



DENNER, C. C.

Una Aplicación de Ac

2004

60194



60194

Universidad Nacional de Río Cuarto
Facultad de Ciencias Exactas Físico Químicas y Naturales
Departamento de Matemática

Una aplicación de aceleradores de convergencia al cálculo de integrales multicéntricas en la teoría de Hartree-Fock

Tesis de Maestría en Matemática Aplicada

Claudia Cecilia Denner

Director: *Dr. Juan Carlos Cesco*

Codirector: *Dr. Jorge Eduardo Pérez*

Jurados

Dr. Hugo Cuenya

Dr. Félix Ortiz

Dr. Jorge Oviedo

20 de agosto de 2004

Agradecimientos

A los Drs. Juan Carlos Cesco y Jorge Pérez, por su permanente orientación y tutoría para la concreción de este trabajo de investigación. Porque siempre estuvieron cuando los necesité y me contuvieron en los momentos mas difíciles.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto por permitir mi formación gratuita en todas sus instancias y por haberme brindado sus instalaciones.

A Graciela, mi gran compañera de aventuras académicas y universitarias, por su entusiasmo, impulso, disposición y accesibilidad en todos los momentos.

A todos mis compañeros del Departamento de Matemática que de una u otra forma colaboraron, ya sea con su tiempo personal o simplemente con el hecho de escucharme y alentarme.

A mis padres y hermanos por haber apostado a que construyera un futuro basado en el estudio.

Por último a mi esposo "Tato" y a mis hijos Agostina y Tomás, a quienes he robado parte de su tiempo, ya que sin su apoyo y cariño jamás hubiese logrado este objetivo.

60194

| |
|----------|
| MFN: |
| Clasif.: |
| E-363 |

Resumen

Para obtener funciones de onda moleculares, en la aproximación Hartree-Fock-Roothaan, es necesario evaluar integrales bielectronicas multicéntricas:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \iint_{IR^3 \times IR^3} \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\sigma(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1)$$

En el Proyecto de Investigación del que formo parte, se ha desarrollado un método de cálculo que permite generar la función de onda electrónica, utilizando una base atómica $\{\phi_i\}$, formada por orbitales 1s de Slater y gaussianos, respectivamente. La evaluación de las integrales (1) es la parte más costosa en tiempo de cálculo, lo que impide en tiempos prudenciales, abordar moléculas de interés en físico-química. En esta Tesis se demuestra que las integrales (1), que sólo involucran orbitales 1s de Slater, pueden expresarse como series; se prueba que las mismas satisfacen las hipótesis necesarias para ser aceleradas por el acelerador de Levin. Se presentan dos métodos y se realiza un estudio del error de truncamiento. Los resultados obtenidos muestran eficiencia en cuanto a precisión y tiempo de cómputo, en relación con los algoritmos que se venían utilizando en el grupo de investigación.

Summary

In order to obtain wave functions, in the Hartree-Fock-Roothaan approach, it is necessary to evaluate integral the following multicenter bielectronic integrals:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \iint_{IR^3 \times IR^3} \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\sigma(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1)$$

In the Research Project, where I work, has been developed a method of calculation; the atomic basis set $\{\phi_i\}$, is formed, by Slater and gaussian 1s orbitals, respectively. The evaluation of the integral (1) is the most expensive part in the calculation, which makes it difficult to extend the studies to molecules of interest in physical-chemistry. In this Thesis it is showed that the integrals in (1), involving 1s Slater orbitals, can be expressed in terms of series; it is proved that these series satisfy the necessary hypothesis in order to be accelerated by using the Levin's accelerator. Two methods are presented and it is carried out a study of the truncation error. The obtained results show efficiency for the precision and the time of computation, respectively, with respect to the algorithms that have been used in the mentioned project.

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 2 |
| 2 | Preliminares | 9 |
| 2.1 | Aceleradores de Convergencia | 9 |
| 2.2 | Las integrales bielectrónicas multicéntricas | 22 |
| 2.3 | Expresión de Shavitt para el cálculo de integrales bielectrónicas | 24 |
| 3 | Métodos Alternativos | 44 |
| 3.1 | Primer Método | 45 |
| 3.2 | Segundo Método | 49 |
| 3.3 | Apéndice del Capitulo 3 | 69 |
| 4 | Conclusiones | 73 |
| 4.1 | Observaciones generales sobre LCAOMIN | 73 |
| 4.2 | Descripción del Primer Método | 75 |
| 4.3 | Descripción del Segundo Método | 79 |
| 4.4 | Resumen y Conclusiones | 86 |
| 1 | Moléculas | 87 |
| | Bibliografía | 89 |

Capítulo 1

Introducción

La estructura electrónica y las propiedades moleculares se determinan en principio por la solución de la ecuación de Schrödinger ([2] -Cap. 1), ([5] -Cap. 2). Para un sistema de N electrones que interactúan entre ellos y los núcleos solo electrostáticamente, dicha ecuación tiene la forma:

$$H\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = E\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1.1)$$

donde:

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{i,j}^{-1} \quad (1.2)$$

es el operador hamiltoniano electrónico, bajo la hipótesis de que los núcleos estén fijos. El operador $h(i)$ consta a su vez del operador energía cinética ($-\frac{1}{2}\nabla^2(i)$) de los nucleos y el de energía potencial ($-\sum_n \frac{Z_n}{r_{ni}}$), debida a la interacción de los electrones con los núcleos, de lo que resulta:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \sum_n \frac{Z_n}{r_{ni}} \quad (1.3)$$

donde Z_n es la carga del núcleo n . La contribución

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

representa la interacción electrostática entre todos los pares de electrones, con

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (1.5)$$

donde \vec{r}_i y \vec{r}_j son los vectores de posición, respecto al origen de coordenadas, de los electrones i y j respectivamente. La función de onda Ψ describe el estado electrónico de la molécula.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación de autovalores. Sus soluciones Ψ_k son las

autofunciones del operador H y los correspondientes autovalores E_k son en este contexto las energías de los estados estacionarios permitidos del sistema electrónico. Este problema no tiene, en general, resolución exacta.

La energía total (E_{TOT}) de la molécula es la suma de la energía electrónica (E) y la energía de repulsión nuclear ($\frac{1}{2} \sum_{n,n'} \frac{Z_n \cdot Z_{n'}}{R_{nn'}}$) donde $R_{nn'}$ se corresponde con las distancias entre los núcleos:

$$E_{TOT} = E + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \frac{Z_n \cdot Z_{n'}}{R_{nn'}} \quad (1.6)$$

En este contexto en donde los núcleos permanecen en posiciones fijas, se hace la hipótesis de que la función de onda electrónica Ψ está dada por un sólo determinante de Slater formado por orbitales moleculares $\{T\}$, de esta manera se estudia la aproximación variacional de la energía electrónica, que viene dada por ([2] -Cáp 4) :

$$E = 2 \sum_R (R|h|R) + \sum_{R,S} (2 (RS|g|RS) - (RS|g|SR)) \quad (1.7)$$

donde

$$(R|h|R) = \int R^*(\vec{r}_1)h(1)R(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \quad (1.8)$$

$$(RS|g|SR) = \int R^*(\vec{r}_1)S(\vec{r}_1)g(1,2)S^*(\vec{r}_2)R(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (1.9)$$

Esta última integral también suele denotarse por $(RS|SR)$

La elección óptima de los orbitales moleculares T se obtiene por minimización de la energía electrónica E . Esto da un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que tampoco puede resolverse exactamente en forma práctica para la mayoría de los casos y es por ello que se han propuesto diversas aproximaciones. La primera de ellas resulta de truncar el conjunto $\{T\}$, la solución buscada puede ahora obtenerse por un proceso iterativo denominado campo autoconsistente (SCF)([2], Cap 5). Es usual considerar a la función T dada por una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), Φ_μ (conjunto de funciones centradas en R_μ) :

$$T(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{R\mu} \cdot \Phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (1.10)$$

[5], con esta expansión resulta el procedimiento denominado SCF-LCAO. En consecuencia son necesarias calcular las integrales dadas en la ecuación (1.9) sobre las funciones Φ_{μ} , las que se denotarán

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \Phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \Phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \Phi_{\lambda}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.11)$$

El grupo de trabajo del que se forma parte, ha generado un programa de cálculos SCF-LCAO para sistemas moleculares. Este permite determinar densidad de carga electrónica, geometrías moleculares, energías, etc.. En dicho algoritmo se elige como conjunto $\{\Phi_{\mu}\}$, al formado por las siguientes funciones de onda normalizadas:

$$\Phi_{\mu}(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha_{\mu}^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha_{\mu}|\vec{r}-\vec{R}_{\mu}|} \quad (1.12)$$

$$\Phi_{\nu}(\vec{r}) = \left(\frac{2\alpha_{\nu}}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_{\nu}|\vec{r}-\vec{R}_{\nu}|^2} \quad (1.13)$$

las que se denominan de Slater (STO) y gaussianas (GTO) respectivamente.

Por medio del programa de cálculo, que se lo denomina LCAOMIN, se aproximan las integrales (1.11) por :

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) \simeq 4\pi \sum_{n=1}^{N1} \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \frac{C_{lmn}^{\mu\nu*} \cdot C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} \quad (1.14)$$

(ver [8]). Donde L y $N1$ son parámetros a determinar, en principio, de acuerdo al error esperado por truncamiento de las series infinitas. Además de L y $N1$, aparece involucrado otro parámetro referido al truncamiento de las integrales: R , dicho parámetro se determina analizando donde es pequeño el producto de las funciones (1.12) y (1.13). ([8] y Capítulo 2 de esta tesis).

Con el programa mencionado se obtienen muy buenos resultados, respecto a las mínimas energías requeridas y a la geometría molecular, pero los tiempos insumidos por los cálculos son altos, por lo que surge la necesidad de contar con un algoritmo mas veloz. Como la mayor parte del tiempo requerido para este cómputo es el involucrado en el cálculo de las integrales bielectrónicas multicéntricas (1.14), aproximadamente un 98% del cálculo

global, se proponen formas alternativas para su cómputo y consecuentemente nuevas subrutinas.

Las integrales bielectrónicas multicéntricas $(\mu\nu|\sigma\lambda)$, son en nuestro problema de naturaleza mixta, pues involucran combinación de las funciones detalladas anteriormente ((1.12) y (1.13)). En este trabajo se consideran solo funciones de Slater (STO) y se calculan cantidades tricéntricas $((\mu\mu|\sigma\lambda), (\mu\nu|\sigma\nu))$ y cantidades cuatricéntricas $((\mu\nu|\sigma\lambda))$, debido a que las cantidades bicéntricas $((\mu\mu|\nu\nu), (\mu\nu|\mu\nu), (\mu\mu|\mu\nu))$ y monocéntricas $((\mu\mu|\mu\mu))$ tienen expresión en términos de funciones elementales [11].

En un trabajo previo [7], se ha mostrado que acelerando las series aproximantes de las integrales bielectrónicas monocéntricas (reduciendo la ec. (1.14) a este caso particular):

$$\begin{aligned}
 (\mu\mu|\mu\mu) &\simeq 4\pi \sum_{n=1}^{N1} \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \frac{(C_{lmn}^{\mu\mu})^2}{k_{ln}^2} = \\
 &4\pi \sum_{n=1}^{N1} \frac{(C_{00n}^{\mu\mu})^2}{k_{0n}^2}
 \end{aligned}
 \tag{1.15}$$

con el Acelerador de Levin [10] se obtienen mejores resultados con respecto a su aproximación y a su tiempo de cálculo. La siguiente tabla muestra algunos resultados al respecto para la cantidad (11|11) donde: $\vec{R}_1 = (0, 0, 0)$, $\alpha_1 = 8.7$ y el radio de la esfera $R = 7$ u.a. . El valor exacto para dicha cantidad es 5.4375 ([7]). En la misma se utiliza la notación $S(N1)$ que indica la suma parcial $N1$ -ésima de la serie (11|11) y $T(N1)$ su valor acelerado por el Acelerador de Levin.

| (11 11) | | |
|---------|------------|------------|
| $N1$ | $S(N1)$ | $T(N1)$ |
| 9 | 2.40097270 | 5.20351359 |
| 21 | 4.37784739 | 5.43748684 |
| 25 | 4.72130744 | 5.43750809 |
| 29 | 4.95751556 | 5.43750101 |
| 35 | 5.17510473 | 5.39966924 |
| 60 | 5.41247489 | |
| 80 | 5.43235914 | |
| 100 | 5.43615792 | |

TABLA 1

Se observa que el valor acelerado para 25 términos obtiene 4 cifras decimales exac-

tas mientras que la suma parcial para 100 términos alcanza solo 2. Este acelerador no es estable en este caso particular puesto que se muestra que el valor acelerado para 35 términos pierde precisión, ello está relacionado a que los términos de las series son positivos. Este hecho contrasta con el comportamiento del acelerador aplicado a las series de términos alternantes. Para dichas series el Teorema de Levin (Teorema 7) garantiza regularidad numérica. Debido a ello se intenta aplicar este acelerador a las series alternantes que representan a las integrales bielectrónicas, puesto que a partir de ciertas propiedades puede lograrse que cumplan con el Teorema mencionado. Para lograr este objetivo se proponen dos caminos.

El primero resulta de una reordenación de las series dadas en la ecuación (1.14) y es la continuación natural de la idea del trabajo [7], en el que se aceleran las cantidades de la forma $(\mu\mu|\mu\mu)$. La reordenación puede realizarse debido a que se prueba previamente la convergencia absoluta de las series en cuestión:

$$4\pi \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{C_{lmn}^{\mu\nu*} C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} \quad (1.16)$$

y se obtiene como primer método una serie aproximante:

$$\sum_{k=1}^{\infty} b[k] \quad (1.17)$$

Al algoritmo que realiza dichos cálculos se lo denomina *M1*. La reordenación propuesta parte de la conocida "Reordenación de Cauchy" [4], en donde cada término de la serie se obtiene como la suma de los elementos de las diagonales de la matriz generada con filas de índice n y columnas de índice l (las diagonales se consideran en dirección Suroeste, Nordeste). Se nota que al aplicar esta reordenación, resultan términos de distinto signo, por lo que se propone un reagrupamiento de los mismos para lograr valores de $b[k]$ alternantes en signo. Se observa que los mismos resultan además decrecientes en valor absoluto con lo que se prueba que las series resultantes son regulares con el acelerador de Levin.

El segundo camino que se implementa en esta tesis parte de la fórmula de Shavitt para el cálculo de las integrales bielectrónicas mencionadas que involucran solo orbitales de Slater [14]:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = K_1 \int_0^\infty \left(\int_0^1 u(1-u)U_3(u,r)du \right) \int_0^1 v(1-v)V_3(v,r)dv j_0(pr)dr \quad (1.18)$$

Esta expresión se simplifica, para el cálculo de integrales tricéntricas, adoptando la siguiente forma:

$$(\mu\nu|\sigma\sigma) = K_2 \int_0^\infty \left(\int_0^1 u(1-u)U_3(u,r)du \right) \frac{j_0(pr)}{[(2\alpha_\sigma)^2 + r^2]^2} dr \quad (1.19)$$

Las mismas se reescriben, utilizando la idea dada en ([12], punto C, pág 8160) y se obtiene una serie:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = K \sum_{n=1}^{\infty} a_n \quad (1.20)$$

con K constante y

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)v(1-v)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right) V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right) \frac{\text{sen}(w)}{w} \frac{1}{p(u,v)} dudvdw \quad (1.21)$$

Esta serie verifica las hipótesis del teorema que garantiza la aceleración de las mismas con regularidad numérica (Teorema 7). A este algoritmo se lo denominó $M2$.

Se han programado ambas propuestas en lenguaje GAUSS 386i versión 3.01, los cálculos se han realizado en una computadora Pentium II, 400 Mhz con procesador Intel MMX, con disco de 4,23 Gb y 32 mb de RAM. A partir de la comparación de los resultados de las nuevas fórmulas de cálculo con la subrutina del programa primitivo del grupo de trabajo resultan conclusiones acerca de los valores numéricos y los tiempos de cálculo. De este análisis se desprende que ambos métodos necesitan del cómputo de pocos términos de las series alternantes para obtener buena precisión con la aplicación del acelerador. También puede derivarse un criterio para truncar la serie propuesta por el método LCAOMIN (ver comentario posterior a ecuación 1.14). Se extraen además conclusiones sobre las ventajas de uno de los métodos propuestos, con respecto al otro. En líneas generales puede

aseverarse que con respecto al tiempo de cálculo el método M2 supera al M1 en por lo menos un 60 %, y a las subrutinas de LCAOMIN en por lo menos un 98 % sin perder precisión en las aproximaciones. Por último, cabe destacar que las subrutinas propuestas por el método *M2* han sido implementadas en el programa LCAOMIN, lográndose con ellas buenas aproximaciones y reducciones importantes con respecto al tiempo de cálculo. Esto permite optimizar al algoritmo mencionado en el estudio de sistemas moleculares.

Uno de los principales logros de este trabajo radica en haber generado métodos que permiten escribir las integrales bielectrónicas en forma de series factibles de ser aceleradas con éxito por el operador de Levin.

Capítulo 2

Preliminares

Este capítulo se divide en tres secciones que se detallan a continuación:

En la sección 2.1 se define un operador acelerador de convergencia. Se muestra la construcción del operador de Levin [10] para una clase de sucesiones particulares. Se prueba su expresión en forma recurrente y se garantiza que la sucesión transformada por el mismo es acelerada para el caso de sucesiones decrecientes en valor absoluto y alternantes. En el presente trabajo, los aceleradores se emplean en los métodos alternativos propuestos.

En la sección 2.2 se obtienen las expresiones que se utilizaron originalmente para el cálculo de las integrales bielectrónicas multicéntricas [8]. Se muestra que dichos aproximantes corresponden a sumas parciales de ciertas series adecuadas.

Finalmente, en la sección 2.3 se presenta el desarrollo de las expresiones de las integrales bielectrónicas tricéntricas y cuatricéntricas que se dan en [14]. Ellas resultan el punto de partida de uno de los métodos propuestos en el presente trabajo.

2.1 Aceleradores de Convergencia

Definición 1 *Dados \mathbb{S} y $\bar{\mathbb{S}}$ clases de sucesiones convergentes, un operador acelerador de convergencia es una función*

$$T : \mathbb{S} \rightarrow \bar{\mathbb{S}}$$

$$T(s) = t$$

donde $s = (s_n)_{n \geq 0} \in \mathbb{S}$ y $t = (t_n)_{n \geq 0} \in \bar{\mathbb{S}}$, si cumple

- (1) $t = T(s)$ converge para cada $s \in \mathbb{S}$
- (2) Si $\lim_{n \rightarrow \infty} s_n = L \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} t_n = L$
- (3) $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t_n - L}{s_n - L} = 0$

Nota 1 En este trabajo se aplicarán aceleradores de convergencia a series, para ello se consideran las correspondientes sucesiones de sumas parciales. Las mismas son dependientes de dos índices, debido a que las series que se trabajan son dobles.

Nota 2 Las sucesiones dobles s_{n_1, n_2} se las notará como $s_{\underline{n}}$.

En relación a lo dicho anteriormente se necesita la siguiente:

Definición 2 Sea $f : \mathbb{N} \times \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{R}$ una sucesión doble y $g : \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N} \times \mathbb{N}$ una función biyectiva. Sea G la sucesión definida por $G(n) = f(g(n))$ para todo $n \in \mathbb{N}$. Entonces g es una reordenación de la sucesión doble f en la sucesión G .

El siguiente resultado será de utilidad para la reordenación de las series dobles antes mencionadas.[15]

Teorema 1 Sea $\sum_{m,n} f(m, n)$ una serie doble dada y g una reordenación de la sucesión doble f en la sucesión G . Entonces

- (1) $\sum_n G(n)$ converge absolutamente si y sólo si $\sum_{m,n} f(m, n)$ converge absolutamente. Suponiendo que $\sum_{m,n} f(m, n)$ converja absolutamente, con suma S , se tiene además:
- (2) $\sum_n G(n) = S$.
- (3) $\sum_n f(m, n)$ y $\sum_m f(m, n)$ son ambas absolutamente convergentes.
- (4) Si $A_m = \sum_n f(m, n)$ y $B_n = \sum_m f(m, n)$, las series $\sum_m A_m$ y $\sum_n B_n$ son ambas absolutamente convergentes y su suma es S .

Nota 3 De acuerdo al comportamiento asintótico que poseen las series, se utilizan distintos esquemas de aceleración [10], en particular en nuestro trabajo se encuentra apropiado utilizar el acelerador de Levin, cuya construcción se detalla a continuación.

Construcción del Acelerador de Levin

Dadas sucesiones s , de la forma

$$s_n = S + R(n) \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{(n+1)^{i-1}}, n \geq 0 \quad (2.22)$$

donde S es un número real, se desea determinar la transformación

$$t_n = (T(s))_n$$

que sea exacta para esta clase de sucesiones, esto es

$$(T(s))_n = S, \forall n \quad (2.23)$$

Para obtener una expresión de t_n es oportuno considerar la siguiente definición:

Definición 3

$$\Delta P(x) = P(x+h) - P(x)$$

$$\Delta^0 P(x) = P(x)$$

$$\Delta^j P(x) = \Delta (\Delta^{j-1} P(x)) \text{ para } j > 1$$

En el caso de sucesiones:

$$\Delta u_n = u_{n+1} - u_n$$

Ciertas propiedades del operador Δ que presentamos a continuación, nos permitirán determinar una expresión para el acelerador de Levin.

Lema 2 Δ^j es lineal

Dem: Por inducción:

Si $j = 1$

$$\begin{aligned} \Delta(aP(x) + bQ(x)) &= (aP(x+h) + bQ(x+h)) - (aP(x) + bQ(x)) = \\ &= a(P(x+h) - P(x)) + b(Q(x+h) - Q(x)) \\ &= a\Delta P(x) + b\Delta Q(x) \end{aligned}$$

Se supone válido para $k = j - 1$

$$\Delta^{j-1}(aP(x) + bQ(x)) = a\Delta^{j-1}P(x) + b\Delta^{j-1}Q(x)$$

y se prueba para $k = j$

$$\begin{aligned} \Delta^j(aP(x) + bQ(x)) &= \Delta(\Delta^{j-1}(aP(x) + bQ(x))) \\ &= \Delta(a\Delta^{j-1}P(x) + b\Delta^{j-1}Q(x)) \\ &= a\Delta^j P(x) + b\Delta^j Q(x) \end{aligned}$$

Esto es lo que se deseaba probar.

■

Lema 3 Si P es un polinomio de grado n , $\Delta^j P$ es un polinomio de grado $n - j$

Dem:

Sea

$$P(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$$

Para $j = 1$

$$\begin{aligned} \Delta(P) &= P(x+h) - P(x) \\ &= [a_0 + a_1(x+h) + a_2(x+h)^2 + \dots + a_n(x+h)^n] - \\ &\quad [a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n] \\ &= Q(x) + a_n[(x+h)^n - x^n] \end{aligned} \tag{2.24}$$

donde

$$gr(Q) \leq n - 1$$

Desarrollando por el binomio de Newton

$$\begin{aligned} (x+h)^n - x^n &= \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} x^{n-j} h^j - x^n = \sum_{j=1}^n \binom{n}{j} x^{n-j} h^j + x^n - x^n \\ &= \sum_{j=1}^n \binom{n}{j} x^{n-j} h^j \end{aligned}$$

esta diferencia resulta un polinomio de orden $n - 1$, con ello (2.24) es un polinomio de grado $n - 1$.

La demostración se completa por inducción. Asumamos que el resultado es válido para $k = j - 1$; esto es, si $P(x)$ es un polinomio de grado n , $\Delta^{j-1}(P)$ es un polinomio de grado $n - (j - 1)$.

Se probará para $k = j$:

Si se utiliza lo probado para el caso $j = 1$, la hipótesis inductiva y la propiedad

$$\Delta^j(P) = \Delta(\Delta^{j-1}(P))$$

se obtiene que $\Delta^j(P)$ es un polinomio de grado $n - (j - 1) - 1 = n - j$

Con lo que queda demostrado el resultado. ■

Lema 4 Si P es un polinomio de grado n , $\Delta^j P = 0$, si $j > n$

Dem: Por el resultado anterior

$\Delta^n P$ es un polinomio de orden 0

Luego considerando $j > n$,

$$\Delta^j P = \Delta^{j-n}(\Delta^n P) = \Delta^{j-n}(c) = 0 \quad \blacksquare$$

A continuación se dará una forma alternativa para $\Delta^k u_n$

Lema 5

$$\Delta^k u_n = \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} u_{n+k-j} = (-1)^k \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} u_{n+j} \quad (2.25)$$

Dem:

Se probará la primera igualdad:

Para $i = 1$, se vé fácilmente.

Suponiéndola válida para $i = k - 1$

$$\Delta^{k-1} u_n = \sum_{j=0}^{k-1} (-1)^j \binom{k-1}{j} u_{n+k-j-1}$$

Se probará para $i = k$

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{j=0}^{k-1} (-1)^j \binom{k-1}{j} u_{n+k-j-1} \right] - \left[\sum_{j=0}^{k-1} (-1)^j \binom{k-1}{j} u_{n+k-j-1} \right] \\ &= u_{n+k} + \sum_{j=1}^{k-1} (-1)^j \left[\binom{k-1}{j} + \binom{k-1}{j-1} \right] u_{n+k-j} + (-1)^k u_n \\ &= \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} u_{n+k-j} \end{aligned}$$

Esta última igualdad es válida debido a que

$$\begin{aligned} \binom{k-1}{j} + \binom{k-1}{j-1} &= \frac{(k-1)!}{(k-j-1)!j!} + \frac{(k-1)!}{(k-j)!(j-1)!} \\ &= \frac{(k-1)!(k-j) + (k-1)!j}{(k-j)!j!} = \frac{(k-1)!k}{(k-j)!j!} \\ &= \binom{k}{j} \end{aligned}$$

Ahora se probará la segunda igualdad :

Si se recuerda que

$$\binom{k}{j} = \binom{k}{k-j}$$

y se realiza la sustitución $t = k - j$, se puede escribir

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} u_{n+k-j} &= \sum_{t=0}^k (-1)^{k-t} \binom{k}{k-t} u_{n+t} \\ &= (-1)^k \sum_{t=0}^k (-1)^t \binom{k}{t} u_{n+t} \end{aligned}$$

■

Con los resultados dados anteriormente se puede determinar precisamente la transformación de Levin de la siguiente manera:

Teorema 6

$$(T_k(s))_n = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{s_{n+j}}{R(n+j)}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{1}{R(n+j)}} \quad (2.26)$$

Dem:

Al sustituir (2.23) en (2.22), se obtiene

$$s_n = t_n + R(n) \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{(n+1)^{i-1}} \quad (2.27)$$

De aquí que

$$\frac{s_n - t_n}{R(n)} = \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{(n+1)^{i-1}}$$

Si se multiplica la igualdad por

$$(n+1)^{k-1}$$

se tiene

$$\frac{s_n - t_n}{R(n)} (n+1)^{k-1} = \sum_{i=1}^k c_i (n+1)^{k-1-i+1} = \sum_{i=1}^k c_i (n+1)^{k-i}$$

que es un polinomio de orden $k - 1$.

Al aplicar el operador Δ^k a la igualdad previa y usar el lema 4, se obtiene

$$\Delta^k \left(\frac{s_n - t_n}{R(n)} (n+1)^{k-1} \right) = 0$$

Tesis de Maestría en Matemática Aplicada - Claudia Cecilia Denner

Como Δ^k es lineal (lema 2)

$$\Delta^k \left(\frac{s_n}{R(n)} (n+1)^{k-1} \right) = t_n \Delta^k \left(\frac{1}{R(n)} (n+1)^{k-1} \right)$$

despejando

$$t_n = \frac{\Delta^k \left(\frac{s_n}{R(n)} (n+1)^{k-1} \right)}{\Delta^k \left(\frac{1}{R(n)} (n+1)^{k-1} \right)}$$

Utilizando el lema 5

$$t_n = (T_k(s))_n = \frac{(-1)^k \cdot \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{s_{n+j}}{R(n+j)}}{(-1)^k \cdot \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{1}{R(n+j)}}$$

y de aquí que

$$t_n = (T_k(s))_n = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{s_{n+j}}{R(n+j)}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{1}{R(n+j)}}$$

■

Nota 4 De acuerdo a la elección de $R(n)$ surgen distintas transformaciones de Levin ([10], pág. 33):

Transformación t de Levin

$$R(n) = \Delta s_{n-1} = s_n - s_{n-1}$$

Transformación u de Levin

$$R(n) = (n+1)\Delta s_{n-1}$$

Transformación v de Levin

$$R(n) = \frac{-\Delta s_{n-1} - \Delta s_n}{\Delta^2 s_n}$$

Se trabajará con la transformación u de Levin, que en caso de ser las sucesiones formadas por las sumas parciales de series, toma la forma

$$R(n) = (n+1)\Delta s_{n-1} = (n+1)a_n \quad (2.28)$$

De esta manera (2.26) se expresa:

$$\begin{aligned}
 (T_k(s))_n &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{s_{n+j}}{(n+j+1)a_{n+j}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-1} \frac{1}{(n+j+1)a_{n+j}}} \\
 &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{s_{n+j}}{a_{n+j}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}}} \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

En general, la transformación u no es regular, esto es, existen sucesiones convergentes para las cuales las transformaciones T_k aplicadas a estas sucesiones o bien no convergen o convergen a un límite distinto. Este no es el caso, sin embargo, cuando se consideran sucesiones que son sumas parciales de sucesiones alternantes. Esto se muestra en el siguiente resultado.

Teorema 7 *La transformación u de Levin es regular cuando se utiliza para acelerar sumas parciales de una serie alternante convergente.*

Dem: Dada una sucesión alternante convergente $a = (a_n)_{n \geq 0}$, sea s la sucesión de sumas parciales. Entonces

$$\begin{aligned}
 \Delta s_{n+j} &= s_{n+j+1} - s_{n+j} \\
 &= a_{n+j+1}
 \end{aligned}$$

Consideremos la matriz doblemente infinita

$$A[n, q] = \begin{cases} \frac{(-1)^{q-n} \binom{k}{q-n} (q+1)^{k-2} \frac{1}{a_q}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}}} & q = n, \dots, n+k \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

escribiendo $q = n + j$ con $j = 0, \dots, k$:

$$A[n, n+j] = \begin{cases} \frac{(-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}}} & j = 0, \dots, k \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Véamos que esta matriz es de Toeplitz [3]

1) $\sum_q |A[n, q]|$ es acotada para toda fila

Como a_n es alternante, la sucesión de término general $(-1)^j \frac{1}{a_{n+j}}$ es de signo constante, luego

$$\begin{aligned} \left| \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}} \right| &= \sum_{j=0}^k \left| (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}} \right| \\ &= \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{|a_{n+j}|} \end{aligned}$$

Así

$$\sum_q |A[n, q]| = \frac{\sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{|a_{n+j}|}}{\sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{|a_{n+j}|}} = 1 \quad \forall n$$

2) Es claro que $\sum_q A[n, q] = 1$, por lo que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_q A[n, q] = 1$$

3) Además por la definición de la matriz: $\lim_{q \rightarrow \infty} A[n, q] = 0$

Luego por el teorema de Toeplitz [3], $A_n \cdot s$ converge al mismo límite que la sucesión s

Pero:

$$\begin{aligned} (0 \quad \dots \quad 0 \quad A[n, n] \quad \dots \quad A[n, n+k] \quad 0 \quad \dots \quad 0 \quad \dots) \cdot \begin{pmatrix} A_n \cdot s \\ s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_n \\ \vdots \\ s_{n+k} \\ \vdots \end{pmatrix} &= \\ \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{s_{n+j}}{a_{n+j}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{a_{n+j}}} &= (T_k(s))_n = b_n \end{aligned}$$

Luego $b = (b_n)_{n \geq 0}$, con $b_n = A_n \cdot s = (T_k(s))_n$ converge al mismo límite que s . ■

Si se considera

$$A_{kn} = \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(n+j+1)^{k-2}}{(n+k+1)^k} \frac{s_{n+j}}{a_{n+j}} \quad (2.30)$$

$$B_{kn} = \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(n+j+1)^{k-2}}{(n+k+1)^k} \frac{1}{a_{n+j}} \quad (2.31)$$

resulta

$$(T_k(s))_n = \frac{A_{kn}}{B_{kn}} \quad (2.32)$$

Lema 8 *Los términos A_{kn} y B_{kn} dados en (2.30) y (2.31) satisfacen la relación de recurrencia*

$$Q_{kn} = -Q_{k-1,n+1} + \frac{(n+1)(n+k)^{k-1}}{(n+k+1)^k} \cdot Q_{k-1,n}; k \geq 1, n \geq 0 \quad (2.33)$$

Con los valores iniciales

$$\begin{aligned} A_{0n} &= \frac{s_n}{(n+1)^2 a_n} \\ B_{0n} &= \frac{1}{(n+1)^2 a_n} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Conociendo a_0, a_1, \dots, a_n y las sumas parciales S_0, S_1, \dots, S_n se tiene que

$$T_n(s_0) = \frac{A_{n0}}{B_{n0}} \quad (2.35)$$

es una buena aproximación del

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s_n = S$$

cuando se utiliza para acelerar sumas parciales de una serie alternante convergente.

Dem:

Se probará la recursividad sobre la expresión de A_{kn} (ver (2.30))

Denominando

$$D = A_{k-1,n+1} = \sum_{j=0}^{k-1} (-1)^j \binom{k-1}{j} \frac{(n+j+1)^{k-3}}{(n+k+1)^{k-1}} \frac{s_{n+j+1}}{a_{n+j+1}}$$

y

$$E = A_{k-1,n} = \sum_{j=0}^{k-1} (-1)^j \binom{k-1}{j} \frac{(n+j+1)^{k-3}}{(n+k)^{k-1}} \frac{s_{n+j}}{a_{n+j}}$$

Realizando el cambio de variables $t = j + 1$, en D , este término puede escribirse

$$D = - \sum_{j=1}^k (-1)^j \binom{k-1}{j-1} \frac{(n+j)^{k-3}}{(n+k+1)^{k-1}} \frac{s_{n+j}}{a_{n+j}}$$

Reemplazando en (2.33)

$$\begin{aligned}
 & \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} \frac{(n+j+1)^{k-2} s_{n+j}}{(n+k+1)^k a_{n+j}} \\
 &= -D + \frac{(n+1)(n+k)^{k-1}}{(n+k+1)^k} \cdot E \\
 &= \sum_{j=1}^k (-1)^j \binom{k-1}{j-1} \frac{(n+j+1)^{k-3} s_{n+j}}{(n+k+1)^{k-1} a_{n+j}} \\
 & \quad + \frac{(n+1)(n+k)^{k-1}}{(n+k+1)^k} \sum_{j=0}^{k-1} (-1)^j \binom{k-1}{j} \frac{(n+j+1)^{k-3} s_{n+j}}{(n+k)^{k-1} a_{n+j}}
 \end{aligned}$$

Se probará la igualdad, término a término:

Para $j = 0$: se debe probar

$$\binom{k}{0} \frac{(n+1)^{k-2} s_n}{(n+k+1)^k a_n} = \frac{(n+1)(n+k)^{k-1}}{(n+k+1)^k} \binom{k-1}{0} \frac{(n+1)^{k-3} s_n}{(n+k)^{k-1} a_n}$$

y para $j = k$

$$\binom{k}{k} \frac{(n+k+1)^{k-2} s_{n+k}}{(n+k+1)^k a_{n+k}} = \binom{k-1}{k-1} \frac{(n+k+1)^{k-3} s_{n+k}}{(n+k+1)^{k-1} a_{n+k}}$$

las cuales son verdaderas, simplificando convenientemente.

Para $k > j \geq 1$

$$\begin{aligned}
 \binom{k}{j} \frac{(n+j+1)^{k-2}}{(n+k+1)^k} &= \binom{k-1}{j-1} \frac{(n+j+1)^{k-3}}{(n+k+1)^{k-1}} + \\
 & \quad \binom{k-1}{j} \frac{(n+1)(n+k)^{k-1} (n+j+1)^{k-3}}{(n+k+1)^k (n+k)^{k-1}}
 \end{aligned}$$

Reacomodando esta expresión

$$\binom{k}{j} = \binom{k-1}{j-1} \frac{n+k+1}{n+j+1} + \binom{k-1}{j} \frac{n+1}{n+j+1}$$

o equivalentemente

$$(n+j+1) \binom{k}{j} = \binom{k-1}{j-1} (n+k+1) + \binom{k-1}{j} (n+1)$$

Se probará ahora esta igualdad

$$\frac{(n+j+1) \cdot k!}{(k-j)! \cdot j!} = \frac{(k-1)!}{(k-j)! \cdot (j-1)!} (n+k+1) + \frac{(k-1)!}{(k-j-1)! \cdot j!} (n+1)$$

Simplificando convenientemente

$$k(n + j + 1) = j(n + k + 1) + (k - j)(n + 1)$$

Esta última expresión se satisface, lo que prueba la recurrencia para A_{kn}

La recursividad para B_{kn} se prueba de manera similar.

Por la ecuación (2.32):

$$(T_n(s))_0 = \frac{A_{n0}}{B_{n0}}$$

Además como la transformación de Levin se formula para sucesiones que verifican:

$$s_n = S + R(n) \cdot f(n), n \geq 0$$

donde

$$f(x) = \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{(x+1)^{i-1}}$$

y esta es una suma de funciones continuas e infinitamente diferenciables para $x \geq n$, se sigue por (Corolario 2, pág 319 [1]) y de lo probado en 1) en el Teorema anterior que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (T_n(s))_0 = S$$

lo que prueba la tesis ■

La transformación de Levin es no lineal. No obstante ello valen las siguientes propiedades ([6], pág 380).

Lema 9 *La transformación t dada por (2.26) satisface*

$$\begin{aligned} t(s+c) &= t(s) + C \\ t(\gamma s) &= \gamma t(s) \end{aligned} \tag{2.36}$$

para cualquier sucesión $s = (s_n)_{n \geq 0}$ y cualquier sucesión $c = (c_n)_{n \geq 0}$ con $c_n = C, n \geq 0$.

Dem Sea

$$b = s + c$$

Entonces, $b = (b_n)_{n \geq 0}$, con $b_n = s_n + C$ para todo $n \geq 0$. Luego

$$\begin{aligned} \Delta b_{n+j} &= b_{n+j+1} - b_{n+j} \\ &= s_{n+j+1} + C - (s_{n+j} + C) \\ &= \Delta s_{n+j} \end{aligned}$$

Se tiene entonces que

$$T_k(b) = \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{b_{n+j}}{\Delta b_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta b_{n+j-1}}}$$

Como

$$b_n = s_n + c$$

se sigue

$$\begin{aligned} (T_k(b))_n &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{b_{n+j}}{\Delta b_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta b_{n+j-1}}} \\ &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{s_{n+j} + C}{\Delta s_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} \\ &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \left(\frac{s_{n+j}}{\Delta s_{n+j-1}} + \frac{C}{\Delta s_{n+j-1}} \right)}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} \\ &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{s_{n+j}}{\Delta s_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} + \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{C}{\Delta s_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} \\ &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{s_{n+j}}{\Delta s_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} + \frac{c \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} \\ &= (T_k(s))_n + C \end{aligned}$$

La segunda propiedad a verificar es

$$\begin{aligned} (T_k(\gamma s))_n &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{\gamma s_{n+j}}{\gamma \Delta s_{n+j-1}}}{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\gamma \Delta s_{n+j-1}}} \\ &= \frac{\sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{s_{n+j}}{\Delta s_{n+j-1}}}{\frac{1}{\gamma} \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{k}{j} (n+j+1)^{k-2} \frac{1}{\Delta s_{n+j-1}}} \\ &= \gamma (T_k(s))_n. \quad \blacksquare \end{aligned}$$

2.2 Las integrales bielectrónicas multicéntricas

Como se vió en (1.11), las integrales bielectrónicas multicéntricas se definen por

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \Phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \Phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \Phi_{\lambda}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.37)$$

donde $\Phi_{\alpha}(\vec{r})$ es un orbital atómico centrado en R_{α} .

Esta integral es sobre todo el espacio y puede ser reescrita de la siguiente manera

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \int_{|\vec{r}_1|, |\vec{r}_2| < R} \Phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \Phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \Phi_{\lambda}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + (ST)_{\mu\nu\sigma\lambda}(R) \quad (2.38)$$

donde $(ST)_{\mu\nu\sigma\lambda}(R)$ es el resultado de la integral fuera de la esfera de radio R , esta elección se realiza debido a que si los cuatro centros están dentro de la esfera de radio R y alejados del borde, el primer sumando de (2.38) denotado por $(\mu\nu|\sigma\lambda)_R$ es un buen aproximante [8]. Además dentro de la esfera puede construirse un conjunto completo de funciones como se muestra a continuación:

2.2.1 Aproximantes de la integral a partir de un conjunto completo de funciones

Definición 4 Se elige como conjunto completo de funciones al formado por

$$U_{lmn}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{B}_{ln} \left[J_{l+\frac{1}{2}}(k_{in}r)/r^{\frac{1}{2}} \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.39)$$

donde $J_{l+\frac{1}{2}}(x)$ representa la función de Bessel de orden $l + \frac{1}{2}$, y es computada como

$$J_{l+\frac{1}{2}}(z) = \begin{cases} \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[\text{sen}\left(z - \frac{1}{2}l\pi\right) A_l(z) + \cos\left(z - \frac{1}{2}l\pi\right) B_l(z) \right] & \text{para } z \geq 1 \\ \left(\frac{1}{2}z\right)^{l+\frac{1}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\frac{1}{4}z^2)^k}{k! \Gamma(l+k+\frac{3}{2})} & \text{para } z \leq 1 \end{cases}$$

donde

$$A_l(z) = \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{1}{2}l \rfloor} (-1)^r \frac{A_{l,r}}{(4z^2)^r}$$

$$B_l(z) = \left(\frac{1}{2z}\right) \sum_{r=0}^{[\frac{1}{2}(l-1)]} (-1)^r \frac{B_{l,r}}{(4z^2)^r}$$

$$A_{m,r} = \frac{(l+2r)!}{(2r)!(m-2r)!}$$

$$B_{m,r} = \frac{(l+2r+1)!}{(2r+1)!(m-2r-1)!}$$

$$\mathcal{B}_{\ln} = \frac{2^{\frac{1}{2}}}{\left[RJ_{l+\frac{1}{2}}(k_{\ln}R)\right]}$$

y k_{\ln} son constantes que verifican

$$J_{l-\frac{1}{2}}(k_{\ln}R) = 0$$

Las funciones $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ representan los armónicos esféricos normalizados

Por las propiedades que posee el conjunto completo $U_{lmn}(r, \theta, \varphi)$ respecto del operador de Coulomb [2], se puede escribir (Ref [13])

$$(\mu\nu|\sigma\lambda)_R \simeq 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_{lmn}^{\mu\nu*} C_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{\ln}^2} \quad (2.40)$$

donde

$$C_{lmn}^{\sigma\lambda} = \int_{|\vec{r}| < R} dV \Phi_{\sigma}(\vec{r}) \Phi_{\lambda}(\vec{r}) U_{lmn}(\vec{r}) \quad (2.41)$$

Desde un punto de vista práctico es más fácil evaluar la integral de (2.41) sobre todo el espacio, a estas cantidades se las denomina $\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}$ y la ecuación (2.40) puede expresarse como

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = 4\pi \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^N \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{\ln}^2} + (ST)_{\mu\nu\sigma\lambda}(R) + E_{\mu\nu\sigma\lambda}(R, L, N) \quad (2.42)$$

donde L , N y R son números naturales elegidos apropiadamente de manera que cumplan con la propiedad de que $E_{\mu\nu\sigma\lambda}(R, L, N)$ y $(ST)_{\mu\nu\sigma\lambda}(R)$ sean lo suficientemente pequeños para lograr la precisión deseada.

A continuación se presentan expresiones explícitas para los coeficientes $\Gamma_{lmn}^{\mu\nu}$

2.2.2 Los coeficientes $\Gamma_{lmn}^{\mu\nu}$

Los coeficientes $\Gamma_{lmn}^{\mu\nu}$ para orbitales atómicos 1s de Slater, se expresan como [8]

$$\Gamma_{lmn}^{\mu\nu} = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} (\alpha_\mu \alpha_\nu)^{\frac{5}{2}} \left| \vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu \right|^5 \int_0^1 dx x(1-x) k(z_{\mu\nu}(x)) U_{lmn}^* \left(\vec{P}_{\mu\nu} \right) \quad (2.43)$$

donde

$$\vec{P}_{\mu\nu}(x) = x \vec{R}_\nu + (1-x) \vec{R}_\mu \quad (2.44)$$

$$k(z) = \frac{\exp(-z)}{z^3} \left[1 + \frac{3}{z} + \frac{3}{z^2} \right] \quad (2.45)$$

$$z_{\mu\nu}(x) = \left| \vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu \right| \left\{ k_{ln}^2 (1-x)x + \alpha_\mu^2 x + \alpha_\nu^2 (1-x) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

Con esto

$$(\mu\nu|\sigma\lambda)_R \simeq 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} \quad (2.47)$$

2.3 Expresión de Shavitt para el cálculo de integrales bielectrónicas

En esta sección se exhibirá una nueva expresión para las cantidades

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \Phi_\mu^*(\vec{r}_1) \Phi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \Phi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.48)$$

y

$$(\mu\mu|\sigma\lambda) = \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \Phi_\mu^*(\vec{r}_1) \Phi_\mu(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \Phi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.49)$$

donde las funciones involucradas sólo son de Slater. Para obtener dicha expresión se reescribirán las funciones involucradas como integrales en donde intervienen funciones gaussianas.

Lema 10

$$\int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0)$$

Dem:

$$\left(\int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \right)^2 = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) \exp(-ay^2) dx dy$$

Pasando a coordenadas polares, la expresión anterior puede escribirse

$$\begin{aligned} \left(\int_0^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \right)^2 &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{+\infty} \exp(-ar^2) r dr d\theta \\ &= \frac{\pi}{2} \int_0^{+\infty} \exp(-ar^2) r dr \\ &= \frac{\pi}{4a} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Lema 11

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \alpha^{-1/2} \exp(-\alpha r^2) d\alpha \quad (r > 0)$$

Dem:

Para calcular la integral

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^{-1/2} \exp(-xr^2) dx$$

se usa la sustitución $u^2 = xr^2$, así

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^{-1/2} \exp(-xr^2) dx = \frac{2}{\sqrt{\pi r}} \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du$$

Si se utiliza el lema anterior queda

$$\frac{2}{\sqrt{\pi r}} \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du = \frac{2}{\sqrt{\pi r}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{r} \quad \blacksquare$$

Lema 12 Si el integrando es el producto de una función gaussiana y una función exponencial simple, se tiene

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2 + 2\beta x) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2}{\alpha}\right) \quad (\alpha > 0) \quad (2.50)$$

Dem:

Al realizar la sustitución $z = x - \frac{\beta}{\alpha}$ (o $x = z + \frac{\beta}{\alpha}$)

$$-\alpha x^2 + 2\beta x = -\alpha \left(z + \frac{\beta}{\alpha}\right)^2 + 2\beta \left(z + \frac{\beta}{\alpha}\right) = -\alpha z^2 + \frac{\beta^2}{\alpha}$$

La integral puede ser escrita

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2 + 2\beta x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha z^2 + \frac{\beta^2}{\alpha}) dz = \\ 2 \exp(\frac{\beta^2}{\alpha}) \int_0^{\infty} \exp(-\alpha z^2) dz &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp(\frac{\beta^2}{\alpha}) \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Definición 5 Si $\vec{R}_\mu, \vec{r} \in \mathbb{R}^3$ entonces se denotará por r_μ a la norma euclidea del vector $\vec{r} - \vec{R}_\mu$. Es decir

$$r_\mu = |\vec{r} - \vec{R}_\mu|$$

Lema 13 El producto de dos funciones gaussianas con diferentes centros \vec{A} y \vec{B} es una constante por otra función gaussiana cuyo centro es un punto del segmento \overline{AB} . Específicamente si

$$C = \frac{a\vec{A} + b\vec{B}}{a+b}$$

entonces

$$\exp(-ar_A^2) \exp(-br_B^2) = \exp\left(\left(-\frac{a.b}{a+b}\right) |\vec{A} - \vec{B}|^2\right) \exp(-(a+b) \cdot r_C^2)$$

Dem: Como

$$-ar_A^2 = -a(\vec{r} - \vec{A}, \vec{r} - \vec{A}) = -a|\vec{r}|^2 + 2a(\vec{r}, \vec{A}) - a|\vec{A}|^2 \quad (2.51)$$

y de la misma manera

$$-br_B^2 = -b|\vec{r}|^2 + 2b(\vec{r}, \vec{B}) - b|\vec{B}|^2 \quad (2.52)$$

sumando miembro a miembro (2.51) y (2.52), se obtiene

$$\begin{aligned} &-ar_A^2 - br_B^2 \\ &= -(a+b)|\vec{r}|^2 + 2(\vec{r}, a\vec{A} + b\vec{B}) - a|\vec{A}|^2 - b|\vec{B}|^2 \\ &= -(a+b) \left[|\vec{r}|^2 + 2\left(\vec{r}, \frac{a\vec{A} + b\vec{B}}{a+b}\right) \right] - a|\vec{A}|^2 - b|\vec{B}|^2 \\ &= -(a+b)|\vec{r} - \vec{C}|^2 + (a+b)|\vec{C}|^2 - a|\vec{A}|^2 - b|\vec{B}|^2 \\ &= -(a+b)r_C^2 - \left(\frac{a.b}{a+b}\right) |\vec{A} - \vec{B}|^2 \quad \blacksquare \end{aligned}$$

De la siguiente igualdad se puede obtener la expresión para las funciones STO:

Lema 14

$$e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left[-t^2 - \left(\frac{x}{2t} \right)^2 \right] dt \quad (2.53)$$

Dem: Sea

$$I(x) = \int_0^{\infty} \exp \left(- \left(t - \frac{x}{2t} \right)^2 \right) dt$$

entonces

$$\begin{aligned} I'(x) &= \int_0^{\infty} \exp \left(- \left(t - \frac{x}{2t} \right)^2 \right) \cdot \left(1 - \frac{x}{2t^2} \right) dt = \\ &= I(x) - \int_0^{\infty} \frac{x}{2t^2} \exp \left(- \left(t - \frac{x}{2t} \right)^2 \right) dt \end{aligned}$$

al usar la sustitución $u = \frac{x}{2t}$ se logra

$$I'(x) = I(x) - \int_0^{\infty} \exp \left(- \left(\frac{x}{2u} - u \right)^2 \right) du = I(x) - I(x) = 0$$

por lo tanto $I(x)$ es una función constante, por ello

$$I(x) = I(0) = \int_0^{\infty} \exp(-t^2) dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

desarrollando el cuadrado del binomio, se obtiene

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \int_0^{\infty} \exp \left(-t^2 + x - \left(\frac{x}{2t} \right)^2 \right) dt = e^x \int_0^{\infty} \exp \left(-t^2 - \frac{x^2}{4t^2} \right) dt$$

y luego

$$e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left(-t^2 - \frac{x^2}{4t^2} \right) dt$$

■

Con esta expresión las funciones 1s de Slater quedan expresadas como:

Lema 15

$$e^{-\alpha r} = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{-\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{\alpha^2}{4s} - sr^2 \right] ds$$

Dem:

Primero se prueba que

$$e^{-x} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{1}{4s} - sx^2 \right) s^{-\frac{3}{2}} ds$$

Al aplicar la sustitución $s = \frac{1}{4t^2}$ a (2.53), se obtiene

$$e^{-x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{1}{4s} - sx^2 \right) s^{-\frac{3}{2}} ds$$

Si se introduce

$$x = \alpha r$$

en la ecuación anterior

$$e^{-\alpha r} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{4s} - s\alpha^2 r^2\right) s^{-\frac{3}{2}} ds$$

y se elige la sustitución

$$u = \alpha^2 s$$

se llega al resultado deseado. ■

Teniendo en cuenta la expresión (2.48), que las funciones involucradas son del tipo STO (1.12) y el Lema anterior, puede escribirse

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \frac{1}{16\pi^2} \alpha_\mu \alpha_\nu \alpha_\sigma \alpha_\lambda \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (s_1 s_2 s_3 s_4)^{-\frac{3}{2}} \\ &\quad \exp\left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4s_1} - \frac{\alpha_\nu^2}{4s_2} - \frac{\alpha_\sigma^2}{4s_3} - \frac{\alpha_\lambda^2}{4s_4}\right) \\ &\quad \langle r_{12}^{-1} \rangle_G (s_1, s_2, s_3, s_4) ds_1 ds_2 ds_3 ds_4 \end{aligned} \quad (2.54)$$

donde

$$\begin{aligned} &\langle r_{12}^{-1} \rangle_G (s_1, s_2, s_3, s_4) \\ &= \int \int (r_{12})^{-1} \exp(-s_1 r_{1\mu}^2 - s_2 r_{1\nu}^2 - s_3 r_{2\sigma}^2 - s_4 r_{2\lambda}^2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (2.55)$$

El siguiente resultado es necesario para poder simplificar la expresión (2.54)

Lema 16

$$\begin{aligned} &\langle r_{12}^{-1} \rangle_G (a, b, c, d) \\ &= \frac{2\pi^{\frac{5}{2}} F_0 \left[\frac{(a+b)(c+d)}{a+b+c+d} (\vec{P} - \vec{Q})^2 \right]}{(a+b)(c+d)(a+b+c+d)^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad \cdot \exp \left[-\frac{ab}{a+b} (\vec{A} - \vec{B})^2 - \frac{cd}{c+d} (\vec{C} - \vec{D})^2 \right] \end{aligned} \quad (2.56)$$

donde

$$\vec{P} = \frac{a\vec{A} + b\vec{B}}{(a+b)} \text{ y } \vec{Q} = \frac{c\vec{C} + d\vec{D}}{(c+d)}$$

y

$$F_0(x) = \int_0^1 \exp(-xu^2) du$$

Dem

$$\begin{aligned} & \langle r_{12}^{-1} \rangle_G(a, b, c, d) \\ &= \int \int (r_{12})^{-1} \exp(-ar_{1A}^2 - br_{1B}^2 - cr_{2C}^2 - dr_{2D}^2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Utilizando el resultado dado para el producto de dos gaussianas (Lema 13), se obtiene

$$\begin{aligned} \langle r_{12}^{-1} \rangle_G(a, b, c, d) &= \exp\left(-\frac{a.b}{a+b} \overline{AB}^2 - \frac{c.d}{c+d} \overline{CD}^2\right) \iint \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & \exp(-pr_{1P}^2 - qr_{2Q}^2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (2.57)$$

siendo $p = a + b$ y $q = c + d$, y recordando que

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_{12}}$$

por el Lema 11

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty s^{-1/2} \exp(-sr_{12}^2) ds$$

dado que

$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r_{12}$, con $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ y $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ y que el integrando es no negativo, la integral puede factorizarse en x, y, z , como

$$\langle r_{12}^{-1} \rangle_G(a, b, c, d) = \exp\left(-\frac{a.b}{a+b} \overline{AB}^2 - \frac{cd}{c+d} \overline{CD}^2\right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty s^{-1/2} I_x I_y I_z ds \quad (2.58)$$

con

$$I_x = \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \exp[-p(x_1 - P_x)^2 - q(x_2 - Q_x)^2 - s(x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2$$

de manera análoga se definen I_y e I_z

Se analizará ahora otra forma de escribir I_x . Si llamamos

$$\begin{aligned} u &= x_1 - P_x \\ v &= x_2 - Q_x \\ X &= P_x - Q_x \end{aligned}$$

se tiene

$$\begin{aligned}
 I_x &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-pu^2 - qv^2 - s((u-v) + X)^2] dudv \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-pu^2 - qv^2 - s(u-v)^2 - 2s(u-v)X - sX^2) dudv \\
 &= \exp(-sX^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(p+s)u^2 - 2suX) du \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(q+s)v^2 + 2sv(u+X)) dv
 \end{aligned}$$

aplicando (2.50)

$$\begin{aligned}
 I_x &= \exp(-sX^2) \sqrt{\frac{\pi}{q+s}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(p+s)u^2 - 2suX) \exp\left(\frac{s^2(u+X)^2}{q+s}\right) du \\
 &= \exp(-sX^2) \sqrt{\frac{\pi}{q+s}} \exp\left(\frac{s^2X^2}{q+s}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(- (p+s)u^2 - 2suX + \frac{s^2u^2}{q+s} + \frac{2s^2uX}{q+s}\right) du \\
 &= \sqrt{\frac{\pi}{q+s}} \exp\left(-\frac{sq}{q+s}X^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(p+s - \frac{s^2}{q+s}\right)u^2 - 2suX\left(1 - \frac{s}{q+s}\right)\right) du
 \end{aligned}$$

Llamando

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{pq + (p+q)s}{(q+s)} \\
 \beta &= -\frac{sq}{s+q}X \\
 \frac{\beta^2}{\alpha} &= \frac{s^2q^2X^2}{(pq + (p+q)s)(s+q)}
 \end{aligned}$$

y si se aplica la expresión (2.50), se obtiene

$$\begin{aligned}
 I_x &= \sqrt{\frac{\pi}{q+s}} \exp\left(-\frac{sq}{q+s}X^2\right) \sqrt{\frac{\pi(q+s)}{pq + (p+q)s}} \exp\left[\frac{s^2q^2X^2}{(pq + (p+q)s)(q+s)}\right] \\
 &= \frac{\pi}{\sqrt{pq}} \left(1 + \frac{p+q}{pq}s\right)^{-1/2} \exp\left[-\frac{sq}{q+s}X^2 + \frac{s^2q^2X^2}{(pq + (p+q)s)(q+s)}\right] \\
 &= \frac{\pi}{\sqrt{pq}} \left(1 + \frac{p+q}{pq}s\right)^{-1/2} \exp\left[-\frac{spqX^2}{[pq + (p+q)s]}\right] \\
 &= \frac{\pi}{\sqrt{pq}} \left(1 + \frac{p+q}{pq}s\right)^{-1/2} \exp\left[-\frac{sX^2}{(1 + (p+q)s/pq)}\right]
 \end{aligned}$$

Reemplazando en (2.58) la igualdad anterior para cada factor queda

$$\begin{aligned} \langle r_{12}^{-1} \rangle_G(a, b, c, d) &= \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2 - \frac{cd}{c+d} \overline{CD}^2\right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty s^{-1/2} I_x I_y I_z ds \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi^3}{(pq)^{3/2}} \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2 - \frac{cd}{c+d} \overline{CD}^2\right) \int_0^\infty s^{-1/2} \\ &\quad \left(1 + \frac{p+q}{pq} s\right)^{-3/2} \exp\left[-\frac{s \overline{PQ}^2}{(1 + (p+q)s/pq)}\right] ds \end{aligned}$$

Si llamamos

$$\begin{aligned} 1 + \frac{p+q}{pq} s &= \frac{1}{1-t^2} \\ s &= \frac{pq}{p+q} \left(\frac{-t^2}{1-t^2}\right) \end{aligned}$$

entonces

$$\left(1 + \frac{p+q}{pq} s\right)^{-3/2} s^{-1/2} ds = 2 \sqrt{\frac{pq}{p+q}} dt$$

$$\begin{aligned} \langle r_{12}^{-1} \rangle_G(a, b, c, d) &= \frac{2\pi^{5/2}}{pq\sqrt{p+q}} \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2 - \frac{cd}{c+d} \overline{CD}^2\right) \\ &\quad \int_0^1 \exp\left(-\frac{pq}{p+q} \overline{PQ}^2 t^2\right) dt \end{aligned}$$

Si se reemplaza p y q por sus iguales y se utiliza la definición de la función F_0 se llega a lo pedido. ■

Este último resultado, es el que permite escribir las integrales bielectrónicas multicéntricas (2.54) en forma de integral tricéntrica para las cantidades cuatricéntricas y doble para las cantidades tricéntricas

Lema 17

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \frac{1}{8} \sqrt{\pi} \alpha_\mu \alpha_\nu \alpha_\sigma \alpha_\lambda \int_0^1 \frac{1}{[u(1-u)]^{3/2}} \left(\int_0^1 \frac{1}{[v(1-v)]^{3/2}} Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) dv \right) du$$

donde

$$\begin{aligned} Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) &= \int_0^\infty x^{-3} \exp\left[-\alpha x - \frac{\beta}{4x}\right] \int_0^\infty y^{-3} \\ &\quad \exp\left[-\gamma y - \frac{\delta}{4y}\right] \frac{F_0\{[xy/(x+y)]p^2\}}{(x+y)^{1/2}} dy dx \quad (2.59) \end{aligned}$$

Dem: Utilizando las expresiones (2.54) y (2.56) se tiene

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \frac{1}{16\pi^2} \alpha_\mu \alpha_\nu \alpha_\sigma \alpha_\lambda \cdot \\
 &\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty 2\pi^{\frac{3}{2}} F_0 \left[\frac{(s_1 + s_2)(s_3 + s_4)}{s_1 + s_2 + s_3 + s_4} (\vec{P} - \vec{Q})^2 \right] \\
 &\quad \exp \left[-\frac{s_1 s_2}{s_1 + s_2} (\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)^2 - \frac{s_3 s_4}{s_3 + s_4} (\vec{R}_\sigma - \vec{R}_\lambda)^2 \right] \\
 &\quad \frac{1}{(s_1 s_2 s_3 s_4)^{\frac{3}{2}} (s_1 + s_2)(s_3 + s_4)(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)^{\frac{1}{2}}} \\
 &\quad \exp \left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4s_1} - \frac{\alpha_\nu^2}{4s_2} - \frac{\alpha_\sigma^2}{4s_3} - \frac{\alpha_\lambda^2}{4s_4} \right) ds_1 ds_2 ds_3 ds_4
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

Realizando el cambio de variables

$$x = s_1 + s_2, y = s_3 + s_4, u = \frac{s_1}{s_1 + s_2}, v = \frac{s_3}{s_3 + s_4}$$

y despejando se obtiene

$$s_1 = ux, s_2 = (1 - u)x, s_3 = vy, s_4 = (1 - v)y$$

con ello el Jacobiano $J(s_1, s_2, s_3, s_4)/(x, y, u, v)$ queda

$$\begin{aligned}
 J(s_1, s_2, s_3, s_4)/(x, y, u, v) &= \begin{vmatrix} \frac{ds_1}{dx} & \frac{ds_1}{dy} & \frac{ds_1}{du} & \frac{ds_1}{dv} \\ \frac{ds_2}{dx} & \frac{ds_2}{dy} & \frac{ds_2}{du} & \frac{ds_2}{dv} \\ \frac{ds_3}{dx} & \frac{ds_3}{dy} & \frac{ds_3}{du} & \frac{ds_3}{dv} \\ \frac{ds_4}{dx} & \frac{ds_4}{dy} & \frac{ds_4}{du} & \frac{ds_4}{dv} \end{vmatrix} \\
 &= xy
 \end{aligned}$$

Escribiendo

$$a = |\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|, c = |\vec{R}_\sigma - \vec{R}_\lambda|, p = |\vec{P} - \vec{Q}| \tag{2.61}$$

$$\alpha = u(1 - u)a^2, \gamma = v(1 - v)c^2, \beta = \alpha_\mu^2/u + [\alpha_\nu^2/(1 - u)] \tag{2.62}$$

$$\delta = \alpha_\sigma^2/v + [\alpha_\lambda^2/(1 - v)] \tag{2.63}$$

se concluye

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \frac{1}{8} \sqrt{\pi} \alpha_\mu \alpha_\nu \alpha_\sigma \alpha_\lambda \int_0^1 \frac{1}{[u(1 - u)]^{\frac{3}{2}}} \left(\int_0^1 \frac{1}{[v(1 - v)]^{\frac{3}{2}}} \right. \\
 &\quad \left. Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) dv \right) du \quad \blacksquare
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta las funciones definidas a continuación se puede reducir una integración para la función $Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2)$

$$\begin{aligned} k_{\frac{1}{2}}(x) &= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-x} \\ k_{\frac{3}{2}}(x) &= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (1+x)e^{-x} \\ k_{\nu+1}(x) &= 2\nu k_{\nu}(x) + x^2 k_{\nu-1}(x) \\ k_{-\nu}(x) &= x^{-2\nu} k_{\nu}(x) \\ k_{\nu}(z) &= z^{\nu} K_{\nu}(z) \end{aligned} \tag{2.64}$$

El cálculo de la siguiente integral es necesario para el lema que se da a continuación:

Lema 18

$$K_{\nu}(z) = \frac{1}{2} \left(\frac{z}{2}\right)^{\nu} \int_0^{\infty} \exp\left(-r - \frac{z^2}{4r}\right) r^{-\nu-1} dr \tag{2.65}$$

Dem: Según [9]

$$\begin{aligned} K_{\nu}(z) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z \cosh(t) - vt) dt = \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-z \cdot \left(\frac{\exp(t) + \exp(-t)}{2}\right) - vt\right) dt \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{z \exp(t)}{2} - \left(\frac{z \exp(-t)}{2}\right) - vt\right) dt \end{aligned} \tag{2.66}$$

Si se considera la sustitución

$$r = \frac{1}{2} z e^t \tag{2.67}$$

se obtiene

$$dr = \frac{1}{2} z e^t dt$$

De donde

$$dt = r^{-1} dr$$

Además multiplicando ambos miembros de la (ecuación 2.67) por z y despejando adecuadamente, nos queda

$$\frac{z^2}{4r} = \frac{z \exp(-t)}{2} \tag{2.68}$$

y despejando t de (2.67)

$$t = \ln \left(\frac{2r}{z} \right)$$

Con lo que

$$\exp(-vt) = \exp(t)^{-\nu} = \left(\frac{2r}{z} \right)^{-\nu} \quad (2.69)$$

Reemplazando (2.67), (2.68) y (2.69) en (2.66), se concluye

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{z \exp(t)}{2} - \left(\frac{z \exp(-t)}{2} \right) - vt \right) dt \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \exp \left(-r - \frac{z^2}{4r} \right) \left(\frac{2r}{z} \right)^{-\nu} r^{-1} dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \exp \left(-r - \frac{z^2}{4r} \right) r^{-\nu-1} \left(\frac{z}{2} \right)^{\nu} dr \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{z}{2} \right)^{\nu} \int_0^{\infty} \exp \left(-r - \frac{z^2}{4r} \right) r^{-\nu-1} dr \blacksquare \end{aligned}$$

Lema 19

$$k_{\frac{5}{2}} \left((\alpha(\beta + r^2))^{\frac{1}{2}} \right) = \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} (\beta + r^2)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \exp \left(-\alpha v - \frac{(\beta + r^2)}{4v} \right) v^{-\frac{7}{2}} dv$$

Dem:

Si ahora se utiliza la equivalencia entre $k_{\nu}(z)$ y $K_{\nu}(z)$ dada en (2.64)

puede reescribirse la ecuación (2.65), obteniendo

$$k_{\nu}(z) = \frac{z^{2\nu}}{2^{\nu+1}} \int_0^{\infty} \exp \left(-r - \frac{z^2}{4r} \right) r^{-\nu-1} dr$$

Así considerando $\nu = \frac{5}{2}$, y $z = (\alpha(\beta + r^2))^{\frac{1}{2}}$ se tiene

$$\begin{aligned} k_{\frac{5}{2}} \left((\alpha(\beta + r^2))^{\frac{1}{2}} \right) &= \frac{\left((\alpha(\beta + r^2))^{\frac{1}{2}} \right)^{2^{\frac{5}{2}}}}{2^{\frac{5}{2}+1}} \int_0^{\infty} \exp \left(-w - \frac{(\alpha(\beta + r^2))}{4w} \right) w^{-\frac{5}{2}-1} dw \\ &= \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} (\alpha(\beta + r^2))^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \exp \left(-w - \frac{(\beta + r^2)}{4\frac{w}{\alpha}} \right) w^{-\frac{7}{2}} dw \quad (2.70) \end{aligned}$$

Tomando

$$v = \frac{w}{\alpha}, dw = \alpha dv$$

al reemplazar en (2.70) se obtiene la tesis:

$$k_{\frac{5}{2}} \left((\alpha(\beta + r^2))^{\frac{1}{2}} \right) = \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} (\alpha(\beta + r^2))^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \exp \left(-\alpha v - \frac{(\beta + r^2)}{4v} \right) (\alpha v)^{-\frac{7}{2}} \alpha dv$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} (\beta + r^2)^{\frac{5}{2}} \alpha^{\frac{5}{2}} \cdot \alpha^{-\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\alpha v - \frac{(\beta + r^2)}{4v}\right) v^{-\frac{7}{2}} dv \\
 &= \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} (\beta + r^2)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\alpha v - \frac{(\beta + r^2)}{4v}\right) v^{-\frac{7}{2}} dv
 \end{aligned}$$

■

Lema 20

$$\begin{aligned}
 Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) &= \\
 &= \frac{2^7 (\alpha\gamma)^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} j_0(pr) k_{-\frac{5}{2}}\left([\alpha(\beta + r^2)]^{\frac{1}{2}}\right) \cdot \\
 &\quad k_{-\frac{5}{2}}\left([\gamma(\delta + r^2)]^{\frac{1}{2}}\right) dr \tag{2.71}
 \end{aligned}$$

Dem:

Aplicando una transformación integral de la función incompleta gamma:

$$\gamma\left(\nu, \frac{p^2}{q}\right) = p^\nu \int_0^{\infty} t^{\frac{\nu}{2}-1} J_\nu\left[2pt^{\frac{1}{2}}\right] e^{-qt} dt$$

en donde J_ν es la función de Bessel de primera clase,

la transformación

$$\nu = \frac{1}{2}, q = \frac{x+y}{xy}, t = \frac{r^2}{4}$$

en la definición de F_0 dada por:

$$F_0(x) = \frac{1}{2} x^{-\frac{1}{2}} \gamma\left(\frac{1}{2}, x\right)$$

se tiene

$$F_0\left(\frac{xy}{x+y} p^2\right) = \left(\frac{x+y}{2p^2 xy}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} r^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(pr) \exp\left(-\frac{r^2}{4x} - \frac{r^2}{4y}\right) dr$$

Sustituyendo la expresión anterior en (2.59) se pueden separar las variables x e y , y resolviendo las integrales de acuerdo a Lema 19

$$\begin{aligned}
 &Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) \\
 &= \frac{1}{(2p)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} r^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(pr) \left(\int_0^{\infty} x^{-3-\frac{1}{2}} \exp\left[-\alpha x - \frac{(\beta + r^2)}{4x}\right] \cdot \right. \\
 &\quad \left. \left(\int_0^{\infty} y^{-3-\frac{1}{2}} \exp\left(-\gamma y - \frac{(\delta + r^2)}{4y}\right) dy \right) dx \right) dr
 \end{aligned}$$

$$= \frac{2^{6+\frac{1}{2}}}{p^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} r^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(pr) \frac{k_{3-\frac{1}{2}}([\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}})}{(\beta+r^2)^{3-\frac{1}{2}}} \frac{k_{3-\frac{1}{2}}([\gamma(\delta+r^2)]^{\frac{1}{2}})}{(\delta+r^2)^{3-\frac{1}{2}}} dr \quad (2.72)$$

Utilizando la notación de la función de Bessel en forma esférica

$$j_n(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x)$$

y las funciones definidas en (2.64)

se obtiene

$$j_n(pr) = \left(\frac{\pi}{2pr}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(pr) \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} k_{-3+\frac{1}{2}}[\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}} &= [\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}[-2(3-\frac{1}{2})]} k_{3-\frac{1}{2}}([\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}}) \\ &= \frac{k_{3-\frac{1}{2}}([\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}})}{\alpha^{3-\frac{1}{2}}(\beta+r^2)^{3-\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

De esto último

$$k_{3-\frac{1}{2}}([\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}}) = \alpha^{\frac{5}{2}}(\beta+r^2)^{3-\frac{1}{2}} k_{-3+\frac{1}{2}}([\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}}) \quad (2.74)$$

Reemplazando en la ecuación (2.72), las igualdades (2.73) y (2.74)

$$\begin{aligned} Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) &= \frac{2^{6+\frac{1}{2}}(\alpha\gamma)^{3-\frac{1}{2}}}{p^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad \int_0^{\infty} r^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(pr) k_{-3+\frac{1}{2}}([\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}}) \cdot \\ &\quad k_{-3+\frac{1}{2}}([\gamma(\delta+r^2)]^{\frac{1}{2}}) dr \\ &= \frac{2^{\frac{13}{2}}(\alpha\gamma)^{3-\frac{1}{2}}}{p^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} r^{-\frac{1}{2}} j_0(pr) \frac{(2pr)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi}} \cdot \\ &\quad k_{-3+\frac{1}{2}}[\alpha(\beta+r^2)]^{\frac{1}{2}} k_{-3+\frac{1}{2}}([\gamma(\delta+r^2)]^{\frac{1}{2}}) dr \end{aligned}$$

$$= \frac{2^7 (\alpha\gamma)^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty j_0(pr) k_{-\frac{5}{2}} \left([\alpha(\beta + r^2)]^{\frac{1}{2}} \right) \cdot k_{-\frac{5}{2}} \left([\gamma(\delta + r^2)]^{\frac{1}{2}} \right) dr \quad \blacksquare \quad (2.75)$$

Nota 5 Recordando la ecuación (2.64) se tiene que:

$$\begin{aligned} k_{-\frac{5}{2}}(x) &= x^{-2\frac{5}{2}} k_{\frac{5}{2}}(x) = x^{-5} \left(k_{\frac{3}{2}+1} \right) = \\ &= x^{-5} \left(2\frac{3}{2} k_{\frac{3}{2}}(x) + x^2 k_{\frac{3}{2}-1}(x) \right) = x^{-5} \left(3k_{\frac{3}{2}}(x) + x^2 k_{\frac{3}{2}-1}(x) \right) = \\ &= x^{-5} \left(3\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (1+x)e^{-x} + x^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-x} \right) = \\ &\quad \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-x} x^{-5} (3 + 3x + x^2) \end{aligned} \quad (2.76)$$

El hecho de reducir una integración en la función $Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2)$, es el que permite reescribir la integral bielectrónica cuatricéntrica $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ como una integral triple:

Teorema 21

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\lambda) &= 16\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda a^5 c^5 \int_0^\infty \left(\int_0^1 u(1-u)U_3(u, r) \right. \\ &\quad \left. \left(\int_0^1 v(1-v)V_3(v, r) \cdot j_0(pr)dv \right) du \right) dr \end{aligned} \quad (2.77)$$

donde

$$\begin{aligned} U_3(u, r) &= k_{-\frac{5}{2}} \left([\alpha(\beta + r^2)]^{\frac{1}{2}} \right) \\ &= k_{-\frac{5}{2}} \left(a [\alpha_\mu^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u + u(1-u)r^2]^{\frac{1}{2}} \right) \end{aligned} \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} V_3(u, r) &= k_{-\frac{5}{2}} \left([\gamma(\delta + r^2)]^{\frac{1}{2}} \right) \\ &= k_{-\frac{5}{2}} \left(c [\alpha_\sigma^2 + (\alpha_\lambda^2 - \alpha_\sigma^2)v + v(1-v)r^2]^{\frac{1}{2}} \right) \end{aligned} \quad (2.79)$$

Dem:

Por el Lema 17

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \frac{1}{8} \sqrt{\pi} \alpha_\mu \alpha_\nu \alpha_\sigma \alpha_\lambda \int_0^1 \frac{1}{[u(1-u)]^{\frac{3}{2}}} \left(\int_0^1 \frac{1}{[v(1-v)]^{\frac{3}{2}}} \right. \\ &\quad \left. Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2) dv \right) du \end{aligned}$$

utilizando la expresión dada en el lema anterior para $Q_{330}(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p^2)$, las identidades dadas en (2.61), (2.62) y (2.63), y recordando las definiciones dadas en (2.78) y (2.79):

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \frac{1}{8}\sqrt{\pi}\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda \int_0^1 \frac{1}{[u(1-u)]^{\frac{3}{2}}} \left(\int_0^1 \frac{1}{[v(1-v)]^{\frac{3}{2}}} \right. \\
 &\quad \left. 2^7 \cdot \frac{(\alpha.\gamma)^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} \left(\int_0^\infty j_0(pr)U_3(u,r)V_3(v,r)dr \right) dv \right) du \\
 &= 2^4\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda \int_0^1 \frac{1}{[u(1-u)]^{\frac{3}{2}}} \left(\int_0^1 \frac{1}{[v(1-v)]^{\frac{3}{2}}} \right. \\
 &\quad \left. (a^2u(1-u)c^2v(1-v))^{\frac{5}{2}} \left(\int_0^\infty j_0(pr)U_3(u,r)V_3(v,r)dr \right) dv \right) du \\
 &= 16\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda a^5 c^5 \int_0^1 \frac{1}{[u(1-u)]^{\frac{3}{2}}} [u(1-u)]^{5/2} \cdot \\
 &\quad \left(\int_0^1 \frac{1}{[v(1-v)]^{\frac{3}{2}}} [v(1-v)]^{5/2} \left(\int_0^\infty j_0(pr)U_3(u,r)V_3(v,r)dr \right) dv \right) du \\
 &= 16\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda a^5 c^5 \int_0^\infty \left(\int_0^1 u(1-u)U_3(u,r) \cdot \right. \\
 &\quad \left. \left(\int_0^1 v(1-v)V_3(v,r) \cdot j_0(pr)dv \right) du \right) dr
 \end{aligned}$$

En el caso que $\mu = \nu$ o $\sigma = \lambda$ se reescribe la integral anterior como una integral doble:

Teorema 22

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\sigma\sigma) &= 32(2\pi)^{\frac{1}{2}}\alpha_\mu\alpha_\nu(2\alpha_\sigma)a^5 \int_0^\infty \frac{1}{[(2\alpha_\sigma)^2 + r^2]^2} \cdot \\
 &\quad \left(\int_0^1 u(1-u)U_3(u,r)j_0(pr)du \right) dr
 \end{aligned} \tag{2.80}$$

Dem:

Debido a la expresión (46)-[14], se obtiene

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\sigma\sigma) &= cte \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty 2\pi^{\frac{5}{2}} \cdot \\
 &\quad F_0 \left[\frac{(s_1 + s_2)(s_3)}{s_1 + s_2 + s_3} (\vec{P} - \vec{R}_\sigma)^2 \right] \cdot \\
 &\quad \frac{\exp \left[-\frac{s_1 s_2}{s_1 + s_2} (\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)^2 \right]}{(s_1 s_2 s_3)^{\frac{3}{2}} (s_1 + s_2)(s_3)(s_1 + s_2 + s_3)^{\frac{1}{2}}} \cdot \\
 &\quad \exp \left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4s_1} - \frac{\alpha_\nu^2}{4s_2} - \frac{(\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2}{4s_3} \right) ds_3 ds_2 ds_1
 \end{aligned}$$

donde

$$cte = \frac{1}{8\pi^{3/2}} \alpha_\mu \alpha_\nu (\alpha_\sigma + \alpha_\sigma) \quad (2.81)$$

Luego, reemplazando F_0 por la expresión dada en Lema 20

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\sigma) &= cte \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty 2\pi^{\frac{5}{2}} \\ &\quad \exp \left[-\frac{s_1 s_2}{s_1 + s_2} (\vec{R}_u - \vec{R}_v)^2 \right] \\ &\quad \frac{1}{(s_1 \cdot s_2 \cdot s_3)^{\frac{3}{2}} (s_1 + s_2) (s_3) (s_1 + s_2 + s_3)^{\frac{1}{2}} \cdot} \\ &\quad \frac{(s_1 + s_2 + s_3)^{\frac{1}{2}}}{(2 \cdot \overrightarrow{PR}_\sigma (s_1 + s_2) s_3)^{1/2}} \exp \left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4 \cdot s_1} - \frac{\alpha_\nu^2}{4 \cdot s_2} - \frac{(\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2}{4 \cdot s_3} \right) \\ &\quad \left(\int_0^\infty \frac{J_{1/2}(\overrightarrow{PR}_\sigma r)}{r^{1/2}} \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{4 \cdot (s_1 + s_2)} - \frac{r^2}{4 s_3} \right) dr \right) ds_1 ds_2 ds_3 \end{aligned}$$

Con lo que

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\sigma) &= cte \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty 2\pi^{\frac{5}{2}} \cdot \\ &\quad \exp \left[-\frac{s_1 s_2}{s_1 + s_2} (\vec{R}_u - \vec{R}_v)^2 \right] \frac{1}{(s_1 \cdot s_2 \cdot s_3)^{\frac{3}{2}} (s_1 + s_2) (s_3) (2 \overrightarrow{PR}_\sigma (s_1 + s_2) s_3)^{1/2}} \cdot \\ &\quad \exp \left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4 s_1} - \frac{\alpha_\nu^2}{4 s_2} - \frac{(\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2}{4 s_3} \right) \\ &\quad \left(\int_0^\infty \frac{J_{1/2}(\overrightarrow{PR}_\sigma r)}{r^{1/2}} \exp \left(-\frac{r^2}{4 (s_1 + s_2)} - \frac{r^2}{4 s_3} \right) dr \right) ds_1 ds_2 ds_3 \end{aligned} \quad (2.82)$$

Agrupando apropiadamente e integrando en s_3 , se tiene

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{1}{s_3^{3/2}} \exp \left(-\frac{(\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2}{4 s_3} \right) \frac{1}{s_3^{1+1/2}} \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{4 s_3} \right) ds_3 \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{s_3^3} \exp \left(-\frac{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)}{4 s_3} \right) ds_3 \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{s_3^3} \exp \left(-\frac{A(r)}{s_3} \right) ds_3 \end{aligned} \quad (2.83)$$

donde

$$A(r) = \frac{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)}{4}$$

Realizando la sustitución $x = s_3^{-1}$ en (2.83) se obtiene

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{1}{s_3^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2}{4s_3}\right) \frac{1}{s_3^{1+1/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4s_3}\right) ds_3 \\ &= \int_0^\infty x \exp(-A(r)x) dx = \frac{1}{(A(r))^2} = \frac{16}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} \end{aligned}$$

Reemplazando esta integración en (2.82)

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\sigma) &= cte. \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4s_1} - \frac{\alpha_\nu^2}{4s_2}\right) \\ & 2\pi^{\frac{5}{2}} \frac{\exp\left[-\frac{s_1s_2}{s_1+s_2}(\vec{R}_u - \vec{R}_v)^2\right] J_{1/2}(\overline{PR}_{\sigma r})}{(s_1s_2)^{\frac{3}{2}}(s_1+s_2)^{1+1/2}(2)^{1/2} (\overline{PR}_{\sigma r})^{1/2}} \\ & \exp\left(-\frac{r^2}{4(s_1+s_2)}\right) \frac{16}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} ds_2 ds_1 dr \end{aligned}$$

Al realizar la sustitución

$$u = \frac{s_1}{s_1 + s_2}, v = s_1 + s_2$$

y despejar se obtiene

$$s_1 = uv, s_2 = (1 - u)v$$

con lo que

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\sigma) &= cte \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^\infty \frac{v}{(uv^2(1-u))^{3/2}} \exp\left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4uv} - \frac{\alpha_\nu^2}{4v(1-u)}\right) \\ & 2\pi^{\frac{5}{2}} \frac{\exp\left[-u(1-u)v(\vec{R}_u - \vec{R}_v)^2\right] J_{1/2}(\overline{PR}_{\sigma r})}{(v)^{\frac{3}{2}}(2)^{1/2} (\overline{PR}_{\sigma r})^{1/2}} \\ & \exp\left(-\frac{r^2}{4v}\right) \frac{16}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} dv du dr \end{aligned} \quad (2.84)$$

Integrando en v

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{v}{v^3} \exp\left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4uv} - \frac{\alpha_\nu^2}{4v(1-u)}\right) \frac{\exp\left[-u(1-u)v(\vec{R}_u - \vec{R}_v)^2\right]}{(v)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4v}\right) dv \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{v^{7/2}} \exp\left(-\frac{C(u,r)}{4v} - D(u)v\right) dv \end{aligned}$$

con

$$C(u, r) = \frac{\alpha_\mu^2}{u} + \frac{\alpha_\nu^2}{1-u} + r^2$$

$$D(u) = u(1-u)(\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)^2$$

y utilizando la identidad (2.65) (en donde se sustituye $w = D(u).v$), la última integral queda

$$\int_0^\infty \frac{1}{v^2} \exp\left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4uv} - \frac{\alpha_\nu^2}{4v(1-u)}\right) \frac{\exp\left[-u(1-u)v(\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)^2\right]}{(v)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4v}\right) dv$$

$$= 2^{7/2} \frac{K_{5/2}\left(\left[u(1-u)(\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)^2\right]^{1/2} \left[\frac{\alpha_\mu^2}{u} + \frac{\alpha_\nu^2}{1-u} + r^2\right]^{1/2}\right)}{\left(\frac{\alpha_\mu^2}{u} + \frac{\alpha_\nu^2}{1-u} + r^2\right)^{5/4}} \left(u(1-u)(\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)^2\right)^{5/4}$$

$$= 2^{7/2} \cdot (u \cdot (1-u))^{5/2} \frac{K_{5/2}(z_{\mu\nu}(u, r))}{(z_{\mu\nu}(u, r))^{5/2}} \left|\vec{R}_u - \vec{R}_\nu\right|^5$$

donde

$$z_{\mu\nu} = \left|(\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)\right| \left[u(1-u)r^2 + (1-u)\alpha_\mu^2 + u\alpha_\nu^2\right]^{1/2}$$

Retomando la expresión (2.84)

$$(\mu\nu|\sigma\sigma) = \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}} \int_0^\infty \left(\int_0^1 \left(\int_0^\infty \frac{v}{v^3} \exp\left(-\frac{\alpha_\mu^2}{4uv} - \frac{\alpha_\nu^2}{4v(1-u)}\right) \exp\left[-u(1-u)v(\vec{R}_u - \vec{R}_\nu)^2\right] \exp\left(-\frac{r^2}{4v}\right) dv\right) \frac{1}{(u(1-u))^{3/2}} du\right) \frac{J_{1/2}(\overline{PR}_\sigma r)}{(\overline{PR}_\sigma r)^{1/2}} dr$$

$$= \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}} \int_0^\infty \int_0^1 2^{7/2} \left|\vec{R}_u - \vec{R}_\nu\right|^5 \frac{(u(1-u))^{5/2} K_{5/2}(z_{\mu\nu}(u, r))}{(u(1-u))^{3/2} (z_{\mu\nu}(u, r))^{5/2}} \cdot \frac{J_{1/2}(\overline{PR}_\sigma r)}{(\overline{PR}_\sigma r)^{1/2}} \frac{1}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} dudr$$

Sea $a = \left|\vec{R}_u - \vec{R}_\nu\right|$, luego

$$(\mu\nu|\sigma\sigma) = \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}} a^5 \int_0^\infty \int_0^1 2^{7/2} \frac{(u(1-u))^{5/2} K_{5/2}(z_{\mu\nu}(u, r))}{(u(1-u))^{3/2} (z_{\mu\nu}(u, r))^{5/2}} \cdot \frac{J_{1/2}(\overline{PR}_\sigma r)}{(\overline{PR}_\sigma r)^{1/2}} \frac{1}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} dudr$$

$$= \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}}a^5 \int_0^\infty \int_0^1 2^{7/2} (u(1-u)) \frac{K_{5/2}(z_{\mu\nu}(u,r))}{(z_{\mu\nu}(u,r))^{5/2}} \frac{J_{1/2}(\overline{PR}_\sigma r)}{(\overline{PR}_\sigma r)^{1/2}} \cdot \frac{1}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} dudr$$

Además como se vió en (2.78) y (??)

$$\frac{K_{5/2}(z_{\mu\nu}(u,r))}{(z_{\mu\nu}(u,r))^{5/2}} = U_3(u,r)$$

Con lo que,

$$(\mu\nu|\sigma\sigma) = \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}}a^5 \int_0^\infty \int_0^1 2^{7/2} (u(1-u)) U_3(u,r) \frac{J_{1/2}(\overline{PR}_\sigma r)}{(\overline{PR}_\sigma r)^{1/2}} \frac{1}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} dudr$$

Denominando

$$p = \overline{PR}_\sigma$$

y teniendo en cuenta la (2.73)

$$\begin{aligned} \frac{J_{1/2}(p.r)}{(pr)^{1/2}} &= j_0(pr) \left(\frac{2pr}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{(pr)^{1/2}} \\ &= j_0(pr) \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \end{aligned}$$

se obtiene

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\sigma) &= \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}}a^5 \int_0^\infty \int_0^1 2^{7/2} (u(1-u)) U_3(u,r) \\ &\quad j_0(pr) \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} dudr \\ &= \frac{cte.2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}}a^5 2^{7/2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{1}{((\alpha_\sigma + \alpha_\lambda)^2 + r^2)^2} \\ &\quad \left(\int_0^1 (u(1-u)) U_3(u,r) du\right) j_0(pr) dr \end{aligned}$$

Reemplazando por la identidad (2.81):

$$\frac{\frac{1}{8\pi^{3/2}}\alpha_\mu\alpha_\nu(\alpha_\sigma + \alpha_\sigma)2\pi^{\frac{5}{2}}16}{(2)^{1/2}}a^5 2^{7/2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} = 32(2\pi)^{\frac{1}{2}}\alpha_\mu\alpha_\nu(2\alpha_\sigma)a^5$$

Luego



Tesis de Maestría en Matemática Aplicada - Claudia Cecilia Denner

$$(\mu\nu|\sigma\sigma) = 32(2\pi)^{\frac{1}{2}}\alpha_{\mu}\alpha_{\nu}(2\alpha_{\sigma})a^5 \int_0^{\infty} \frac{1}{[(2\alpha_{\sigma})^2 + r^2]^2} \cdot$$
$$\left(\int_0^1 u(1-u)U_3(u,r)du \right) j_0(pr) dr$$

Capítulo 3

Métodos Alternativos

En este capítulo se plantean dos métodos alternativos para realizar los cálculos de las integrales bielectrónicas multicéntricas:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \Phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \Phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \Phi_{\lambda}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

donde intervienen tres y cuatro centros y todas las funciones involucradas son de Slater.

Como se muestra en el Capítulo 2, Sección 2.2.2, dichas cantidades pueden ser aproximadas por las sumas parciales

$$(\mu\nu|\sigma\lambda)_R \simeq 4\pi \sum_{n=1}^{N1} \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2}$$

de una serie. Si bien este método es preciso, es de lenta convergencia.

Para mejorar la velocidad de convergencia se utilizan técnicas de aceleración. En cálculos pilotos [7], se muestra que la sucesión aproximante a una de estas cantidades $(\mu\mu|\mu\mu)$ es bien acelerada por el acelerador de Levin. Como se vé en la Tabla 1 del Cap. 1, esta serie no es alternante. Por lo tanto, en los resultados de la aceleración calculados con la ecuación (2.26), obtenidos utilizando la transformación de Levin, puede no haber regularidad numérica; ello podría implicar pérdida de precisión al aumentar $N1$.

El objetivo de este capítulo es representar las aproximaciones de las integrales multicéntricas de tres y cuatro centros que involucran sólo funciones de Slater, como series que muestren, a priori, un buen comportamiento para ser aceleradas por el operador de Levin. En particular, buscamos obtener series alternantes.

El primer método que se muestra continúa con la idea de la aceleración de las series aproximantes de las cantidades $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ dadas en (2.47). Para esto, se realiza una reordenación de la misma (ver 3.86) con la idea de lograr que se verifiquen las hipótesis del teorema de Levin que garantiza la regularidad del método (ver Teorema 7)

3.1 Primer Método

Este método explota la idea de acelerar las series aproximantes de las cantidades $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ dadas en (2.47). Para esto, se realiza una reordenación de la misma (ver 3.86) con el objetivo de verificar las hipótesis del teorema de Levin que garantiza la regularidad del método (ver Teorema 7). Para ello se aprovechará la forma de cálculo que provee el programa LCAOMIN (ver Cap.1) para aproximar las integrales bielectrónicas multicéntricas $(\mu\nu|\sigma\lambda)_R$. La reordenación puede realizarse dado que la serie mencionada es absolutamente convergente según se muestra a continuación.

Teorema 23 *La serie aproximante de la cantidad $(\mu\nu|\sigma\lambda)_R$ dada por:*

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2}$$

es absolutamente convergente.

Dem: Consideremos la suma parcial

$$S_{LN} = \sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N |a[l, n]|$$

donde

$$a[l, n] = \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} \quad (3.85)$$

Entonces,

$$|a[l, n]| \leq \sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|}{k_{ln}^2}$$

Como

$$|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}| = |\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}| |\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}| \leq \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}|^2 + |\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2}{2}$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} |a[l, n]| &\leq \sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|}{k_{ln}^2} \leq \frac{1}{2} \sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}|^2 + |\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2}{k_{ln}^2} = \\ &\frac{1}{2} \left[\sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}|^2}{k_{ln}^2} + \sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2}{k_{ln}^2} \right] \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 S_{LN} &= \sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N |a[l, n]| \leq \sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} \left[\sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}|^2}{k_{ln}^2} + \sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2}{k_{ln}^2} \right] = \\
 &\frac{1}{2} \sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N \left[\sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}|^2}{k_{ln}^2} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l=0}^L \sum_{n=1}^N \left[\sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2}{k_{ln}^2} \right] \\
 &\leq \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*}|^2}{k_{ln}^2} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{m=-l}^l \frac{|\Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}|^2}{k_{ln}^2} \right] \\
 &\leq \frac{1}{2} |(\mu\nu|\mu\nu)| + \frac{1}{2} |(\sigma\lambda|\sigma\lambda)| = K
 \end{aligned}$$

Con esto se prueba que los términos de la sucesión S_{LN} están acotadas por una constante K , independiente de L y N . Como además la serie a considerar es de términos positivos, la sucesión S_{LN} resulta creciente. Por las dos condiciones mencionadas se obtiene la tesis.

■

A continuación, la reordenación mencionada se hace siguiendo la denominada reordenación de Cauchy [4] :

Teorema 24

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} = \sum_{n=1}^{\infty} s[n]$$

donde

$$s[n] = \sum_{i=1}^n a[i, n - i + 1]$$

y $a[l, n]$ dado como en (3.85)

Dem: La serie

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a[l, n] = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2}$$

es absolutamente convergente, por el teorema anterior.

Definiendo el ordenamiento $g : \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}^2$ dado por: $g(1) = (1, 1), g(2) = (1, 2), g(3) = (2, 1)$, y en general,

$$g(n) = \left(n - \frac{(k-1) \cdot k}{2}, k + 1 - n + \frac{(k-1) \cdot k}{2} \right)$$

donde $k = \max \{ l \in \mathbb{N} \text{ tal que } l \cdot (l - 1) < 2n \}$, resulta que g es biyectiva.

Si se utiliza el reordenamiento anterior obtenemos:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a[l, n] = \sum_{k=1}^{\infty} a[g(k)]$$

Esta última serie también converge absolutamente (mismo teorema) y por lo tanto, se pueden asociar sus términos y mantener la convergencia al mismo límite. Esto permite ver que

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} a[g(k)] &= \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{k: g(k)_1 + g(k)_2 = r+1}^{\infty} a[g(k)] \\ &= \sum_{r=1}^{\infty} s[r] \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} s[1] &= a[1, 1] \\ s[2] &= a[1, 2] + a[2, 1] \\ &\dots \\ s[r] &= \sum_{k: g(k)_1 + g(k)_2 = r+1} a[g(k)] = \sum_{i=1}^r a[i, r - i + 1]. \end{aligned}$$

Así resulta que

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} = \sum_{n=1}^{\infty} s[n].$$

■

Un reagrupamiento de los valores $s[i]$ permite generar cantidades alternantes en signo. Un mecanismo para almacenar las nuevas cantidades en un nuevo arreglo b , procede como sigue. Primero se almacenan en un vector n las posiciones donde s cambia de signo; con ello definimos:

$$b[j] = \sum_{i=n[j]}^{n[j+1]-1} s[i]$$

Con esta nueva reordenación la sucesión b_j es alternante y

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2} = \sum_{j=1}^{\infty} b[j] \quad (3.86)$$

A continuación exhibimos el cálculo del arreglo $b = b[j]$ para algunos ejemplos.

Para el caso del ejemplo TABL2 (Ver Apéndice I), corridos con $L = N1 = 20$

| $(\mu\nu \sigma\lambda)$ | $b[j]$ |
|--------------------------|-------------|
| (12 13) | 0.00784642 |
| | -0.00130090 |
| | 0.00017455 |
| | -0.00002506 |
| | 0.00000475 |
| | -0.00000080 |
| | 0.00000017 |
| | -0.00000004 |
| | 0.00000001 |
| (11 34) | 0.03412860 |
| | -0.00753159 |
| | 0.00176718 |
| | -0.00038108 |
| | 0.00008298 |
| | -0.00001882 |
| | 0.00000532 |
| | -0.00000182 |
| | 0.00000064 |
| -0.00000008 | |

TABLA 2

Si realizamos los cálculos para el ejemplo AGU2 (Ver Apéndice I) con $L = N1 = 20$, obtenemos los siguientes resultados

| $(\mu\nu \sigma\lambda)$ | $b[j]$ |
|--------------------------|-------------|
| (11 23) | 0.34167528 |
| | -0.00186213 |
| | 0.00011957 |
| | -0.00002027 |
| | 0.00000495 |
| | -0.00000089 |
| (22 13) | 0.031517123 |
| | -0.00051892 |
| | 0.00003670 |
| | -0.00000432 |
| | 0.00000072 |
| -0.00000012 | |

TABLA 3

El comportamiento numérico de estas sucesiones ($b[j]$), es decir, su carácter de decre-

cimiento en valor absoluto, su ya probada alternancia sumado a que el término general tiende a cero, sugiere que podrían ser aptas para ser aceleradas por el acelerador de Levin. Este es, en definitiva, la síntesis del método luego implementado.

En el Capítulo 4 se muestran resultados numéricos obtenidos a partir de las tablas anteriores y se contrastan con los del Método 2 que presentamos a continuación y con los del programa en vigencia.

3.2 Segundo Método

En este segundo método se calculan las integrales bielectrónicas que se tratan en esta tesis utilizando una fórmula desarrollada por Shavitt, (2.77). Se prueba que las mismas pueden escribirse como series que cumplen con el teorema de regularidad de la convergencia, (ver Teorema 7), para el acelerador de Levin.

3.2.1 Integrales Bielectrónicas Cuatricéntricas:

Partiendo de la expresión para las integrales bielectrónicas cuatricéntricas dadas por Shavitt (Teorema 21-Cap.2) y teniendo en cuenta que las funciones involucradas: $\Phi_\mu(\vec{r})$ (1.12) están normalizadas, obtenemos:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3(u,r) \cdot v(1-v)V_3(v,r) \frac{\text{sen}(p(u,v)r)}{p(u,v)r} dudvdr \quad (3.87)$$

con

$$p(u,v) = \left| \left((\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu) u + \vec{R}_\mu \right) - \left((\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\sigma) v + \vec{R}_\sigma \right) \right| \quad (3.88)$$

Dado que:

$$u(1-u)U_3(u,r)v(1-v)V_3(u,r)(p(u,v)r)^{-1} > 0$$

$$\forall r > 0 \text{ y } \forall u, v : 0 < u < 1, 0 < v < 1$$

(en Lema 26 se probará que $U_3(u,r)$ y $V_3(u,r)$ son positivas), se concluye que el integrando en (3.87) es una función oscilante, dependiendo de los cambios de signo de la

función seno. Debido a ello se puede descomponer la integral (3.87) como suma de integrales sobre intervalos, donde sus integrandos conserven el signo. Los intervalos en cuestión tienen extremos determinados por los ceros de la función trigonométrica.

Teorema 25

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \quad (3.89)$$

donde

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} f(w)\text{sen}(w)dw \quad (3.90)$$

y

$$f(w) = \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)v(1-v)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right) V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right) \frac{1}{p(u,v)w} dudv \quad (3.91)$$

Dem:

- (1) Con el objetivo de que los cambios de signo del integrando dependan de los ceros de la función trigonométrica, se realiza el cambio de coordenadas g sobre \mathbb{R}^3 definido por

$$\begin{aligned} u &= u \\ v &= v \\ r &= w/p(u,v) \end{aligned}$$

con ella se transforma:

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3(u,r) \cdot \\ &\quad v(1-v)V_3(v,r) \frac{\text{sen}(p(u,v)r)}{p(u,v)r} dudvdr \end{aligned}$$

en la forma equivalente:

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\lambda) &= \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right) \cdot \\ &\quad v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right) \frac{\text{sen}(w)}{w} \frac{1}{p(u,v)} dudvdw \end{aligned}$$

Esta última expresión, al utilizar (3.91), puede simplificarse de la siguiente manera:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \int_0^\infty f(w)\text{sen}(w)dw \quad (3.92)$$

- (2) La demostración de que el cambio de coordenadas es lícito se encuentra en el Apéndice al final de este capítulo.

- (3) En este paso se aprovecha la oscilación de la función $\text{sen}(w)$, y se representa la integral impropia como suma de integrales entre ceros consecutivos de la función trigonométrica involucrada, esto es:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \int_0^1 \int_0^1 f(w) \text{sen}(w) dw \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} f(w) \text{sen}(w) dw \end{aligned} \quad (3.93)$$

Luego:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \sum_{n=1}^{\infty} a_n$$

donde

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} f(w) \text{sen}(w) dw \quad (3.94)$$

y

$$f(w) = \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)v(1-v)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right)V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)w} dudv \quad (3.95)$$

■

Ahora se comenzará un análisis de la serie dada en (3.89) y de la sucesión (3.90) que la genera ; se probará que esta es decreciente en valor absoluto, alternante y que el límite del término general tiende a cero. Este hecho garantizará que la serie es convergente (por criterio de Leibniz) y regular para el acelerador de Levin (por Teorema 9).

Lema 26 *Las funciones $U_3(u, r)$ y $V_3(v, r)$ son funciones positivas y decrecientes como función de r y*

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_3(u, r) = \lim_{r \rightarrow \infty} V_3(v, r) = 0$$

donde:

$$U_3(u, r) = k_{-\frac{5}{2}}(a(\alpha_\mu^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u + u(1-u)r^2)^{\frac{1}{2}})$$

$$V_3(v, r) = k_{-\frac{5}{2}}(c(\alpha_\sigma^2 + (\alpha_\lambda^2 - \alpha_\sigma^2)v + v(1-v)r^2)^{\frac{1}{2}})$$

y

$$k_{-\frac{5}{2}}(x) = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} e^{-x} \left(\frac{3}{x^5} + \frac{3}{x^4} + \frac{1}{x^3}\right)$$

Los parámetros intervinientes fueron definidos en (2.61).

Ver (2.78), (2.79) y (2.76).

Dem: La prueba se realizará sobre la función $U_3(u, r)$ debido a que la función $V_3(v, r)$, posee una expresión análoga

Claramente $k_{-\frac{5}{2}}(x)$ es positiva y decreciente para los valores a considerar que son: $x > 0$

Luego $U_3(u, r) \geq 0$

Sean ahora $0 < r_1 < r_2$, como $0 < u < 1$, tenemos:

$$\begin{aligned} & a(\alpha_1^2 + (\alpha_2^2 - \alpha_1^2)u + u(1-u)r_1^2)^{\frac{1}{2}} \\ & < a(\alpha_1^2 + (\alpha_2^2 - \alpha_1^2)u + u(1-u)r_2^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Como $k_{-\frac{5}{2}}(x)$ es decreciente, se obtiene:

$$U_3(u, r_1) > U_3(u, r_2)$$

Luego $U_3(u, r)$ es decreciente como función de r .

Además

como

$$\lim_{x \rightarrow \infty} k_{-\frac{5}{2}}(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} e^{-x} \left(\frac{3}{x^5} + \frac{3}{x^4} + \frac{1}{x^3}\right) \right] = 0$$

y

$$r \rightarrow \infty \Rightarrow (a(\alpha_\mu^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u + u(1-u)r^2)^{\frac{1}{2}}) \rightarrow \infty$$

$$r \rightarrow \infty \Rightarrow (c(\alpha_\sigma^2 + (\alpha_\lambda^2 - \alpha_\sigma^2)v + v(1-v)r^2)^{\frac{1}{2}}) \rightarrow \infty$$

se tiene:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_3(u, r) = 0 \tag{3.96}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_3(u, r) = 0 \quad \blacksquare$$

Lema 27 La función $f(w)$ dada en (3.91) verifica que:

$$\begin{aligned} & \text{es positiva y decreciente } \forall w > 0 \\ & \lim_{w \rightarrow \infty} f(w) = 0 \end{aligned}$$

Dem: Por el resultado anterior $U_3(u, r)$ y $V_3(v, r)$ son funciones positivas, con lo que el integrando es una función positiva para $u \in (0, 1)$ y $v \in (0, 1)$, luego $f(w) > 0$.

Sean ahora u y v cualesquiera y sean $w_1 < w_2$:

$$\begin{aligned} & u(1-u)v(1-v)U_3\left(u, \frac{w_1}{p(u,v)}\right)V_3\left(v, \frac{w_1}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)w_1} \\ & > u(1-u)v(1-v)U_3\left(u, \frac{w_2}{p(u,v)}\right)V_3\left(v, \frac{w_2}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)w_2} \end{aligned} \quad (3.97)$$

Integrando respecto a u y a v , se obtiene:

$f(w_1) > f(w_2)$, luego f es decreciente

Además

$$f(w) = \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right)v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)}\frac{1}{w}dudv.$$

Como

$$\lim_{w \rightarrow \infty} \frac{1}{w} = 0$$

y dado lo obtenido en (3.96), se concluye que

$$\lim_{w \rightarrow \infty} f(w) = 0$$

■

Se quiere acotar el error n -ésimo de la serie anterior: $E_n = \sum_{m=n}^{\infty} a_m$, con este fin se prueban primero los tres lemas siguientes:

Lema 28

$$\int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2\right]^{1/2}} \leq 4.6$$

Dem:

Llamando

$$h(t) = \left[\left(\frac{1}{2} - t \right) \left(\frac{1}{2} + t \right) \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{1}{4} - t^2 \right) \right]^{1/2}$$

y

$$s(t) = t^{1/2} \left(\frac{1}{2} + t \right)^{1/2}$$

Considerando $0 \leq b \leq 1/2$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2 \right]^{1/2}} &= \int_0^b \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2 \right]^{1/2}} + \int_b^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2 \right]^{1/2}} \\ &= \int_0^b \frac{dt}{t^{1/2} \left[\left(\frac{1}{2} - t \right) \left(\frac{1}{2} + t \right) \right]^{1/2}} \\ &\quad + \int_b^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\left(\frac{1}{2} - t \right) \left(\frac{1}{2} + t \right) \right]^{1/2}} \\ &\leq \int_0^b \frac{1}{h_{\min}} \frac{dt}{t^{1/2}} + \int_b^{1/2} \frac{1}{s_{\min}} \frac{dt}{\left(\frac{1}{2} - t \right)^{1/2}} \\ &= \frac{1}{h_{\min}} \int_0^b \frac{dt}{t^{1/2}} + \frac{1}{s_{\min}} \int_b^{1/2} \frac{dt}{\left(\frac{1}{2} - t \right)^{1/2}} \end{aligned}$$

En la primera integral, la singularidad se presenta en $t = 0$, mientras que en la segunda en $t = \frac{1}{2}$

Se determinarán mínimos para las funciones h y s en los intervalos $(0, b)$ y $(b, 1/2)$ respectivamente

$$h'(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} - t^2 \right)^{-1/2} (-2t)$$

Con lo que $h(t)$ es decreciente en dicho intervalo y el mínimo se alcanza en $t = b$, con esto queda:

$$h_{\min} = \left[\left(\frac{1}{4} - b^2 \right) \right]^{1/2}$$

Para s

$$\begin{aligned} s(t) &= \frac{1}{2} t^{-1/2} \left(\frac{1}{2} + t \right)^{1/2} + \frac{t^{1/2}}{2} \left(\frac{1}{2} + t \right)^{-1/2} \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{2t + \frac{1}{2}}{t^{1/2} \left(\frac{1}{2} + t \right)^{1/2}} \right] \end{aligned}$$

$$2t + \frac{1}{2} > 0 \iff$$

Tesis de Maestría en Matemática Aplicada - Claudia Cecilia Denner

$$t > -\frac{1}{4}$$

Así se ve que en el intervalo $(b, 1/2)$ donde $b > 0$, $s(t)$ es creciente, y de aquí que alcanza el mínimo en $t = b$, y es:

$$s_{\min} = b^{1/2} \left(\frac{1}{2} + b \right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2 \right]^{1/2}} \\ & \leq \frac{1}{h_{\min}} \int_0^b \frac{dt}{t^{1/2}} + \frac{1}{s_{\min}} \int_b^{1/2} \frac{dt}{\left(\frac{1}{2} - t \right)^{1/2}} \\ & = \left[\left(\frac{1}{4} - b^2 \right) \right]^{-1/2} \int_0^b \frac{dt}{t^{1/2}} + \left(b \left(\frac{1}{2} + b \right) \right)^{1/2} \int_b^{1/2} \frac{dt}{\left(\frac{1}{2} - t \right)^{1/2}} \quad (3.98) \\ & = \left[\left(\frac{1}{4} - b^2 \right) \right]^{-1/2} 2b^{1/2} + \left(b \left(\frac{1}{2} + b \right) \right)^{-1/2} \left[2 \left(\frac{1}{2} - b \right)^{1/2} \right] \\ & = \frac{1}{b^{1/2} \left(\frac{1}{2} - b \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} + b \right)^{1/2}} \end{aligned}$$

Se minimizará esta cota en b para determinar la óptima partición del intervalo $(0, 1/2)$

Sea:

$$T(b) = b^{-1/2} \left[\frac{1}{4} - b^2 \right]^{-1/2}$$

Al derivar se obtiene

$$\begin{aligned} T'(b) &= -\frac{1}{2} b^{-3/2} \left[\frac{1}{4} - b^2 \right]^{-1/2} \left[\frac{\frac{1}{4} - 3b^2}{b \left(\frac{1}{4} - b^2 \right)} \right] = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{4} - 3b^2 = 0 \Rightarrow b = \frac{1}{\sqrt{12}} \end{aligned}$$

Al analizar el valor de T' alrededor de $b = \frac{1}{\sqrt{12}}$, se nota que este es un valor de mínimo.

Luego al reemplazarlo en (3.98), se obtiene

$$\begin{aligned} \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2 \right]^{1/2}} &\leq \frac{1}{b^{1/2} \left(\frac{1}{2} - b \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} + b \right)^{1/2}} \\ &= \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{12}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{12}} \right)^{1/2}} \\ &\cong 4.6 \quad \blacksquare \quad (3.99) \end{aligned}$$

Otro resultado útil es

Lema 29 Existe $t_0 \in \mathbb{R}$:

$$I = \int_0^1 \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu} [u(1-u)]^{1/2})}{[u(1-u)]^{1/2}} du \leq 2F_{\mu\nu}(t_0) \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} \quad (3.100)$$

donde

$$F_{\mu\nu}(t) = t^{1/2} \exp(-\gamma_{\mu\nu} t)$$

Dem:

$$I = \int_0^1 \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu} [u(1-u)]^{1/2})}{[u(1-u)]^{1/2}} du = 2 \int_0^{1/2} \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu} [u(1-u)]^{1/2})}{[u(1-u)]^{1/2}} du$$

Al realizar el cambio de variables:

$$v = u(1-u) \Rightarrow u = \frac{1}{2} - \left[\frac{1}{4} - v \right]^{1/2}$$

$$du = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{4} - v \right]^{-1/2} (-1) dv$$

se puede escribir:

$$I = 2 \int_0^{1/2} \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu} [u(1-u)]^{1/2})}{[u(1-u)]^{1/2}} du = 2 \int_0^{1/4} \frac{1}{2} \frac{1}{[\frac{1}{4} - v]^{1/2}} \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu} v^{1/2})}{v^{1/2}} dv$$

Al sustituir ahora:

$$t = v^{1/2}, \quad \frac{dt}{dv} = \frac{1}{2} v^{-1/2}$$

se obtiene :

$$I = 2 \int_0^{1/2} \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu} t)}{[\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt$$

Si se multiplica y divide el integrando por:

$$t^{1/2}$$

nos queda:

$$I = 2 \int_0^{1/2} \frac{t^{1/2} \exp(-\gamma_{\mu\nu} t)}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt \leq 2 \left(\max F_{\mu\nu}(t) \right) \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}}$$

Se calculará ahora

$$\max F_{\mu\nu}(t)$$

$$F'_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{2}t^{-1/2} \exp(-\gamma_{\mu\nu}t) - t^{1/2}\gamma_{\mu\nu} \exp(-\gamma_{\mu\nu}t) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu}t)}{t^{1/2}} \left[\frac{1}{2} - t\gamma_{\mu\nu} \right] = 0$$

Luego, un punto crítico es:

$$t_0 = \frac{1}{2\gamma_{\mu\nu}}$$

Puede verse fácilmente, por el análisis del signo de la derivada primera, que este es un punto de máximo, donde el valor máximo será:

$$F_{\mu\nu}(t_0) = \frac{1}{(2\gamma_{\mu\nu})^{1/2}} \exp(-1/2)$$

Con lo que

$$I \leq 2F_{\mu\nu}(t_0) \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} \left[\frac{1}{4} - t^2 \right]^{1/2}}$$

■

Al definir la siguiente función:

$$\tilde{f}(w) = \int_0^1 \int_0^1 \frac{u \cdot (1-u)v(1-v) \exp(-z_{\mu\nu}(u, v, w)) \exp(-z_{\sigma\lambda}(u, v, w))}{p(u, v) (z_{\mu\nu}(u, v, w))^3 (z_{\sigma\lambda}(u, v, w))^3} dudv$$

donde:

$$z_{\mu\nu} = z_{\mu\nu}(u, v, w) = a \left[\frac{w^2 u(1-u)}{p(u, v)^2} + \alpha_\nu^2 u + \alpha_\mu^2 (1-u) \right]^{1/2}$$

y

$$z_{\sigma\lambda} = z_{\sigma\lambda}(u, v, w) = c \left[\frac{w^2 v(1-v)}{p(u, v)^2} + \alpha_\lambda^2 v + \alpha_\sigma^2 (1-v) \right]^{1/2}$$

con

$$a = \left| \vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu \right|$$

$$c = \left| \vec{R}_\sigma - \vec{R}_\lambda \right|$$

se obtiene la siguiente acotación:

Lema 30

$$\tilde{f}(w) \leq \frac{cte}{w^6} \int_0^1 \frac{\exp(-\gamma_{\mu\nu}(w) [u(1-u)]^{1/2})}{[u(1-u)]^{1/2}} du \int_0^1 \frac{\exp(-\gamma_{\sigma\lambda}(w) [v(1-v)]^{1/2})}{[v(1-v)]^{1/2}} dv \quad (3.101)$$

donde

$$\gamma_{\mu\nu}(w) = \frac{aw}{2p_{\max}}, \quad p_{\max} = \max_{[0,1] \times [0,1]} p(u, v) \quad \bar{y} \quad cte \text{ es una constante}$$

Dem:

Si se tienen en cuenta las siguientes desigualdades:

$$z_{\mu\nu} \geq a \cdot [\alpha_\nu^2 u + \alpha_\mu^2 (1-u)]^{1/2}$$

$$z_{\mu\nu} \geq \frac{aw}{p(u, v)} [u(1-u)]^{1/2}$$

se puede acotar a la función exponencial de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \exp(-z_{\mu\nu}) &= \exp\left(\frac{-z_{\mu\nu}}{2}\right) \exp\left(\frac{-z_{\mu\nu}}{2}\right) \leq \\ &\leq \exp\left(-\frac{a}{2} [\alpha_\nu^2 u + \alpha_\mu^2 (1-u)]^{1/2}\right) \cdot \\ &\quad \exp\left(-\frac{aw}{2p(u, v)} [u(1-u)]^{1/2}\right) \\ &\leq \exp\left(-\frac{a}{2} \alpha_{\min}(\mu, \nu)\right) \cdot \\ &\quad \exp\left(-\frac{aw}{p_{\max}} [u(1-u)]^{1/2}\right) \end{aligned}$$

donde:

$$\alpha_{\min}(\mu, \nu) = \min(\alpha_\mu, \alpha_\nu)$$

Además:

$$\frac{1}{z_{\mu\nu}^3} \leq \frac{p(u, v)^3}{a^3 w^3 [u(1-u)]^{3/2}}$$

Con lo que:

$$\frac{\exp(-z_{\mu\nu})}{z_{\mu\nu}^3} \cdot \frac{\exp(-z_{\sigma\lambda})}{z_{\sigma\lambda}^3} \leq \frac{p(u, v)^6 \exp(-z_{\mu\nu}) \exp(-z_{\sigma\lambda})}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|^3 |\vec{R}_\sigma - \vec{R}_\lambda|^3 w^6 [u(1-u)]^{3/2} [v(1-v)]^{3/2}}$$

De aquí que:

$$\begin{aligned}\tilde{f}(w) &= \int_0^1 \int_0^1 \frac{u(1-u)v(1-v) \exp(-z_{\mu\nu}(u,v,w)) \exp(-z_{\sigma\lambda}(u,v,w))}{p(u,v) z_{\mu\nu}^3 z_{\sigma\lambda}^3} dudv \\ &\leq \int_0^1 \int_0^1 \frac{p(u,v)^5}{a^3 c^3 w^6 [u(1-u)]^{1/2} [v(1-v)]^{1/2}} \cdot \\ &\quad \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu,\nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma,\lambda)}{2}\right) \cdot \\ &\quad \exp\left(-\frac{aw}{2p_{\max}} [u(1-u)]^{1/2}\right) \exp\left(-\frac{cw}{2p_{\max}} [v(1-v)]^{1/2}\right) dudv\end{aligned}$$

Al recordar que

$$\gamma_{\mu\nu}(w) = \frac{aw}{2p_{\max}}$$

y definir:

$$g(u,v,w) = \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu,\nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma,\lambda)}{2}\right) \frac{p(u,v)^5}{a^3 c^3 w^6}$$

se tiene

$$\tilde{f}(w) \leq \int_0^1 \int_0^1 \frac{g(u,v,w) \exp\left(-\gamma_{\mu\nu}(w) [u(1-u)]^{1/2}\right) \exp\left(-\gamma_{\sigma\lambda}(w) [v(1-v)]^{1/2}\right)}{[u(1-u)]^{1/2} [v(1-v)]^{1/2}} dudv$$

Como $p(u,v) \leq p_{\max}$:

$$g(u,v,w) = \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu,\nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma,\lambda)}{2}\right) \frac{1}{a^3 c^3} \frac{p(u,v)^5}{w^6} \leq \frac{cte}{w^6}$$

donde

$$cte = \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu,\nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma,\lambda)}{2}\right) \frac{p_{\max}^5}{a^3 c^3}$$

entonces

$$\begin{aligned}\tilde{f}(w) &\leq \int_0^1 \int_0^1 \frac{cte \exp\left(-\gamma_{\mu\nu}(w) [u(1-u)]^{1/2}\right) \exp\left(-\gamma_{\sigma\lambda}(w) [v(1-v)]^{1/2}\right)}{w^6 [u(1-u)]^{1/2} [v(1-v)]^{1/2}} dudv = \\ &\quad \frac{cte}{w^6} \int_0^1 \int_0^1 \frac{\exp\left(-\gamma_{\mu\nu}(w) [u(1-u)]^{1/2}\right) \exp\left(-\gamma_{\sigma\lambda}(w) [v(1-v)]^{1/2}\right)}{[u(1-u)]^{1/2} [v(1-v)]^{1/2}} dudv\end{aligned}$$

En esta última expresión pueden separarse las variables, y se obtiene:

$$\tilde{f}(w) \leq \frac{cte}{w^6} \int_0^1 \frac{\exp\left(-\gamma_{\mu\nu}(w) [u(1-u)]^{1/2}\right)}{[u(1-u)]^{1/2}} du \int_0^1 \frac{\exp\left(-\gamma_{\sigma\lambda}(w) [v(1-v)]^{1/2}\right)}{[v(1-v)]^{1/2}} dv \quad (3.102)$$

■

Ahora se mostrará un resultado sobre la acotación del resto de la serie dada en (3.89) que

representa la cantidad $(\mu\nu|\sigma\lambda)$

Teorema 31

$$E_n = \sum_{m=n}^{\infty} a_m \leq \frac{W}{(n\pi)^8}, \text{ donde } W \text{ es una constante}$$

donde a_n está definida en (3.90)

Dem:

Como se vió en (3.89):

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \sum_{n=1}^{\infty} a_n$$

Dado que la serie anterior es alternante, se tiene que el error de truncamiento:

$$E_n = \left| \sum_{k=1}^{\infty} a_k - \sum_{k=1}^n a_k \right|$$

está acotado por a_{n+1} , esto es:

$$E_n \leq \left| \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} f(w) \operatorname{sen}(w) dw \right|$$

Si se recuerda que:

$$\begin{aligned} U_3 \left(u, \frac{w}{p(u,v)} \right) &= k_{-\frac{5}{2}}(z_{\mu\nu}(u,v,w)) = \\ &= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3}{z_{\mu\nu}(u,v,w)^2} + \frac{3}{z_{\mu\nu}(u,v,w)} + 1 \right) \cdot \\ &\quad e^{-z_{\mu\nu}(u,v,w)} z_{\mu\nu}(u,v,w)^{-3} \end{aligned}$$

y se define:

$$M_{\mu\nu} = \left(\frac{3}{z_{\mu\nu}(u,v,w)^2} + \frac{3}{z_{\mu\nu}(u,v,w)} + 1 \right) \tag{3.103}$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} E_n &\leq \left| \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} \tilde{f}(w) \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} M_{\mu\nu} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} M_{\sigma\lambda} \frac{\operatorname{sen}(w)}{w} dw \right| \\ &= \left| \left(\frac{\pi}{2}\right) \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} \tilde{f}(w) M_{\mu\nu} M_{\sigma\lambda} \frac{\operatorname{sen}(w)}{w} dw \right| \end{aligned}$$

Utilizando (3.101), (3.100) y la acotación dada en (3.99):

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}(w) &\leq \frac{cte}{w^6} \int_0^1 \frac{\exp\left(-\gamma_{\mu\nu}(w) [u(1-u)]^{1/2}\right)}{[u(1-u)]^{1/2}} du \int_0^1 \frac{\exp\left(-\gamma_{\sigma\lambda}(w) [v(1-v)]^{1/2}\right)}{[v(1-v)]^{1/2}} dv \\
 &\leq \frac{cte \cdot 4}{w^6} \int_0^{1/2} \frac{F_{\mu\nu}(t)}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt \int_0^{1/2} \frac{F_{\sigma\lambda}(t)}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt \\
 &\leq \frac{cte \cdot 4}{w^6} F_{\mu\nu}(t_0) F_{\sigma\lambda}(t_1) \\
 &\quad \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} \int_0^{1/2} \frac{dt}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} \\
 &= \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu, \nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma, \lambda)}{2}\right) \frac{p_{\max}^5}{a^3 c^3 w^6} \\
 &\quad \cdot 4 \cdot \frac{1}{\left(2 \frac{aw}{2p_{\max}}\right)^{1/2}} \exp(-1/2) \frac{1}{\left(2 \frac{cw}{2p_{\max}}\right)^{1/2}} \\
 &\quad \exp(-1/2) \left(\int_0^{1/2} \frac{1}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt\right)^2 \\
 &= \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu, \nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma, \lambda)}{2}\right) \cdot \\
 &\quad \frac{p_{\max}^6 \exp(-1) 4}{a^{7/2} c^{7/2} w^7} \left(\int_0^{1/2} \frac{1}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt\right)^2 \quad \Rightarrow \\
 \tilde{f}(w) &\leq \frac{cte1}{w^7} \left(\int_0^{1/2} \frac{1}{t^{1/2} [\frac{1}{4} - t^2]^{1/2}} dt\right)^2 \leq \frac{cte1 (4.6)^2}{w^7} \tag{3.104}
 \end{aligned}$$

donde

$$cte1 = \exp\left(-\frac{a\alpha_{\min}(\mu, \nu)}{2} - \frac{c\alpha_{\min}(\sigma, \lambda)}{2}\right) \cdot \frac{p_{\max}^6 \exp(-1) 4}{a^{7/2} c^{7/2}}$$

Además como:

$$z_{\mu\nu} \geq a [\alpha_\nu^2 u + \alpha_\mu^2 (1-u)]^{1/2} \geq a\alpha_{\min}(\mu, \nu) = a_1$$

$$z_{\sigma\lambda} \geq a [\alpha_\lambda^2 u + \alpha_\sigma^2 (1-u)]^{1/2} \geq c\alpha_{\min}(\sigma, \lambda) = a_2$$

se obtiene:

$$\begin{aligned}
 M_{\mu\nu} &= \frac{3}{z_{\mu\nu}(u, v, w)^2} + \frac{3}{z_{\mu\nu}(u, v, w)} + 1 \\
 &\leq \frac{3}{a_1^2} + \frac{3}{a_1} + 1 = K_1 \tag{3.105}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_{\sigma\lambda} &= \frac{3}{z_{\sigma\lambda}(u, v, w)^2} + \frac{3}{z_{\sigma\lambda}(u, v, w)} + 1 \\
 &\leq \frac{3}{a_2^2} + \frac{3}{a_2} + 1 = K_2
 \end{aligned}
 \tag{3.106}$$

Recordando (3.101) y sustituyendo en (3.95) las expresiones dadas en (3.105), (3.106) y (3.104) se sigue:

$$\begin{aligned}
 f(w) &\leq \frac{1}{w} \frac{\pi}{2} K_1 K_2 \tilde{f}(w) \\
 &\leq \frac{cte1 \cdot \frac{\pi}{2} K_1 K_2 (4.6)^2}{w^8} \\
 &= \frac{cte2}{w^8}
 \end{aligned}$$

Retomando el error en el intervalo n -ésimo y que f es decreciente (Lema 27), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 E_n &= \left| \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} f(w) \operatorname{sen}(w) dw \right| = \left| \int_0^\pi f(q + n\pi) \operatorname{sen}(q + n\pi) dq \right| \\
 &\leq f(n\pi) \int_0^\pi \operatorname{sen}(q) dq \leq \frac{cte2.2}{(n\pi)^8} = \frac{W}{(n\pi)^8}
 \end{aligned}$$

donde

$$W = cte2.2$$

Luego

$$E_n \leq \frac{W}{(n\pi)^8}$$

■

Nota 6 El resultado anterior, sirve para determinar el valor de n necesario, para calcular la serie aproximante al tomar una suma finita, con cierta precisión prefijada:

Lema 32 Dada la precisión ϵ con la que queremos determinar la aproximación, el valor de n necesario es

$$n > \frac{1}{\pi} \left(\frac{\epsilon}{W} \right)^{\frac{1}{8}}$$

Dem: Surge del teorema anterior y de la condición

$$E_n \leq \epsilon$$

■

El siguiente resultado es el fundamental para nuestro objetivo, ya que prueba las condiciones necesarias para que la aplicación del acelerador de Levin a la sucesión dada en (3.90) resulte regular (ver Teorema 7)

Lema 33 *La sucesión dada por (3.90):*

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} f(w) \operatorname{sen}(w) dw \quad (3.107)$$

donde $f(w)$ está dada en (3.91), es alternante, decreciente en valor absoluto y

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$$

Dem: Como

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} f(w) \operatorname{sen}(w) dw$$

y

$$f(w) > 0$$

a_n cambia de signo con la función seno, por lo que $a_n = -a_{n+1}$ y de aquí que a_n es alternante.

Se verá ahora que a_n es decreciente en valor absoluto:

$$|a_n| = \left| \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} f(w) \operatorname{sen}(w) dw \right| = \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} |f(w) \operatorname{sen}(w)| dw$$

Esta última igualdad se satisface por ser el integrando de un solo signo, luego

$$|a_n| = \int_{n\pi}^{(n+1)\pi} |f(w) \operatorname{sen}(w)| dw \geq \int_{(n+1)\pi}^{(n+2)\pi} |f(w) \operatorname{sen}(w)| dw$$

La desigualdad es válida pues:

$$f(w_1) \geq f(w_2) \quad \forall w_1 \in (n\pi, (n+1)\pi) \text{ y } \forall w_2 \in ((n+1)\pi, (n+2)\pi)$$

dado que f es decreciente. (Lema 27)

y

$$|\operatorname{sen}(r)| = |\operatorname{sen}(r + \pi)|$$

Además, al utilizar nuevamente la monotonía del signo del integrando:

$$\begin{aligned} |a_n| &\geq \int_{(n+1)\pi}^{(n+2)\pi} |f(w)\text{sen}(w)| dw = \left| \int_{(n+1)\pi}^{(n+2)\pi} f(w)\text{sen}(w)dw \right| \\ &= |a_{n+1}| \end{aligned}$$

Se probará ahora que el $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} f(w)\text{sen}(w)dw$$

Sea

$$u = w - (n-1)\pi \Rightarrow w = u + (n-1)\pi$$

Luego

$$\begin{aligned} |a_n| &= \left| \int_0^\pi f(u + (n-1)\pi)\text{sen}(u + (n-1)\pi)du \right| \\ &\leq \int_0^\pi |f(u + (n-1)\pi)| du \end{aligned}$$

Sea

$$f_n(u) = f(u + (n-1)\pi) \text{ para } u \in [0, \pi]$$

Como

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(u) = 0 \quad \forall u \in [0, \pi]$$

y

$$|f_n(u)| \leq f(0) \quad \forall u \in [0, \pi]$$

se tiene por el Teorema de Convergencia dominada de Lebesgue (pág 258-[16]):

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} |a_n| &\leq \lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^\pi |f_n(u)| du \\ &= \int_0^\pi \lim_{n \rightarrow \infty} |f_n(u)| du = 0 \end{aligned}$$

Entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0 \quad \blacksquare$$

Nota 7 Se puede recalcar la ganancia obtenida con la transformación anterior, ya que la integral (3.87) tenía un integrando continuo con infinitos cambios de signo (altamente oscilante), lo que resulta inestable en la evaluación numérica, mientras que la expresión (3.89) es una suma de integrales cuyos integrandos tienen un solo signo.

Si

$$p(u, v) \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} x(u, v, w) \rightarrow \infty \\ z(u, v, w) \rightarrow \infty \end{cases}$$

Luego:

$$e^{-x(u,v,w)} \left(\frac{3}{x(u, v, w)^2} + \frac{3}{x(u, v, w)} + 1 \right) \rightarrow 0 \quad (3.110)$$

$$\frac{e^{-z(u,v,w)}}{z(u, v, w)^3} \left(\frac{3}{z(u, v, w)^2} + \frac{3}{z(u, v, w)} + 1 \right) \rightarrow 0 \quad (3.111)$$

Falta analizar que sucede con

$$\frac{1}{p(u, v)x(u, v, w)^3} \text{ cuando } p(u, v) \rightarrow 0$$

Esto es

$$\begin{aligned} & \frac{1}{p(u, v)} \frac{1}{\left[a(\alpha_\mu^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u + u(1-u)\left(\frac{w}{p(u,v)}\right)^2)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \\ = & \frac{1}{p(u, v)} \frac{1}{a^3 \left[\frac{(\alpha_\mu^2 p(u,v)^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u p(u,v)^2 + u(1-u)w^2)^{\frac{1}{2}}}{p(u,v)} \right]^3} \\ = & \frac{1}{p(u, v)} \frac{p(u, v)^3}{a^3 \left[(\alpha_\mu^2 p(u, v)^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u p(u, v)^2 + u(1-u)w^2)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \\ = & \frac{p(u, v)^2}{a^3 \left[(\alpha_\mu^2 p(u, v)^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u p(u, v)^2 + u(1-u)w^2)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \end{aligned}$$

Con lo que:

$$\frac{1}{p(u, v)x(u, v, w)^3} \rightarrow 0 \quad (3.112)$$

Esta última expresión tiende a cero, dado que $u(1-u)w^2$, nunca es cero.

El resultado sigue entonces de considerar (3.110), (3.111) y (3.112). ■

3.2.2 Integrales Bieletrónicas Tricéntricas

Como se vió en el Capítulo 2, la integral tratada en el caso anterior se reduce a una integral doble en el caso de ser de la forma $(\mu\nu|\sigma\sigma)$. Un análisis totalmente similar al realizado para las integrales cuatricéntricas muestra que:

Teorema 35

$$(\mu\nu|\sigma\sigma) = 64(2)^{\frac{1}{2}}(\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma)^{2.5}a^5\left(\frac{\alpha_\sigma}{\pi}\right)^{1.5}\sum_{n=1}^{\infty}a_n$$

donde

$$a_n = \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} \int_0^1 \frac{1}{\left[(2\alpha_\sigma)^2 + \left(\frac{w}{p(u)}\right)^2\right]^2} u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u)}\right) \frac{\text{sen}(w)}{w} \frac{1}{p(u)} dudw =$$

$$\int_{(n-1)\pi}^{n\pi} g(w)\text{sen}(w)dw$$

con

$$g(w) = \int_0^1 \frac{1}{\left[(2\alpha_\sigma)^2 + \left(\frac{w}{p(u)}\right)^2\right]^2} u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u)}\right) \frac{1}{wp(u)} du \quad (3.113)$$

$$p(u) = \left| \left(u \cdot \vec{R}_\mu + (1-u)\vec{R}_\nu \right) - \vec{R}_\sigma \right|$$

Dem: Esta demostración es análoga a la dada en el caso de Integrales Bielectrónicas Cuatricéntricas ■

Nota 9 Como en el caso ya tratado en las integrales bielectrónicas cuatricéntrica se verifica también que el integrando de la expresión (3.113) vale cero para $p(u) = 0$, este resultado es usado nuevamente para los cálculos computacionales .

Lema 36 Sea

$$h1(u, w) = u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u)}\right) \frac{\text{sen}(w)}{w} \frac{1}{p(u)}$$

entonces $\lim_{p(u) \rightarrow 0} h1(u, w) = 0$ para $0 \neq u \neq 1$ y $w \neq n\pi$ ($n \in \mathbb{N}$)

Dem: En primer lugar tenemos con las condiciones antes planteadas ($0 \neq u \neq 1, w \neq 0$) que:

$$u(1-u) \frac{\text{sen}(w)}{w} \neq 0$$

Sea

$$x1(u, w) = a(\alpha_\mu^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u + u(1-u)\left(\frac{w}{p(u)}\right)^2)^{\frac{1}{2}}$$

Luego

$$U_3(u, \frac{w}{p(u)}) = \frac{e^{-x1(u,w)}}{x1(u,w)^3} \left(\frac{3}{x1(u,w)^2} + \frac{3}{x1(u,w)} + 1 \right)$$

con lo que:

$$h1(u,w) = u(1-u) \frac{\text{sen}(w)}{w} \cdot \frac{e^{-x1(u,w)}}{p(u)x1(u,w)^3} \left(\frac{3}{x1(u,w)^2} + \frac{3}{x1(u,w)} + 1 \right)$$

Se cumplen las mismas propiedades que las probadas en (3.110)

Si

$$p(u) \rightarrow 0 \Rightarrow x1(u,w) \rightarrow \infty$$

y con ello:

$$e^{-x1(u,w)} \left(\frac{3}{x1(u,w)^2} + \frac{3}{x1(u,w)} + 1 \right) \rightarrow 0 \quad (3.114)$$

Falta analizar que sucede con

$$\frac{1}{p(u)x1(u,w)^3} \text{ cuando } p(u) \rightarrow 0$$

Esto es

$$\begin{aligned} & \frac{1}{p(u)} \frac{1}{\left[a(\alpha_\mu^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u + u(1-u)(\frac{w}{p(u)})^2)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \\ = & \frac{1}{p(u)} \frac{1}{a^3 \left[\frac{(\alpha_\mu^2 p(u)^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u p(u)^2 + u(1-u)w^2)^{\frac{1}{2}}}{p(u)} \right]^3} \\ = & \frac{1}{p(u)} \frac{p(u)^3}{a^3 \left[(\alpha_\mu^2 p(u)^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u p(u)^2 + u(1-u)w^2)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \\ = & \frac{p(u)^2}{a^3 \left[(\alpha_\mu^2 p(u)^2 + (\alpha_\nu^2 - \alpha_\mu^2)u p(u)^2 + u(1-u)w^2)^{\frac{1}{2}} \right]^3} \end{aligned}$$

Con lo que:

$$\frac{1}{p(u)x1(u, w)^3} \rightarrow 0 \quad (3.115)$$

Al unir los resultados de (3.114) y (3.115) se logra lo que se quería demostrar.

■

3.3 Apéndice del Capítulo 3

- (1) Primero se nota que el cambio de coordenadas propuesto, define una función uno a uno, y C^1 entre $(0, 1) \times (0, 1) \times (0, +\infty)$, con tal que $p(u, v) \neq 0 \forall u, v$. Este es el caso en que los puntos $\vec{R}_\mu, \vec{R}_\nu, \vec{R}_\sigma$ y \vec{R}_λ no están en un mismo plano. En otro caso hay distintas posibilidades.

El caso mas desfavorable es cuando el segmento entre \vec{R}_μ y \vec{R}_ν y el segmento entre \vec{R}_σ y \vec{R}_λ coinciden en una parte. Consideramos en este trabajo $\vec{R}_\mu \neq \vec{R}_\nu$ o $\vec{R}_\mu \neq \vec{R}_\lambda$ y que al menos tres de dichos puntos sean diferentes. En las situaciones que no verifican la condición anterior los cálculos se realizan con un método alternativo.

Mostraremos a continuación que, en esas condiciones, los pares (u, v) en $[0, 1] \times [0, 1]$ que cumplan $p(u, v) = 0$ están ubicados sobre una recta en el plano uv con ecuación

$$v = m_1 u + m_2$$

para algunas constantes m_1, m_2 .

- (2) Si el segmento entre \vec{R}_μ y \vec{R}_ν y el segmento entre \vec{R}_σ y \vec{R}_λ coinciden en una parte, se tiene que \vec{R}_σ y \vec{R}_λ están sobre la recta que une \vec{R}_μ y \vec{R}_ν . Luego:

$$\vec{R}_\lambda = \left(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu \right) k_1 + \vec{R}_\mu \quad (3.116)$$

y

$$\vec{R}_\sigma = \left(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu \right) k_2 + \vec{R}_\mu \quad (3.117)$$

Suponiendo $p(u, v) = 0 \implies$

$$\left| \left(\left(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu \right) u + \vec{R}_\mu \right) - \left(\left(\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\sigma \right) v + \vec{R}_\sigma \right) \right| = 0$$

Si se reemplaza en esta expresión, las igualdades dadas en (3.116) y (3.117), se obtiene:

$$\left| \left(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu \right) (u - k_1 v + k_2 v - k_2) \right| = 0$$

Como $\vec{R}_\nu \neq \vec{R}_\mu$:

$$\begin{aligned} u - k_1 v + k_2 v - k_2 &= u - (k_1 - k_2)v - k_2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

Luego $v = \frac{u - k_2}{k_1 - k_2}$. Dado que $k_1 \neq k_2$ pues $\vec{R}_\sigma \neq \vec{R}_\lambda$, se concluye que los puntos (u, v)

que verifican $p(u, v) = 0$ es un subconjunto de los puntos de la recta:

$$v = \frac{u}{k_1 - k_2} - \frac{k_2}{k_1 - k_2}$$

(3) Se define ahora el conjunto abierto

$$T_{n,\varepsilon} = (\varepsilon, 1 - \varepsilon) \times (\varepsilon, 1 - \varepsilon) \times (n\pi, (n + 1)\pi) - \overline{N}(m_1, m_2, \varepsilon) \times (n\pi, (n + 1)\pi)$$

donde $N(m_1, m_2, \varepsilon)$ es una ε -vecindad abierta de la recta $v = m_1u + m_2$, y ε es un número positivo suficientemente pequeño, con \overline{N} se denota la clausura de N en $[0, 1] \times [0, 1]$.

Claramente

$$p(u, v) \neq 0 \forall (u, v, r) \in T_{n,\varepsilon}$$

Así g define un buen cambio de variables desde el espacio (u, v, w) en (u, v, r)

(4) Se prueba que $g(T_{n,\varepsilon})$ es medible:

$$g(T_{n,\varepsilon}) \subseteq (\varepsilon, 1 - \varepsilon) \times (\varepsilon, 1 - \varepsilon) \times (0, (n + 1)\pi / \min(p(u, v)))$$

donde el mínimo tomado en $[0, 1] \times [0, 1] - N(m_1, m_2)$ es un número positivo.

(5) Sea ahora:

$$T_\varepsilon^+ = \bigcup_{n=0}^{\infty} T_{2n,\varepsilon}$$

y

$$T_\varepsilon^- = \bigcup_{n=0}^{\infty} T_{2n+1,\varepsilon}$$

En T_ε^+ el integrando del miembro derecho de 3.92 es no negativo y es no positivo en T_ε^- . Además el cambio de variables puede ser extendido en una apropiada dirección, desde T_ε^+ a $g(T_\varepsilon^+)$ y desde T_ε^- a $g(T_\varepsilon^-)$.

Por consiguiente se garantiza que:

$$\begin{aligned} J_\varepsilon^+ &= \iint_{g(T_\varepsilon^+)} u(1-u)U_3(u, r)v(1-v)V_3(v, r)j_0(rp(u, v))dudvdr \\ &= \iint_{T_\varepsilon^+} u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u, v)}\right)v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u, v)}\right)\frac{1}{p(u, v)}\frac{\text{sen}(w)}{w}dudvdw \end{aligned}$$

Similarmente

$$\begin{aligned} J_\varepsilon^- &= \iint_{g(T_\varepsilon^-)} u(1-u)U_3(u, r)v(1-v)V_3(v, r)j_0(rp(u, v))dudvdr \\ &= \iint_{T_\varepsilon^-} u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u, v)}\right)v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u, v)}\right)\frac{1}{p(u, v)}\frac{\text{sen}(w)}{w}dudvdw \end{aligned}$$

Al denominar:

$$T_\varepsilon = (\varepsilon, 1 - \varepsilon) \times (\varepsilon, 1 - \varepsilon) \times (0, +\infty) - \overline{N}(m_1, m_2, \varepsilon) \times (0, +\infty)$$

Se tiene que:

$$g(T_\varepsilon^+) \cup g(T_\varepsilon^-) = g(T_\varepsilon)$$

Dado que el integrando de J_ε^+ está acotado por una función integrable, cuando $\varepsilon \rightarrow 0$ definiendo:

$$T^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \bigcup_{n=0}^{\infty} T_{2n,\varepsilon}$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} J^+ &= \iint_{g(T^+)} u(1-u)U_3(u,r)v(1-v)V_3(v,r)j_0(rp(u,v))dudvdr \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \iint_{T_\varepsilon^+} u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right)v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)}\frac{\text{sen}(w)}{w}dudv dw \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_\varepsilon^+ \end{aligned} \quad (3.118)$$

Un resultado similar se obtiene para

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} J_\varepsilon^-$$

Ahora se quiere probar que

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_\varepsilon^+ = I^+$$

donde

$$I^+ = \iint_{T^+} u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right)v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)}\frac{\text{sen}(w)}{w}dudv dw$$

Primero se observa que I_ε^+ tiene un integrando no negativo $\forall \varepsilon$ Además de (3.118):

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_\varepsilon^+ = J^+$$

Entonces por el Teorema de Beppo-Levi, se obtiene

$$J^+ = I^+$$

Un camino similar prueba que:

$$J^- = I^-$$

Dado que J^+, J^- son finitos, se concluye que:

$$\begin{aligned} J &= J^+ + J^- \\ &= I^+ + I^- \\ &= I \end{aligned}$$

Pero

$$J = \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3(u,r)v(1-v)V_3(v,r)j_0(p(u,v)r)dudvdr$$

e

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3\left(u, \frac{w}{p(u,v)}\right)v(1-v)V_3\left(v, \frac{w}{p(u,v)}\right)\frac{1}{p(u,v)}\frac{\text{sen}(w)}{w}dudvdw \\ &= \int_0^\infty f(w)\text{sen}(w)dw \end{aligned}$$

Luego, la tesis queda demostrada.

Capítulo 4

Conclusiones

En este capítulo se detallan las consideraciones generales sobre los Métodos Alternativos para el cálculo de las integrales bielectrónicas multicéntricas, dichos métodos se propusieron en las Secciones 3.1 y 3.2.

Se analizan los resultados obtenidos al utilizar los programas de cómputo desarrollados para las nuevas formas de cálculo y se contrastan con los obtenidos con el programa LCAOMIN, los que se consideran como valores de referencia. Además se comparan los nuevos algoritmos entre sí.

Las conclusiones que se obtienen resultan de la observación de: la cantidad de operaciones necesarias en cada caso, el tiempo involucrado para el cálculo de una integral bielectrónica y la precisión en los resultados. Así mismo, se explicitan las ventajas generales a favor de las nuevas expresiones.

Se presentan tablas, las cuales se dividen en cálculos de integrales de la forma $(uu|rs)$ y $(ur|sl)$ donde u , en este caso, puede ser igual a s . La subdivisión obedece a las distintas formas de cómputo que dichas cantidades presentan en el Segundo método.

4.1 Observaciones generales sobre LCAOMIN

Este método de aproximación para el cálculo de las integrales bielectrónicas multicéntricas, en donde todas las funciones involucradas son de Slater, presenta diversas particularidades:

- La cantidad de operaciones necesarias para su cálculo escala como:

$$N1L^2(CF)^2(NPI)$$

siendo $N1$ y L los límites superiores donde se truncan las series infinitas:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda)_R \simeq 4\pi \sum_{n=1}^{N1} \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l \frac{\Gamma_{lmn}^{\mu\nu*} \Gamma_{lmn}^{\sigma\lambda}}{k_{ln}^2}$$

y son difíciles de preñijarse, CF es la cantidad de funciones de Slater que modeliza al sistema de interés y NPI es el número de puntos requeridos en la integración numérica para el cálculo de un coeficiente $\Gamma_{lmn}^{\mu\nu}$ (2.43).

El tiempo total de cálculo de todas las integrales bielectrónicas multicéntricas que involucran sólo funciones de Slater, no es una multiplicación directa de la cantidad de las mismas por el tiempo destinado al cómputo de cada una de ellas, debido a una optimización existente en el programa LCAOMIN, la que calcula para cada par μ, ν una sola vez el término $\Gamma_{lmn}^{\mu\nu}$.

- En esta aproximación no sólo se deben truncar series infinitas, lo que define valores de L y $N1$, sino que también se debe preñijar un "radio de referencia R " (de acuerdo a lo establecido en el Capítulo 1). Estos parámetros se proponen de acuerdo a un estudio sistemático del error esperado para cada ejemplo. De esta manera se observa que con $L = N1 = 30$ se tienen a lo mas 8 cifras decimales, y con $L = N1 = 20$ a lo mas 6 cifras decimales, aunque existen ejemplos que no tienen este comportamineto (**Tabla 3**).

- De acuerdo a la forma de cálculo mencionada, el tiempo destinado al cómputo de una integral bielectrónica multicéntrica que involucra solo funciones de Slater segun los valores de L y $N1$ son:

| L | $N1$ | Tricéntricas | Cuatricéntricas |
|-----|------|--------------|-----------------|
| 20 | 20 | 120 seg. | 300 seg. |
| 30 | 30 | 400 seg. | 1000 seg. |

- Uno de los factores que afecta al crecimiento de L y $N1$ es el poseer sistemas con exponentes orbitales (valores de α) grandes, por ejemplo en la configuración de datos $H3M13$ (**Tabla 3**) se necesita $L = 30$ y $N1 = 50$, en otros ejemplos estos parámetros deben ser aún mayores para obtener 8 cifras exactas.

- Para funciones con centros \vec{R}_μ , muy separados del origen de coordenadas deben aumentarse los valores de L y $N1$ para la convergencia, esto se debe a que el valor de R para dichos casos debe ser lo suficientemente grande para que las funciones del sistema fuera de esta esfera sean pequeñas, del orden de 10^{-6} .

4.2 Descripción del Primer Método

Se programa el Método propuesto, al que se denominó M1.

En este caso se realizan la mitad de sumas de términos $a[l, n]$ (3.85) que las realizadas en el cálculo de las cantidades bielectrónicas multicéntricas del programa LCAOMIN para $L = N1$, dado que las mismas se hacen hasta la diagonal principal. Al realizar esta compactación los valores $a[l, n]$ correspondientes tienen menos sumas en la parte triangular superior que en la inferior. Los sumandos se reagrupan como está descrito en el Cap.3 (Teorema 24) para obtener una serie alternante. La cantidad de operaciones necesarias en este método es del orden de $\frac{L^3}{3}(CF)^2(NPI)$.

Veamos algunas comparaciones de este nuevo método con respecto al anterior.

4.2.1 TABLAS

En las tablas que se muestran a continuación se usa la siguiente notación:

$S(n)$ suma parcial hasta el orden n

$T(n)$ valor acelerado para cuando k toma el valor n

t tiempo insumido para el cálculo (medido en *seg*)

Las matrices de datos se encuentran en el Apéndice I

4.2.2 Tablas (uu|rs)

Tabla 1:

Ejemplo TABL2, Cantidad (11|34), $R = 5$

| Método | Valor | L | N1 | t | Aceleración | |
|---------|------------|----|----|-----|---------------------|---------------------|
| LCAOMIN | 0.02805110 | 10 | 10 | 13 | | |
| | 0.02805126 | 15 | 15 | 41 | | |
| | 0.02805127 | 20 | 20 | 99 | | |
| M1 | 0.02805136 | 10 | 10 | 4 | $S(6)=0.0280\ 4595$ | $T(5)=0.028051\ 69$ |
| | 0.02805126 | 15 | 15 | 18 | $S(8)=0.02805\ 084$ | $T(7)=0.02805126$ |
| | 0.02805130 | 20 | 20 | 33 | $S(9)=0.028051\ 43$ | $T(8)=0.02805126$ |
| | 0.02805126 | 30 | 30 | 116 | $S(6)=0.0280\ 4595$ | $T(5)=0.028051\ 69$ |

Observación Tabla 1:

Con el programa M1 se nota que si aceleramos la sucesión generada para $L = N1 = 10$ se obtienen 6 cifras decimales exactas, mientras que si lo hacemos para $L = N1 = 15$ se obtienen 8 cifras decimales exactas. Además, se observa en este caso que no se modifican los límites de truncamiento de la serie infinita, pero si se disminuyen considerablemente los tiempos de cálculo.

Tabla2:

Ejemplo AGU2, Cantidad (11|23), $R = 6.5$

| Método | Valor | L | N1 | t | Aceleración | |
|---------|-------------|----|----|-----|---------------------|---------------------|
| LCAOMIN | 0.33991675 | 30 | 30 | 484 | | |
| | 0.33991675 | 30 | 50 | 769 | | |
| M1 | 0.33991 789 | 20 | 20 | 41 | $S(4)=0.33991\ 282$ | $T(3)=0.33991\ 784$ |
| | 0.339916 75 | 30 | 30 | 143 | $S(6)=0.339916\ 41$ | $T(5)=0.339916\ 77$ |

Observación Tabla 2:

Este ejemplo muestra la desventaja del Método LCAOMIN al necesitar aumentar el valor de $R = 6.5$ (debido a que los orbitales se han alejado, ver comentario anterior a la subsección 2.2.1).

Se observa que con el programa M1 al acelerar 6 términos de la sucesión generada con $L = N1 = 30$, se obtienen 7 cifras decimales exactas. Como ya vimos en el caso anterior aquí también se concluye que existe una ventaja con respecto al tiempo computacional.

Tabla3:

Ejemplo H3M13 (modificando $\alpha_1 = \alpha_2 = 8$),Cantidad (22|13), $R = 5$

| Método | Valor | L | N1 | t | Aceleración | |
|---------|------------|----|----|------|--|--|
| LCAOMIN | 0.03641836 | 20 | 20 | 169 | | |
| | 0.03641627 | 30 | 30 | 613 | | |
| | 0.03641893 | 30 | 50 | 1020 | | |
| M1 | 0.03641576 | 20 | 20 | 51 | $S(7)=0.0364\ 3897$ | $T(6)=0.0364189\ 6$ |
| | 0.03641667 | 30 | 30 | 179 | $S(6)=0.036\ 37392$ $S(8)=0.0364\ 0964$ | $T(5)=0.03641\ 906$ $T(7)=0.0364189\ 4$ |

Observación Tabla 3:

Se muestra que LCAOMIN en este ejemplo es desfavorable dado que necesita de valores altos de L y $N1$ para converger, esto se debe a que la configuración de datos posee coeficientes orbitales (α 's) grandes.

A pesar de la observación anterior, se nota de los resultados generados con el programa M1 que al acelerar los términos de la sucesión obtenida para $L = N1 = 20$ obtenemos 7 cifras exactas.

Como en los casos anteriores es de destacar la importante disminución en los tiempos de cálculo.

4.2.3 Tablas (ur|sl)

Tabla 4:

Ejemplo TABL1, Cantidad (12|34), $R = 6$

| Método | Valor | L | N1 | t | Aceleración | |
|---------|------------|----|----|------|---------------------|-------------------|
| LCAOMIN | 0.14267429 | 20 | 20 | 286 | | |
| | 0.14267429 | 30 | 30 | 1020 | | |
| M1 | 0.14267430 | 20 | 20 | 87 | $S(4)=0.1426742\ 8$ | $T(3)=0.14267429$ |
| | | | | | $S(3)=0.142674\ 30$ | $T(2)=0.14267429$ |
| | 0.14267429 | 30 | 30 | 300 | $S(3)=0.142674\ 30$ | $T(2)=0.14267429$ |

Observación Tabla 4:

Se observa nuevamente la desventaja de LCAOMIN, al tener que aumentar el valor de R a 6.

Es de notar que los resultados obtenidos con el programa M1 poseen las ventajas generales respecto al tiempo de cálculo, como así también la regularidad del acelerador.

Tabla 5:

Ejemplo TABL2, Cantidad (12|13), $R = 5$

| Método | Valor | L | N1 | t | Aceleración | |
|---------|------------|----|----|-----|-------------------|-------------------|
| LCAOMIN | 0.00669914 | 10 | 10 | 27 | | |
| | 0.00669915 | 15 | 15 | 89 | | |
| | 0.00669915 | 20 | 20 | 214 | | |
| M1 | 0.00669918 | 15 | 15 | 27 | $S(7)=0.00669918$ | $T(6)=0.00669915$ |
| | | | | | $S(6)=0.00669903$ | $T(5)=0.00669915$ |
| | 0.00669915 | 20 | 20 | 65 | $S(6)=0.00669903$ | $T(5)=0.00669914$ |

Observación Tabla 5:

Se observa de los resultados obtenidos con el programa M1 que se ‘ganan’ 2 cifras decimales (de 6 a 8) al acelerar con valores de $L = N1 = 15$, lo que disminuye el tiempo de cálculo en un 60%, con respecto a LCAOMIN.

Tabla 6:

Ejemplo H3M13, Cantidad:(12|13), $R = 5$

| Método | Valor | L | N | t | Aceleración | |
|---------|------------|----|----|------|-------------------|-------------------|
| LCAOMIN | 0.16838450 | 20 | 20 | 300 | | |
| | 0.16838461 | 30 | 30 | 1100 | | |
| M1 | 0.16838459 | 20 | 20 | 93 | $S(4)=0.16838456$ | $T(3)=0.16838455$ |
| | 0.16838461 | 30 | 30 | 320 | $S(6)=0.16838461$ | $T(5)=0.16838461$ |

Observación Tabla 6:

En este caso no se notan diferencias en cuanto a los resultados obtenidos, pero si en cuanto a los tiempos de cálculo destinados para tales cómputos, siendo el primer método aproximadamente un 70% mas veloz que LCAOMIN.

4.2.4 Ventajas del Primer Método respecto a LCAOMIN

- En este método se encuentra el problema de la dependencia de los parámetros L y $N1$, aunque se observa que con las aceleraciones calculadas para $L = N1 = 30$ obtenemos las cifras deseadas acelerando 6 términos.
- La cantidad de operaciones realizadas con el método M1 es la tercera parte de las real-



izadas con LCAOMIN, ya que como se comentó el orden de las operaciones de M1 es $\frac{L^3}{3} \cdot (CF)^2 \cdot (NPI)$, mientras que en LCAOMIN $L^3 \cdot (CF)^2 \cdot (NPI)$

• Los tiempos de cálculo para una integral bielectrónica multicéntrica son del orden de:

| L | N1 | Tricéntricas | Cuatricéntricas |
|----|----|--------------|-----------------|
| 20 | 20 | 40 seg. | 90 seg. |
| 30 | 30 | 140 seg. | 320 seg. |

Lo que reduce el tiempo de LCAOMIN en por lo menos un 65%.

• Se comentó que para la convergencia de LCAOMIN con coeficientes orbitales ($\alpha's$) grandes son necesarios valores de L y $N1$ grandes (del orden de $L = 30, N1 = 50$ en el ejemplo **Tabla 3**), en este método no se modifica la primera conclusión dada.

4.3 Descripción del Segundo Método

Las integrales bielectrónicas pueden calcularse como

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 (\alpha_\mu\alpha_\nu\alpha_\sigma\alpha_\lambda)^{2.5} a^5 c^5 \int_0^\infty \int_0^1 \int_0^1 u(1-u)U_3(u,r) \cdot v(1-v)V_3(v,r) \frac{\text{sen}(p(u,v)r)}{p(u,v)r} dudvdr$$

(Ecuación (3.88)), esta expresión es mas sencilla para el cálculo que la propuesta en el programa LCAOMIN; se transforma a las mismas para obtener una sucesión de términos alternantes y decrecientes en valor absoluto, condición necesaria para la convergencia del Acelerador propuesto. Con esta idea se construyen sucesiones, de términos a_i (3.90) y (3.91), para ser aceleradas que posean la propiedad de regularidad para dicho acelerador. Cada término de la sucesión se aproxima mediante el Método de Integración de Gauss-Legendre.

Se programa el método propuesto, al que se denomina M2, el mismo ingresa como datos los Puntos de Integración y la cantidad de términos de la sucesión a generar . Se obtienen como resultado los términos de la sucesión parcial generada, su suma, el tiempo involucrado para su cálculo y la posibilidad de realizar la aceleración de los mismos, para cualquier cantidad de términos de la sucesión parcial obtenida .

Se realizan cálculos variando la cantidad de puntos de integración y el valor N_{\max} donde

se trunca la serie (3.89), el mismo teniendo en cuenta que el término $a_{N_{\max}}$ sea del orden de ϵ , donde esta cantidad es la precisión deseada en el valor a aproximar. Luego se analiza con las tablas obtenidas cuántos puntos de integración y cuántos términos de la sucesión son necesarios para obtener con el acelerador el valor esperado.

La cantidad de cálculos necesarios en este método es del orden de:

$$(NPI)^3(CF)^4 \text{ para cantidades cuatricéntricas}$$

$$(NPI)^2(CF)^3 \text{ para cantidades tricéntricas}$$

esta diferencia se debe a que las cantidades cuatricéntricas evalúan integrales triples y las tricéntricas, dobles (Ver (2.77) y (2.80) respectivamente)

Se obtienen los siguientes resultados:

4.3.1 Tablas (uu|rs)

Tabla1:

Ejemplo TABL2, Cantidad (11|34), R = 5

| | —Puntos de Integración— | |
|---------------|--|--|
| | 20 | 40 |
| a_1 | 0.03078619 | 0.03078619 |
| a_2 | -0.00321550 | -0.00321550 |
| a_3 | 0.00057267 | 0.00057267 |
| a_4 | -0.00011220 | -0.00011220 |
| a_5 | 0.00002520 | 0.00002519 |
| a_6 | -0.00000655 | -0.00000654 |
| a_7 | 0.00000195 | 0.00000195 |
| a_8 | -0.00000065 | -0.00000065 |
| a_9 | 0.00000024 | 0.00000024 |
| a_{10} | -0.00000010 | -0.00000009 |
| a_{11} | 0.00000004 | 0.00000004 |
| a_{12} | -0.00000002 | -0.00000002 |
| a_{13} | 0.00000001 | 0.00000001 |
| $S(13)$ | 0.02805127 | 0.02805127 |
| t | 0.05 seg. | 0.16 seg |
| Aceleraciones | $S(6)=0.0280\ 4980$ $T(5)=0.0280512\ 7$ | $S(6)=0.0280\ 4980$ $T(5)=0.0280512\ 7$ |

Observación Tabla 1:

De los resultados que se obtienen con M2, se observa que a pesar de necesitar calcular muchos términos de la sucesión a_i , (lo que se hace para cumplir con la condición de que $a_{N_{\max}} < eps$) con acelerar 6 términos se mejoran los resultados en 3 cifras significativas exactas (de 4 a 7 cifras).

Tabla2:

Ejemplo AGU2, Cantidad (11|23), $R = 6.5$

| | -----Puntos de Integración----- | |
|----------|--|--|
| | 20 | 40 |
| a_1 | 0.34190673 | 0.34190673 |
| a_2 | -0.00211289 | -0.00211289 |
| a_3 | 0.00014141 | 0.00014134 |
| a_4 | -0.00002255 | -0.00002238 |
| a_5 | 0.00000546 | 0.00000531 |
| a_6 | -0.00000168 | -0.00000168 |
| a_7 | 0.00000059 | 0.00000057 |
| a_8 | -0.00000023 | -0.00000023 |
| a_9 | 0.00000009 | 0.00000010 |
| a_{10} | -0.00000004 | -0.00000004 |
| $S(10)$ | 0.33991690 | 0.33991691 |
| t | 0.05 seg. | 0.16 seg |
| Acelera | $S(5)=0.33991\ 816$ $T(4)=0.339916\ 89$ | $S(5)=0.33991\ 812$ $T(4)=0.33991691$ |

Observación Tabla 2:

Este ejemplo muestra la desventaja del Método LCAOMIN al necesitar aumentar el valor de $R = 6.5$. (Como se comentó en el M1, esto se debe a que los orbitales están alejados) Se observa que los resultados obtenidos con el programa M2, tienen 6 cifras exactas al acelerar 5 términos con 20 Puntos de Integración y 8 cifras exactas acelerando la misma cantidad de términos con 40 Puntos de Integración.

Tabla3:

Ejemplo H3M13, Cantidad (22|13), $R = 5$.

| | -----Puntos de Integración----- | |
|-------------|--|--|
| | 20 | 40 |
| a_1 | 0.04193127 | 0.04193148 |
| a_2 | -0.00749157 | -0.00748776 |
| a_3 | 0.00275832 | 0.00275457 |
| a_4 | -0.00107693 | -0.00107264 |
| a_5 | 0.00043330 | 0.00042876 |
| a_6 | -0.00018139 | -0.00017718 |
| a_7 | 0.00007964 | 0.00007622 |
| a_8 | -0.00003673 | -0.00003424 |
| a_9 | 0.00001772 | 0.00001607 |
| a_{10} | -0.00000889 | -0.00000787 |
| a_{11} | 0.00000461 | 0.00000402 |
| a_{12} | -0.00000245 | -0.00000213 |
| a_{13} | 0.00000133 | 0.00000117 |
| a_{14} | -0.00000074 | -0.00000067 |
| a_{15} | 0.00000042 | 0.00000039 |
| a_{16} | -0.00000024 | -0.00000024 |
| a_{17} | 0.00000014 | 0.00000015 |
| a_{18} | -0.00000008 | -0.00000009 |
| a_{19} | 0.00000005 | 0.00000006 |
| a_{20} | -0.00000003 | -0.00000004 |
| $S(20)$ | 0.036427750 | 0.036418925 |
| t | 0.11 seg. | 0.28 seg |
| Aceleración | $S(5)=0.036554388$ $T(4)=0.0364 2809$ | $S(6)=0.036 36613$ $T(5)=0.0364189 7$ |

Observación Tabla 3:

Se muestra que LCAOMIN en este ejemplo es desfavorable dado que necesita de valores altos de L y $N1$ para converger, esto se debe a que la matriz de datos posee exponentes orbitales (α 's) grandes.

Los resultados dados con el software M2, si bien muestran que se necesitan de muchos términos a_i , con sólo tomar 6 de ellos para 40 Puntos de Integración y acelerarlos obtenemos 7 cifras exactas, mientras que $S(6)$ tiene solo 3.

Además, puede mejorarse la aproximación considerando mas valores de la sucesion a acelerar:

| | |
|--------------------|-------------------|
| $S(7)=0.0364 4234$ | $T(6)=0.03641893$ |
|--------------------|-------------------|

4.3.2 Tablas (ur|sl)

Tabla 4:

Ejemplo TABL1, Cantidad (12|34), R = 6.

| | -----Puntos de Integración----- | |
|---------|--|--|
| | 20 | 40 |
| a_1 | 0.14271487 | 0.14271591 |
| a_2 | -0.00004229 | -0.00004229 |
| a_3 | 0.00000069 | 0.00000069 |
| a_4 | -0.00000004 | -0.00000004 |
| $S(4)$ | 0.14267323 | 0.14267427 |
| t | 1.53 seg. | 8.18 seg |
| Acelera | $S(4)=0.14267\ 324$ $T(3)=0.14267\ 324$ | $S(3)=0.142674\ 32$ $T(2)=0.1426742\ 9$ |

Observación Tabla 4:

Se observa nuevamente la desventaja de LCAOMIN, al tener que aumentar el valor de R a 6.(en relación a la posición de los orbitales).

Además se nota de los resultados de las aceleraciones con el programa M2 la estabilidad del mismo, dado que no pierde la precisión obtenida con la suma parcial.

Tabla 5:

Ejemplo H3M13, Cantidad (12|13), R = 5

| | -----Puntos de Integración----- | |
|---------------|--|--|
| | 20 | 40 |
| a_1 | 0.16870790 | 0.16870789 |
| a_2 | -0.00032930 | -0.00032929 |
| a_3 | 0.00000635 | 0.00000635 |
| a_4 | -0.00000037 | -0.00000037 |
| a_5 | 0.00000004 | 0.00000004 |
| a_6 | -0.00000001 | -0.00000001 |
| $S(6)$ | 0.16838461 | 0.16838462 |
| t | 2.2 seg. | 11.5 seg |
| Aceleraciones | $S(4)=0.168384\ 58$ $T(3)=0.16838461$ | $S(4)=0.168384\ 58$ $T(3)=0.16838461$ |

Observación Tabla 5:

La sucesión generada con el programa M2 permite al acelerar 4 términos obtener 8 cifras exactas tanto para 20 Puntos de Integración como para 40.

Tabla 6:

Ejemplo TABL2, Cantidad (12|13), R = 5.

| | Puntos de Integración |
|---------|--|
| | 20 |
| a_1 | 0.00722374 |
| a_2 | -0.00059529 |
| a_3 | 0.00008152 |
| a_4 | -0.00001280 |
| a_5 | 0.00000242 |
| a_6 | -0.00000055 |
| a_7 | 0.00000015 |
| a_8 | -0.00000005 |
| a_9 | 0.00000001 |
| $S(9)$ | 0.00669915 |
| t | 0.03 seg. |
| Acelera | $S(5)=0.006699\ 59$ $T(4)=0.00669915$ |

Observación Tabla 6:

Se vé que las aceleraciones propuestas con el programa M2 permiten obtener 8 cifras exactas acelerando 6 términos calculados con 20 Puntos de Integración.

4.3.3 Ventajas del Segundo Método respecto a LCAOMIN

- Esta forma de expresar a las integrales bielectrónicas multicéntricas no depende de los parámetros L , $N1$ y R . Esto beneficia con respecto al Método LCAOMIN ya que los mismos no eran tomados fijos para los distintos tipos de moléculas a estudiar, sino que se necesitaba de un análisis de cuáles eran los mas convenientes.
- Precisión respecto a cuantos términos calcular para obtener la precisión deseada.
- Se obtienen 8 cifras decimales exactas acelerando a lo sumo 6 términos de la serie con un cálculo para cada término con 40 puntos de integración y por lo menos 6 cifras decimales

exactas acelerando a lo sumo 6 términos de la serie, calculando dichos términos con 20 puntos de integración.

El aceptar 6 cifras decimales exactas, no vá en desmedro del resultado final, debido a que uno espera calcular energías con 2 cifras exactas.

•El tiempo involucrado en el cálculo de dichas cantidades es del orden de:

| Puntos Integración | Tricéntricas | Cuatricéntricas |
|--------------------|--------------|-----------------|
| 20 | 0.06 seg. | 0.2 seg |
| 40 | 0.15 seg. | 11.5 seg. |

Al comparar con los tiempos dados para LCAOMIN tenemos que, si se pretenden 8 cifras exactas reducimos en un 99% el cálculo de las cantidades cuatricéntricas y en un 98% las tricéntricas

En caso de esperar 6 cifras exactas, si se comparan los resultados con los obtenidos con el programa LCAOMIN para $L = N1 = 20$, la reducción de tiempo es del orden de: 99.9%

•Si entre las funciones de Slater existen algunas con exponentes orbitales (α 's) grandes, se notó que la convergencia del método LCAOMIN era lenta, este método no presenta diferencias en las conclusiones ya escritas para este caso (En la **Tabla 3**, vemos que con LCAOMIN se necesita de valores a $L = 30$ y $N1 = 50$ para la convergencia, en tanto que acelerando solo 6 términos de la sucesión generada por el M2, corrido con 40 Puntos de Integración obtenemos 7 cifras exactas, mientras que $S(6)$ tiene solo 3.

•Posibilidad de realizar cálculos con moléculas extendidas en el espacio (centros R_μ distantes), ya que este procedimiento no depende de R .

•Los resultados de las aceleraciones, como se ven en las tablas, son estables (se muestran en las corridas propuestas que aumentar cantidad de términos para acelerar, no desmejora los resultados ya obtenidos).

4.3.4 Comparación entre ambos metodos

Ambos métodos propuestos son precisos y mas veloces que LCAOMIN, no tienen dificultad al tratar casos de orbitales atómicos con α 's grandes, sin embargo el M2 respecto al M1 posee las siguientes ventajas:

i) Independencia de R , L y $N1$ lo cual es ventajoso para tratar sistemas más extendidos.

- ii) El tiempo involucrado para el cálculo de una integral bielectrónica multicéntrica es aproximadamente un 60% inferior.
- iii) Los cálculos a realizar involucran integrales relativamente fáciles de calcular.
- iv) Se concluye rotundamente cuántos términos acelerar y cuántos puntos de integración tomar.

4.4 Resúmen y Conclusiones

Cuando se estudia un sistema molecular en el marco de la mecánica cuántica, se debe determinar la solución de la ecuación de Schrödinger. Debido a su complejidad dicha ecuación se resuelve en forma aproximada.

Al programar el modelo matemático, con el uso de las aproximaciones a las integrales bielectrónicas multicéntricas descritas en (1.14), se observa que los tiempos de cálculo son altos. Parte fundamental en este cálculo son las integrales mencionadas, por lo que se decide implementar métodos alternativos para estimar dichas aproximaciones.

Con este objetivo, en el presente trabajo se obtienen dos métodos en forma de serie: el primero basado en el modelo matemático utilizado en el programa LCAOMIN (1.14) y el segundo en una expresión alternativa para dichas cantidades dadas por Shavitt [14].

Se prueba que estas series cumplen con las hipótesis necesarias para ser aceleradas con la transformada u de Levin (Teorema 7).

Se implementan computacionalmente los métodos propuestos, logrando una gran disminución en los tiempos de cálculo, sin perder la precisión en las aproximaciones, con algoritmos muy estables.

Apendice I

Moléculas

En este apartado mostramos la forma de las moléculas con las que se obtuvieron las tablas del Capítulo 4. Recordemos la expresión de las funciones utilizadas para modelizar dichas moléculas:

$$\Phi_{\mu}(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha_{\mu}^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha_{\mu}|\vec{r}-\vec{R}_{\mu}|}$$

$$\Phi_{\nu}(\vec{r}) = \left(\frac{2\alpha_{\nu}^3}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_{\nu}|\vec{r}-\vec{R}_{\nu}|^2}$$

Las mismas se denominan STO y GTO respectivamente (Ver 1.12 y 1.13)

TABL2: Orbitales extraídos del ejemplo Tabla 2 (Ref. [8])

| Orbital | Tipo | \vec{R}_{μ} | α_{μ} |
|----------|------|-----------------|----------------|
| Φ_1 | STO | (1,0,0) | 1.2 |
| Φ_2 | STO | (0.5,0.8,1.3) | 1.2 |
| Φ_3 | STO | (-2,-1,0.1) | 1.2 |
| Φ_4 | STO | (-1.5,0.9,-1.1) | 4 |

AGU2: Orbitales correspondiente a la molécula del agua

| Orbital | Tipo | \vec{R}_{μ} | α_{μ} |
|----------|------|------------------|----------------|
| Φ_1 | STO | (0,0,0) | 7.5 |
| Φ_2 | STO | (0,1.161,1.195) | 0.75 |
| Φ_3 | STO | (0,-1.161,1.195) | 0.75 |
| Φ_4 | GTO | (0,0.369,0.426) | 0.5845 |
| Φ_5 | GTO | (0,-0.369,0.426) | 0.5845 |
| Φ_6 | GTO | (0.1,0,0.022) | 0.5645 |
| Φ_7 | GTO | (-0.1,0,0.022) | 0.5645 |

H3M13: Orbitales correspondiente a la molécula H3+

| Orbital | Tipo | \vec{R}_{μ} | α_{μ} |
|----------|------|----------------------|----------------|
| Φ_1 | STO | (0,0,0) | 8 |
| Φ_2 | STO | (0,-0.825,1.4288942) | 8 |
| Φ_3 | STO | (0,0.825,1.4288942) | 1.394 |

TABL1: Orbitales extraídos del ejemplo Tabla 1 (Ref. [8])

| Orbital | Tipo | \vec{R}_μ | α_μ |
|----------|------|---------------|--------------|
| Φ_1 | STO | (0,0,0) | 1.2 |
| Φ_2 | STO | (0,0,2) | 1.2 |
| Φ_3 | STO | (0,1,1) | 1.2 |
| Φ_4 | STO | (0,-1,1) | 1.2 |



Referencias

- [1] Sidi Avram. *Convergence Properties of Some Nonlinear Sequence Transformations*, volume 33(145):315-326. Mathematics of Computation, January 1979.
- [2] McWeeny R.; Sutcliffe B. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, 1969.
- [3] Rey Pastor J.; Calleja P.; Trejo C. *Análisis Matemático-Vol. 1, Notas al Capítulo V*. Kapelusz, 1969.
- [4] Rey Pastor J.; Calleja P.; Trejo C. *Análisis Matemático-Vol. 2*. Kapelusz, 1969.
- [5] Pople J.; Beveridge D. *Approximate Molecular Orbital Theory*. Mc Graw-Hill, Inc., 1970.
- [6] Levin David. *Development of Non-Linear Transformation for Improving Convergence of Sequences*, volume 3(B):371-388. International Journal Computer Mathematics, 1973.
- [7] Cesco J.; Denner C.; Rosso A.; Pérez J.; Ortíz F.; Contreras R.; Giribert C.; Ruiz de Azúa M. *Análisis de Errores en la evaluación de integrales bielectrónicas*. Reunión anual de la Asociación Física Argentina (Villa Giardino-Córdoba), 1994.
- [8] Cesco J.; Denner C.; Rosso A.; Pérez J.; Ortíz F.; Contreras R.; Giribert C.; Ruiz de Azúa M. *Numerical Evaluation of Three- and Four-Center Bielectronic Integrals Using Exponential-Type Atomic Orbitals*, volume 16(12):1507-1512. Journal of Computational Chemistry, 1995.
- [9] Watson G.N. *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*. University Press (London), 1966.
- [10] Grotendorst J.; Weniger J. and Steinborn O. *Efficient evaluation of infinite-series representations for overlap, two-center nuclear attraction, and Coulomb integrals using non-linear convergence accelerators*, volume 33(6). Physical Review A., 1986.
- [11] Roothaan C.C. J. *A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure I.*, volume 19(12):1445-1457. Journal of Chemical Physics, 1951.
- [12] Boufergene A.; Fares M. and Rinaldi D. *Integrals over B functions basis sets. I. Three-center molecular integrals, a numerical study*, volume 100. Journal of Chemical Physics, 1994.

- [13] Contreras R. Ortiz F. Girinberg H. Ruiz de Azúa M. Pérez J., Cuenya H.. and Giribet C. *Expansion of Atomic Orbital Products in Terms of a Complete Function Set*, volume 88:147-168. Theoretica Chimica Acta (Springer-Verlag), 1994.
- [14] Shavitt and Karplus. *Gaussian-Transform Method for Molecular Integrals .I. Formulation for Energy Integrals*, volume 43. The Journal of Chemical Physics, 1965.
- [15] Apostol T.M. *Análisis Matemático*. Editorial Reverté, 1960.
- [16] Rudin Walter. *Principios de Análisis Matemático*, volume 1. Mc Graw Hill, 1966.

U.N.R.C.
Biblioteca Central



68194

60194