

Całki typu $\langle \psi_k | r_{ij}^n e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle$ w bazie wykładniczo skorelowanych funkcji gaussowskich.

Monika Stanke, Daniel Gustaw, Ewa Palikot

21 lutego 2015

Streszczenie

W poprawkach kwantowej teorii pola do energii oddziałującego układu ładunków pojawia się pewien typ całki. Wyrażenie postaci $\langle \psi_k | r_{ij}^n e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle$ występuje zarówno w poprawce $P(r_{ij}^{-3})$ jak i w $\delta(r_{ij})$. Przyjrzymy się metodom jej wyliczania aby uzyskać ogólne wzory i nie powtarzać tych rachunków dla różnych wartości wykładnika n . Baza którą się posługujemy składa się z wielowymiarowych funkcji gaussowskich względem współrzędnych przestrzennych.

Spis treści

1	Inspiracja	1
2	Przykłady	3
3	Algorytm	6

1 Inspiracja

Inspiracją do analizy zagadnienia było zestawienie wzorów na poprawkę $P(r_{ij}^{-3})$ i $\delta(r_{ij})$. Zaczniemy od ich porównania, następnie omówimy metody zapisu r_{ij}^n . Oddzielnie przeanalizujemy parzyste, nie parzyste oraz ujemne wartości n .

Poprawka $P(r_{ij}^{-3})$

Pierwsza z poprawek, którą liczymy nosi nazwę $P(r^{-3})$, jej elementy macierzowe wyrażają się wzorem

$$P_{kl} = \int_0^\infty (2 \ln q - \gamma) \left(2q^3 \langle \psi_k | r_{ij} e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle - 2q \langle \psi_k | \frac{1}{r_{ij}} e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle \right) dq \quad (1)$$

Oznacza to, że aby wyliczyć poprawkę $P(r_{ij}^{-3})$ potrzebujemy całek postaci $\langle \psi_k | r_{ij}^n e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle$ z $n = 1$ oraz $n = -1$.

Poprawka $\delta(r_{ij})$

Druga poprawka nazywana $\delta(r_{ij})$ może być zapisana jako

$$\delta(r_{ij}) = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int_0^\infty 6q^2 \langle \psi_k | e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle - 4q^4 \langle \psi_k | r_{ij}^2 e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle dq \quad (2)$$

Tu również pojawiają się całki typu $\langle \psi_k | r_{ij}^n e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle$, tym razem z wykładnikami $n = 0$ oraz $n = 2$.

Przypomnienie metod zapisu r_{ij}^n

Do tej pory posługiwaliśmy się jedynie kwadratem oraz odwrotnością odległości r_{ij} zapisując je w postaci odpowiednich operatorów całkowych lub różniczkowych.

$$r_{ij}^2 = -\partial_\alpha e^{-\alpha \mathbf{r}^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r}}|_{\alpha=0} \quad \frac{1}{r_{ij}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-t^2 \mathbf{r}^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r}} dt \quad (3)$$

Zapisanie wykładnika całkowego za pomocą powyższych.

Dowolną liczbę całkowitą n (tzn. wykładnik r_{ij}) możemy zapisać w formie kombinacji liniowej liczb 2 i -1 o współczynnikach całkowitych k i l , przy czym ten rozkład nie jest jednoznaczny.

$$\bigvee_{n \in \mathbb{C}} \bigwedge_{k, l \in \mathbb{N}_0} n = 2k - 1l \quad \Rightarrow \quad r_{ij}^n = \left(\prod_{i_1=1}^k r_{ij}^2 \right) \left(\prod_{i_2=1}^l \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (4)$$

Z jednej strony otrzymujemy stąd cały zestaw równości związanych z niejednoznacznością rozkładu, z drugiej zależy nam na zbudowaniu funkcjonalnej metody obliczeń dlatego w tym momencie skupimy się na ograniczeniu możliwych wartości współczynników aby ujednoznaczyć tą kombinację. Zapiszemy teraz warunki na n ustalające jednoznaczność wyboru pary k i l :

$$(k, l) = \begin{cases} (0, -n) & \text{jeśli } n < 0 \\ (n/2, 0) & \text{jeśli } n \geq 0 \wedge 2 \mid n \\ (\lceil n/2 \rceil, 1) & \text{jeśli } n \geq 0 \wedge 2 \nmid n \end{cases} \quad (5)$$

W ten sposób wyczerpujemy wszystkie możliwości. Omówimy je po kolei.

Przypadek pierwszy - ujemne n .

$$r_{ij}^{-l} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right)^l \underbrace{\int_0^\infty \cdots \int_0^\infty}_l \exp \left(-\mathbf{r}^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r} \sum_{i=1}^l t_i^2 \right) dt_1 \cdots dt_l \quad (6)$$

Przypadek drugi - nieujemne parzyste n .

$$r_{ij}^{2k} = (-1)^k \underbrace{\partial_{\alpha_1} \cdots \partial_{\alpha_k}}_k \exp \left(-\mathbf{r}^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r} \sum_{i=1}^k \alpha_i \right) \Big|_{\alpha_1 \dots \alpha_k = 0} \quad (7)$$

Przypadek trzeci - nieujemne nieparzyste n .

$$r_{ij}^{2k-1} = \frac{2(-1)^k}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \underbrace{\partial_{\alpha_1} \cdots \partial_{\alpha_k}}_k e^{\left(-\mathbf{r}^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r} \left(t^2 + \sum_{i=1}^k \alpha_i \right) \right)} \Big|_{\alpha_1 \dots \alpha_k = 0} dt \quad (8)$$

2 Przykłady

Ponieważ dokument ma pomóc w zrozumieniu ogólnego złożonego algorytmu tą część poświęcimy policzeniu krok po kroku paru przykładów. Dzięki temu zrozumiemy które elementy są powtarzalne i wprowadzimy oznaczenia pozwalające uwypuklać jedynie istotne fragmenty obliczeń.

Przykład pierwszy - $n = 0$.

Całkę z n w potęgze zerowej zaczynamy liczyć - podobnie jak każdą - od całkowania przestrzennego, w tym celu rozwijamy funkcje bazowe.

$$\langle \psi_k | e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = \int e^{-\mathbf{r} \mathbf{A}_{kl} \mathbf{r} + 2\mathbf{e} \mathbf{r} - \eta} e^{-q^2 \mathbf{r} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r}} d^{3\tilde{n}} \mathbf{r} \quad (9)$$

gdzi wymiar przestrzeni $\tilde{n}$ ozdobiłmy falką aby uniknąć pomyłki z n oznaczającym wykładnik, w tym wypadku równym 0. Całkowanie daje

$$\langle \psi_k | e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = \pi^{3n/2} e^{-\eta} \left| \mathbf{A}_{kl} + \mathbf{J}_{ij} q^2 \right|^{-3/2} e^{\left[\mathbf{A}_{kl} + \mathbf{J}_{ij} q^2 \right]^{-1} \mathbf{e}} \quad (10)$$

Skorzystamy z oznaczenia, które intuicyjnie dostajemy podstawiając $q = 0$

$$\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \pi^{3n/2} e^{-\eta} \left| \mathbf{A}_{kl} \right|^{-3/2} e^{\mathbf{e} \mathbf{A}_{kl}^{-1} \mathbf{e}} \quad (11)$$

Oraz wyrażen na wyznacznik i odwrotność sumy macierzy

$$|\mathbf{I} + a \mathbf{H}_1| = 1 + a \operatorname{Tr} \mathbf{H}_1 \quad (\mathbf{A} + \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \frac{\mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{A}^{-1}}{1 + \operatorname{Tr} \mathbf{B} \mathbf{A}^{-1}} \quad (12)$$

gdzie $\mathbf{I}$ jest jedyką, $\operatorname{rank} \mathbf{H}_1 = \operatorname{rank} \mathbf{B} = 1$, a $\mathbf{A}$ jest odwracalna. Dostajemy

$$\langle \psi_k | e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \psi_l \rangle \frac{1}{(1 + a q^2)^{3/2}} e^{-\frac{\beta_1 q^2}{1 + a q^2}} \quad (13)$$

Wprowadziliśmy tu oznaczenia

$$a = \operatorname{Tr} [A_{kl}^{-1} J_{ij}] \quad \beta_m = \mathbf{s}^T \left(\mathbf{J}_{ij} \mathbf{A}_{kl}^{-1} \right)^m \mathbf{e} \quad (14)$$

Przykład drugi - $n = 2$.

Tym razem do rachunków dodajemy czynnik r_{ij}^2 , który działać będzie jak wprowadzony wcześniej operator różniczkowy.

$$\langle \psi_k | r_{ij}^2 e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = -\partial_{\alpha_1} \int e^{-\mathbf{r}^T \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r} \alpha_1} e^{-\mathbf{r} \mathbf{A}_{kl} \mathbf{r} + 2\mathbf{e} \mathbf{r} - \eta} e^{-q^2 \mathbf{r} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{r}} d^3 \tilde{\mathbf{r}} \big|_{\alpha_1=0} \quad (15)$$

Podobnie jak ostanio zaczynamy od całki przestrzecznej otrzymując wynik

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | r_{ij}^2 e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle &= -\langle \psi_k | \psi_l \rangle e^{-\mathbf{e}^T \mathbf{A}_{kl}^{-1} \mathbf{e}} \partial_{\alpha_1} \left(1 + (\alpha_1 + q^2) a \right)^{-3/2} \\ &\quad e^{\mathbf{e}^T [\mathbf{A}_{kl} + (\alpha_1 + q^2) \mathbf{J}_{ij}]^{-1} \mathbf{e}} \big|_{\alpha_1=0} = \langle \psi_k | \psi_l \rangle \left(\frac{3}{2} (1 + a q^2)^{-5/2} a + \right. \\ &\quad \left. + (1 + a q^2)^{-3/2} \mathbf{e}^T [\mathbf{A}_{kl} + q^2 \mathbf{J}_{ij}]^{-1} \mathbf{J}_{ij} [\mathbf{A}_{kl} + q^2 \mathbf{J}_{ij}]^{-1} \mathbf{e} \right) e^{-\frac{\beta_1 q^2}{1 + a q^2}} \quad (16) \end{aligned}$$

Jak widzimy różniczkowanie dotyczy iloczynu funkcji i eksponenty funkcji. Tego typu wyrażenia będą później dokładnie omówione. Tym czasem jest to dobry moment aby rozwinąć odwrotności i wymnożyć je ze sobą. Jeśli opuścimy $\langle \psi_k | \psi_l \rangle$ oraz eksponentę na końcu wyrażenia to w nawiasie zostaje:

$$\frac{3}{2} (1 + a q^2)^{-5/2} a + (1 + a q^2)^{-3/2} \left(\beta_1 - 2\beta_2 \frac{q^2}{1 + a q^2} + \beta_3 \frac{q^4}{(1 + a q^2)^2} \right) \quad (17)$$

To wyrażenie mimo, możemy zwinąć do postaci z bardziej regularnie rozwiniętymi wykładnikami ułamków. Będzie to ważne podczas całkowania, to wyrażenie zapisać możemy jako następującą sumę

$$\left(\beta_1 + \frac{3a}{2} \right) \frac{1}{(1 + q^2 a)^{\frac{3}{2}}} - \left(\frac{3a^2}{2} + 2\beta_2 \right) \frac{q^2}{(1 + q^2 a)^{\frac{5}{2}}} + \beta_3 \frac{q^4}{(1 + q^2 a)^{\frac{7}{2}}} \quad (18)$$

Wspominaliśmy o tym wyrażeniu w dokumencie [pr3-v2.pdf](#) gdzie wprowadziliśmy współczynniki $\tau_m^{(j)}$, nowe spostrzeżenia sprawiły, że definicja wskaźnika j zostanie zmieniona. Teraz wskaźnik j jest równy n . Wprowadzimy więc trójkę wartości, które zmieniły już znaczenie dolnego indeksu:

$$\tau_0^{(2)} = \left(\beta_1 + \frac{3a}{2} \right) \quad \tau_1^{(2)} = \left(-\frac{3a^2}{2} - 2\beta_2 \right) \quad \tau_2^{(2)} = \beta_3 \quad (19)$$

I korzystając z nich zapisujemy ostateczny wynik

$$\langle \psi_k | r_{ij}^2 e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \psi_l \rangle \left(\sum_{m=0}^2 \tau_m^{(2)} \frac{q^{2m}}{(1 + q^2 a)^{\frac{3}{2} + m}} \right) e^{-\frac{\beta_1 q^2}{1 + a q^2}} \quad (20)$$

Przykład trzeci - $n = 4$.

Posługując się wzorem 7 łatwo dostrzegamy, że obliczenia wyglądają jak poprzednio, z tym, że różniczkujemy dwa razy i zmienia się znak. Całkowanie przestrzenne wyrzuci nam iloczyn skalarny funkcji i eksponentę odwrotności macierzy parametrów wariacyjnych obłożonej wektorami $\mathbf{e}$.

$$\langle \psi_k | \psi_l \rangle e^{-\mathbf{e}^T \underline{\mathbf{A}}_{kl}^{-1} \mathbf{e}} \quad (21)$$

Pod podwójnym różniczkowaniem po α_1 i α_2 znajdzie się

$$\partial_{\alpha_1} \partial_{\alpha_2} \left(1 + (\alpha_1 + \alpha_2 + q^2)a \right)^{-3/2} e^{\mathbf{e}^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + (\alpha_1 + \alpha_2 + q^2)\underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e}} \big|_{\alpha_1, \alpha_2=0} \quad (22)$$

Ponieważ w wyniku i tak wstawimy $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ oraz są one symetrycznie ustawione we wzorze, możemy zastosować tu pewną sztuczkę. Pierwszy czynnik możemy traktować jak funkcję $f(\alpha_1 + \alpha_2 + q^2)$, eksponentę jak funkcję $\exp(g(\alpha_1 + \alpha_2 + q^2))$. W wyniku różniczkowań będziemy tym funkcjom dostawiać "primy". Natomiast z warunku zerowania alf będziemy je pomijać w argumentach. Ostatecznie wyrażenia te będą wyglądały jak pochodne po q^2 bez dodatkowych ograniczeń. W ten sposób zapiszemy naszą podwójną pochodną jako

$$\begin{aligned} & \left[\frac{15}{4} (1 + aq^2)^{-7/2} a^2 + 3 (1 + aq^2)^{-5/2} a e^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \underline{\mathbf{J}}_{ij} \right. \\ & \quad [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e} + 2 (1 + aq^2)^{-3/2} e^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \\ & \quad \underline{\mathbf{J}}_{ij} [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \underline{\mathbf{J}}_{ij} [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e} + (1 + aq^2)^{-3/2} \\ & \quad \left. \left(e^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \underline{\mathbf{J}}_{ij} [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e} \right)^2 \right] e^{\mathbf{e}^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + (\alpha_1 + \alpha_2 + q^2)\underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e}} \quad (23) \end{aligned}$$

Teraz możemy odwrócić wszystkie sumy macierzy. W wyniku odwracania dostaniemy kombinację β_m oraz a , z ułamkami z licznikiem proponowanym do q^2 i mianownikiem do $1 + aq^2$.

$$\begin{aligned} & \left[\frac{15}{4} (1 + aq^2)^{-7/2} a^2 + 3 (1 + aq^2)^{-5/2} a \left(\beta_1 - 2\beta_2 \frac{q^2}{1 + aq^2} + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \beta_3 \frac{q^4}{(1 + aq^2)^2} \right) + 2 (1 + aq^2)^{-3/2} \left(\beta_1 - 3\beta_2 \frac{q^2}{1 + aq^2} + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + 3\beta_3 \frac{q^4}{(1 + aq^2)^2} - \beta_4 \frac{q^6}{(1 + aq^2)^3} \right) + (1 + aq^2)^{-3/2} \right. \\ & \quad \left. \left(\beta_1 - 2\beta_2 \frac{q^2}{1 + aq^2} + \beta_3 \frac{q^4}{(1 + aq^2)^2} \right)^2 \right] e^{\mathbf{e}^T \underline{\mathbf{A}}_{kl}^{-1} \mathbf{e} - \frac{\beta_1 q^2}{1 + aq^2}} \quad (24) \end{aligned}$$

Widzimy, że wygodnie będzie pominąć funkcję wykładniczą w dalszych rozważaniach. Jej część zawierająca $\mathbf{e}^T \underline{\mathbf{A}}_{kl}^{-1} \mathbf{e}$ skróci się z kawałkiem ze wzoru 21. Wyrazy które zostały najlepiej przekształcić do formy:

$$\sum_{m=0}^4 \tau_m^{(4)} \frac{q^{2m}}{(1+q^2 a)^{\frac{3}{2}+m}} \quad (25)$$

Widzimy, że wszystkie wyrazy, w których funkcja f a więc $(1+aq^2)^{-3/2}$ mnoży się przez dowolną potęgę dowolnej pochodnej funkcji g nie wymaga ją żadnych dodatkowych zmian. Wystarczy wykonać potęgowania i mnożenia. Natomiast przy pochonych funkcji f będziemy do licznika dodawać i odejmować aq^2 . Na przykład:

$$(1+aq^2)^{-5/2} = \frac{1}{(1+aq^2)^{3/2}} - \frac{aq^2}{(1+aq^2)^{5/2}} \quad (26)$$

oraz

$$(1+aq^2)^{-7/2} = \frac{1}{(1+aq^2)^{3/2}} - 2 \frac{aq^2}{(1+aq^2)^{5/2}} + \frac{(aq^2)^2}{(1+aq^2)^{7/2}} \quad (27)$$

Teraz policzymy współczynniki $\tau_m^{(4)}$ do kolejnych składników sumy 25

$$\begin{aligned} \tau_0^{(4)} &= \frac{15a^2}{4} + 3a\beta_1 + \beta_1(\beta_1 + 2) \\ \tau_1^{(4)} &= -\frac{15a^3}{2} - 3a^2\beta_1 - 6a\beta_2 - 2(2\beta_1 + 3)\beta_2 \\ \tau_2^{(4)} &= \frac{15a^4}{4} + 6a^2\beta_2 + 3a\beta_3 + 2(\beta_1 + 3)\beta_3 + 4\beta_2^2 \\ \tau_3^{(4)} &= -3a^2\beta_3 - 2(2\beta_2\beta_3 + \beta_4) \quad \tau_4^{(4)} = \beta_3^2 \end{aligned} \quad (28)$$

Grupujemy rezultaty do wzoru allogicznego do 20.

3 Algorytm

Trzeba przyznać, że coraz wyższe wykładniki nastroczają coraz więcej trudności. Dlatego warto przyjrzeć się sztuczkom pozwalającym unikać kolejnych obliczeń.

Algorytm dla $n = 2k$.

Teraz przedstawię ogólny algorytm postępowania dla parzystych nie ujemnych wykładników n . Jest to przypadek z samym różniczkowaniem. Naszym wzorem wyjściowym będzie 7. Podstawimy go do całki:

$$\langle \psi_k | r_{ij}^{2k} e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle \quad (29)$$

Wykonujemy całkowanie po zmiennych przestrzennych. Jak wcześniej wyłączamy z dalszej analizy wyraz 21. Natomiast przy różniczkowaniu będziemy korzystać z całkowania po zmiennej q^2 wyrażenia

$$(1 + aq^2)^{-3/2} e^{e^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e}} \quad (30)$$

Wprowadzamy oznaczenia

$$f(q^2) = (1 + aq^2)^{-3/2} \quad e^{g(q^2)} = e^{e^T [\underline{\mathbf{A}}_{kl} + q^2 \underline{\mathbf{J}}_{ij}]^{-1} \mathbf{e}} \quad (31)$$

Nasz problem sprowadza się teraz do policzenia następującej pochodnej.

$$\frac{d^k}{dx^k} f(x) e^{g(x)} = \sum_{p=0}^k \binom{k}{p} f^{(k-p)} (e^g)^{(p)} \quad (32)$$

Pochodna funkcji f jest stosunkowo prosta.

$$f^{(k-p)} = \left(-\frac{1}{2}a\right)^{k-p} (2(k-p) + 1)!! \left(1 + aq^2\right)^{-\frac{2(k-p)+3}{2}} \quad (33)$$

Pochodną funkcji g też obliczamy na podstawie doświadczeń z poprzednich przykładów.

$$g^{(p)} = (-1)^p p! \sum_{l=0}^{p+1} \binom{p+1}{l} \beta_{l+1} \left(-\frac{q^2}{1 + aq^2}\right)^l \quad (34)$$

Natomiast zanim policzymy pochodną e^g wprowadzimy uogólniony wzór na pochodną funkcji zlorzonej nazywany w literaturze wzorem Faa di Bruno.

$$\frac{d^p}{dx^p} f(g) = \sum_{\pi} p! \cdot f^{(\sum_{i=1}^p m_i)}(g) \cdot \prod_{j=1}^p \frac{1}{m_j! j!^{m_j}} \left(g^{(j)}\right)^{m_j} \quad (35)$$

Sumowanie przebiega po partycjach liczby p które są jednoznacznie wyznaczone przez współczynniki m_j . Przy czym współczynniki te spełniają

$$\sum_{j=1}^p j m_j = p \quad (36)$$

Wzór ten można zapisać używając wielomianów Bella.

$$\frac{d^p}{dx^p} f(g) = \sum_{k=1}^p f^{(k)}(g) \cdot B_{p,k} \left(g', g'', \dots, g^{(p-k+1)}\right) \quad (37)$$

Gdzie wielomiany Bella można zapisać jako

$$B_{p,k}(x_1, x_2, \dots, x_{p-k+1}) = \sum_{\pi} p! \prod_{j=1}^{p-k+1} \frac{1}{m_j! j!^{m_j}} (x_j)^{m_j} \quad (38)$$

Przy czym tym razem mamy dwa warunki na współczynniki m_j

$$\sum_{j=1}^p j m_j = p \quad \sum_{j=1}^p m_j = k \quad (39)$$

Podstawiając $f(g) = e^g$ dostajemy szukane wyrażenie.

$$(e^g)^{(p)} = e^g \sum_{k=1}^p B_{p,k} \left(g', g'', \dots, g^{(p-k+1)} \right) \quad (40)$$

Łącząc wzory 32, 33, 34 i 40 dostajemy ostateczny sposób różniczkowania. Jednak nie ma sensu zapisywać go eksplicite, ponieważ wyrażenia się nie upraszczają i przez połączenie tych wzorów utracili byśmy ich czytelność.

Po wykonaniu różniczkowania i pominięciu eksponenty dostajemy wyrażenie które zawiera sumę iloczynów czynników postaci $\beta_{m+1} \left(\frac{q^2}{1+aq^2} \right)^m$ w różnych potęgach i $a^l (1+aq^2)^{-l-3/2}$ zawsze w pierwszej potędze. Zależy nam na wyeliminowaniu wszystkich wyrazów nie pasujących do wzorca typu $\frac{q^{2m}}{(1+aq^2)^{m+3/2}}$. W tym celu wykonamy podstawienie, które jest rozwinięciem wzoru 27:

$$a^l (1+aq^2)^{-l-3/2} = a^l \sum_{u=0}^l (-1)^u \binom{l}{u} \frac{(aq^2)^u}{(1+aq^2)^{u+3/2}} \quad (41)$$

Pozostaje nam teraz dokonanie mnożeń i zgrupowanie współczynników. Do tego zadania. Program napisany w Mathematicie wykorzystuje wszystkie powyższe relacje i wylicza współczynniki rozwinięcia τ_m^{2k} . Na koniec podam ogólny wzór który jest końcowym wynikiem pracy nad całką $\langle \psi_k | r_{ij}^n e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle$ dla parzystych n .

$$\langle \psi_k | r_{ij}^{2k} e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \psi_l \rangle \left(\sum_{m=0}^{2k} \tau_m^{(2k)} \frac{q^{2m}}{(1+q^2 a)^{\frac{3}{2}+m}} \right) e^{-\frac{\beta_1 q^2}{1+aq^2}} \quad (42)$$

Algorytm dla $n = 2k - 1$.

Jednak wykładnik nie musi być parzysty, dla nie parzystych wykładników nasze działanie będzie kontynuacją poprzedniego z tym, że zgodnie ze wzorem 8 wymnożymy nasz wynik przez $2/\sqrt{\pi}$, podstawimy z q^2 sumę $q^2 + t^2$ i wycałkujemy po t od 0 do ∞ . Ponieważ te wszystkie wyrażenia nie zmieniają nam iloczynu skalarnego, ani nie mieszają (przynajmniej narazie) różnych składników sumy, wykonamy je na jednym wyrazie sumy 42. Pomiemy przy tym zarówno współczynnik $\tau_m^{(2k)}$ jak i stałą multiplikatywną $2/\sqrt{\pi}$. Do rozważenia została całka dobrze znana z dokumentu: **pr3-v2.pdf**. Teraz duża część wzorów będzie kopiowana bezpośrednio z tamtąd, jednak porównując je należy pamiętać, że tu przyjąłem inną konwencję oznaczania $\tau_m^{(2k)}$,

ponieważ wcześniej nie wiedziałem, że te współczynniki będę stosował dla innych potęg r . Całka którą rozważamy ma postać:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \exp \left[-\frac{(t^2 + q^2)\beta_1}{1 + (t^2 + q^2)a} \right] \frac{(t^2 + q^2)^m}{(1 + (t^2 + q^2)a)^{\frac{3}{2}+m}} = \\ = \frac{1}{2\beta_1^{m+\frac{1}{2}} (1 + aq^2)^{\frac{1}{2}}} \int_{z_1}^{z_2} dz \frac{z^m e^{-z}}{\sqrt{z - z_1}} \end{aligned} \quad (43)$$

przy czym wprowadziliśmy oznaczenia

$$z_1 = \frac{q^2 \beta_1}{1 + q^2 a} \quad z_2 = \frac{\beta_1}{a} \quad \Delta z = \frac{\beta_1}{a} \frac{1}{1 + q^2 a}. \quad (44)$$

Całki o których mówimy wyrażają się przez niekompletne funkcje gamma, ale wprowadzimy zamiast nich do opisu funkcje F_j . W języku tych funkcji:

$$\int_{z_1}^{z_2} dz \frac{z^m e^{-z}}{\sqrt{z - z_1}} = e^{-z_1} \sqrt{\Delta z} \left(\kappa_m F_0(\Delta z) - \eta_m e^{-\Delta z} \right) \quad (45)$$

Wprowadzamy dodatkowe oznaczenie które bardzo skraca zapis.

$$\Omega_m = \frac{1}{\beta_1^m} \left(\kappa_m F_0(\Delta z) - \eta_m e^{-\Delta z} \right) \quad (46)$$

Dzięki wzorom rekurencyjnym udaje nam się przepisać Ω_m używając funkcji F_l wyższego rzędu. To usowa kłopotliwe współczynniki κ_m i η_m .

$$\Omega_m = \frac{2}{(1 + aq^2)^m} \sum_{j=0}^m (-1)^j \binom{m}{j} \frac{q^{2(m-j)}}{a^j} F_j(\Delta z) \quad (47)$$

Ten atrakcyjny rezultat możemy teraz włożyć do wzoru ogólnego.

$$\langle \psi_k | r_{ij}^{2k-1} e^{-q^2 r_{ij}^2} | \psi_l \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \langle \psi_k | \psi_l \rangle \left(\sum_{m=0}^{2k} \tau_m^{(2k)} \frac{e^{-z_1}}{2a^{\frac{1}{2}} (1 + aq^2)} \Omega_m \right) \quad (48)$$

Wyłączając eksponentę i iloczyn skalarny oraz rozwijając Ω_m możemy zapisać resztę wzoru jako:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\sum_{m=0}^{2k} \tau_m^{(2k)} \frac{1}{a^{\frac{1}{2}} (1 + aq^2)^{m+1}} \sum_{j=0}^m (-1)^j \binom{m}{j} \frac{q^{2(m-j)}}{a^j} F_j(\Delta z) \right) \quad (49)$$

Dalsza analiza nie doprowadziła mnie do kolejnych uproszczeń.