab}^k(\rho)} && (42)\\
\Rightarrow \quad \frac{d\left(f_1\,Z_{ab}^k\right)}{d\rho} &= r\,\overline{P}_a\overline{P}_b f_1 && (43)
\end{aligned}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}
\frac{df_1}{d\rho} Z_{ab}^k &= (r\alpha + k)\,f_1\,Z_{ab}^k(\rho) && (44)\\
\frac{1}{f_1}\frac{df_1}{d\rho} &= r\alpha + k && (45)\\
d\ln f_1 &= (\alpha\,e^\rho + k)\,d\rho && (46)\\
\ln f_1 &= \int (\alpha\,e^\rho + k)\,d\rho && (47)\\
\ln f_1 &= \alpha\,e^\rho + k\rho && (48)\\
\Rightarrow \quad f_1(\rho) &= e^{\alpha r + k\rho} && (49)
\end{aligned}$$

Así, f_1 es efectivamente un factor de integración. Luego, de (43)

$$\frac{d\left[e^{\alpha r + k\rho}\,Z_{ab}^k\right]}{d\rho} = r\,\overline{P}_a\overline{P}_b e^{\alpha r + k\rho} \tag{50}$$

Integrando,

$$\int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} d\left[e^{\alpha r+k\rho}\, Z^k_{ab}\right] = \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\, e^{\alpha r+k\rho}\, d\rho \tag{51}$$

$$e^{\alpha r_{j+m}+k\rho_{j+m}}\, Z^k_{ab}(\rho_{j+m}) - e^{\alpha r_j+k\rho_j}\, Z^k_{ab}(\rho_j) = \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\, e^{\alpha r+k\rho}\, d\rho \tag{52}$$

Despejando $Z^k_{ab}(\rho_{j+m})$,

$$\begin{aligned} Z^k_{ab}(\rho_{j+m}) &= e^{-[\alpha r_{j+m}+k\rho_{j+m}]}\left[e^{\alpha r_j+k\rho_j}\, Z^k_{ab}(\rho_j) + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\, e^{\alpha r+k\rho}\, d\rho\right] && (53)\\ &= e^{-\alpha r_{j+m}}\left[e^{\alpha r_j+k\rho_j}e^{-k\rho_{j+m}}\, Z^k_{ab}(\rho_j) + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\, e^{\alpha r+k\rho}e^{-k\rho_{j+m}}\, d\rho\right] && (54)\\ &= e^{-\alpha r_{j+m}}\left[e^{\alpha r_j}e^{-k(\rho_{j+m}-\rho_j)}\, Z^k_{ab}(\rho_j) + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\, e^{\alpha r}e^{k(\rho-\rho_{j+m})}\, d\rho\right] && (55) \end{aligned}$$

Siendo $mh = \rho_{j+m} - \rho_j$,

$$Z^k_{ab}(\rho_{j+m}) = e^{-\alpha r_{j+m}}\left[e^{\alpha r_j}e^{-kmh}\, Z^k_{ab}(\rho_j) + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} r\,\overline{P}_a\overline{P}_b\, e^{\alpha r}e^{k(\rho-\rho_{j+m})}\, d\rho\right], \tag{56}$$

donde los términos en rojo son los nuevos términos que aparecen al incluir la modificación en la integral de intercambio.

Siendo

$$f_2 = e^{-[\alpha r+(k+1)\rho]} \tag{57}$$

el factor de integración de Y^k_{ab}, tengo que

$$\frac{d\,(f_2\, Y^k_{ab})}{d\rho} = \frac{df_2}{d\rho}\, Y^k_{ab}(\rho) + f_2\, \frac{d\,Y^k_{ab}}{d\rho} \tag{58}$$

Reemplazando la Ec. (37),

$$\begin{aligned} \frac{d\,(f_2\, Y^k_{ab})}{d\rho} &= \frac{df_2}{d\rho}\, Y^k_{ab} + f_2\left[-\,(2r\alpha+2k+1)\, Z^k_{ab} + (r\alpha+k+1)\, Y^k_{ab}\right] && (59)\\ &= \cancel{-\,(\alpha r+k+1)\, f_2\, Y^k_{ab}} - (2r\alpha+2k+1)\, f_2\, Z^k_{ab} + \cancel{(r\alpha+k+1)\, f_2\, Y^k_{ab}} && (60)\\ &= -\,(2r\alpha+2k+1)\, e^{-[\alpha r+(k+1)\rho]}\, Z^k_{ab} && (61) \end{aligned}$$

Nuevamente, integrando entre ρ_j y ρ_{j+m},

$$\int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} d\,(e^{-[\alpha r+(k+1)\rho]}\, Y^k_{ab}) = -\int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} (2r\alpha+2k+1)\, e^{-[\alpha r+(k+1)\rho]}\, Z^k_{ab}\, d\rho \tag{62}$$

$$\begin{aligned} &e^{-[\alpha r_{j+m}+(k+1)\rho_{j+m}]}\, Y^k_{ab}(\rho_{j+m}) - e^{-[\alpha r_j+(k+1)\rho_j]}\, Y^k_{ab}(\rho_j) = \\ &\qquad -\int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} (2r\alpha+2k+1)\, e^{-[\alpha r+(k+1)\rho]}\, Z^k_{ab}\, d\rho && (63) \end{aligned}$$

Despejando $Y^k_{ab}(\rho_j)$,

$$Y^k_{ab}(\rho_j) = e^{\alpha r_j + (k+1)\rho_j} \left[e^{-[\alpha r_{j+m} + (k+1)\rho_{j+m}]}\, Y^k_{ab}(\rho_{j+m}) \right.$$
$$\left. + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} (2r\alpha + 2k + 1)\, e^{-[\alpha r + (k+1)\rho]}\, Z^k_{ab}\, d\rho \right] \tag{64}$$
$$= e^{\alpha r_j} \left[e^{-\alpha r_{j+m}} e^{-(k+1)\rho_{j+m}} e^{(k+1)\rho_j} Y^k_{ab}(\rho_{j+m}) \right.$$
$$\left. + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} (2r\alpha + 2k + 1)\, e^{-\alpha r} e^{-(k+1)\rho} e^{(k+1)\rho_j}\, Z^k_{ab}\, d\rho \right] \tag{65}$$
$$= e^{\alpha r_j} \left[e^{-\alpha r_{j+m}} e^{-(k+1)(\rho_{j+m} - \rho_j)} Y^k_{ab}(\rho_{j+m}) \right.$$
$$\left. + \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} (2r\alpha + 2k + 1)\, e^{-\alpha r} e^{-(k+1)(\rho - \rho_j)}\, Z^k_{ab}\, d\rho \right] \tag{66}$$

Siendo $mh = \rho_{j+m} - \rho_j$,

$$Y^k_{ab}(\rho_j) = \color{red}{e^{\alpha r_j}} \left[\color{red}{e^{-\alpha r_{j+m}}} e^{-(k+1)mh}\, Y^k_{ab}(\rho_{j+m}) + (\color{red}{2r\alpha} + 2k + 1) \int_{\rho_j}^{\rho_{j+m}} \color{red}{e^{-\alpha r}}\, e^{-(k+1)(\rho - \rho_j)}\, Z^k_{ab}\, d\rho \right] \tag{67}$$

donde los términos en rojo son los nuevos términos que aparecen al incluir la modificación en la integral de intercambio.

Pasos a seguir:

1) $Z \longrightarrow P_a P_b \longrightarrow P_a P_b \, e^{\alpha t}$

$\frac{h}{3}\left[\quad \right]$

2) $Z_{j+m} \longrightarrow \int \underbrace{r^2 \bar{P}_a \bar{P}_b} \longrightarrow \int \underbrace{r^2 \bar{P}_a \bar{P}_b \, e^{\alpha r}}$

(simpson de Z)

la fn a integrar se reemplaza por

simpson

$\longrightarrow \boxed{e^{-kmh} Z_j + \int \quad dp} \longrightarrow e^{-\alpha r_{j+m}} \left[e^{-kmh} Z_j + \overbrace{\int \quad dp} \right]$

α^2

α^2

todo la expresión en la ecuación de Z_{j+m} se multiplica por

1) $Y_j \longrightarrow \left\{ b^2 Y_{j+2} + (2k+1)\frac{h}{3}\left[\quad \right] \right\} \longrightarrow \left\{ \quad \right\} e^{\alpha r_j}$

2) $\longrightarrow b^2 Y_{j+2} \longrightarrow b^2 e^{-\alpha r_{j+2}} Y_{j+2}$

3) $\longrightarrow \left[f_j + 4b f_{j+1} + b^2 f_{j+2} \right] \longrightarrow f_j = f_j \frac{(1+2\alpha r_j)}{2k+1} e^{-2\alpha r_j}$