

~~T. 10/1. 21/66~~
T 10/2



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 11-11-97
CÓDIGO NUM. 4137

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 13384703
N.º Copia 116320864

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Física Moderna

Estudio de las densidades electrónicas
de carga, de momento y de pares
en sistemas atómicos

TESIS DOCTORAL

Elvira Romera Gutiérrez
Granada, Octubre 1997

UNIVERSIDAD DE GRANADA
27 OCT. 1997
COMISION DE DOCTORADO



Estudio de las densidades electrónicas
de carga, de momento y de pares
en sistemas atómicos

Elvira Romera Gutiérrez

Memoria para acceder al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS
Universidad de Granada
Departamento de Física Moderna
Granada, 20 de Octubre de 1997

JESÚS SÁNCHEZ-DEHESA MORENO-CID, Catedrático de Física Atómica,
Molecular y Nuclear de la Universidad de Granada,

CERTIFICA que la presente memoria, *Estudio de las densidades elec-
trónicas de carga, de momento y de pares en sistemas atómicos*, ha sido
realizada por Dña. Elvira Romera Gutiérrez bajo mi dirección y constituye
su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Granada, a 20 de Octubre de 1997.



Quiero expresar mi agradecimiento a D. Jesús Sánchez-Dehesa Moreno-Cid por su dedicación y ayuda , sin las cuales este trabajo no podría haber sido realizado. Agradezco a Juan Carlos Angulo y a Rafael Yáñez su ayuda y al Departamento de Física Moderna y al Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional los medios materiales Puestos a mi disposición.

A mis compañeros y amigos, José Ramón, Paco, Joaquín, Inma , Jose Miguel y M^a Gracia tengo que agradecerles su apoyo en todo momento.

Por último mostrar mi agradecimiento especialmente a mis padres, a mis hermanos, M^a Angustias, M^a Inmaculada, José Antonio y Francisco Jesús, y a Jorge.



*A mis padres Francisco y María,
a mis hermanos y a Jorge*

Índice

Resumen	7
1 Densidad electrónica de carga	9
1.1 Introducción	9
1.2 Monotonía de carga desde el Hidrógeno al Uranio	15
1.2.1 Propiedades de monotonía de diferentes densidades	16
1.2.2 Efectos de la log-convexidad en los valores esperados radiales	26
1.3 Monotonía y representación integral de la densidad	28
1.3.1 Metodología	30
1.3.2 Desigualdades generalizadas de tipo cúspide	31
1.3.3 Curvatura de carga de los sistemas helioides	34
1.4 Monotonía y acotación de la densidad	39
1.4.1 Metodología	40
1.4.2 Cotas superiores	41
1.5 Densidad analítica de Schwartz aplicada a átomos helioides pesados	46
1.5.1 Propiedades calculadas analíticamente a partir de la densidad de Schwartz	47
1.5.2 Estudio numérico	50
2 Densidad electrónica de momento	57

2.1	Introducción	57
2.2	Estructura a lo largo de la tabla periódica: puntos críticos de la densidad	63
2.3	Propiedades de monotonía de densidades de momento	75
2.4	Aplicaciones de la monotonía de momento: relaciones entre valores esperados radiales	80
2.5	Acotación de tipo hidrogenoide	87
2.6	Relaciones generalizadas de tipo cúspide	91
2.7	Relaciones entre magnitudes atómicas	93
3	Densidad electrónica de pares	103
3.1	Introducción	103
3.2	Método computacional	106
3.3	Densidad de pares en el espacio de posiciones	109
3.4	Densidad de pares en el espacio de momentos	116
4	Entropía de Fisher en sistemas atómicos	125
4.1	Introducción	125
4.2	Cotas Inferiores del tipo Cramer-Rao: Resultados Principales .	131
4.2.1	Cotas variacionales	132
4.2.2	Cotas no variacionales	132
4.3	Cotas Inferiores de tipo Cramer-Rao : Demostraciones	138
4.4	Cotas superiores del tipo Cramer-Rao	146
4.5	Relaciones de Incertidumbre	149
4.5.1	Resultados principales	151
4.5.2	Relaciones entre productos de incertidumbre	155
4.6	Relación con otros funcionales de la densidad	157
4.7	Funcional de Weizsäcker	164
4.7.1	Acotación en términos de valores esperados radiales y logarítmicos	168

4.7.2	Acotación en términos de momentos de frecuencia y de la entropía de Boltzmann-Shannon	170
4.7.3	Estudio Numérico	171
4.8	Potencial de ionización atómico	177
	Conclusiones	183
A	Convexidad de la entropía de Fisher.	187
B	Funciones de onda atómicas.	189
B.0.1	Funciones de onda Hartree-Fock: Base de Slater.	189
B.0.2	Funciones de onda tipo Hylleraas.	191
C	Algunas técnicas matemáticas.	193
C.0.3	Problema de momentos de Stieltjes.	193
C.0.4	Desigualdades integrales para densidades logconvexas. .	194

Resumen

El conocimiento riguroso que se tiene actualmente sobre las densidades a uno y a dos cuerpos de los sistemas atómicos en su estado fundamental es muy escaso, más allá de sus comportamientos en el origen y a largas distancias. Sin embargo, se han llevado a cabo numerosos cálculos numéricos de diferentes tipos (mayoritariamente, con funciones de onda de tipo Hartree-Fock), de manera especial para las densidades electrónicas de carga $\rho(\mathbf{r})$ y de momento $\gamma(\mathbf{p})$. De esta forma, se ha puesto de manifiesto que mientras la densidad de carga es no solo monótonamente decreciente en toda la tabla periódica sino también convexa para un grupo de átomos, la densidad de momento tiene un comportamiento no monótono, en general.

El primer objetivo de este trabajo ha sido la exploración de la existencia de otras propiedades de monotonía y, en su caso, de modalidad de validez general, en las densidades monoeléctricas mencionadas (así como en otras funciones relacionadas con ellas de forma sencilla), y de sus consecuencias en el conocimiento de las magnitudes fundamentales y/o experimentalmente medibles del sistema atómico que se esté considerando. Esto se lleva a cabo en los capítulos 1 y 2 para las densidades de carga y de momento, respectivamente en todos los átomos del Hidrógeno al Uranio.

A continuación, en el capítulo 3, se estudian numéricamente las densidades electrónicas de pares en la aproximación Hartree-Fock, tanto en el espacio de posiciones como en el espacio de momentos para el estado fundamental de todos los átomos desde el Helio al Xenón, y se discuten mi-

crossópicamente los resultados obtenidos en términos de grados de libertad electrónicos.

Finalmente, en el capítulo 4, se analiza el concepto de una medida de deslocalización espacial o desorden interno de los sistemas físicos con un número finito de partículas (a saber, la entropía de Fisher) y se muestra su utilidad en el estudio de la estructura intrínseca de los sistemas atómicos. Para ello, se calculan las entropías de Fisher de posición y de momento de todos los átomos de la tabla periódica hasta el Uranio en un marco Hartree-Fock. Se obtienen cotas inferiores y superiores a la entropía de Fisher de un sistema genérico por medio de los valores esperados radiales, que son utilizadas más tarde para derivar nuevas relaciones de incertidumbre de validez general y para obtener relaciones rigurosas de tipo desigualdad que involucran magnitudes fundamentales del sistema tales como, por ejemplo, la energía de Weizsäcker y el potencial de ionización atómicos.

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido parcialmente publicados según se indica en las referencias [DEH94, ROM94, ANG96, ROM97a, ROM97b] o están pendientes de publicación [KOG97f, ROM97c].

Capítulo 1

Densidad electrónica de carga

1.1 Introducción

En el estudio de las propiedades físicas y químicas de los sistemas atómicos en su estado fundamental suele utilizarse, cada vez más, el concepto de densidad electrónica de carga $\rho(\mathbf{r})$ como alternativa a la función de onda mecano-cuántica $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$, donde (\mathbf{r}_i, σ_i) denotan las coordenadas espaciales y de espín del electrón i -ésimo. Ambos objetos están relacionados por

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{\sigma_1=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \dots \sum_{\sigma_N=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Hay varios motivos para la extensión de la utilización de este concepto. Primero, describe la distribución espacial de los electrones y, por tanto, es una función de solamente tres coordenadas independientemente del número N de electrones que posea el sistema; por tanto, los métodos funcionales basados en la densidad ofrecen una gran simplificación a la hora de abordar el estudio de los sistemas multielectrónicos con respecto a los formalismos microscópicos usuales que utilizan como variable básica la función de onda, donde la dificultad para resolver la correspondiente ecuación de Schrödinger aumenta muy

rápida-mente con el número de electrones del sistema. Además, la densidad $\rho(\mathbf{r})$ es un observable físico fundamental y resulta accesible experimentalmente (ver e.g. [JAM31, MCW51, BER55, COP77, MAR92, COP97]). Por fin, el uso de esta función tridimensional facilita la construcción de modelos interpretativos, proporcionando así una imagen clásica de fenómenos cuánticos (ver e.g. [MAD29, BOH52]).

La moderna Teoría Funcional de la Densidad (TFD), iniciada por Thomas y Fermi y fundamentada matemáticamente por Hohenberg, Kohn y Sham [HOH64, PAR94], establece la validez del uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como la variable básica para la descripción de los estados fundamentales de los sistemas atómicos [BAM81]. Las propiedades macroscópicas del sistema vienen descritas, según esta teoría, por medio de funcionales de la densidad, aunque a menudo la expresión explícita de estos funcionales es desconocida. Algunas de estas propiedades pueden caracterizarse por medio de los momentos de frecuencia de la densidad, cuya definición es

$$\omega_\beta \equiv \int [\rho(\mathbf{r})]^\beta d\mathbf{r}; \quad \beta > 0. \quad (1.1)$$

En efecto, estos objetos representan, salvo algún factor constante, magnitudes fundamentales y/o experimentalmente medibles del sistema, tales como, por ejemplo, el número de constituyentes (cuando $\beta = 1$), la densidad electrónica media [HYM78, HYM84] $\langle \rho \rangle$ (cuando $\beta = 2$), la energía de intercambio de Dirac-Slater K_0 (cuando $\beta = \frac{4}{3}$) y la energía cinética de Thomas-Fermi (cuando $\beta = \frac{5}{3}$). Existen otras magnitudes relevantes del sistema cuya expresión funcional no es del tipo potencia (1.1) como es el caso de las entropías de información de Boltzmann-Shannon S_ρ y de Fisher I_ρ , definidas por

$$S_\rho \equiv - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$I_\rho \equiv \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

respectivamente [SHA48a, SHA48b, FIS25], que constituyen sendas medidas de deslocalización o incertidumbre espacial de la nube electrónica del sistema atómico en cuestión [HYR57, JAY57, SEA80, YAN94, YAN96]. Señalemos también que la entropía de Fisher proporciona, salvo un factor constante conocido, el funcional de Weizsäcker del sistema que, como se sabe, describe la corrección de primer orden al término de energía cinética de Thomas-Fermi T_0 en el desarrollo en gradientes del funcional exacto de la energía cinética [KIR67, MAR85], y sin el cual no pueden explicarse ciertas propiedades fundamentales de los sistemas atómicos (e. g., el enlace de átomos y moléculas y la estabilidad de los iones negativos [PAR94]).

Recientemente, y puesto que la densidad electrónica no puede calcularse exactamente, ha crecido el interés en la consecución de relaciones rigurosas y/o aproximadas entre los funcionales de la densidad que describen las propiedades medias del sistema y en su relación con ciertas características locales y globales de la densidad, particularmente el valor de la densidad de carga en el núcleo y los valores esperados radiales $\langle r^n \rangle$ definidos por

$$\langle r^\alpha \rangle \equiv \int r^\alpha \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 4\pi \int_0^\infty r^{\alpha+2} \rho(r) dr, \quad \alpha > -3$$

donde $\rho(r)$ denota la densidad de carga esféricamente promediada, i. e.

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int \rho(\mathbf{r}) d\Omega.$$

Estas magnitudes $\langle r^\alpha \rangle$ no sólo caracterizan totalmente la densidad electrónica de un átomo o ión sino que tienen por sí mismas un significado físico relevante tal como, por ejemplo, el número de constituyentes ($\alpha = 0$), la susceptibilidad diamagnética ($\alpha = 2$), la energía de atracción electrón-núcleo o la constante de apantallamiento magnético nuclear ($\alpha = -1$), dependiendo del factor multiplicativo correspondiente.

Esta forma de acercarse al problema atómico de muchos cuerpos fue propiciada por Gadre y col. [GAD88, GAD91] utilizando ciertos teoremas de

existencia de funciones definidas positivas y otras desigualdades clásicas del análisis, y ha sido continuada, en particular, por varios miembros de este Departamento a lo largo de los últimos años. Sustancialmente, los resultados obtenidos están descritos en las tesis doctorales de F. J. Gálvez [GAL85], I. Porras [POR92a], J. C. Angulo [ANG93e] y R. J. Yáñez [YAN96].

A pesar de la importancia y utilidad de la densidad electrónica de carga en la descripción de los estados fundamentales de los sistemas atómicos, sólo se conocen unas pocas propiedades de forma rigurosa, aparte de la mera no-negatividad mecano-cuántica. Se sabe su comportamiento en el origen (la condición de cúspide de Kato [KAT57, STE63]) y a grandes distancias [HOF77], dados por

$$\rho'(0) = -2Z\rho(0) \quad (1.2)$$

$$\rho(r) \sim r^\beta e^{-\alpha r} \quad (1.3)$$

respectivamente, donde los parámetros α y β están relacionados con el primer potencial de ionización ϵ y la carga nuclear Z de la forma

$$\alpha = \sqrt{8\epsilon}, \quad \beta = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} - 1 \right).$$

Asimismo, se ha mostrado que la densidad $\rho(r)$ es monótonamente decreciente y convexa para valores de $r \geq Z/\epsilon$ [HOF77] y que la función densidad $\rho(r)/r^a$ es convexa en todo punto [ANG93e] cuando

$$a \geq \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{4Z^2}{\epsilon} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

usando las desigualdades diferenciales de Hoffmann-Ostenhof [HOF77].

Existen, sin embargo, numerosos cálculos numéricos (generalmente del tipo Roothaan-Hartree-Fock [CLE74, MCL81]) que han permitido identificar algunas propiedades más. En particular cabe señalar el decrecimiento monótono o monotonía de primer orden [SPE71, WEI75, SIM88] y la pseudoconvexidad [ESQ93a, ESQ93b] de la densidad $\rho(r)$ a lo largo de la tabla

periódica. No se han encontrado propiedades de monotonía de ordenes más altos que fueran de validez general en toda la tabla, aunque se ha mostrado la convexidad de $\rho(r)$ en aquellos átomos neutros con carga nuclear $Z = 1 - 2, 7 - 15$ y $33 - 44$ [ANG90, ESQ93a]; los demás átomos presentan una pequeña región de no-convexidad, cuya relación con la estructura de capas ha sido puesta de manifiesto [ANG94b]. Sí se han encontrado propiedades más potentes referidas no a $\rho(r)$ sino a funciones densidad relacionadas de forma sencilla con ella tal como $(-1)^n \rho^{(n)}(r)/r^\alpha$, ($n = 0, 1, \dots$) [ANG93e]; es el caso, por ejemplo, de la propiedad de logconvexidad [ANG91b, ANG96]. Señalemos también las generalizaciones de la condición de cúspide de Kato

$$\rho(r) + \frac{\rho'(r)}{2Z} \geq 0$$

$$\rho_s(r) + \frac{\rho'_s(r)}{2Z} \geq 0$$

(donde $\rho_s(r)$ denota la contribución de los electrones- s a $\rho(r)$) obtenidos [GAL91a, POR92b] con las funciones de onda RHF de Clementi-Roetti [CLE74] para los átomos neutros con $Z = 1 - 54$ en el primer caso, y para aquellos de estos átomos con el electrón más externo de tipo s en el segundo caso. El interés de este tipo de desigualdades espaciales de tipo cúspide ha sido enfatizado en una reciente descripción correlacionada de los estados S de los sistemas helioides ya que revelan los efectos de la repulsión coulombiana y son muy sensibles a las correlaciones coulombianas [ARI95]. Señalemos también los cálculos de [SAR96] de $\rho(r)$ en átomos con $Z \leq 20$ en un marco Hartree-Fock parametrizado.

Por fin, ante la imposibilidad de obtener de forma exacta la densidad electrónica en átomos, se han desarrollado algunas funciones sencillas dependientes de la energía y/o de ciertos valores esperados radiales [HOF76, KIN83a, KIN83b, KIN83c, ANT93, GAL95a], que permiten acotar superiormente la densidad $\rho(r)$ para todo r . Esta es una forma posible de generar expresiones analíticas sencillas para $\rho(r)$ cuya disponibilidad es muy útil

para poder poner de manifiesto, a veces de forma transparente, fenómenos cuánticos complejos del problema atómico de muchos cuerpos [POR95].

Los **objetivos de este capítulo** son los siguientes:

- Estudio de las propiedades de monotonía y log-convexidad de la densidad electrónica $\rho(r)$ y de las funciones relacionadas $g_n(r; \alpha) \equiv (-1)^n \rho^{(n)}(r)/r^\alpha$, $n = 0, 1$ y 2 , para el estado fundamental de todos los átomos de la región comprendida entre el Cs ($Z = 55$) y el U ($Z = 92$) en el marco Roothaan-Hartree-Fock de McLean y McLean [MCL81].

Se trata, en particular, de determinar el valor mínimo de α necesario para que la función $g_n(r; \alpha)$ y su logaritmo tengan una propiedad de monotonía de un orden dado. Además, se muestra la utilidad de estas propiedades (haciéndose hincapié en la logconvexidad) para obtener relaciones de validez general que involucran valores esperados radiales así como otras relaciones entre magnitudes globales y locales de la densidad. Los resultados de este estudio se muestran en la Sección 1.2.

- Análisis de la curvatura de la densidad $\rho(r)$ y de las desigualdades generalizadas de tipo cúspide (ver Sección 1.3) a partir de un método que utiliza una representación integral de la densidad que depende de su propiedad de monotonía más fuerte.
- Determinación de expresiones analíticas sencillas que acotan superiormente la densidad electrónica $\rho(r)$ y su pendiente $\rho'(r)$ para todos los valores de la distancia radial (véase Sección 1.4). Las cotas superiores resultantes se analizan numéricamente para varios iones helioides en el marco Hylleraas anteriormente mencionado.
- Estudio analítico y numérico de varias propiedades macroscópicas de los sistemas helioides de gran carga nuclear Z por medio de la densidad electrónica de Schwartz [SCH59]. Esta función densidad es analítica,

sencilla y tiene en cuenta el efecto de correlación electrónica al primer orden de la teoría de perturbaciones Z^{-1} . Los resultados serán analizados comparativamente con los que se obtienen por medio de funciones de onda de tipo Hylleraas con 10, 20 y 40 términos [KOG93c] y con funciones de onda Hartree-Fock numéricas [FRO72].

Se han utilizado unidades atómicas en todo el capítulo.

1.2 Monotonía de carga desde el Hidrógeno al Uranio

En esta sección se revisa, y se extiende a todos los átomos de la tabla periódica desde el hidrógeno al uranio, el estudio de las propiedades de monotonía y de logconvexidad de la densidad electrónica de carga esféricamente promediada $\rho(r)$ del estado fundamental por medio de las funciones de onda Hartree-Fock (ver Apéndice B) debidas a Clementi-Roetti [CLE74] y McLean-McLean [MCL81].

Además, se analizan otras funciones densidad relacionadas de forma sencilla con la densidad $\rho(r)$, que posean propiedades de monotonía de orden superior a ésta y de validez general, i.e. para todos los átomos de la muestra anteriormente mencionada. En particular, se prueba la existencia de valores positivos del parámetro α para los cuales las funciones densidad $g_0(r; \alpha) := \rho(r)/r^\alpha$ y $g_1(r; \alpha) := -\rho'(r)/r^\alpha$ son convexas. Mas aún, se obtienen los valores específicos del parámetro β para los cuales la función $g_n(r; \beta) := (-1)^n \rho^{(n)}(r)/r^\beta$, $n = 0$ y 1 , es logarítmicamente convexa.

Finalmente, se utiliza esta última propiedad para hallar varias desigualdades de validez general que involucran valores esperados radiales y/o los valores en el origen de la densidad y de algunas de sus derivadas.

1.2.1 Propiedades de monotonía de diferentes densidades

Recientemente, la monotonía de orden p de la función

$$g_n(r; \alpha) = \frac{(-1)^{(n)} \rho^{(n)}(r)}{r^\alpha} \quad (1.4)$$

es decir, la no-negatividad

$$(-1)^p \frac{d^p g_n(r; \alpha)}{dr^p} \geq 0 \quad \forall r \geq 0 \text{ y } \forall \alpha \geq \alpha_{np} \quad (1.5)$$

ha sido investigada [ANG93e] haciendo uso de las funciones de onda de Clementi-Roetti [CLE74] para todos átomos neutros desde el H al Xe (i. e. con carga nuclear $Z = 1 - 54$) en su estado fundamental. Del mismo modo, se ha estudiado para los mismos átomos la log-convexidad de la función

$$g_0(r; \beta) = \frac{\rho(r)}{r^\beta}$$

, es decir la no-negatividad

$$\frac{d^2 \ln g_0(r; \beta)}{dr^2} \geq 0 \quad \text{para todo } r \text{ y } \beta \geq \beta_0 \quad (1.6)$$

Los valores de α_{02} , α_{11} , α_{12} , α_{21} y α_{22} , así como el de β_0 , han sido recientemente tabulados [ANG93e, SCH94] para todos los átomos neutros en su estado fundamental con carga nuclear Z comprendida entre $1 \leq Z \leq 54$.

Se ha puesto de manifiesto que el estudio de este tipo de propiedades de monotonía es muy útil en la determinación teórica, estimación y correlación de varias magnitudes físicas que o bien son experimentalmente medibles, o bien son relevantes físicamente [ANG93e, GAL91a, ANG90, ANG91a, ANG91b], así como en la obtención de cotas a numerosos funcionales de la densidad. Además, algunas de estas propiedades están íntimamente relacionadas con la estructura de capas del sistema [ANG94b, ESQ93b, ESQ93a].

A continuación, vamos a extender el trabajo realizado en [ANG93e] y [ANG91b] calculando los valores de α_{02} , α_{11} , α_{12} , α_{21} y α_{22} ; así como los

valores de β_0 y β_1 , donde β_1 viene determinado por

$$\frac{d^2 \ln g_1(r; \beta)}{dr^2} \geq 0 \quad \forall r \geq 0 \text{ y } \forall \beta \geq \beta_1. \quad (1.7)$$

que expresa la logconvexidad de la función densidad $g_1(r; \beta) \equiv -\rho'(r)/r^\beta$. Esta extensión se hará para todos los átomos neutros de la tabla periódica en su estado fundamental con carga nuclear $1 \leq Z \leq 92$.

Para la realización de este trabajo se hará uso de las funciones de onda de Clementi-Roetti [CLE74] para los átomos con $Z \leq 54$ y de las funciones de McLean-McLean [MCL81] para el resto ($55 \leq Z \leq 92$). Además, se compararán estos valores con los obtenidos haciendo uso de las funciones de onda Roothaan-Hartree-Fock mejoradas de Koga y col. [KOG93b] y las de Bunge y col. [BUN93] (véase apéndice B) en algunos átomos. Esto se debe al hecho de que las funciones de Clementi-Roetti, así como las de McLean-McLean para ciertos átomos presentan algunas imprecisiones [BUN92, KOG93a, KOG94a].

- **Propiedades de monotonía de la función $g_n(r; \alpha)$.** En este apartado, serán estudiadas las propiedades de monotonía de la función densidad generalizada de electrones $g_n(r; \alpha)$. Es decir, se va a estudiar numéricamente el valor mínimo α_{np} del parámetro α a partir del cual la desigualdad (1.5) se verifica para un orden de monotonía p haciendo uso de las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean (abreviadamente CR y ML), para el estado fundamental de todos los átomos neutros con carga nuclear Z comprendida entre 1 y 92. Para conocer la fiabilidad de los resultados obtenidos, se compararán con los encontrados haciendo uso de las funciones de onda Roothaan-Hartree-Fock de Koga y col. [KOG93b], y de las de Bunge y col. [BUN93] para algunos átomos.

Las expresiones para los valores de α_{np} que vamos a calcular son [ANG93e]:

$$\alpha_{01} = \max_r \left\{ \frac{r\rho'(r)}{\rho(r)} \right\}, \quad \alpha_{02} = \max_r \{q_0(r)\},$$

$$\alpha_{11} = \max_r \left\{ \frac{r \rho''(r)}{\rho'(r)} \right\}, \quad \alpha_{12} = \max_r \{q_1(r)\},$$

$$\alpha_{21} = \max_r \left\{ \frac{r \rho'''(r)}{\rho''(r)} \right\}, \quad \alpha_{22} = \max_r \{q_2(r)\},$$

donde las funciones $q_i(r)$, $i = 0, 1, 2$, vienen dadas por

$$q_i(r) = \frac{1}{2\rho^{(i)}(r)} \{2r\rho^{(i+1)}(r) - \rho^{(i)}(r) + \lambda_i^{1/2}\}, \quad \text{si } \lambda_i \geq 0$$

$$q_i = 0 \quad \text{si } \lambda_i < 0$$

con

$$\lambda_i \equiv (2r\rho^{(i+1)}(r) - \rho^{(i)}(r))^2 - 4r^2\rho^{(i)}(r)\rho^{(i+2)}(r)$$

Un valor finito de α_{np} indica que la función $g_n(r; \alpha_{np}) = (-1)^n \rho^{(n)}(r) / r^{\alpha_{np}}$ es monótona de orden p . Se han calculado estos parámetros α_{np} haciendo uso de las funciones de Clementi-Roetti [CLE74] y de McLean-McLean [MCL81] para $n = 0, 1, 2$ y $p = 1, 2$ para el estado fundamental de todos los átomos neutros desde el hidrógeno al uranio ($Z = 92$). En primer lugar se encuentra que $\alpha_{01} = 0$ para todos los átomos, lo cual significa que la densidad electrónica es monótonamente decreciente desde el origen en todos los átomos; lo cual corrobora algo numéricamente bien establecido [SPE71, WEI75, SIM88, ANG93b].

Los valores del resto de parámetros α_{np} considerados se muestran en las Figuras 1.1-1.5. Los valores de α_{02} mostrados en la Figura 1.1 indican que $0 \leq \alpha_{02} < 0.6$ en todos los átomos neutros en su estado fundamental, desde el hidrógeno hasta el uranio. Por lo tanto la función $g_0(r; \alpha_{02}) = r^{-\alpha_{02}} \rho(r)$ es convexa en todo el espacio. Este valor tan pequeño de α_{02} muestra que la densidad electrónica es "casi" convexa en todos los átomos. De hecho, los únicos átomos con una densidad estrictamente convexa son aquellos con $Z = 1 - 2, 7 - 15$ y $33 - 44$, y por lo tanto en ellos α_{02} se hace cero, algo ya conocido con anterioridad [ANG90]. Se observa que los principales picos de la figura corresponden

a $Z = 4, 16, 20, 57$. No parece haber una conexión directa aparente entre estos picos y la estructura de capas.

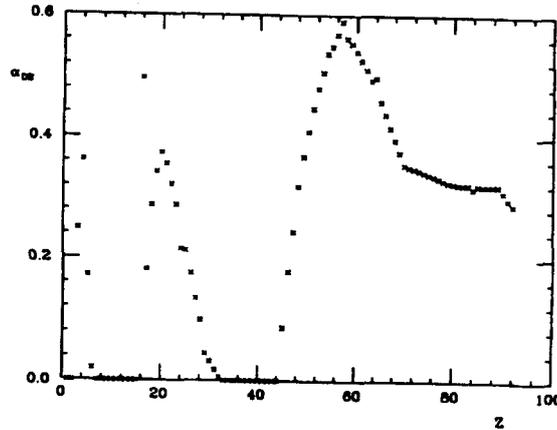


Figura 1.1: Valor del parámetro α_{02} obtenido mediante las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para los átomos neutros $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental. La anulación del parámetro indica que la densidad electrónica del átomo correspondiente es convexa.

Los valores de α_{11} dados en la Figura 1.2 verifican que $0 \leq \alpha_{11} \leq 1.8$ para todos los átomos neutros hasta el uranio. Entonces, la función $g_1(r; \alpha_{11}) = -r^{-\alpha_{11}} \rho'(r)$ es monótonamente decreciente desde el origen. Hay que hacer notar que α_{11} se hace cero para los átomos neutros $Z = 1 - 2, 7 - 15$ y $33 - 44$ en su estado fundamental, lo cual muestra de nuevo la convexidad de la densidad electrónica $\rho(r)$ para estos átomos.

Parece claro que la propiedad de convexidad es, en general, demasiado fuerte para los átomos neutros en su estado fundamental. De hecho, se ha mostrado [ESQ93b, ESQ93a] que la densidad electrónica $\rho(r)$ de estos átomos verifican una propiedad que es más fuerte que la monotonía y más débil que la convexidad, a saber, la pseudoconvexidad.

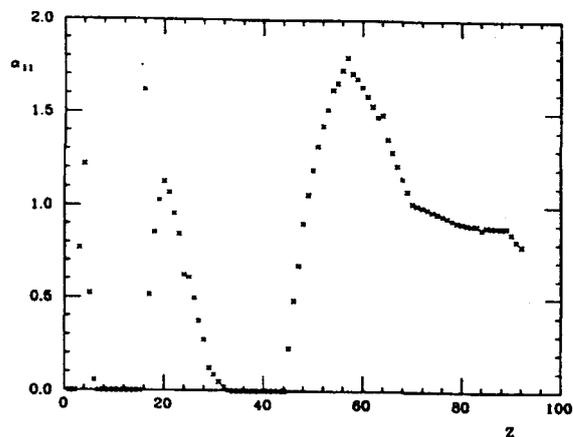


Figura 1.2: Valores del parámetro α_{11} obtenidos mediante las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para los átomos neutros $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental.

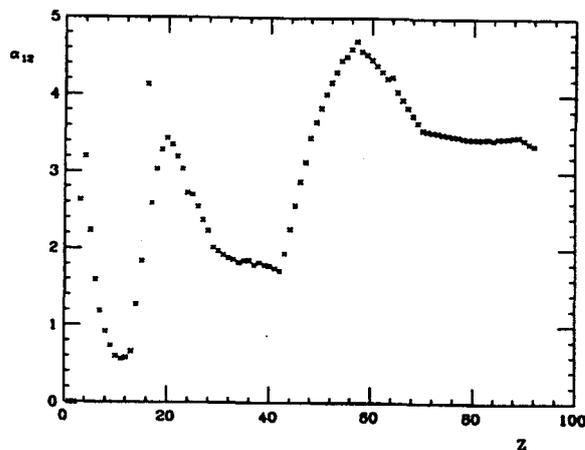


Figura 1.3: Valores del parámetro α_{12} obtenidos mediante las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para los átomos neutros $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental.

En la Figura 1.3 se ha investigado la propiedad de convexidad de $g_1(r; \alpha)$ representando el parámetro α_{12} frente a Z , encontrándose que $0 \leq \alpha_{12} < 4.8$. Uno observa que los únicos átomos para los cuales este parámetro se hace cero son el H y He; por lo tanto, son los únicos átomos neutros que tienen una densidad monótona de tercer orden.

En las Figuras 1.4 y 1.5, se ha estudiado la monotonía de primer y segundo orden respectivamente de la función $g_2(r; \alpha) = r^{-\alpha} \rho''(r)$. Se puede observar que $\alpha_{21} = \alpha_{22} = 0$ solo para el H y el He. De hecho, los únicos átomos que podrían a priori tener estas propiedades son aquellos que tienen una densidad de carga $\rho(r)$ convexa, es decir, aquellos con carga nuclear Z con los valores $1 - 2, 7 - 15$ y $33 - 44$.

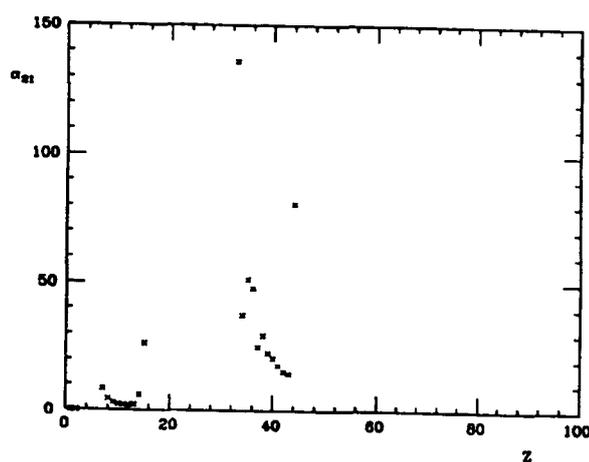


Figura 1.4: Valores del parámetro α_{21} obtenidos mediante las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para los átomos neutros $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental. Nótese que hay muchos átomos que no presentan un valor de α_{21} finito, lo cual significa que no existe la propiedad de monotonía de primer orden para $g_2(r; \alpha)$.

Finalmente, con el fin de conocer la fiabilidad de los valores de los parámetros α obtenidos haciendo uso de las funciones de onda de CR y ML, en la Tabla 1.1 se lleva a cabo una comparación de tales valores con los obtenidos con las funciones de onda de Koga y col. [KOG93b] y de Bunge y col. [BUN93] para una muestra de ocho átomos. En ella se observa que los valores de α_{np} son muy similares excepto para el caso α_{21} y α_{22} del átomo de Rb ($Z = 37$), el cual se encuentra en la región atómica $33 \leq Z \leq 44$.

Para entender el comportamiento relativo de los valores de α_{np} , hay

que tener en cuenta que analíticamente [ANG93e] se verifica

$$\alpha_{np} \leq \alpha_{np+1} \leq \alpha_{n+1p},$$

lo cual da, en particular, las relaciones $0 \leq \alpha_{02} \leq \alpha_{12}$ y $\alpha_{02} \leq \alpha_{03} \leq \alpha_{12}$ y predice que para todos los átomos la función $g_0(r; \alpha_{03}) = r^{-\alpha_{03}} \rho(r)$ es monótona de orden tres. Teniendo en cuenta los valores de α_{02} y α_{12} mostrados en las Figuras 1.1 y 1.3 respectivamente, uno conoce a priori que $0 \leq \alpha_{03} \leq 4.8$ para cualquier átomo.

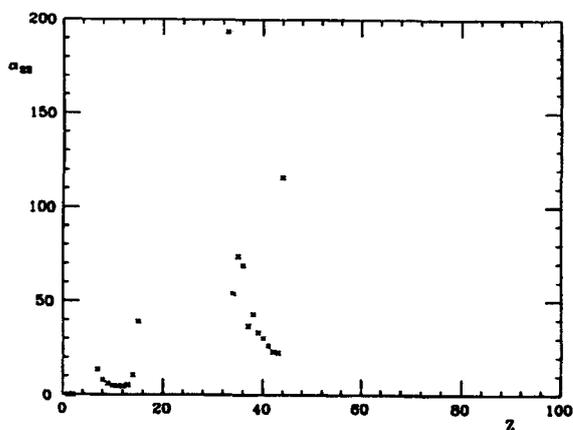


Figura 1.5: Valores del parámetro α_{22} obtenidos mediante las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para los átomos neutros $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental. Notar que hay muchos átomos que no presentan un valor de α_{22} finito, lo cual significa que no existe la propiedad de monotonía de segundo orden para $g_2(r; \alpha)$.

conjunto	Z	α_{02}	α_{11}	α_{12}	α_{21}	α_{22}	β_0	β_1
CR	3	0.24823	0.76968	2.62585			2.74310	8.26814
KOG	3	0.24616	0.76257	2.61746			2.73377	8.24917
BUN	3	0.24318	0.75237	2.60341			2.72376	8.20967
CR	6	0.02018	0.05747	1.58718			1.99999	5.62091
KOG	6	0.01758	0.05000	1.57572			2.00000	5.58460
BUN	6	0.01695	0.04822	1.57273			2.00000	5.57105
CR	11	0.00000	0.00000	0.56060	2.04749	4.49399	4.00000	4.56483
KOG	11	0.00000	0.00000	0.56384	2.06294	4.51727	4.00000	4.50779
BUN	11	0.00000	0.00000	0.56016	2.04562	4.49117	4.00000	4.45202
CR	18	0.28743	0.85459	3.03137			6.00000	10.88796
KOG	18	0.29574	0.88185	3.07966			6.00000	11.09183
BUN	18	0.29582	0.88208	3.07930			4.00000	11.09031
CR	26	0.17517	0.49588	2.54223			6.00000	9.78024
KOG	26	0.16864	0.47634	2.51571			6.00000	9.69990
BUN	26	0.16943	0.47876	2.52011			6.00000	9.71040
CR	37	0.00000	0.00000	0.78299	24.94840	36.69819	8.00000	8.50316
KOG	37	0.00000	0.00000	1.85460	50.42587	72.62506	8.00000	8.45182
BUN	37	0.00000	0.00000	1.84437	41.76212	60.40800	8.00000	8.38922
CR	47	0.24300	0.67511	3.12643			8.00000	13.16918
KOG	47	0.24603	0.68502	3.12595			8.00000	13.06106
BUN	47	0.24835	0.69123	3.14234			8.00000	13.19799
CR	54	0.53712	1.62176	4.43855			8.00000	17.85890
KOG	54	0.53081	1.59963	4.39790			8.00000	17.67016
BUN	54	0.52489	1.57862	4.37665			8.00000	17.62283

Tabla 1.1: Comparación de los valores de los parámetros de monotonía α_{02} , α_{11} , α_{12} , α_{21} y α_{22} y de los parámetros β_0 y β_1 , obtenidos por medio de los tres conjuntos de funciones de onda (CR=Clementi-Roetti [CLE74], KOG=Koga y col. [KOG93b], BUN=Bunge y col. [BUN93]) para los átomos neutros con carga nuclear $Z = 3, 6, 11, 18, 26, 37, 47, 54$ en su estado fundamental.

- **Propiedades de log-convexidad de la función $g_n(r; \alpha)$.** A continuación se investigará la convexidad logarítmica de la función $g_n(r; \beta)$, es decir, se buscará el valor mínimo β_n del parámetro β , tal que se verifique

$$\frac{d^2}{dr^2} \ln g_n(r; \beta) \geq 0 \quad \forall r \geq 0 \text{ y } \forall \beta \geq \beta_n$$

para un valor de n dado, haciendo uso de las funciones de onda atómicas CR y ML para el estado fundamental de todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1 - 92$.

Operando se obtiene:

$$\begin{aligned} \beta_n &= \max_r \left[-r^2 \frac{d^2}{dr^2} \ln \left((-1)^n \rho^{(n)}(r) \right) \right] \\ &= \max_r \left[(-1)^{n+1} r^2 \frac{\rho^{(n+2)}(r) \rho^{(n)}(r) - [\rho^{(n+1)}(r)]^2}{[\rho^{(n)}(r)]^2} \right] \end{aligned}$$

En particular, para $n = 0$ y $n = 1$ se tiene

$$\begin{aligned} \beta_0 &= \max_r \left[-r^2 \frac{\rho''(r) \rho(r) - [\rho'(r)]^2}{[\rho(r)]^2} \right] \\ \beta_1 &= \max_r \left[r^2 \frac{\rho'''(r) \rho'(r) - [\rho''(r)]^2}{[\rho'(r)]^2} \right] \end{aligned}$$

Un valor finito de β_n indica que la función $\ln g_n(r; \beta_n)$ es monótona de segundo orden, es decir convexa. En particular, la existencia de los valores β_0 y β_1 significaría que las funciones $g_0(r; \beta_0) = \rho(r)/r^{\beta_0}$ y $g_1(r; \beta_1) = -\rho'(r)/r^{\beta_1}$ son logarítmicamente convexas.

Los valores obtenidos de β_0 y β_1 haciendo uso de las funciones de onda de CR y ML se han representado para cada átomo neutro en las Figuras 1.6 y 1.7, respectivamente. Se observa que los valores de β_0 son seccionalmente constantes. Esto se debe esencialmente a que el comportamiento asintótico de $\rho(r)$ está determinado por la función de la base de Slater (ver apéndice B) más difusa y entonces el comportamiento asintótico de $\rho(r)$ con las funciones de onda de CR y ML

viene dado por $\rho(r) \sim r^{2m}e^{-2\gamma r}$, donde m es un entero, lo cual difiere del comportamiento asintótico conocido que viene dado por la ecuación (1.3). Cuando uno calcula el valor de β_0 , ocurre que el máximo de la función viene dado a grandes valores de r y por lo tanto el comportamiento asintótico de $\rho(r)$ es muy importante en la determinación de este parámetro.

En la Figura 1.7 se observa que los valores de β_1 están comprendidos entre 0 y 19 con un comportamiento con Z similar al de α_{12} en la Figura 1.3. Nuevamente, los picos más altos están localizados en $Z = 4, 16, 20, 57, 64$ y 89 .

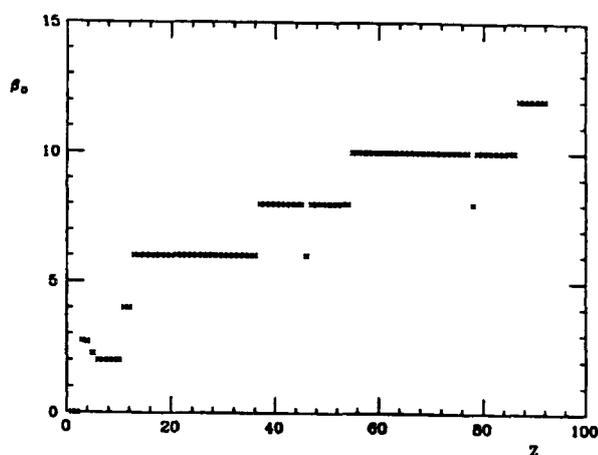


Figura 1.6: Valores de los parámetros β_0 obtenidos haciendo uso de las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para todos los átomos neutros en su estado fundamental desde el hidrógeno hasta el uranio.

Señalemos también que la propiedad de ser logarítmicamente convexa es más fuerte que la de convexidad y más débil que la de completa monotonía, lo cual implica que $\alpha_{n2} \leq \beta_n \leq \alpha_{n\infty}$ y, en particular, que $\beta_1 \geq \alpha_{12}$. Por otra parte, el comportamiento asintótico de la densidad $\rho(r)$, que viene dado por la expresión (1.3), nos permite afirmar que $\beta_0 \geq \max(\beta/2, 0)$, donde β es el parámetro que aparece en la expresión

(1.3).

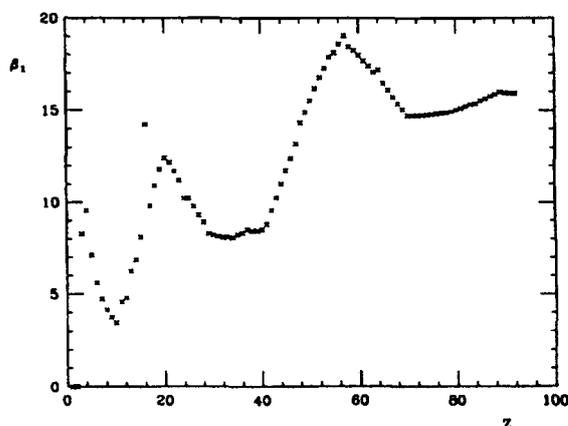


Figura 1.7: Valores del parámetro β_1 obtenidos haciendo uso de las funciones de onda de Clementi-Roetti y McLean-McLean para todos los átomos neutros en su estado fundamental desde el hidrógeno hasta el uranio.

1.2.2 Efectos de la log-convexidad en los valores esperados radiales

La identificación de propiedades de analiticidad de la densidad electrónica $\rho(r)$, o de funciones densidad relacionadas con ella, permite correlacionar magnitudes globales y/o locales del sistema en cuestión de forma sencilla y que de otra manera sería una tarea de difícil consecución, si no imposible, en algunos casos. Esto se ha mostrado ya en lo que se refiere a las propiedades de monotonía (ver, por ejemplo, [ANG90, ANG93e]).

En esta Sección, vamos a utilizar la propiedad de logconvexidad para obtener relaciones entre valores esperados radiales $\langle r^m \rangle$ de la densidad electrónica $\rho(r)$, y/o los valores de la densidad electrónica y sus sucesivas derivadas

en el origen $\rho^{(m)}(0)$. Para obtener estas relaciones se empleará el teorema de Karlin-Proshan-Barlow (KPB) [KAR61](Véase apéndice C) aplicado a la función $g_n(r; \beta = \beta_n)$.

Los momentos modificados de esta función $\lambda_p \equiv \lambda_{p,n}$ vienen dados por

$$\lambda_p = \frac{1}{\Gamma(p+1)} \int_0^\infty r^p g_n(r; \beta_n) dr = \frac{\Gamma(p - \beta_n + 1)}{\Gamma(p+1)} \times \begin{cases} (-1)^{n-p+\beta_n-1} \rho^{(n-p+\beta_n-1)}(0) & \text{si } p = \beta_n, \beta_n + 1, \dots, \beta_n + n - 1, \\ \frac{\langle r^{p-\beta_n-n-2} \rangle}{4\pi\Gamma(p-\beta_n-n+1)} & \text{si } p > \beta_n + n - 1. \end{cases} \quad (1.8)$$

El teorema antes mencionado nos permite dar la siguiente relación entre valores esperados radiales:

$$\frac{\langle r^{ap+bq-\beta_n-n-2} \rangle}{\Gamma(ap+bq+1)} \leq C \left[\frac{\langle r^{p-\beta_n-n-2} \rangle}{\Gamma(p+1)} \right]^a \left[\frac{\langle r^{q-\beta_n-n-2} \rangle}{\Gamma(q+1)} \right]^b \quad (1.9)$$

que es válido para $p, q > \beta_n + n - 1$ y $a, b \geq 0$ con $a + b = 1$, y

$$C = \frac{\Gamma(ap+bq-\beta_n-n+1)}{\Gamma(ap+bq-\beta_n+1)} \left[\frac{\Gamma(p-\beta_n+1)}{\Gamma(p-\beta_n-n+1)} \right]^a \left[\frac{\Gamma(q-\beta_n+1)}{\Gamma(q-\beta_n-n+1)} \right]^b \quad (1.10)$$

Esta relación general extiende de forma considerable resultados similares encontrados por varios autores [TSA70, BLA73, GAD79, ANG91b, SCH94].

En particular, para $n = 0$ la expresión (1.9) se reduce a:

$$\frac{\langle r^{ap+bq-\beta_0-2} \rangle}{\Gamma(ap+bq+1)} \leq \left[\frac{\langle r^{p-\beta_0-2} \rangle}{\Gamma(p+1)} \right]^a \left[\frac{\langle r^{q-\beta_0-2} \rangle}{\Gamma(q+1)} \right]^b,$$

algo ya obtenido con anterioridad [ANG91b]. Los casos con $n > 0$ de la relación 1.9 son nuevos. A continuación, estudiaremos estos casos comparativamente con el caso $n = 0$ aunque, por simplicidad, lo haremos solamente para $a = b = \frac{1}{2}$ y $q = p + 2$. Entonces la relación (1.9) con el cambio $s = p - \beta_n - n$ se transforma así:

$$\langle r^s \rangle \langle r^{s-2} \rangle \geq \frac{(s+2)(s+n+1)(s+\beta_n+n+2)}{(s+1)(s+n+2)(s+\beta_n+n+1)} \langle r^{s-1} \rangle^2 \quad (1.11)$$

para $s > -1$. Algunos casos particulares son:

$$N\langle r^{-2} \rangle \geq \frac{2(n+1)(\beta_n + n + 2)}{(n+2)(\beta_n + n + 1)} \langle r^{-1} \rangle^2, \quad (1.12)$$

$$\langle r \rangle \langle r^{-1} \rangle \geq \frac{3(n+2)(\beta_n + n + 3)}{2(n+3)(\beta_n + n + 2)} N^2 \quad (1.13)$$

$$\langle r^2 \rangle N \geq \frac{4(n+3)(\beta_n + n + 4)}{3(n+4)(\beta_n + n + 3)} \langle r \rangle^2 \quad (1.14)$$

Se ha visto en los cálculos Hartree-Fock anteriores que $\beta_1 \geq \beta_0$ (compárense las Figuras 1.6 y 1.7); y las cotas dadas por (1.12)-(1.14) con $n = 1$ y que se han obtenido a partir de la log-convexidad de la función $g_1(r; \beta_1) = -\rho'(r)/r^{\beta_1}$, son más precisas que las correspondientes conocidas hasta ahora [ANG91b, GAD79] para todos los átomos neutros en su estado fundamental desde el hidrógeno hasta el uranio; al menos, dentro del marco de trabajo Hartree-Fock ya señalado.

Finalmente mencionemos que, de forma análoga, el teorema KPB junto con la expresión (1.8) de los momentos modificados λ_p permite obtener desigualdades que involucran los valores esperados radiales y los valores en el núcleo ($r = 0$) de la densidad electrónica y/o de sus derivadas.

1.3 Monotonía y representación integral de la densidad

Se acaba de observar en la sección anterior, usando varios conjuntos de funciones de onda Roothaan-Hartree-Fock, que la densidad electrónica esféricamente promediada $\rho(r)$ del estado fundamental de los átomos neutros desde el hidrógeno hasta el uranio no solo es monótona de primer orden sino que presenta, para distintos grupos de átomos, propiedades de monotonía de orden más elevado. Así, existen 23 átomos con una monotonía de carga de segundo orden (i. e., convexidad), y sólo dos átomos presentan una densidad

electrónica logarítmicamente convexa, ocupando el hidrógeno una posición excepcional desde este punto de vista, en el sentido de ser el único átomo neutro de toda la tabla periódica con una densidad completamente monótona.

Ocurre, por tanto, que la propiedad de monotonía de carga de orden k más elevado depende del sistema atómico en cuestión. Y que este valor máximo k juega un papel muy importante para la derivación de relaciones entre magnitudes atómicas globales y/o locales del sistema, como también se ha discutido con anterioridad.

En esta sección se obtiene en primer lugar una representación integral de la densidad electrónica $\rho(r)$ en base a su propiedad de monotonía de orden k más elevado. Después, haciendo uso de esta representación, se genera un conjunto de relaciones que permiten acotar inferiormente en todo punto el valor absoluto de la derivada de cualquier orden de la densidad por medio de la propia densidad y de su pendiente. Y, consiguientemente se obtienen desigualdades generalizadas de tipo cúspide que proporcionan cotas inferiores a los valores de los valores absolutos de las derivadas de cualquier orden de la densidad en el núcleo por medio del valor de la densidad en él. Estas cotas dependen del orden máximo de monotonía de la densidad y su aplicabilidad está restringida a los sistemas atómicos con una monotonía de orden no inferior a tres. Esta situación se da, por ejemplo, en el He y también en los iones que componen su secuencia isoelectrónica, tal como también se pone de manifiesto en esta Sección.

Como caso particularmente interesante, se estudia la acotación de la curvatura de la densidad que viene descrita por la derivada segunda y se analiza numéricamente para varios sistemas helioides la precisión de las cotas resultantes, así como la comparación con la denominada cota electrostática recientemente encontrada.

1.3.1 Metodología

Sea $f(x)$ una función real de variable real definida en $[0, \infty)$. Diremos que $f(x)$ es k -monótona si todas sus derivadas sucesivas hasta orden k verifican:

$$(-1)^n f^{(n)}(x) \geq 0, \quad x \in [0, \infty), \quad n = 0, 1, \dots, k.$$

Diremos que la función es completamente monótona si esta condición se satisface para todo valor de k natural [WID41, BOA71, FIN82].

Una función $f(x)$ que verifique alguna de estas dos propiedades de monotonía admite una representación integral. Esta representación integral dependerá del tipo de monotonía que verifique la función dada:

(i) $f(x)$ es completamente monótona si y solo si

$$f(x) = \int_0^\infty e^{-xt} du(t)$$

donde $u(t)$ es una función acotada y no decreciente y la integral converge para $0 \leq x < \infty$ [WID41].

(ii) Si $f(x)$ es k -monótona

$$f(x) = \frac{1}{(k-1)!} \int_0^\infty (s-x)_+^{k-1} dv(s) \quad (1.15)$$

donde $z_+ \equiv \max(0, z)$, y $v(s)$ es una medida regular de Borel arbitraria no negativa para la cual la integral converge [FIN82].

Se dice que α mayoriza a β siendo

$$\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_m), \quad \beta = (\beta_1, \dots, \beta_m)$$

con $\alpha_i, \beta_i, i = 1, \dots, m$, números reales, y se escribe $\alpha \succ \beta$, si $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ y β_1, \dots, β_m verifican:

$$\sum_{j=1}^l \alpha_j \geq \sum_{j=1}^l \beta_j, \quad l = 1, \dots, m-1, \quad \text{y} \quad \sum_{j=1}^m \alpha_j = \sum_{j=1}^m \beta_j$$

por ejemplo, $(2, 0)$ mayoriza a $(1, 1)$, o sea $(2, 0) \succ (1, 1)$ y, $(3, 0)$ mayoriza a $(2, 1)$, o sea $(3, 0) \succ (2, 1)$.

Haciendo uso de la representación integral (1.15) se muestra [FIN82] el resultado siguiente:

Sean α_i y β_i enteros tales que $0 \leq \alpha_i, \beta_i \leq k - 1$ para $1 \leq i \leq m$ y supongamos que α mayoriza a β , es decir, $\alpha \succ \beta$. Entonces una función $f(x)$ k -monótona satisface:

$$\prod_{i=1}^m (-1)^{\alpha_i} f^{(\alpha_i)}(x) \geq A(\alpha, \beta, k) \prod_{i=1}^m (-1)^{\beta_i} f^{(\beta_i)}(x)$$

con

$$A(\alpha, \beta, k) = \prod_{i=1}^m \frac{(k - 1 - \beta_i)!}{(k - 1 - \alpha_i)!} \quad (1.16)$$

y $\prod_{i=1}^m a_i \equiv a_1 a_2 \dots a_m$.

1.3.2 Desigualdades generalizadas de tipo cúspide

Considérese un sistema atómico de N electrones con una densidad de carga electrónica esféricamente promediada $\rho(r)$ k -monótona, o sea tal que

$$(-1)^n \rho^{(n)}(r) \geq 0, \quad r \in [0, \infty), \quad n = 0, 1, \dots, k.$$

De acuerdo con (1.15), $\rho(r)$ puede ser representada de la siguiente manera:

$$\rho(r) = \frac{1}{(k-1)!} \int_r^\infty (s-r)^{k-1} dv(s) \quad (1.17)$$

donde $v(s)$ es una medida no negativa. Se puede por tanto aplicar a $\rho(r)$ la propiedad que acabamos de mencionar, y escribir que sus derivadas verifican la siguiente desigualdad:

$$\prod_{i=1}^m (-1)^{\alpha_i} \rho^{(\alpha_i)}(r) \geq A(\alpha, \beta, k) \prod_{i=1}^m (-1)^{\beta_i} \rho^{(\beta_i)}(r) \quad (1.18)$$

suponiendo que $\alpha \equiv (\alpha_1, \dots, \alpha_m)$ mayoriza a $\beta \equiv (\beta_1, \dots, \beta_m)$, es decir, $\alpha \succ \beta$, y siendo α_i y β_i enteros tales que $0 \leq \alpha_i, \beta_i \leq k - 1$ para $1 \leq i \leq m$. El

parámetro $A(\alpha, \beta, k)$ viene dado por (1.16). En el caso particular

$$\alpha = \underbrace{(m, 0, \dots, 0)}_m, \quad \beta = \underbrace{(1, 1, \dots, 1)}_m$$

la desigualdad (1.18) se reduce a

$$(-1)^m \rho^{(m)}(r) \geq \frac{(k-2)!}{(k-1-m)!(k-1)^{m-1}} \frac{[-\rho'(r)]^m}{[\rho(r)]^{m-1}} \quad (1.19)$$

donde $0 \leq m \leq k-1$ y $k \geq 3$.

Entonces, la densidad de electrones $\rho(r)$ y su pendiente $\rho'(r)$ pueden ser usadas para acotar derivadas de orden más alto en todo el espacio. En particular para $m = 2$ se tiene que:

$$\rho''(r) \geq \frac{k-2}{k-1} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \equiv B_k(r), \quad (1.20)$$

válida para cualquier sistema de N fermiones con una densidad de partículas $\rho(r)$ que tenga un orden de monotonía $k \geq 3$.

Esta desigualdad proporciona un conjunto de cotas inferiores $B_k(r)$ a la curvatura de la densidad $\rho(r)$ para cualquier valor de r .

Algunos casos particulares de esta desigualdad vienen dados por

$$\rho''(r) \geq \frac{1}{2} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \equiv B_3(r), \quad \text{cuando } k = 3$$

$$\rho''(r) \geq \frac{2}{3} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \equiv B_4(r), \quad \text{cuando } k = 4.$$

Vemos que cuanto mayor es el orden de monotonía k , mayor es la precisión de la cota en cada punto; lo cual es lógico ya que un valor mayor de k implica un mayor número de condiciones que se están exigiendo a la función $\rho(r)$.

Centraremos ahora nuestro estudio en el punto $r = 0$. En $r = 0$, la expresión anterior (1.20) junto con la condición de cúspide de Kato (o sea, $\rho'(0) + 2Z\rho(0) = 0$), conducen a la siguiente relación:

$$(-1)^m \rho^{(m)}(0) \geq \frac{(k-2)!}{(k-1-m)!(k-1)^{m-1}} (2Z)^m \rho(0) \quad (1.21)$$

donde $0 \leq m \leq k - 1$ y $k \geq 3$. En particular, para $m = 2$ se tiene que la curvatura de la densidad en el núcleo depende del orden de monotonía k en la forma

$$\rho''(0) \geq \frac{k-2}{k-1}(2Z)^2\rho(0), \quad (1.22)$$

resultado ya conocido previamente [ANG91a]. Las relaciones (1.21) no solo extienden resultados previos conocidos para $\rho''(0)$ sino que generalizan la condición de cúspide de Kato en el sentido de que permiten relacionar, si bien vía una desigualdad, los valores en el núcleo de las derivadas de cualquier orden de la densidad con el valor que toma la propia densidad en el núcleo. De aquí que nos refiramos a ellas como desigualdades generalizadas de tipo cúspide. Este tipo de resultados resultan especialmente interesantes habida cuenta de que los valores $\rho^{(m)}(0)$ caracterizan completamente ciertas magnitudes experimentalmente medibles, como por ejemplo el factor de forma de scattering electrónico [THA76]

Recientemente se han encontrado resultados parecidos [ESQ93a, ESQ93b, ANG93b] para átomos utilizando un método totalmente diferente basado en la aproximación del Hamiltoniano atómico suponiendo que la masa nuclear es infinita. En esta aproximación electrostática, que no hace uso del orden de monotonía de la densidad $\rho(r)$, la raíz cuadrada de $\rho(r)$ satisface la siguiente inecuación diferencial [HOF77, AHL81, LEV84]:

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2\sqrt{\rho(r)} + [\epsilon + V(r)]\sqrt{\rho(r)} \leq 0$$

donde $V(r)$ y ϵ son el operador potencial y el primer potencial de ionización, respectivamente. Esta desigualdad puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\rho''(r) \geq \left[\frac{1}{2}\frac{\rho'(r)}{\rho(r)} - \frac{2}{r}\right]\rho'(r) + 4\left(\epsilon - \frac{Z}{r}\right)\rho(r) \equiv B_\epsilon(r) \quad (1.23)$$

Entonces, considerando la expresión límite:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{2}{r}[\rho'(r) + 2Z\rho(r)] = 2\rho''(0) + 2Z\rho'(0)$$

junto con la condición de Kato, se obtiene [ESQ93a, ESQ93b, ANG93b]:

$$\rho''(0) \geq \frac{4}{3}(\epsilon + \frac{5}{2}Z^2)\rho(0) \quad (1.24)$$

para la curvatura de la densidad en el núcleo.

1.3.3 Curvatura de carga de los sistemas helioides

En esta sección, se lleva a cabo un estudio de la cota electrostática (1.23)-(1.24), que no tiene en cuenta las propiedades de monotonía de la densidad $\rho(r)$, y las cotas dependientes de la monotonía (1.20)-(1.22) aquí obtenidas para la curvatura de la densidad de carga, comparando su precisión varios átomos de la secuencia isoelectrónica del helio. Para ello se usarán las funciones de onda atómicas de Hylleraas de 204 términos obtenidas por Koga y col. [KOG93d].

Como se ha observado previamente en este trabajo (ver sección anterior) y se ha señalado reiteradamente, no existen átomos neutros con $Z = 3 - 92$ que en su estado fundamental tengan una densidad con una monotonía mayor que dos. Sin embargo, sí existen otros sistemas atómicos con esta particularidad [DEH94] y en los que la comparación anterior puede llevarse a cabo.

En efecto, hemos estudiado numéricamente la densidad de carga $\rho(r)$ para un conjunto de átomos helioides en su estado fundamental; en particular, hemos considerado los átomos con carga nuclear $Z = 1$ (H^-), $Z = 2$ (He), $Z = 3$ (Li^{1+}), $Z = 4$ (Be^{2+}), $Z = 5$ (B^{3+}) y $Z = 10$ (Ne^{8+}), haciendo uso de las funciones de onda de Hylleraas de 204 términos de Koga, Kasai y Thakkar [KOG93d].

El orden máximo de monotonía k encontrado para la densidad de carga de estos iones (es decir tal que $(-1)^l \rho^{(l)}(r) \geq 0$, con $l = 0, 1, \dots, k$) se muestra en la tabla siguiente:

Z	1	2	3	4	5	10
k	7	6	6	7	7	8

Todas las derivadas $\rho^{(l)}(r)$ se han calculado analíticamente a partir de la expresión de $\rho(r)$ que aparece en el apéndice B. La positividad y negatividad de las funciones $(-1)^l \rho^{(l)}(r)$ con $l = 0, 1, \dots$ se han examinado para valores selectivos de r . (Los valores de r se han elegido utilizando la regla $r = 2^n$, ($n = -20, -19, \dots + 9 + 10$) y cubre el rango $9.5 \times 10^{-7} < r < 10^3$ [DEH94]). Hay que señalar que el resultado obtenido varía cuando se utilizan otro tipo de funciones de onda menos exactas [DAB90].

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1.8 y en las Tablas 1.2-1.3. En la Figura 1.8 se representan los valores Hylleraas de la curvatura $\rho''(r)$, en línea continua, y los valores de las cotas electrostáticas $B_\epsilon(r)$, en líneas de trazo largo-trazo corto, y de monotonía $B_k(r)$ a la curvatura dadas por las expresiones (1.23) y (1.20), respectivamente, para los siguientes iones H^- , He, B^{3+} y Ne^{8+} . Las cotas $B_k(r)$ se representan por líneas de puntos ($k = 3$), de trazo corto ($k = 4$), de trazo largo ($k = 6$), de trazo-punto ($k = 7$) y de trazo-doble punto ($k = 8$). El potencial de ionización ϵ usado en el cálculo de las cota electrostática (1.23), viene dado, en unidades atómicas, por 0.0277510005 ($Z = 1$), 0.903724373 ($Z = 2$), 9.53097158 ($Z = 5$) y 43.90680651 ($Z = 10$).

Se observa que la calidad de las cotas dependientes del orden de monotonía k mejora cuando el valor de k crece, como era de esperar. Además, la calidad de las cotas $B_k(r)$ con respecto a la cota electrostática $B_\epsilon(r)$ presenta una fuerte dependencia con el valor de Z . De hecho, la calidad de la cota $B_\epsilon(r)$ (i) es peor que la calidad de la cota $B_3(r)$ para el H^- , (ii) se encuentra entre $B_3(r)$ y $B_4(r)$ para el He, (iii) es muy similar a $B_7(r)$ en el B^{3+} , y (iv) es mejor que $B_8(r)$ para el Ne^{8+} .

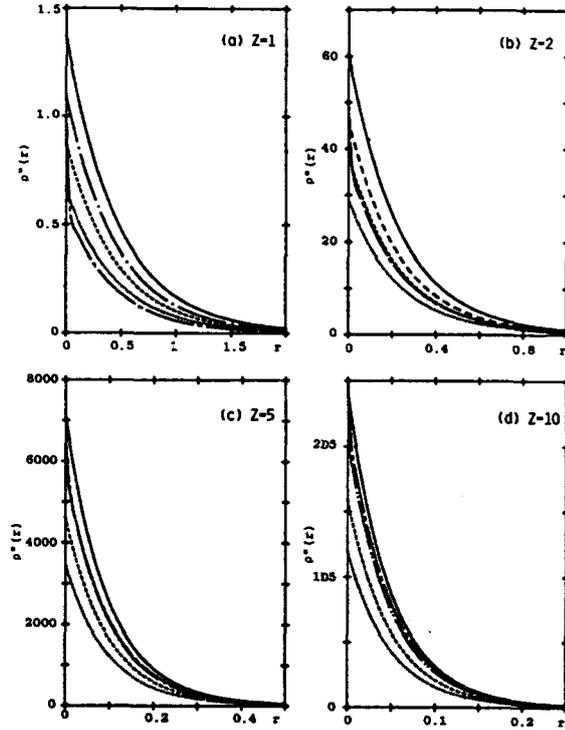


Figura 1.8: Comparación de la derivada segunda de $\rho(r)$ obtenida con las funciones de onda atómicas de Hylleraas de 204 términos (línea continua), la cota electrostática $B_\epsilon(r)$ (trazo largo-trazo corto) y las cotas dependientes del orden de monotonía $B_k(r)$ para los iones H^- ($Z = 1$), He ($Z = 2$), B^{3+} ($Z = 5$) y Ne^{8+} ($Z = 10$). Las cotas $B_k(r)$ vienen dadas por puntos ($k = 3$), trazos cortos ($k = 4$), trazos largos ($k = 6$), trazo-punto ($k = 7$) y trazo-doble punto ($k = 8$). Se han utilizado unidades atómicas.

También se ha estudiado la calidad de la desigualdad:

$$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0) \geq B(\omega, k)$$

siendo

$$B(\omega, k) = \frac{(k-2)!}{(k-1-\omega)(k-1)^{\omega-1}} (2Z)^\omega \rho(0) \quad 1 < \omega < k$$

para los iones anteriores.

En la Tabla 1.2 puede observarse el valor de $B(2, k)$ para distintos valores de k y distintos átomos helioides. Vemos que cuanto mayor es k mejor es la cota y podemos ver que para $k = 8$ y $Z = 6$ las cotas llegan a tener una

precisión de un 85%. Es decir, la precisión de las cotas no solo aumenta con el número de condiciones que exigimos a $\rho(r)$ sino que lo hace también con la carga nuclear.

Tabla 1.2: Valor de la cota $B(2, k)$ a la curvatura de la densidad de carga de los iones helioides con carga nuclear $Z = 1 - 3, 4, 5$ y 10. Se ha hecho uso de las funciones de onda de Hylleraas de 204 términos. La precisión viene dada en tanto por ciento y entre paréntesis.

k	Z = 1	Z = 2	Z = 3
3	6.58295D-1 (47.93)	2.89668D1 (47.88)	2.46672D2 (48.37)
4	8.77726D-1 (63.91)	3.86224D1 (63.84)	3.28896D2 (64.50)
5	9.87442D-1 (71.90)	4.34502D1 (71.83)	3.70008D2 (72.56)
6	1.05327D0 (76.69)	4.63469D1 (76.61)	3.94675D2 (77.39)
7	1.09716D0 (79.89)	-	-

k	Z = 4	Z = 5	Z = 10
3	1.10068D3 (48.70)	3.47587D3 (48.92)	1.19049D5 (49.42)
4	1.46757D3 (64.93)	4.63449D3 (65.22)	1.58732D5 (65.89)
5	1.65102D3 (73.04)	5.21380D3 (73.38)	1.78573D5 (74.13)
6	1.76109D3 (77.91)	5.56139D3 (78.27)	1.90478D5 (79.07)
7	1.83447D3 (81.16)	5.79311D3 (81.53)	1.98415D5 (82.37)
8	-	-	2.04084D5 (84.72)

En la Tabla 1.3 observamos que la precisión de la cota $(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$ en función de $\rho(0)$ disminuye cuando aumentamos el valor de ω , manteniendo constante el orden de monotonía. Se puede observar que esto ocurre para todos los iones. Se ha señalado también la precisión en tanto por ciento de las cotas a $(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$. También en este caso la precisión aumenta con la carga nuclear.

Tabla 1.3: Valor de la cota $B(\omega, k)$ a la curvatura de la densidad electrónica $\rho(r)$ de los iones helioides con carga nuclear $Z = 1, 2, 3, 4, 5$ y 10 haciendo uso de las funciones de 204 términos de Hylleraas. La precisión viene dada en tanto por ciento.

$Z = 1$				$Z = 2$		
ω	$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$	$B(\omega, 7)$	Precisión (%)	$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$	$B(\omega, 6)$	Precisión (%)
2	1.37338D0	1.09716D0	79.89	6.04944D1	4.63469D1	76.61
3	2.91169D0	1.46288D0	50.24	2.57126D2	1.11233D2	43.26
4	6.10657D0	1.46288D0	23.96	1.06341D3	1.77972D2	16.74
5	1.21828D1	9.75251D-1	8.005	3.91809D3	1.42378D2	3.634
6	2.13072D1	3.25084D-1	1.526	-	-	-

$Z = 3$				$Z = 4$		
ω	$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$	$B(\omega, 6)$	Precisión (%)	$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$	$B(\omega, 7)$	Precisión (%)
2	5.09955D2	3.94675D2	77.39	2.26028D3	1.83447D3	81.16
3	3.20795D3	1.42083D3	44.29	1.87849D4	9.78383D3	52.08
4	1.96562D4	3.40999D3	17.35	1.52502D5	3.91353D4	25.66
5	1.07483D5	4.09199D3	3.807	1.11744D6	1.04361D5	9.339
6	-	-	-	5.93460D6	1.39148D5	2.345

$Z = 5$				$Z = 10$		
ω	$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$	$B(\omega, 7)$	Precisión (%)	$(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)$	$B(\omega, 8)$	Precisión (%)
2	7.10554D3	5.79311D3	81.53	2.40897D5	2.04084D4	84.72
3	7.33513D4	3.86208D4	52.65	4.90176D6	2.91548D6	59.48
4	7.41679D5	1.93104D5	26.04	9.84950D7	3.33198D7	33.83
5	6.84665D6	6.43679D5	9.403	1.87256D9	2.85598D8	15.25
6	4.79805D7	1.07280D6	2.234	3.06606D10	1.63199D9	5.323
7	-	-	-	3.72572D11	4.6628D9	1.252

1.4 Monotonía y acotación de la densidad

La búsqueda de funciones sencillas que acoten la densidad electrónica esféricamente promediada $\rho(r)$ de los átomos e iones ha recibido mucha atención debido a la imposibilidad de encontrar una expresión analítica exacta para ella y a la necesidad de estimar o acotar los valores esperados de ciertos operadores que describen magnitudes relevantes del sistema. Los primeros trabajos se orientaron mayoritariamente a acotar el comportamiento de la densidad a largas distancias [HOF77, TAL80, AHL81, SIL81] y en el núcleo [HOF78b, KIN83c, ANG90, POR92b], aunque actualmente ya se conocen expresiones analíticas sencillas [HOF78a, KIN83a, KIN83b, GAL95a] y estimaciones numéricas [ANT93] que acotan superiormente la densidad $\rho(r)$ para cualquier valor de la distancia radial. Cabe destacar por su interés la cota de Hoffmann-Ostenhof [HOF78a],

$$\rho(r) \leq \frac{1}{8\pi r^2} (1 - e^{-2\alpha r}) \left(\alpha N + \frac{2T}{\alpha} \right) \quad (\forall \alpha > 0) \quad (1.25)$$

que es bastante satisfactoria para la mayor parte de los valores de r aunque a costa de tener que determinar numéricamente el parámetro α optimizando para cada valor de la distancia radial, y las cotas de Gálvez-Porras (GP) [GAL95a],

$$\rho(r) \leq \frac{k \langle r^{k-3} \rangle}{4\pi r^k}, \quad k \geq 0 \quad (1.26)$$

$$\rho(r) \leq \left(\frac{3\omega_t}{4\pi r^3} \right)^{1/t}, \quad t > 0 \quad (1.27)$$

(donde ω_t denota el momento de frecuencia de orden t de la densidad), así como las cotas numéricas obtenidas por medio de la técnica de desigualdades de Stieltjes-Chebyshev [ANT93].

En esta sección, se obtienen tres conjuntos de cotas superiores a la densidad $\rho(r)$ del tipo $Ar^{-\alpha}$, $\alpha > 0$, a partir de la desigualdad de Fink [FIN94] para una función no negativa. Por tanto, al igual que las cotas dadas por (1.26) y (1.27), son insatisfactorias en la región cercana al núcleo. Veremos

además que, en lo referente a los átomos neutros, las cotas aquí obtenidas son más precisas que las cotas GP pero su campo de aplicación es más reducido, ya que solo pueden aplicarse a densidades convexas o con una propiedad de monotonía de orden más elevado mientras que las cotas GP solo requieren que la densidad $\rho(r)$ sea monótonamente decreciente.

1.4.1 Metodología

Para una función real de variable real, definida en $[0, \infty)$, acotada, no negativa, no creciente e integrable se verifica [FIN94] la desigualdad

$$\lambda^{n-1} \int_{\lambda}^{\infty} f(x) dx \leq \left(\frac{n-1}{n} \right)^{n-1} \int_0^{\infty} x^{n-1} f(x) dx, \quad n \geq 2, \quad \lambda > 0 \quad (1.28)$$

Sea ahora $g(x)$ una función real de variable real ($x \geq 0$) y sea k un número natural distinto de cero, verificando que

$$(-1)^k g^{(k)}(x) \geq 0, \quad (-1)^{k+1} g^{(k+1)}(x) \geq 0, \quad (1.29)$$

siendo el límite cuando $x \rightarrow \infty$ de $g^{(k)}(x)$ igual a cero. Llamando $h_k(x) = (-1)^k g^{(k)}(x)$ los momentos de h_k vienen dados por:

$$\mu_s^{(k)} = \int_0^{\infty} x^s h_k(x) dx$$

Por lo tanto, tomando

$$f(x) = (-1)^k g^{(k)}(x), \quad f'(x) = (-1)^k g^{(k+1)}(x)$$

podemos afirmar debido a (1.29) que $f(x) \geq 0$ y $f'(x) \leq 0$; si además suponemos que estas funciones están acotadas, haciendo uso de (1.28), se obtienen las siguientes desigualdades:

$$(-1)^{k-1} g^{(k-1)}(x) \leq \left(\frac{n-1}{n} \right)^{n-1} \frac{\mu_{n-1}^{(k)}}{x^{n-1}}, \quad n \geq 2, \quad k \geq 1. \quad (1.30)$$

Algunos casos particulares vienen dados por:

- Para $k = 1$, si $g'(x) \leq 0$ y $g''(x) \geq 0$ se verifica

$$g(x) \leq \left(\frac{n-1}{n}\right)^{n-1} \frac{\mu_{n-1}^{(1)}}{x^{n-1}} \quad (1.31)$$

- Para $k = 2$, si $g''(x) \geq 0$ y $g'''(x) \leq 0$ se verifica

$$-g'(x) \leq \left(\frac{n-1}{n}\right)^{n-1} \frac{\mu_{n-1}^{(2)}}{x^{n-2}} \quad (1.32)$$

Del mismo modo se puede aplicar la desigualdad de Fink (1.28), siempre que la ecuación (1.29) se cumpla para $k = 1$ y para $g(x)$, a la función

$$f(x) = -tg^{t-1}(x)g'(x), \quad t > 1$$

ya que $-f'(x) = t(t-1)g(x)^{t-2}g'(x)^2 + tg(x)^{t-1}g''(x) \geq 0$ para todo $x \in [0, \infty)$.

Por otra parte, definiendo el momento de frecuencia de orden t para una función $g(x)$ como:

$$\omega_t \equiv \int_0^\infty 4\pi x^2 [g(x)]^t dx, \quad t > 0 \quad (1.33)$$

y teniendo en cuenta la desigualdad (1.28) con $n = 4$ obtenemos:

$$g(x) \leq \left(\frac{3}{4\pi} \frac{\omega_t}{x^3}\right)^{1/t} \left(\frac{3}{4}\right)^3, \quad x > 0, \quad t > 0 \quad (1.34)$$

es decir, se obtiene una cota en todo punto a $g(x)$ en términos únicamente del momento de frecuencia de orden t de la función.

1.4.2 Cotas superiores

A continuación vamos a aplicar las desigualdades (1.30) y (1.34) a la obtención de tres conjuntos de cotas superiores a la densidad monoparticular esféricamente promediada $\rho(r)$ de un sistema físico que satisfaga ciertas propiedades de monotonía. Después, particularizaremos los resultados obtenidos al caso atómico.

Para un sistema físico cuya densidad $\rho(r)$ satisface las condiciones

$$(-1)^k \rho^{(k)}(r) \geq 0 \quad (-1)^{k+1} \rho^{(k+1)}(r) \geq 0; \quad k \geq 1 \quad (1.35)$$

y teniendo en cuenta la desigualdad (1.30) junto con los siguientes valores de los momentos

$$\mu_{n-1}^{(k)} = \int_0^\infty (-1)^k \rho^{(k)}(r) r^{n-1} dr = \begin{cases} (n-1)! (-1)^{(k-n)} \rho^{(k-n)}(0), & \text{si } n = 2, 3, \dots, k \\ \frac{\Gamma(n)}{4\pi\Gamma(n-k)} \langle r^{n-k-3} \rangle, & n > k \text{ y } n \geq 2 \end{cases}$$

se obtienen los dos siguientes conjuntos de cotas a la densidad $\rho(r)$ y a sus derivadas:

(I) Cotitas que dependen de $\rho^{(m)}(0)$

$$(-1)^{k-1} \rho^{(k-1)}(r) \leq (-1)^{k-n} \left(\frac{n-1}{n} \right)^{n-1} (n-1)! \frac{\rho^{(k-n)}(0)}{r^{n-1}}, \quad \text{si } n = 2, 3, \dots, k \quad (1.36)$$

(II) Cotitas que dependen de los valores esperados radiales

$$(-1)^{k-1} \rho^{(k-1)}(r) \leq \left(\frac{n-1}{n} \right)^{n-1} \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-k)4\pi} \frac{\langle r^{n-k-3} \rangle}{r^{n-1}}, \quad n > k \text{ y } n \geq 2 \quad (1.37)$$

Algunos casos particulares de éste último conjunto de cotitas son los siguientes:

- Para $k = 1$, se tiene

$$\rho(r) \leq \left(\frac{n}{n+1} \right)^n \frac{n \langle r^{n-3} \rangle}{4\pi r^n}, \quad n \geq 1 \quad (1.38)$$

siempre que $\rho'(r) \leq 0$ y $\rho''(r) \geq 0$. La aplicación de esta cota a los sistemas atómicos permite obtener el resultado siguiente: la densidad electrónica de los átomos o iones $\rho(r)$ con la propiedad de convexidad puede acotarse por medio de (1.38) para todos los valores de la distancia radial. Nótese que su calidad es mejor que las cotitas (1.26) recientemente obtenidas por [GAL95a] por otros métodos, tanto más

cuanto mayor es el valor de n . Cuantitativamente, dado que el factor $\left(\frac{n}{n+1}\right)^n$ que diferencia ambas cotas varía en el intervalo $(\frac{1}{e}, \frac{1}{2}]$, puede decirse que la cota (1.38) es, al menos, doblemente más precisa que la dada por (1.26). Para $n = 1, 2$ y 3 se tienen las cotas

$$\rho(r) \leq \frac{1}{8\pi} \frac{\langle r^{-2} \rangle}{r},$$

$$\rho(r) \leq \frac{2}{9\pi} \frac{\langle r^{-1} \rangle}{r^2},$$

$$\rho(r) \leq \left(\frac{3}{4}\right)^4 \frac{1}{\pi} \frac{N}{r^3},$$

respectivamente, donde N es el número de electrones del sistema.

- Para $k = 2$ se tiene

$$-\rho'(r) \leq \left(\frac{n}{n+1}\right)^n \frac{n(n-1)}{4\pi} \frac{\langle r^{n-4} \rangle}{r^n}, \quad n > 1 \quad (1.39)$$

y que

$$-r\rho'(r) \leq \frac{1}{2}\rho(0),$$

siempre que $\rho''(r) \geq 0$ y $\rho'''(r) \leq 0$. Para los sistemas atómicos este resultado permite acotar superiormente el valor absoluto de la pendiente de la densidad electrónica para todos los valores de la distancia radial en todos los átomos e iones con monotonía de carga de orden igual o superior a tres. Existen efectivamente sistemas atómicos que presentan esta peculiaridad, a saber los iones de la secuencia isoelectrónica del helio tal como se ha mostrado con anterioridad en esta memoria (ver también [DEH94]). Algunos casos particulares son

$$-\rho'(r) \leq \frac{2}{9\pi} \frac{\langle r^{-2} \rangle}{r^2},$$

$$-\rho'(r) \leq \left(\frac{3}{4}\right)^4 \frac{2}{\pi} \frac{\langle r^{-1} \rangle}{r^3},$$

$$-\rho'(r) \leq \left(\frac{4}{5}\right)^4 \frac{3}{\pi} \frac{N}{r^4}$$

Por otra parte, la desigualdad (1.34) aplicada a un sistema físico cuya densidad $\rho(r)$ satisface las condiciones (1.35) con $k = 1$, permite obtener una tercera acotación.

(III) Cotas que dependen del momento de frecuencia ω_t de la densidad, dadas por

$$\rho(r) \leq \left(\frac{3}{4\pi} \frac{\omega_t}{r^3} \right)^{1/t} \left(\frac{3}{4} \right)^3 \quad t > 0 \quad (1.40)$$

Nótese que esta expresión mejora a la (1.27) en un factor $\left(\frac{3}{4}\right)^3$. Casos interesantes aparecen cuando $t = 1, 2, 5/3$ y $4/3$ porque entonces el momento de frecuencia correspondiente tiene un significado físico preciso o está estrechamente relacionado con una magnitud física fundamental y/o experimentalmente accesible del sistema; en efecto, para estos casos se tiene

$$\begin{aligned} \langle \rho \rangle &= \omega_2 \\ K_0 &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \omega_{4/3} \\ T_0 &= \frac{3}{10} \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \omega_{5/3} \end{aligned}$$

donde K_0 y T_0 denotan la energía de intercambio de Dirac-Slater y la energía cinética de Thomas-Fermi atómicas [DIR30, PAT85], y $\langle \rho \rangle$ representa el promedio de la densidad electrónica media, magnitud experimentalmente medible y estrechamente relacionada con la función de Patterson de cristalografía de rayos X [PAT86]. Entonces, las cotas anteriores adquieren la forma:

$$\rho(r) \leq \left(\frac{3^7}{4^7 \pi} \right)^{1/2} \frac{\langle \rho \rangle^{1/2}}{r^{3/2}}$$

$$\rho(r) \leq \left(\frac{3^{13} 5^3}{2^{33} \pi^4} \right)^{1/5} \frac{T_0^{3/5}}{r^{9/5}}$$

$$\rho(r) \leq \frac{3^{11/4} - K_0}{4^3 \pi^{1/2} r^{9/4}},$$

respectivamente.

Análogamente, las cotas de los tipos I y II a la densidad y a sus derivadas sucesivas pueden también expresarse en términos de magnitudes físicas fundamentales del sistema haciendo uso del significado preciso de los valores esperados radiales y/o de su relación con tales magnitudes. En este sentido, cabe considerar que

$$\begin{aligned}\langle r^{-1} \rangle &= -\frac{V_{eN}}{Z}, & \langle r^0 \rangle &= N, \\ \langle r^2 \rangle &= -\frac{6}{\alpha^2} \chi, & \langle r^3 \rangle &\cong 6\pi^2 \langle \gamma \rangle\end{aligned}$$

donde N , V_{eN} , χ , $\langle \gamma \rangle$ y α denotan el número de electrones, la energía de interacción electrón-núcleo, la susceptibilidad diamagnética, el promedio de la densidad de momento del átomo o ion [GAD86a, POR90] y la constante de estructura fina, respectivamente. Asimismo se verifica que $\langle r^{-1} \rangle = 3\sigma/\alpha^2$, donde σ denota la constante de apantallamiento nuclear. Señalemos en particular las cotas a la densidad $\rho(r)$ y a su pendiente que dependen de la susceptibilidad diamagnética χ ,

$$\begin{aligned}\rho(r) &\leq \left(\frac{5}{6}\right)^4 \frac{-25\chi}{4\pi\alpha^2 r^5} \\ -\rho'(r) &\leq \left(\frac{6}{7}\right)^6 \frac{-45\chi}{\pi\alpha^2 r^6}\end{aligned}$$

y las que dependen de la contante de apantallamiento nuclear σ ,

$$\begin{aligned}\rho(r) &\leq \frac{2\sigma}{3\pi\alpha^2 r^2} \\ -\rho'(r) &\leq \left(\frac{3}{4}\right)^5 \frac{6\sigma}{\pi\alpha^2 r^3}.\end{aligned}$$

Por supuesto que, dada la riqueza de relaciones entre los valores esperados radiales y distintas magnitudes físicas de un sistema atómico, cabe expresar las cotas (I), (II) y (III) por medio de otras muchas magnitudes fundamentales. Aquí solo mostraremos brevemente algunas que hacen uso de la energía cinética exacta T del sistema. En efecto, las expresiones (1.38) y (1.39) para

$n = 3$ y 4 respectivamente, junto con la cadena de desigualdades conocidas $\langle r^{-1} \rangle \leq \sqrt{2NT_W} \leq \sqrt{2NT}$ [LIE83, GAD82a] permite obtener las siguientes acotaciones a la densidad $\rho(r)$ y a su pendiente

$$\rho(r) \leq \frac{2^3}{3^2} \frac{1}{4\pi} \frac{\sqrt{2NT}}{r^2} \quad (1.41)$$

$$-\rho'(r) \leq \frac{3^4}{4^3} \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{2NT}}{r^3} \quad (1.42)$$

cuya validez se limita a átomos con una densidad convexa y monótona de tercer orden, respectivamente.

1.5 Densidad analítica de Schwartz aplicada a átomos helioides pesados

Schwartz [SCH59] encontró en 1959 una expresión analítica de la función densidad de carga electrónica de un sistema atómico de dos electrones por medio de una teoría perturbativa. La densidad tiene en cuenta los efectos de correlación hasta primer orden en $1/Z$ en un desarrollo perturbativo, donde Z es la carga nuclear. Veinte años más tarde, March y Pucci [MAR81, MAR92] se percataron del interés de la expresión de Schwartz para el análisis de la forma asintótica exacta de la función densidad de carga electrónica no relativista en los átomos helioides con grandes valores de Z .

A pesar de tener una forma analíticamente sencilla, la densidad de Schwartz presenta una precisión razonablemente buena para grandes valores de Z , por lo que constituye una herramienta apropiada para llevar a cabo un estudio de las propiedades macroscópicas de los iones helioides de gran carga nuclear. En los últimos años, existe un creciente interés en la investigación espectroscópica de estos iones tanto desde el punto de vista teórico [CHE93, DRA94] como experimental [RUD93, GRE93, MOK94], pero todavía no existe un conocimiento detallado de sus estructuras electrónicas salvo quizás

de las energías de ciertos estados. Ha de señalarse en este punto la existencia de cálculos de carácter no-relativista que, a veces incluyen correlaciones [ARI95, ARI97, BUE97], y de cálculos relativistas [DRA88, BLU89, DRA94] muy precisos que, en ocasiones, incorporan también ciertas correcciones relevantes de electrodinámica cuántica.

En esta Sección, se muestra la utilidad de esta densidad para determinar varias propiedades macroscópicas de sistemas de dos electrones en un marco no-relativista. Los resultados obtenidos son comparados con los calculados (i) en un marco de trabajo Roothaan-Hartree-Fock (RHF) y (ii) haciendo uso de funciones de tipo Hylleraas de 10, 20 y 40 términos, para varios valores de Z . Las propiedades que se consideran son los valores esperados radiales $\langle r^a \rangle$ y logarítmicos $\langle r^a \ln r \rangle$, el promedio de la densidad $\langle \rho \rangle$, y la entropía de información $S_\rho = -\langle \ln \rho \rangle$. La densidad electrónica en el núcleo $\rho(0)$ y la condición de Kato $\rho'(0)/\rho(0)$ son también examinadas.

1.5.1 Propiedades calculadas analíticamente a partir de la densidad de Schwartz

Schwartz obtuvo la siguiente expresión para la densidad de carga electrónica normalizada a la unidad [SCH59], tratando el término de correlación electrón-electrón $1/r_{12}$ como una perturbación en el Hamiltoniano total de un sistema atómico de dos electrones,

$$\rho(r) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} \left[1 + \frac{2}{Z} \chi(r) \right] \quad (1.43)$$

donde

$$\chi(r) := \frac{5}{16}x - \frac{1}{4}e^{-x} - \frac{3}{8}\frac{e^{-x}-1}{x} + \frac{3}{8}\int_0^x \frac{e^{-y}-1}{y}dy - \frac{23}{32} + \frac{3}{8}\ln 2$$

$$x := 2Zr$$

es una función que incluye los efectos de correlación hasta primer orden.

Una característica importante de esta densidad es que verifica exactamente la condición de Kato, i. e. $\rho'(0) = -2Z\rho(0)$. Para comprobarlo basta calcular los valores exactos de $\rho'(0)$ y $\rho(0)$; en particular, este último es

$$\rho(0) = \frac{Z^3}{\pi} \left[1 + \frac{2}{Z} \left(\frac{3}{8} \ln 2 - \frac{19}{32} \right) \right]. \quad (1.44)$$

Además, después de algunas manipulaciones algebraicas, puede mostrarse que los valores esperados radiales $\langle r^a \rangle$ toman los valores siguientes:

$$\begin{aligned} \langle r^a \rangle &:= \int r^a \rho(r) dr = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Gamma(a+3)}{(2Z)^a} \left\{ 1 + \frac{3}{4Z} \left[\frac{5}{6}a + \frac{7}{12} + \ln 2 - C - \psi(a+2) - \frac{1}{2^{a+2}3} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+a+2)2^{n+a+2}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.45)$$

para $a > -3$ pero $a \neq -2$. Los símbolos $\Gamma(x)$ y $\Psi(x)$ denotan la función gamma y digamma, respectivamente, y $C = 0.5772156649\dots$ la constante de Euler. El caso especial $a = -2$ toma el valor

$$\langle r^{-2} \rangle = 2Z^2 - \left(\frac{17}{8} - \frac{3 \ln 2}{2} \right) Z$$

Para valores enteros de $a \geq -1$ la expresión (1.45) se simplifica aplicando [JOL61]:

$$\psi(a+2) = -C + \sum_{n=1}^{a+1} \frac{1}{n} \quad (1.46)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+a+2)2^{n+a+2}} = \ln 2 - \sum_{n=1}^{a+1} \frac{1}{n2^n}$$

donde la sumatoria en los miembros derechos debe entenderse como cero para $a = -1$. Algunos casos particulares son:

$$\begin{aligned} \langle r^{-1} \rangle &= Z - \frac{5}{16}; & \langle r^0 \rangle &= 1; & \langle r \rangle &= \frac{3}{2Z} + \frac{9}{16Z^2} \\ \langle r^2 \rangle &= \frac{3}{Z^2} + \frac{153}{64Z^3}; & \langle r^3 \rangle &= \frac{15}{2Z^3} + \frac{4815}{512Z^4}; & \langle r^4 \rangle &= \frac{45}{2Z^4} + \frac{1251}{32Z^5} \end{aligned}$$

Por otra parte, los valores esperados logarítmicos vienen dados por:

$$\langle r^a \ln r \rangle := \int r^a \ln r \rho(r) dr$$

$$= \langle r^a \rangle \left\{ \psi(a+3) - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left[\frac{5}{6} - \psi'(a+2) + \frac{\ln 2}{2^{a+2}3} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{1}{n+a+2} + \ln 2}{(n+a+2)2^{n+a+2}} \right] \right\} \quad (1.47)$$

para $a \neq -2$, y $a > -3$, siendo

$$\langle r^{-2} \ln r \rangle = \langle r^{-2} \rangle \left\{ -\mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left[\frac{5}{6} + \frac{\ln 2}{3} + \frac{\pi^2}{4} \right] \right\}$$

para el caso especial $a = -2$.

Como anteriormente, la expresión (1.47) se simplifica para valores enteros con $a \geq -1$ ya que no solo se verifica (1.46) sino que además:

$$\psi'(a+2) = \frac{\pi^2}{6} - 4 \sum_{k=1}^{a+1} \frac{1}{k^2}$$

y [JOL61]

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{1}{n+a+2} + \ln 2}{(n+a+2)2^{n+a+2}} = \frac{\pi^2}{12} + \frac{1}{2}(\ln 2)^2 - \sum_{n=1}^{a+1} \frac{\frac{1}{n} + \ln 2}{n2^n}$$

Algunos casos particulares son:

$$\begin{aligned} \langle r^{-1} \ln r \rangle &= \langle r^{-1} \rangle \left\{ 1 - \mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left(\frac{5}{6} + \frac{\ln 2}{6} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{(\ln 2)^2}{2} \right) \right\} \\ \langle \ln r \rangle &= \langle 1 \rangle \left\{ \frac{3}{2} - \mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left(\frac{4}{3} - \frac{5 \ln 2}{12} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{(\ln 2)^2}{2} \right) \right\} \\ \langle r \ln r \rangle &= \langle r \rangle \left\{ \frac{11}{6} - \mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left(\frac{73}{48} - \frac{7 \ln 2}{12} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{(\ln 2)^2}{2} \right) \right\} \\ \langle r^2 \ln r \rangle &= \langle r^2 \rangle \left\{ \frac{25}{12} - \mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left(\frac{233}{144} - \frac{31 \ln 2}{48} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{(\ln 2)^2}{2} \right) \right\} \\ \langle r^3 \ln r \rangle &= \langle r^3 \rangle \left\{ \frac{137}{60} - \mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left(\frac{3863}{2304} - \frac{43 \ln 2}{64} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{(\ln 2)^2}{2} \right) \right\} \\ \langle r^4 \ln r \rangle &= \langle r^4 \rangle \left\{ \frac{49}{20} - \mathbf{C} - \ln(2Z) + \frac{3}{4Z} \left(\frac{98807}{57600} - \frac{41 \ln 2}{60} + \frac{\pi^2}{4} + \frac{(\ln 2)^2}{2} \right) \right\} \end{aligned}$$

De una forma análoga se pueden evaluar $\langle \rho \rangle$ y $\langle \ln \rho \rangle$. Mencionemos solamente que en el límite de grandes valores de Z se verifica que

$$\langle \rho \rangle = \frac{Z^3}{2^3 \pi}; \quad \langle \ln \rho \rangle = 3(\ln Z - 1) - \ln \pi \quad (1.48)$$

al primer orden de Z . Estos valores pueden obtenerse también fácilmente por medio de la forma asintótica (r y Z grandes) [MAR81] de la densidad de Schwartz.

1.5.2 Estudio numérico

A continuación vamos a mostrar y discutir los valores numéricos de los valores esperados radiales y logarítmicos, $\langle r^a \rangle$ y $\langle r^a \ln r \rangle$ ($a = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$) respectivamente, así como el promedio de la densidad electrónica $\langle \rho \rangle$ y la entropía de información en el espacio de posiciones $-\langle \ln \rho \rangle$ para el estado fundamental de los siguientes iones helioides: Zn^{28+} ($Z = 30$), Sn^{48+} ($Z = 50$), Yb^{68+} ($Z = 70$), y U^{90+} ($Z = 92$).

En este estudio se han utilizado cinco conjuntos diferentes de funciones atómicas: la densidad de Schwartz que viene dada por la ecuación (1.43), una función de onda RHF con cuatro funciones base de tipo Slater y funciones de onda de Hylleraas con 10, 20 y 40 términos optimizadas. Se ha verificado que las energías RHF total y de cada uno de los orbitales coinciden con las obtenidas con un cálculo Hartree-Fock numérico mediante el código MCHF72 [FRO72].

Los resultados obtenidos para $\langle r^a \rangle$, $\langle r^a \ln r \rangle$, $\rho(0)$, $\rho'(0)/(Z\rho(0))$, $\langle \ln \rho \rangle$ y $\langle \rho \rangle$ están resumidos en las Tablas (1.1)-(1.4) para los iones Zn^{28+} , Sn^{48+} , Yb^{68+} , y U^{90+} , respectivamente. Excepto para el caso de la densidad de Schwartz, también se ha incluido la energía total E , la energía del orbital ϵ , y el cociente del virial V/T como referencia. A la vista de estos resultados cabe hacer, entre otras, las siguientes observaciones:

- Las energías totales de Hylleraas presentan una buena convergencia con 40 términos; entonces, las propiedades obtenidas con las funciones de onda de Hylleraas de 40 términos pueden considerarse como *cuasi-exactas* en este estudio. La convergencia es más rápida a medida que Z aumenta. El teorema del virial se verifica en todos los casos, dando motivo para pensar que nuestros parámetros están suficientemente bien optimizados.
- Los valores correspondientes a la densidad de Schwartz y a la densidad

de Hylleraas a $\rho(0)$ son muy parecidos, lo cual indica que la densidad de Schwartz, a pesar de su simplicidad, tiene en cuenta los efectos de correlación de forma satisfactoria. Se puede observar que la condición de Kato se satisface en todos los casos.

- Los resultados RHF para los valores esperados $\langle r^a \rangle$, $\langle r^a \ln r \rangle$, $\langle \ln \rho \rangle$ y $\langle \rho \rangle$ están en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos con las funciones de Hylleraas, lo cual sugiere que a las propiedades medias no les afectan los efectos de correlación tanto como a las locales tales como $\rho(0)$. Otra vez, la densidad de Schwartz nos da unos resultados que están en muy buen acuerdo con los de Hylleraas.
- La entropía de información $S_\rho = -\langle \ln \rho \rangle$ disminuye con Z de forma que, al pasar de $Z = 30$ a $Z = 92$, su valor decrece en un factor 1.5. Esto cuantifica de alguna manera el hecho de que la densidad de electrones del ion U^{92+} está mucho menos extendida espacialmente que la del ion Zn^{28+} , lo cual es lo físicamente esperable debido a que en el ion de uranio el enlace es mucho más fuerte que en el ion de zinc. Esto está corroborado también por el hecho de que el valor de $\langle r^{-1} \rangle$ (que es una medida del enlace electrón-núcleo) crece monótonamente con Z .
- El valor de la densidad electrónica promedio $\langle \rho \rangle$ (que se puede medir experimentalmente a partir de la medida de la intensidad promedio en el *scattering* elástico de electrones con rayos X [HYM78, HYM84]) crece monótonamente con la carga nuclear. El cambio de $\langle \rho \rangle$ desde $Z = 30$ a $Z = 92$ se produce en un factor 30. Esto es de nuevo una manifestación del enlace más fuerte en el ion de uranio. Cabe señalar aquí que Tal y Levy [TAL80] encontraron la expresión semiempírica $\langle \rho \rangle \approx 0.2|E|^{1.38}$ para átomos neutros.

Los valores de $\langle \rho \rangle$ y $\langle \ln \rho \rangle$ obtenidos con la densidad de Schwartz se dife-

rencian de los “exactos” en solo un 4%, como mucho, para todos los sistemas considerados. Esta pequeña diferencia desciende rápidamente cuando aumenta la carga nuclear Z . Además hay que señalar que los valores asintóticos de $\langle \rho \rangle$ y $\langle \ln \rho \rangle$ dados en las expresiones (1.48) son una cota superior para estas cantidades. En el uranio estos valores difieren de los exactos en menos de un 1%; más aún, el valor asintótico dado por (1.48) es prácticamente (dentro de un 0.13%) el valor de la entropía exacta.

	RHF	Schwartz	Hylleraas		
			10 términos	20 términos	40 terms
E	-881.361039	-	-881.407234	-881.407362	-881.407375
ϵ	-431.416576	-	-	-	-
V/T	-2.00000000	-	-2.00000000	-2.00000000	-2.00000000
$\rho(0)$	8.40465D+3	8.40310D+3	8.40328D+3	8.40571D+3	8.40465D+3
cúspide	1.99990D0	2	1.99965D0	2.00063D0	1.99991D0
$\langle r^{-2} \rangle$	1.76761D+3	1.76744D+3	1.76754D+3	1.76765D+3	1.76761D+3
$\langle r^{-1} \rangle$	2.96875D+1	2.96875D+1	2.96875D+1	2.96875D+1	2.96875D+1
$\langle 1 \rangle$	1	1	1	1	1
$\langle r \rangle$	5.06335D-2	5.06250D-2	5.06339D-2	5.06338D-2	5.06338D-2
$\langle r^2 \rangle$	3.42379D-3	3.42188D-3	3.42396D-3	3.42384D-3	3.42383D-3
$\langle r^3 \rangle$	2.89737D-4	2.89388D-4	2.89779D-4	2.89750D-4	2.89744D-4
$\langle r^4 \rangle$	2.94494D-5	2.93714D-5	2.94579D-5	2.94523D-5	2.94503D-5
$\langle r^{-2} \ln r \rangle$	-8.24678D+3	-8.24582D+3	-8.24632D+3	-8.24706D+3	-8.24682D+3
$\langle r^{-1} \ln r \rangle$	-1.08726D+2	-1.08724D+2	-1.08726D+2	-1.08726D+2	-1.08726D+2
$\langle \ln r \rangle$	-3.15993D0	-3.16000D0	-3.15993D0	-3.15993D0	-3.15993D0
$\langle r \ln r \rangle$	-1.43028D-1	-1.43017D-1	-1.43028D-1	-1.43028D-1	-1.43028D-1
$\langle r^2 \ln r \rangle$	-8.81073D-3	-8.80758D-3	-8.81095D-3	-8.81082D-3	-8.81081D-3
$\langle r^3 \ln r \rangle$	-6.87360D-4	-6.86758D-4	-6.87424D-4	-6.87378D-4	-6.87372D-4
$\langle r^4 \ln r \rangle$	-6.49330D-5	-6.48261D-5	-6.49467D-5	-6.49372D-5	-6.49347D-5
$\langle \ln \rho \rangle$	+6.02110D0	+6.02160D0	+6.02108D0	+6.02108D0	+6.02108D0
$\langle \rho \rangle$	1.04071D+3	1.04067D+3	1.04074D+3	1.04070D+3	1.04071D+3

Tabla 1.4: Propiedades electrónicas del ion Zn^{28+} evaluadas por medio de diferentes funciones de onda atómica: energía total E , potencial de ionización ϵ , densidad de electrones en el origen $\rho(0)$, valores esperados logarítmicos y radiales $\langle r^a \rangle$ y $\langle r^a \ln r \rangle$ con a desde -2 hasta 4 , la entropía de información con signo invertido y la densidad electrónica promedio $\langle \rho \rangle$. La densidad $\rho(r)$ está normalizada a la unidad. Se han utilizado unidades atómicas.

	RHF	Schwartz	Hylleraas		
			10 términos	20 términos	40 términos
E	-2468.86102	-	-2468.90734	-2468.90747	-2468.90749
ϵ	-1218.91655	-	-	-	-
V/T	-2.00000000	-	-2.00000000	-2.00000000	-2.00000000
$\rho(0)$	3.92599D+4	3.92574D+4	3.92557D+4	3.92631D+4	3.92599D+4
cúspide	1.99994D0	2	1.99976D0	2.00041D0	1.99995D0
$\langle r^{-2} \rangle$	4.94590D+3	4.94574D+3	4.94576D+3	4.94597D+3	4.94590D+3
$\langle r^{-1} \rangle$	4.96875D+1	4.96875D+1	4.96875D+1	4.96875D+1	4.96875D+1
$\langle 1 \rangle$	1	1	1	1	1
$\langle r \rangle$	3.02268D-2	3.02250D-2	3.02269D-2	3.02269D-2	3.02269D-2
$\langle r^2 \rangle$	1.21937D-3	1.21913D-3	1.21940D-3	1.21938D-3	1.21938D-3
$\langle r^3 \rangle$	6.15316D-5	6.15047D-5	6.15365D-5	6.15328D-5	6.15320D-5
$\langle r^4 \rangle$	3.72800D-6	3.72510D-6	3.72861D-6	3.72818D-6	3.72803D-6
$\langle r^{-2} \ln(r) \rangle$	-2.56136D+4	-2.56126D+4	-2.56126D+4	-2.56141D+4	-2.56136D+4
$\langle r^{-1} \ln(r) \rangle$	-2.07538D+2	-2.07537D+2	-2.07538D+2	-2.07539D+2	-2.07538D+2
$\langle \ln r \rangle$	-3.67543D0	-3.67545D0	-3.67543D0	-3.67542D0	-3.67542D0
$\langle r \ln r \rangle$	-1.00988D-1	-1.00985D-1	-1.00988D-1	-1.00988D-1	-1.00988D-1
$\langle r^2 \ln r \rangle$	-3.76808D-3	-3.76755D-3	-3.76813D-3	-3.76809D-3	-3.76809D-3
$\langle r^3 \ln r \rangle$	-1.77800D-4	-1.77739D-4	-1.77810D-4	-1.77802D-4	-1.77801D-4
$\langle r^4 \ln r \rangle$	-1.01492D-5	-1.01428D-5	-1.01505D-5	-1.01496D-5	-1.01493D-5
$\langle \ln \rho \rangle$	+7.56875D0	+7.56893D0	+7.56874D0	+7.56874D0	+7.56874D0
$\langle \rho \rangle$	4.87989D+3	4.87982D+3	4.87998D+3	4.87986D+3	4.87990D+3

Tabla 1.5: Propiedades electrónicas del ion Sn^{48+} evaluadas por medio de diferentes funciones de onda atómica: energía total E , potencial de ionización ϵ , densidad de electrones en el origen $\rho(0)$, valores esperados logarítmicos y radiales $\langle r^a \rangle$ y $\langle r^a \ln r \rangle$ con a desde -2 hasta 4 , la entropía de información con signo invertido y la densidad electrónica promedio $\langle \rho \rangle$. La densidad $\rho(r)$ está normalizada a la unidad. Se han utilizado unidades atómicas.

	RHF	Schwartz	Hylleraas		
			10 términos	20 términos	40 términos
E	-4856.36102	-	-4856.40739	-4856.40752	-4856.40754
ϵ	-2406.41654	-	-	-	-
V/T	-2.00000000	-	-2.00000000	-2.00000000	-2.00000000
$\rho(0)$	1.08143D+5	1.08139D+5	1.08134D+5	1.08149D+5	1.08142D+5
cúspide	1.99995D0	2	1.99982D0	2.00030D0	1.99996D0
$\langle r^{-2} \rangle$	9.72420D+3	9.72403D+3	9.72399D+3	9.72429D+3	9.72420D+3
$\langle r^{-1} \rangle$	6.96875D+1	6.96875D+1	6.96875D+1	6.96875D+1	6.96875D+1
$\langle 1 \rangle$	1	1	1	1	1
$\langle r \rangle$	2.15440D-2	2.15434D-2	2.15441D-2	2.15441D-2	2.15441D-2
$\langle r^2 \rangle$	6.19278D-4	6.19215D-4	6.19289D-4	6.19280D-4	6.19280D-4
$\langle r^3 \rangle$	2.22626D-5	2.22576D-5	2.22638D-5	2.22628D-5	2.22626D-5
$\langle r^4 \rangle$	9.60753D-7	9.60370D-7	9.60863D-7	9.60783D-7	9.60757D-7
$\langle r^{-2} \ln(r) \rangle$	-5.36412D+4	-5.36401D+4	-5.36397D+4	-5.36420D+4	-5.36412D+4
$\langle r^{-1} \ln(r) \rangle$	-3.14634D+2	-3.14633D+2	-3.14633D+2	-3.14634D+2	-3.14634D+2
$\langle \ln(r) \rangle$	-4.01389D0	-4.01391D0	-4.01389D0	-4.01389D0	-4.01389D0
$\langle r \ln(r) \rangle$	-7.92773D-2	-7.92760D-2	-7.92773D-2	-7.92774D-2	-7.92774D-2
$\langle r^2 \ln(r) \rangle$	-2.12363D-3	-2.12347D-3	-2.12365D-3	-2.12363D-3	-2.12363D-3
$\langle r^3 \ln(r) \rangle$	-7.18804D-5	-7.18676D-5	-7.18833D-5	-7.18810D-5	-7.18807D-5
$\langle r^4 \ln(r) \rangle$	-2.94159D-6	-2.94062D-6	-2.94186D-6	-2.94166D-6	-2.94161D-6
$\langle \ln \rho \rangle$	+8.58464D0	+8.58473D0	+8.58463D0	+8.58463D0	+8.58463D0
$\langle \rho \rangle$	1.34635D+4	1.34634D+4	1.34637D+4	1.34635D+4	1.34636D+4

Tabla 1.6: Propiedades electrónicas del ion Yb^{68+} evaluadas por medio de diferentes funciones de onda atómica: energía total E , potencial de ionización ϵ , densidad de electrones en el origen $\rho(0)$, valores esperados logarítmicos y radiales $\langle r^a \rangle$ y $\langle r^a \ln r \rangle$ con a desde -2 hasta 4 , la entropía de información con signo invertido y la densidad electrónica promedio $\langle \rho \rangle$. La densidad $\rho(r)$ está normalizada a la unidad. Se han utilizado unidades atómicas.

	RHF	Schwartz	Hylleraas		
			10 términos	20 términos	40 términos
E	-8406.61101	-	-8406.65742	-8406.65755	-8406.65757
ϵ	-4174.66653	-	-	-	-
V/T	-2.00000000	-	-2.00000000	-2.00000000	-2.00000000
$\rho(0)$	2.46070D+5	2.46065D+5	2.46054D+5	2.46081D+5	2.46069D+5
cúspide	1.99998D0	2	1.99986D0	2.00023D0	1.99997D0
$\langle r^{-2} \rangle$	1.68283D+4	1.68282D+4	1.68280D+4	1.68284D+4	1.68283D+4
$\langle r^{-1} \rangle$	9.16875D+1	9.16875D+1	9.16875D+1	9.16875D+1	9.16875D+1
$\langle 1 \rangle$	1	1	1	1	1
$\langle r \rangle$	1.63711D-2	1.63708D-2	1.63711D-2	1.63711D-2	1.63711D-2
$\langle r^2 \rangle$	3.57534D-4	3.57512D-4	3.57538D-4	3.57534D-4	3.57534D-4
$\langle r^3 \rangle$	9.76413D-6	9.76286D-6	9.76453D-6	9.76420D-6	9.76414D-6
$\langle r^4 \rangle$	3.20079D-7	3.20005D-7	3.20107D-7	3.20086D-7	3.20080D-7
$\langle r^{-2} \ln(r) \rangle$	-9.74390D+4	-9.74378D+4	-9.74369D+4	-9.74399D+4	-9.74389D+4
$\langle r^{-1} \ln(r) \rangle$	-4.39106D+2	-4.39105D+2	-4.39106D+2	-4.39106D+2	-4.39106D+2
$\langle \ln(r) \rangle$	-4.28837D0	-4.28838D0	-4.28838D0	-4.28837D0	-4.28837D0
$\langle r \ln(r) \rangle$	-6.47387D-2	-6.47380D-2	-6.47387D-2	-6.47387D-2	-6.47387D-2
$\langle r^2 \ln(r) \rangle$	-1.32431D-3	-1.32425D-3	-1.32432D-3	-1.32431D-3	-1.32431D-3
$\langle r^3 \ln(r) \rangle$	-3.42103D-5	-3.42067D-5	-3.42114D-5	-3.42105D-5	-3.42104D-5
$\langle r^4 \ln(r) \rangle$	-1.06803D-6	-1.06782D-6	-1.06810D-6	-1.06804D-6	-1.06803D-6
$\langle \ln \rho \rangle$	+9.40838D0	+9.40843D0	+9.40838D0	+9.40838D0	+9.40838D0
$\langle \rho \rangle$	3.06648D+4	3.06647D+4	3.06652D+4	3.06647D+4	3.06649D+4

Tabla 1.7: Propiedades electrónicas del ion U^{90+} evaluadas por medio de diferentes funciones de onda atómica: energía total E , potencial de ionización ϵ , densidad de electrones en el origen $\rho(0)$, valores esperados logarítmicos y radiales $\langle r^a \rangle$ y $\langle r^a \ln r \rangle$ con a desde -2 hasta 4 , la entropía de información con signo invertido y la densidad electrónica promedio $\langle \rho \rangle$. La densidad $\rho(r)$ está normalizada a la unidad. Se han utilizado unidades atómicas.

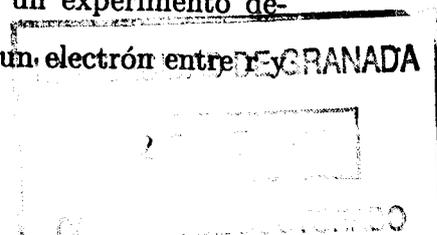
Capítulo 2

Densidad electrónica de momento

2.1 Introducción

El conocimiento actual de la distribución de velocidades (densidad de momento $\gamma(\mathbf{p})$) de los electrones en un átomo es mucho menor que el que se dispone sobre la distribución espacial (densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$). Sin embargo, ambas magnitudes son igualmente fundamentales como ya mostró Dirac [DIR47]. La información contenida en la densidad electrónica de momento es diferente de, y complementaria con, la información contenida en la densidad de carga.

En efecto, el principio de incertidumbre de Heisenberg (que está estrechamente ligado con el hecho de que la función de onda del estado de un sistema en el espacio de momentos es la transformada de Fourier de la función de onda en el espacio de posiciones) refleja el hecho de que es imposible determinar simultáneamente la posición y el momento de cualquier electrón con precisión arbitraria. Ello implica que si un experimento determina de forma precisa la probabilidad de encontrar un electrón entre



$\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, y por tanto $\rho(\mathbf{r})$, entonces será necesario llevar a cabo otro experimento cualitativamente diferente del anterior para determinar la probabilidad de encontrar un electrón con momento entre \mathbf{p} y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, y por tanto $\gamma(\mathbf{p})$.

La densidad de momento es accesible, aunque de forma indirecta, por medio de varias técnicas experimentales [SIM82, BRI86, MAN88, COO89] tales como la dispersión Compton [DUM33, WIL77, COO85], la dispersión inelástica de electrones [BON86], la aniquilación positrónica [BER89] y las espectroscopías $(\gamma, e\gamma)$ y $(e, 2e)$ [DEF90, MCC91, KUR97]. Es interesante señalar que este último método y el basado en el ensanchamiento de la línea Compton en la dispersión de rayos X [MAR92] permiten obtener información sobre el promedio esférico de la densidad de momento, $\gamma(p)$, y el denominado perfil de Compton esféricamente promediado $J(q)$, respectivamente. Además, el perfil de Compton puede medirse de forma bastante precisa en otros experimentos con radiación sincrotrón y dispersión de electrones. Esta magnitud permite también la determinación de los valores esperados radiales $\langle p^n \rangle$, n entero, de la densidad electrónica de momento del átomo. Mencionemos también aquí que el segundo valor esperado es directamente medible, debido a que por el teorema del virial $\langle p^2 \rangle = 2E$, donde E es la energía total del sistema atómico considerado. A partir del conocimiento de un número finito de tales momentos es posible la obtención de una forma funcional aproximada del perfil Compton $J(q)$, de la $\gamma(p)$ y de su transformada de Fourier (también llamada factor de forma recíproco) $B(r)$, usando el método de máxima entropía [ANG95, ZAR96, ANT96, ANT97] o resolviendo el problema finito de momentos asociado [COR77, KRY87].

Por otra parte, partiendo de los trabajos pioneros de Henderson [HEN81] para extender el teorema de Hohenberg-Kohn al espacio de momentos, se está desarrollando actualmente una teoría funcional de la densidad en este espacio. Esta teoría, que utiliza la densidad de momento como variable básica, permite expresar cualquier propiedad macroscópica de un sistema atómico por medio

de un funcional de la densidad de momento [ENG92, CIN92, CIN93]. Frente a la determinación estándar consistente en calcular tales propiedades a partir de la función de onda, que es un objeto de $3N$ variables (grados de libertad de espín aparte), en esta teoría se trabaja con la densidad de momento, que es un objeto que depende de 3 variables.

La densidad de momento de un sistema atómico de N electrones en su estado fundamental se define como

$$\gamma(\mathbf{p}_1) = N \sum_{\sigma_1=-1/2}^{1/2} \dots \sum_{\sigma_N=-1/2}^{1/2} \int |\hat{\Psi}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)|^2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$$

donde $\hat{\Psi}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N)$ es la transformada de Fourier de la función de onda de dicho estado en el espacio de posiciones $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$, siendo \mathbf{r}_i y σ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) las coordenadas de posición y de espín del electrón i -ésimo, respectivamente.

El promedio esférico de esta magnitud se denota por $\gamma(p)$, o sea que

$$\gamma(p) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_{\mathbf{p}}} \gamma(\mathbf{p}) d\Omega_{\mathbf{p}}$$

donde $\Omega_{\mathbf{p}}$ denota las variables angulares en el espacio de momentos. Directamente asociada con esta magnitud se encuentra el perfil de Compton esféricamente promediado $J(q)$, que es directamente proporcional a la sección eficaz diferencial de dispersión Compton, cuya expresión en la aproximación de impulsos viene dada por

$$J(q) = 2\pi \int_q^\infty \gamma(p) p dp = \frac{1}{2} \int_q^\infty p^{-1} I(p) dp$$

donde $I(p)$ denota la densidad radial de momentos, i. e.

$$I(p) = \int p^2 \gamma(\mathbf{p}) d\Omega_{\mathbf{p}}.$$

Nótese que se verifica no solo la relación

$$\gamma(p) = -\frac{1}{2\pi p} J'(p)$$

y por tanto que $\gamma(0) = -\frac{1}{2\pi}J''(0)$, sino también que los momentos de $\gamma(\mathbf{p})$, o sea los valores esperados radiales $\langle p^n \rangle$, definidos por

$$\langle p^n \rangle \equiv \int p^n \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \int_0^\infty p^n I(p) dp, \quad -3 < n < 5 \quad (2.1)$$

pueden obtenerse, para algunos casos particulares, a partir del perfil de Compton $J(q)$. En efecto, se verifican las relaciones siguientes [DUM29, BEN73, COU73, EPS73]:

$$\begin{aligned} \langle p^{-1} \rangle &= 2J(0) \\ \langle p^n \rangle &= 2(n+1) \int_0^\infty q^n J(q) dq, \quad 0 \leq n \leq 4 \end{aligned}$$

Los valores esperados radiales tienen un significado físico asociado: (i) para $n = -1$ el valor esperado radial se puede expresar de la forma $\langle p^{-1} \rangle = 2J(0)$ donde $J(0)$ es la altura del pico del perfil Compton isotrópico [WIL77, DUM29], (ii) $\langle p^0 \rangle = N$ donde N es el número de electrones del sistema, (iii) $\langle p \rangle \cong -\pi K_0$ donde K_0 es la energía de intercambio de Slater-Dirac [DIR30], (iv) $\langle p^2 \rangle = 2T_{NR}$ donde T_{NR} es la energía cinética electrónica no relativista, (v) $\langle p^3 \rangle \cong \frac{3\pi^2}{2} \langle \rho \rangle$, donde $\langle \rho \rangle$ es la densidad de electrones en el espacio de posiciones promediada que es proporcional al valor inicial de la función de Patterson utilizada en cristalografía de rayos X, y además se verifica $V_{ee} \cong dN^{4/3} \langle p^3 \rangle^{1/3}$ con $d = 0.135 \pm 0.003$, siendo V_{ee} la energía total de repulsión electrón-electrón [PAT81, PAT82b, PAT86, THA90], y (vi) $\langle p^4 \rangle = -8c^2 T_{BP}$ donde T_{BP} es la corrección relativista de Breit-Pauli a la energía cinética [BET57], y c es la velocidad de la luz en el vacío.

A pesar del enorme interés que, como aquí se ha esbozado, tiene la densidad de momento atómica, apenas si se conocen algunas propiedades rigurosas de ella fuera de la no negatividad mecano-cuántica, el desarrollo de MacLaurin para bajos momentos y su comportamiento asintótico [BEN73, KIM75, THA87]:

$$\gamma(p) = \frac{2}{\pi} (4Z^2 \rho(0) + h(0)) p^{-8} + O(p^{-10}), \quad p \rightarrow \infty$$

donde $\rho(0)$, $h(0)$ y Z denotan la densidad de carga en el núcleo, la probabilidad de coalescencia electrón-electrón y la carga nuclear del sistema atómico considerado, respectivamente. Como consecuencia de estas propiedades los valores esperados radiales dados en la expresión (2.1) solo estarán definidos para $-3 < \alpha < 5$, ya que en cualquier otro caso la integral en (2.1) es divergente. Es interesante señalar también que se han encontrado recientemente, para los átomos neutros con una densidad de momento monótonamente decreciente desde el origen, funciones analíticas sencillas de tipo potencias de p [YUE84, GAL95a] que acotan superiormente a dicha densidad.

Desde un punto de vista numérico, esta función fue investigada por vez primera por Weyrich y Pattison [WEY89], Thakkar [THA81a] y sobre todo por los grupos de Poona [GAD83, GAD85] y de Kingston [HAR83, WES85]. Gadre y col. [GAD83, GAD85] estudiaron los átomos neutros desde el Helio hasta el Xenón. Más tarde fue extendido este estudio, incluyendo todos los átomos neutros hasta el Uranio junto con una serie de iones, por Westgate y col. [WES85]. También cabe destacar el estudio hecho por Angulo en esta dirección [ANG93e, ANG93c]. En todos estos estudios las funciones de onda empleadas fueron las del tipo Roothaan-Hartree-Fock (RHF) construidas por Clementi y Roetti [CLE74] y por McLean y McLean [MCL81]. Recientemente, Sarsa [SAR96] ha calculado esta densidad en algunos átomos con $Z \leq 20$ dentro de un marco Hartree-Fock parametrizado.

En estos trabajos se puso de manifiesto que, contrariamente a lo que ocurre con la densidad de carga $\rho(r)$, la densidad de momento $\gamma(p)$ no siempre es monótonamente decreciente desde el origen ($p = 0$). Algunos átomos tienen un máximo fuera del origen y otros tienen un primer máximo en el origen y otro segundo máximo fuera de él. Para el átomo de Neón y algunos miembros de su secuencia isoelectrónica, este estudio fue extendido por Sagar y col. [SAG93] haciendo uso de funciones de onda mejoradas, comprobándose numéricamente que la no monotonía en estas especies atómicas sigue estando

presente .

Sin embargo el comportamiento de monotonía o no monotonía en ciertos átomos puede ser artificial en el sentido de que puede depender fuertemente de las funciones de onda del tipo RHF que se estén utilizando. De hecho se han encontrado errores no triviales e imprecisiones en las funciones de Clementi y Roetti y McLean y McLean [BUN92, KOG93a, KOG94a, KOG96a]. En este sentido cabe destacar el cambio de convexidad señalado por Koga y Thakkar [KOG96b] que aparece en la densidad de momento $\gamma(p)$ del Silicio ($Z = 14$), cuando se utilizan las funciones de onda RHF de Clementi y Roetti y diferentes conjuntos de funciones de onda mejoradas. Estos autores llegan a la conclusión de que esta discrepancia es debida a una falta de precisión en las funciones de onda de Clementi y Roetti.

Los objetivos de este capítulo son los siguientes:

- Estudio de la estructura de la densidad de momento $\gamma(p)$, y determinación de sus puntos críticos, del estado fundamental de todos los átomos desde el hidrógeno al uranio por medio de las funciones de onda KRHF (Koga-Roothaan-Hartree-Fock) [KOG97a, KOG93b], que poseen una precisión mayor que las funciones RHF consideradas hasta ahora en la literatura. Ello nos llevará, en la Sección 2.2, a una clasificación de todos los átomos arriba mencionados en tres grupos atendiendo a un criterio de modalidad de sus densidades de momento respectivas. Además, este estudio constituye una contribución adicional para la confirmación del comportamiento no monótono que, en general, presenta la densidad de momento atómica en contraste con la monotonía decreciente de la densidad electrónica de carga.
- Análisis de las propiedades de monotonía de órdenes más elevados en la densidad de momento del estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $Z = 1 - 92$ por medio de las funciones de onda

KRHF. En particular, tal como se describe en la Sección 2.3, se identifica el orden de monotonía más elevado de las funciones densidad $\gamma(p)/p^\alpha$ (y, en general, de $\gamma^{(n)}(p)/p^\alpha$), $\alpha = \alpha(Z)$, en el espacio de momentos. La utilización de estas propiedades permite, en la Sección 2.4, la determinación y hallazgo de relaciones analíticas de tipo desigualdad que involucran tres o más valores esperados de momento radiales. Ello nos permite establecer desigualdades entre magnitudes físicas fundamentales y/o experimentalmente medibles, aparentemente no correlacionables.

- Determinación de desigualdades que involucran la densidad de momento $\gamma(p)$ y/o de su derivada $\gamma'(p)$ para todos los átomos con carga nuclear $Z = 1 - 92$ por medio de las funciones de onda KRHF. Tal como se describe en las Secciones 2.5 y 2.6, ello nos permite acotar $\gamma(p)$ y obtener desigualdades entre esta densidad y su derivada así como relaciones generalizadas de tipo cúspide en el espacio de momentos, que se satisfacen para cualquier valor del momento. La aplicación de la técnica de Stieltjes a estas desigualdades permite identificar nuevas relaciones entre los valores esperados de momento radiales, las cuales llevan al establecimiento de cotas a los puntos críticos de la densidad y a varias magnitudes físicas del sistema (energía cinética, energía de Breit-Pauli, pico del perfil de Compton,...) tal como se muestra en la Sección 2.7.

A lo largo de este capítulo se utilizarán unidades atómicas.

2.2 Estructura a lo largo de la tabla periódica: puntos críticos de la densidad

Para el átomo de hidrógeno la densidad de momento esféricamente promediada $\gamma(p)$ puede ser obtenida de forma rigurosa. Para los átomos neutros en su

estado fundamental con $Z = 1 - 54$ se puede generar una expresión analítica de la densidad haciendo uso de las funciones de onda RHF construidas por Koga y col. ya mencionadas anteriormente [KOG97a].

Estas funciones de onda corrigen errores de las funciones de onda de Clementi y Roetti y con ellas se obtienen valores para las energías de los orbitales y para los valores esperados radiales en el espacio de posiciones $\langle r^n \rangle$ con una precisión comparable con los resultados obtenidos por medio de cálculos Hartree-Fock numéricos. Además, estas funciones han sido construidas de tal modo que reproducen con gran precisión los comportamientos en el origen y el decrecimiento exponencial a largas distancias de la densidad en el espacio de posiciones (ver capítulo anterior) predichos en la teoría Hartree-Fock.

Este comportamiento a largas distancias de la densidad en el espacio de posiciones es el que determina el comportamiento de la densidad en el espacio de momentos a cortas distancias [SIM82], que es precisamente la región más delicada y significativa en el estudio que se va a realizar. Para los átomos neutros en su estado fundamental con $Z = 55 - 92$, se han utilizado las funciones de onda construidas por Koga y col. del tipo RHF [KOG93b] que suponen una mejora considerable con respecto a las de McLean y McLean [MCL81], ya que se ha aumentado el tamaño de la base de Slater para cada átomo. En el Apéndice B se dan más detalles sobre estas funciones de onda atómicas KRHF para los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1 - 92$.

En el estudio que hemos llevado a cabo [ROM97b] con las funciones de onda KRHF para todos los átomos neutros desde el hidrógeno hasta el uranio, se ha observado la existencia de los tres grupos siguientes según la estructura modal de su densidad de momento:

- **Grupo I.** Átomos que tienen una densidad de momento $\gamma(p)$ unimodal cuyo máximo se encuentra localizado en el origen, es decir, con una $\gamma(p)$ monótonamente decreciente: $Z = 1 - 7, 11 - 14, 19 - 25, 31, 37 -$

42, 49, 50, 55 – 74, 81 y 87 – 92.

- **Grupo II.** Átomos que tienen una densidad de momento $\gamma(p)$ unimodal cuyo máximo se encuentra localizado fuera del origen y por lo tanto $\gamma(p)$ tiene un mínimo en el origen: $Z = 8 - 10, 15 - 18, 32 - 36, 46, 51 - 54$ y $82 - 86$.
- **Grupo III.** Átomos que tienen una densidad de momento $\gamma(p)$ bimodal con un máximo en el origen y otro fuera del origen y por lo tanto con un mínimo entre ambos máximos: $Z = 26 - 30, 43 - 45, 47, 48$ y $75 - 80$.

La localización de los extremos y los correspondientes valores de la densidad obtenidos se muestran en la Tabla 2.1. En las Figuras 2.1, 2.2 y 2.3 se puede ver el comportamiento de la densidad $\gamma(p)$ para los átomos con $Z = 31, 34$ y 30 que pertenecen a los Grupos I, II y III respectivamente.

Para todos los átomos examinados, el valor de $\gamma(0)$ se ha comparado con el valor que se obtiene en el trabajo realizado por Koga y Thakkar [KOG96b] en el cual se encuentran los valores de $\gamma(0)$ obtenidos a partir de un cálculo numérico Hartree-Fock; en todos los casos los valores son consistentes aunque hay que destacar que para los átomos $Z = 1 - 54$ el acuerdo es mucho mejor debido a la mayor calidad de las funciones de onda utilizadas para este grupo de átomos.

Además si tenemos en cuenta el desarrollo de MacLaurin en torno al origen de $\gamma(p)$

$$\gamma(p) = \gamma(0) + [\gamma''(0)/2]p^2 + \dots$$

vemos que la clasificación hecha para los átomos con $Z = 1 - 54$ es totalmente consistente con el signo del coeficiente $\gamma''(0)$ que aparece en el mencionado trabajo de Koga y Thakkar [KOG96b]; los Grupos I y III tienen un valor de $\gamma''(0)$ negativo, mientras que el Grupo II tiene un valor de $\gamma''(0)$ positivo. Para los átomos con $Z = 55 - 92$ este acuerdo también se cumple con la

única excepción del Plomo ($Z = 82$) cuyo valor de $\gamma''(0)$, haciendo uso de las funciones de onda del tipo RHF de Koga [KOG93b], es positivo (Grupo II) mientras que el valor de $\gamma''(0)$ que aparece en [KOG96b] es negativo.

La anterior clasificación en tres diferentes grupos de átomos puede ser hecha en función de un parámetro μ definido de la forma [ROM97b]

$$\mu = \frac{\gamma(p_{max1}) - \gamma(p_{max2})}{\gamma(0)}$$

si se toma $\gamma(p_{max2}) = 0$ para los átomos correspondientes a los Grupos I y II. De este modo los átomos pertenecientes al Grupo I tienen un valor de $\mu = 1$, los átomos pertenecientes al Grupo II tienen un valor de $\mu > 1$ y los pertenecientes al Grupo III tienen un valor de $\mu < 1$.

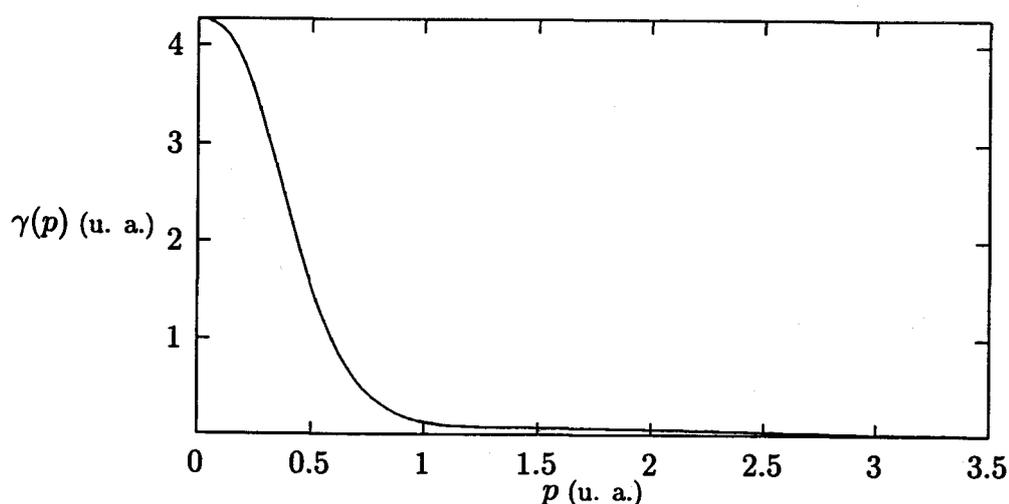


Figura 2.1: Densidad de momento $\gamma(p)$ del Ga ($Z = 31$), Grupo I, calculada haciendo uso de las funciones de onda KRHF. La densidad está normalizada a N .

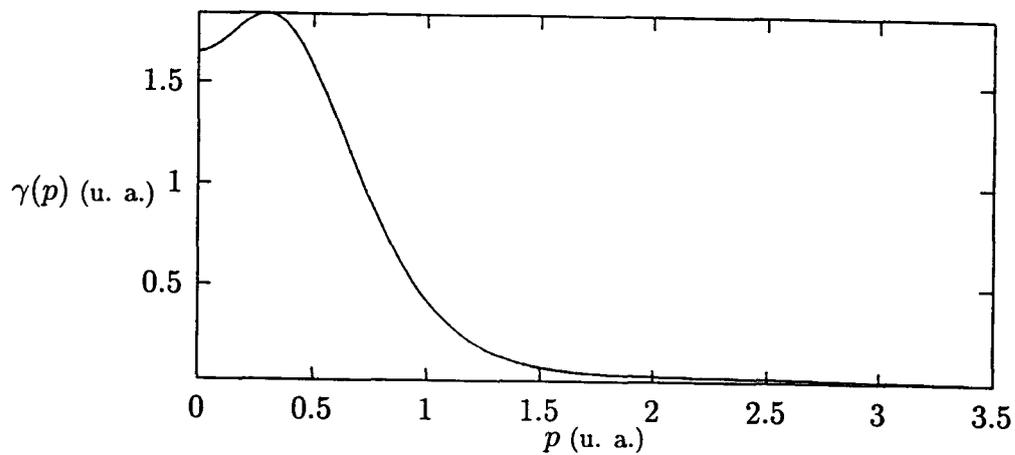


Figura 2.2: Densidad de momento $\gamma(p)$ del Se ($Z=34$), Grupo II, calculada haciendo uso de las funciones de onda KRHF. La densidad está normalizada a N .

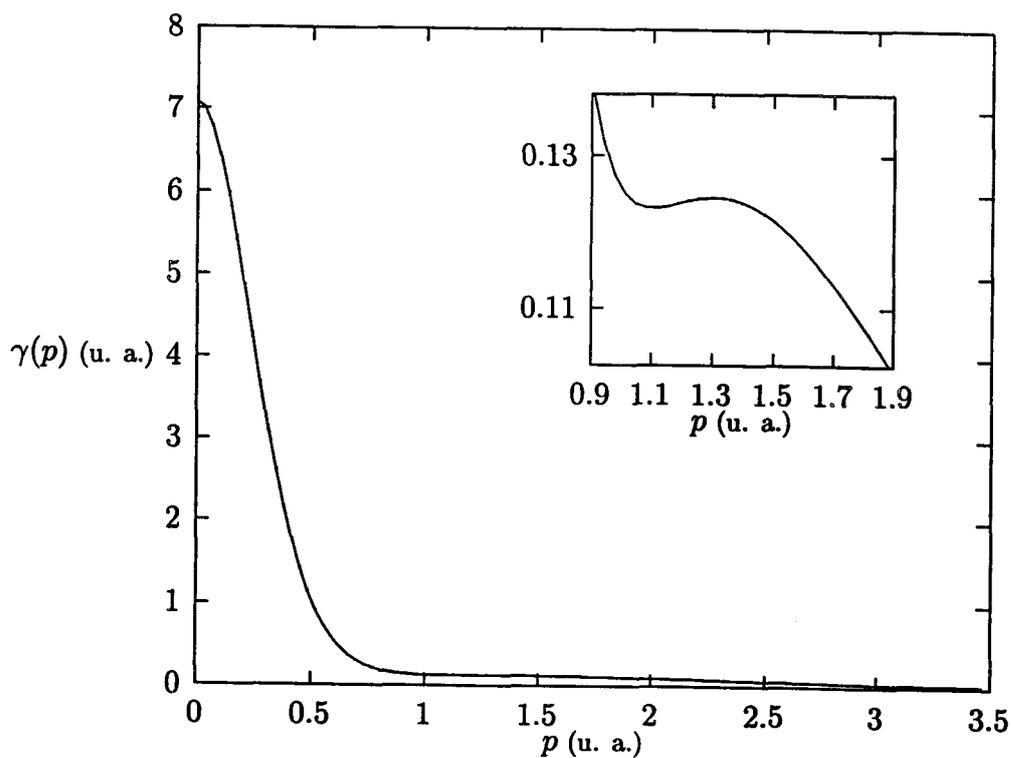


Figura 2.3: Densidad de momento $\gamma(p)$ del Zn ($Z=30$), Grupo III, calculada haciendo uso de las funciones de onda KRHF. La densidad está normalizada a N .

Tabla 2.1: Localización del primer máximo p_{max1} y , cuando exista, del mínimo p_{min} y del segundo máximo p_{max2} de la densidad de momento esféricamente promediada de los átomos neutros con $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental normalizada al número de electrones N . También aparece el valor de la densidad en cada uno de los puntos anteriores. Se han utilizado las funciones de onda KRHF. Las magnitudes se expresan en unidades atómicas.

Z	p_{max1}	$\gamma(p_{max1})$	p_{min}	$\gamma(p_{min})$	p_{max2}	$\gamma(p_{max2})$
1	0.0000	0.8106				
2	0.0000	0.4399				
3	0.0000	8.5539				
4	0.0000	5.9518				
5	0.0000	2.5295				
6	0.0000	1.3362				
7	0.0000	0.7974				
8	0.2999	0.5201	0.0000	0.5067		
9	0.4439	0.3771	0.0000	0.3440		
10	0.5523	0.2871	0.0000	0.2450		
11	0.0000	10.4474				
12	0.0000	9.8588				
13	0.0000	4.9058				
14	0.0000	2.9480				
15	0.1723	1.9773	0.0000	1.9542		
16	0.2973	1.4882	0.0000	1.3703		
17	0.3747	1.1725	0.0000	1.0075		
18	0.4420	0.9472	0.0000	0.7662		
19	0.0000	18.1779				
20	0.0000	18.9281				
21	0.0000	15.9464				
22	0.0000	14.1110				
23	0.0000	12.6775				
24	0.0000	6.8615				
25	0.0000	10.5933				
26	0.0000	9.6028	1.0366	0.1814	1.0544	0.1814
27	0.0000	8.8168	1.0409	0.1640	1.1306	0.1642
28	0.0000	8.1469	1.0602	0.1487	1.1905	0.1493
29	0.0000	5.4707	0.9228	0.1688	1.0708	0.1698
30	0.0000	7.0849	1.1029	0.1232	1.3043	0.1246
31	0.0000	4.2675				
32	0.1072	2.9500	0.0000	2.9394		
33	0.2038	2.2210	0.0000	2.1593		
34	0.2990	1.8452	0.0000	1.6523		
35	0.3610	1.5708	0.0000	1.3066		
36	0.4148	1.3546	0.0000	1.0590		
37	0.0000	21.8964				
38	0.0000	23.9672				
39	0.0000	19.3881				
40	0.0000	16.9681				
41	0.0000	8.0597				
42	0.0000	7.3545				
43	0.0000	12.9152	0.8567	0.3993	0.8942	0.3994
44	0.0000	7.0040	0.7773	0.4437	0.8403	0.4441
45	0.0000	6.9350	0.7602	0.3971	0.9138	0.4019

Z	p_{max1}	$\gamma(p_{max1})$	p_{min}	$\gamma(p_{min})$	p_{max2}	$\gamma(p_{max2})$
46	0.8593	0.4465	0.0000	0.2082		
47	0.0000	6.8578	0.7612	0.3178	1.0266	0.3337
48	0.0000	9.2582	0.9099	0.2555	1.1682	0.2654
49	0.0000	5.8990				
50	0.0000	4.2462				
51	0.1544	3.2867	0.0000	3.2445		
52	0.2533	2.7894	0.0000	2.5691		
53	0.3118	2.4338	0.0000	2.0905		
54	0.3592	2.1522	0.0000	1.7381		
55	0.0000	29.7653				
56	0.0000	33.5494				
57	0.0000	27.9913				
58	0.0000	27.2859				
59	0.0000	30.3801				
60	0.0000	29.5372				
61	0.0000	28.7483				
62	0.0000	28.0203				
63	0.0000	27.3524				
64	0.0000	23.2950				
65	0.0000	25.9961				
66	0.0000	25.3981				
67	0.0000	24.8226				
68	0.0000	24.2769				
69	0.0000	23.7607				
70	0.0000	23.2740				
71	0.0000	19.2675				
72	0.0000	17.1184				
73	0.0000	15.5629				
74	0.0000	14.3410				
75	0.0000	13.4188	0.8141	0.4657	0.8914	0.4667
76	0.0000	12.3983	0.8174	0.4409	0.9405	0.4443
77	0.0000	11.5933	0.8224	0.4130	0.9905	0.4204
78	0.0000	7.0865	0.7145	0.4380	0.9633	0.4621
79	0.0000	7.0880	0.7186	0.3992	1.0111	0.4317
80	0.0000	9.9434	0.8515	0.3374	1.1221	0.3561
81	0.0000	6.5287				
82	0.0483	4.8335				
83	0.1570	3.8448				
84	0.2404	3.3378				
85	0.2964	2.9435				
86	0.3403	2.6506				
87	0.0000	33.7272				
88	0.0000	38.3533				
89	0.0000	32.4050				
90	0.0000	28.4768				
91	0.0000	30.9207				
92	0.0000	34.1313				

El comportamiento de la densidad de momento $\gamma(p)$ obtenido en este

trabajo haciendo uso de los dos conjuntos de funciones construidas por Koga y sus col. es bastante similar al obtenido por el grupo de Kingston [WES85] haciendo uso de las funciones de onda de Clementi y Roetti [CLE74] y de McLean y McLean [MCL81] y salvo en los casos ya mencionados $Z = 14$ y $Z = 82$ la clasificación sigue siendo igual. Estas diferencias llevan a la conclusión de que es necesario un estudio en profundidad de estos dos átomos mejorando convenientemente las funciones de onda que se estén utilizando ya que la estructura de la densidad de momento $\gamma(p)$ depende de la calidad de estas funciones de onda.

Un análisis detallado de la contribución de los distintos orbitales a la densidad $\gamma(p)$ para los 92 átomos estudiados nos lleva a las siguientes conclusiones. Las densidades del Grupo I aparecen con un máximo en el origen que está determinado por el máximo en el origen que tiene el orbital s más externo en los átomos estudiados, que es el que contribuye de una forma más importante a la densidad total $\gamma(p)$. Este hecho se puede ver en la Figura 2.4, en ella se ha estudiado el átomo de Ga ($Z = 31$) que es del Grupo I. La citada figura nos muestra como el orbital $4s$ es el que tiene una mayor contribución a la determinación de la estructura en la densidad $\gamma(p)$. La contribución de los orbitales $3s$, $3d$ y $3p$ a la densidad total es dos ordenes de magnitud menor como se puede observar en la segunda gráfica de esta figura. Los orbitales más internos tienen una contribución despreciable a la densidad total.

La aparición de un máximo fuera del origen en las densidades unimodales (Grupo II) está ligada a la existencia de tres o más electrones en los orbitales más externos de tipo p , con excepción del Nitrógeno ($Z = 7$) que teniendo tres electrones en el orbital p más externo tiene una densidad $\gamma(p)$ unimodal con el máximo en el origen (Grupo I). Además el Ge ($Z = 32$) y el Pb ($Z = 82$) tienen una densidad unimodal con el máximo fuera del origen a pesar de tener solo dos electrones en el orbital p más externo.

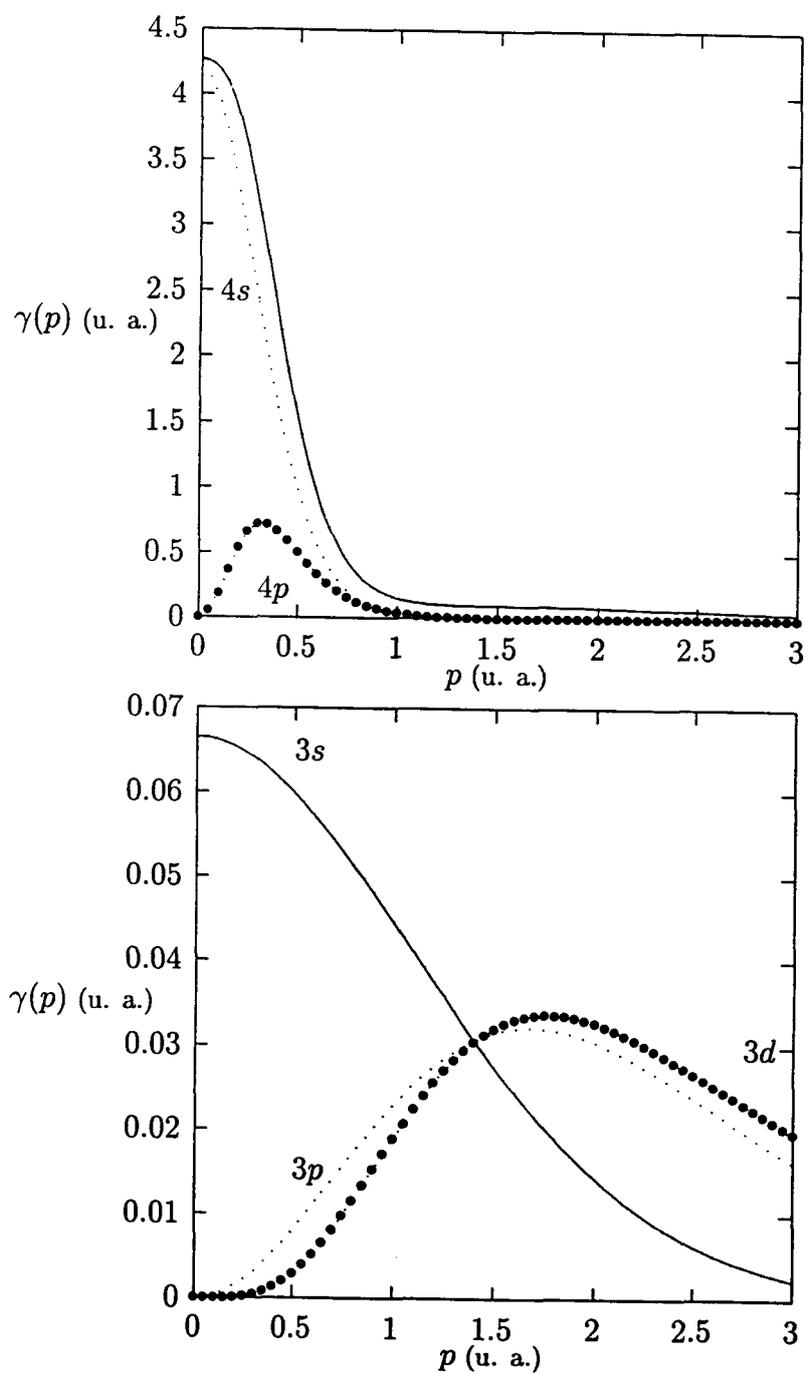


Figura 2.4: Densidad de momento $\gamma(p)$ para el átomo de Ga ($Z = 31$) (Grupo II). En la gráfica superior aparece la contribución de los orbitales 4s y 4p. En la gráfica inferior aparece la contribución de los orbitales 3s, 3p y 3d.

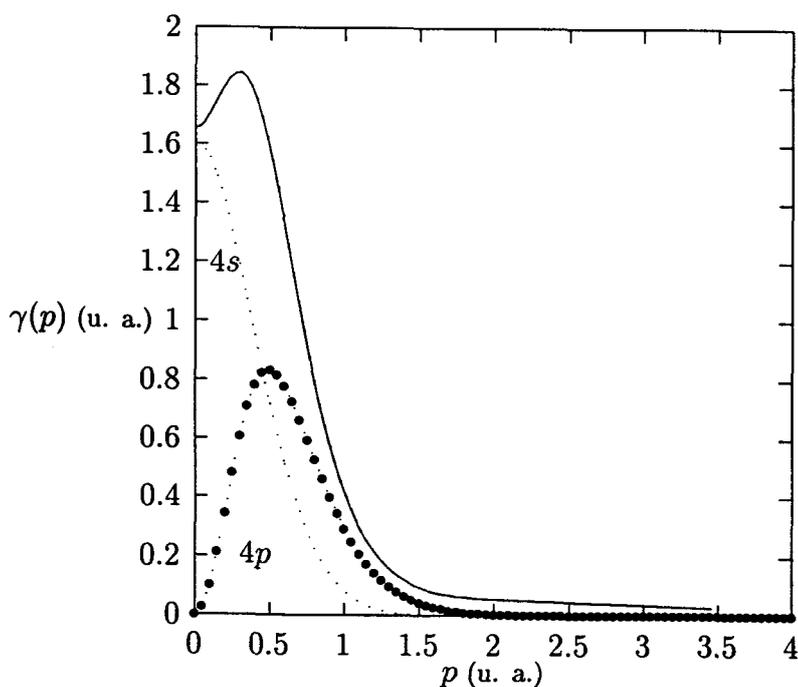


Figura 2.5: Densidad de momento $\gamma(p)$ para el átomo de Se ($Z = 34$) (Grupo II). Contribución de los orbitales $4s$ y $4p$.

Se puede observar para $Z = 34$ en la Figura 2.5 como la contribución principal a la densidad $\gamma(p)$ es la de los orbitales más externos $4s$ y $4p$, siendo las contribuciones de los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ mucho más pequeñas; de hecho, en la Figura 2.6 se pone de manifiesto como esta contribución es dos órdenes de magnitud más pequeña que la de los orbitales $4s$ y $4p$ (véase Figura 2.5).

La localización del máximo p_{max1} para los átomos del Grupo II se encuentra en el intervalo $p_{max1} \in [0, 0.9]$. Además el valor de este máximo aumenta al aumentar Z en cada fila de la tabla periódica, salvo en el caso del Pd ($Z = 46$).

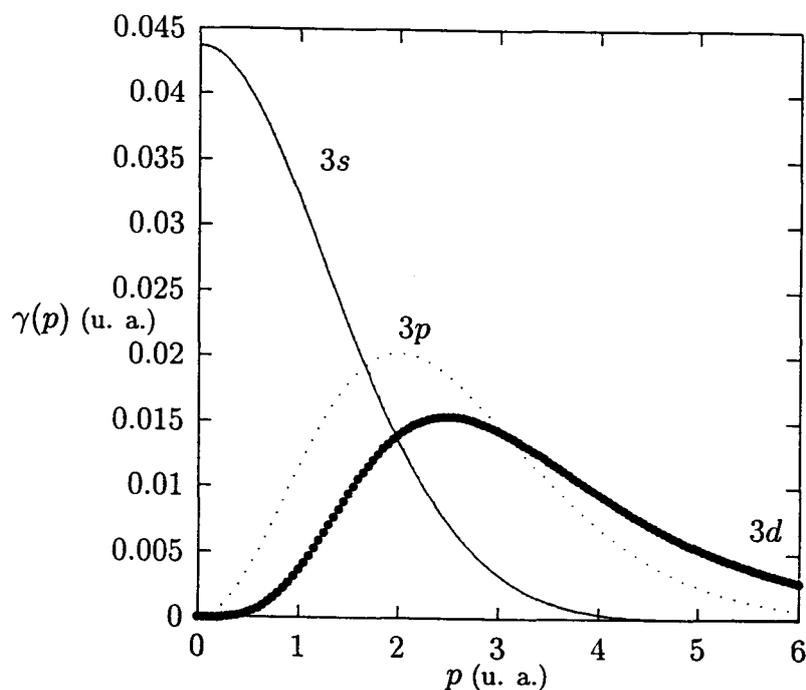


Figura 2.6: Densidad de momento $\gamma(p)$ para el átomo de Se ($Z = 34$) (Grupo II). Contribución de los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$.

Por otra parte los átomos que tienen una densidad $\gamma(p)$ bimodal (Grupo III) son aquellos cuyos orbitales d más externos están ocupados por seis o más electrones. Además en este grupo también se encuentra el átomo de Re ($Z = 75$) que solo tiene cinco electrones en el orbital d más externo.

En la Figura 2.7 se muestra un estudio detallado del átomo de Zn ($Z = 30$) perteneciente a este Grupo. La contribución más importante al primer máximo proviene del orbital s más externo, el $4s$. La contribución del orbital $3d$ (Figura 2.8) es la que determina la aparición del segundo máximo. Las contribuciones de los orbitales que no aparecen en estas figuras son despreciables y de nuevo son los más internos.

La localización del segundo máximo de las densidades bimodales aparece entre los valores $p_{max2} \in [0.8, 1.3]$ y se puede comprobar sin más que observar la Tabla 2.1 que este máximo está más alejado del origen que el primer máximo que aparece en los átomos correspondientes al Grupo II,

si exceptuamos el caso del Pd ($Z = 46$). En esta misma tabla se puede observar como $\gamma(p_{max2})$ es siempre mucho menor que $\gamma(p_{max1})$. Este segundo máximo será muy difícil de observar experimentalmente.

El valor de $\gamma(p_{max1})$ y $\gamma(p_{max2})$ disminuye cuando Z aumenta en cada fila. De hecho $\gamma(p_{max1})$ pone de manifiesto la estructura de capas de los átomos.

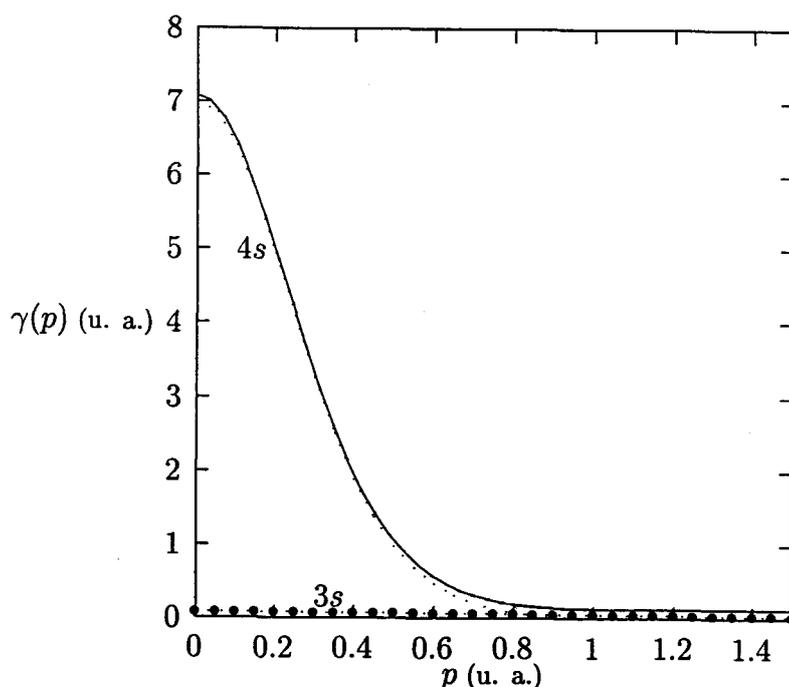


Figura 2.7: Densidad de momento $\gamma(p)$ para el átomo de Zn ($Z = 30$) (Grupo III). Contribución de los orbitales $4s$ y $3s$.

Por lo tanto podemos decir que, en términos generales, la existencia de átomos del Grupo II está asociada al hecho de que el orbital p más externo se vaya llenando y la existencia del segundo máximo que aparece en los átomos del Grupo III está asociada al llenado de los orbitales d más externos. Podemos entonces concluir que la aparición de distintos tipos para la densidad $\gamma(p)$ está determinada por los electrones más externos, es decir los de valencia, en los átomos estudiados.

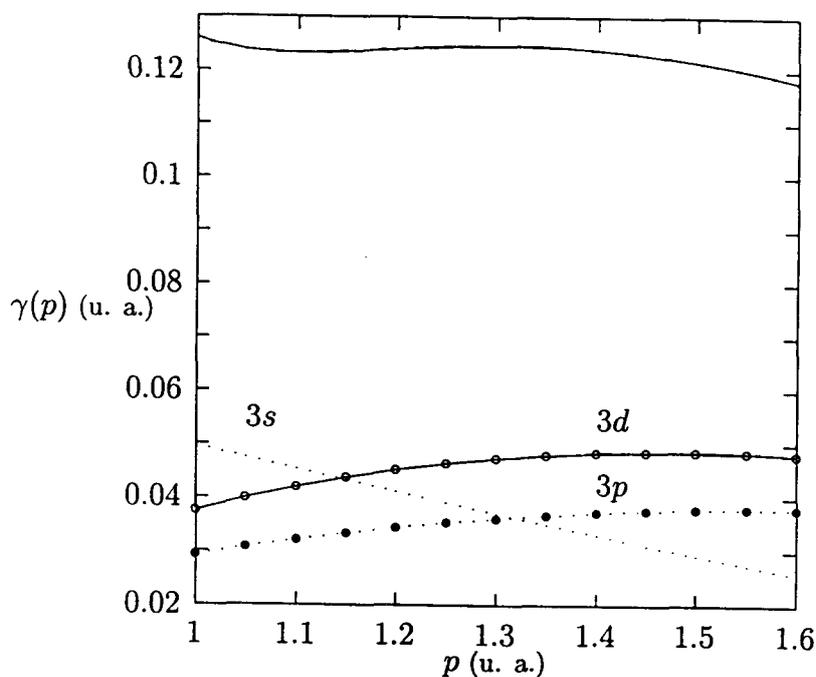


Figura 2.8: Densidad de momento $\gamma(p)$ para el átomo de Zn ($Z = 30$) (Grupo III). Contribución de los orbitales $3d$, $3s$ y $3p$ al segundo máximo.

2.3 Propiedades de monotonía de densidades de momento

Acabamos de mostrar que la densidad de momento $\gamma(p)$ es monótonamente decreciente desde el origen (monótona de primer orden) sólo en los átomos del Grupo I y que es simplemente no negativa (monótona de orden cero) en los átomos de los Grupos II y III. La monotonía de una función es una propiedad de gran contenido informativo, analíticamente hablando, tanto más cuanto mayor sea su orden. Una función continua $f(x)$, $0 \leq x < \infty$, es monótona de orden k si $(-1)^k f^{(k)}(x) \geq 0$ para todo punto, donde $f^{(k)}(x)$ denota la derivada k -ésima de $f(x)$.

Recientemente, se ha estudiado el orden de monotonía más elevado de la densidad electrónica de carga [ANG90, ANG91a, ANG91b, ANG93e] y de la

densidad de pares electrónicos [DEH92a, DEH92b] así como su utilidad para el conocimiento de las propiedades macroscópicas de los sistemas atómicos y su mutua interconexión (ver por ejemplo [ANG93e]).

El objetivo de esta sección es la identificación de propiedades de monotonía de la densidad de momento $\gamma(p)$ (y/o de funciones densidad relacionadas de forma sencilla con $\gamma(p)$) de ordenes más elevados que uno (para el Grupo I) y que cero (para los Grupos II y III) y de validez general, es decir, para toda la tabla periódica. Para ello, hemos considerado la siguiente función densidad en el espacio de momentos [ROM97b]

$$h_{n\alpha}(p) = (-1)^{(n)} \frac{\gamma^{(n)}(p)}{p^\alpha}; \quad \alpha \geq 0 \quad (2.2)$$

y sus m primeras derivadas por medio de las funciones de onda atómicas KRHF [KOG97a, KOG93b] a fin de encontrar su orden de monotonía más elevado válido para todos los átomos neutros desde el hidrógeno hasta el uranio.

En particular se han estudiado cuáles son los valores de $\alpha = \alpha(Z)$ para los que la función

$$h_{0\alpha}(p) = \frac{\gamma(p)}{p^\alpha} \quad (2.3)$$

es decreciente, convexa y logarítmicamente convexa.

La aplicación de las condiciones de monotonía de primer y segundo orden a la función en el espacio de momentos (2.3) muestra que $h_{0\alpha}(p)$ es decreciente siempre que $\alpha \geq \alpha_{01}$ donde

$$\alpha_{01} = \max_p \left\{ \frac{p\gamma'(p)}{\gamma(p)} \right\} ,$$

y convexa siempre que $\alpha \geq \alpha_{02}$ donde

$$\alpha_{02} = \max_p \{q_0(p)\} ,$$

con

$$q_0(p) = \frac{1}{2\gamma(p)} \{2p\gamma'(p) - \gamma(p) + \lambda_0^{1/2}\}, \quad \text{si } \lambda_0 \geq 0$$

$$q_0(p) = 0, \quad \text{si } \lambda_0 < 0$$

con $\lambda_0 = [2p\gamma'(p) - \gamma(p)]^2 - 4p^2\gamma(p)\gamma''(p)$. Las funciones $\gamma'(p)$ y $\gamma''(p)$ son la primera y segunda derivada de $\gamma(p)$, respectivamente.

Además la función $h_{0\alpha}(p)$ se denomina log-convexa si se verifica

$$\frac{d^2}{dp^2} \left[\log \frac{\gamma(p)}{p^\alpha} \right] \geq 0, \quad p \geq 0 \quad .$$

La propiedad de log-convexidad se verifica para todo $\alpha \geq \alpha'_0$ con

$$\alpha'_0 = \max_p \left\{ -p^2 \frac{d^2}{dp^2} \log[\gamma(p)] \right\} \quad .$$

Los valores de los parámetros α_{01} , α_{02} , y α'_0 para todos los átomos en su estado fundamental con carga $Z = 1 - 92$ han sido determinados a partir de las funciones de onda ya mencionadas anteriormente y se muestran en la Tabla 2.2. Algunas observaciones a esta tabla son las siguientes.

En primer lugar los valores de α_{01} se encuentran en el intervalo $[0, 0.35)$ para todos los átomos examinados salvo para el Paladio ($Z = 46$), donde $\alpha = 0.75$. Nótese en particular, que (i) los átomos con $\alpha_{01} = 0$ son los del Grupo I mencionado en la sección anterior, y (ii) las funciones $h_n(p) = p^{-n}\gamma(p)$ con $n = 1, 2, 3, \dots$ son universalmente decrecientes; es decir, son unimodales con un máximo en el origen para todos los átomos estudiados. En segundo lugar los valores de α_{02} se encuentran en el intervalo $(0.10, 1.38)$ de forma que (i) la densidad de momento $\gamma(p)$ no es convexa aunque (ii) una función de momento del tipo $h_{0n} = p^{-n}\gamma(p)$ con $n = 2, 3, \dots$ es convexa para todos los átomos estudiados. En tercer lugar los valores de α'_0 se encuentran en el intervalo $(0.84, 3.63)$ y representan no solo la no log-convexidad de la función $\gamma(p)$ sino también la log-convexidad de la función $h_{0n} = p^{-n}\gamma(p)$ con $n = 5, 6, \dots$ para todos los átomos considerados.

Tabla 2.2: Parámetros de decrecimiento (α_{01}), convexidad (α_{02}) y log-convexidad (α'_0) de la función $h_{0\alpha}(p) = \gamma(p)/p^\alpha$ junto con el parámetro de decrecimiento α_{11} para la función $h_{1\alpha}(p) = -\gamma'(p)/p^\alpha$. Se usaron las funciones de onda atómicas KRHF.

Z	α_{01}	α_{02}	α_{11}	α'_0
1	0.0000	1.0977(-1)	9.9999(-1)	1.0000(0)
2	0.0000	1.0727(-1)	9.9999(-1)	8.3471(-1)
3	0.0000	1.1581(-1)	9.9995(-1)	1.5985(0)
4	0.0000	1.1393(-1)	9.9997(-1)	2.0811(0)
5	0.0000	1.3601(-1)	1.0000(0)	1.3758(0)
6	0.0000	1.7952(-1)	1.1239(0)	1.3571(0)
7	0.0000	2.3690(-1)	1.6438(0)	1.3820(0)
8	2.4764(-2)	3.7220(-1)	-	1.5130(0)
9	8.2738(-2)	4.7167(-1)	-	1.5828(0)
10	1.3793(-1)	5.4758(-1)	-	1.6320(0)
11	0.0000	6.0389(-1)	3.7535(0)	1.8751(0)
12	0.0000	6.8077(-1)	3.7430(0)	2.3996(0)
13	0.0000	2.1926(-1)	1.2512(0)	2.0395(0)
14	0.0000	2.8965(-1)	2.3566(0)	1.9013(0)
15	1.1384(-2)	3.5968(-1)	-	1.9564(0)
16	7.5156(-2)	4.8454(-1)	-	2.0282(0)
17	1.3340(-1)	5.6762(-1)	-	2.0725(0)
18	1.8191(-1)	6.2843(-1)	-	2.1093(0)
19	0.0000	7.1341(-1)	4.5733(0)	2.4024(0)
20	0.0000	8.1987(-1)	4.8355(0)	3.0656(0)
21	0.0000	8.1149(-1)	4.9390(0)	2.9592(0)
22	0.0000	8.7003(-1)	6.4077(0)	2.9506(0)
23	0.0000	9.1428(-1)	8.4491(0)	2.9233(0)
24	0.0000	7.0536(-1)	5.1827(0)	2.2210(0)
25	0.0000	9.8870(-1)	2.6808(1)	2.8679(0)
26	1.1433(-3)	9.9501(-1)	-	2.8248(0)
27	2.6335(-2)	1.0082(0)	-	2.7905(0)
28	5.0626(-2)	1.0212(0)	-	2.7594(0)
29	6.0098(-2)	8.9324(-1)	-	2.1824(0)
30	1.0095(-1)	1.0524(0)	-	2.7132(0)
31	0.0000	7.9684(-1)	5.8557(0)	2.6514(0)
32	3.5354(-3)	5.6080(-1)	-	2.5371(0)
33	2.6718(-2)	4.0395(-1)	-	2.4810(0)
34	9.9248(-2)	5.2889(-1)	-	2.4567(0)
35	1.6019(-1)	6.1174(-1)	-	2.4652(0)
36	2.0915(-1)	6.7266(-1)	-	2.5086(0)
37	0.0000	7.3698(-1)	4.5795(0)	2.6578(0)
38	0.0000	8.4155(-1)	4.8311(0)	3.3544(0)
39	0.0000	7.4919(-1)	3.8069(0)	3.1581(0)
40	0.0000	8.5094(-1)	5.2309(0)	3.2589(0)
41	0.0000	6.8474(-1)	3.8672(0)	2.5863(0)
42	0.0000	8.0778(-1)	6.3379(0)	2.7331(0)
43	7.7322(-3)	1.0732(0)	-	3.3401(0)
44	1.7766(-2)	9.4545(-1)	-	2.7455(0)

Z	α_{01}	α_{02}	α_{11}	α'_0
45	9.7362(-2)	1.0187(0)	-	2.7607(0)
46	7.5313(-1)	1.3500(0)	-	2.3672(0)
47	2.4822(-1)	1.1470(0)	-	2.7966(0)
48	2.3069(-1)	1.2399(0)	-	3.2326(0)
49	0.0000	9.6847(-1)	1.0737(1)	3.2353(0)
50	0.0000	7.5136(-1)	3.8313(0)	3.2484(0)
51	1.2461(-2)	6.0928(-1)	-	3.3160(0)
52	7.5148(-2)	5.3128(-1)	-	3.3941(0)
53	1.3445(-1)	5.8449(-1)	-	3.5012(0)
54	1.8437(-1)	6.5163(-1)	-	3.6337(0)
55	0.0000	6.5164(-1)	4.6513(0)	1.9861(0)
56	0.0000	7.7235(-1)	5.1120(0)	2.3870(0)
57	0.0000	8.9553(-1)	5.4844(0)	2.3760(0)
58	0.0000	9.1192(-1)	5.8001(0)	2.3732(0)
59	0.0000	9.2584(-1)	5.3854(0)	2.2671(0)
60	0.0000	9.0138(-1)	5.4437(0)	2.2294(0)
61	0.0000	9.0212(-1)	5.4971(0)	2.1916(0)
62	0.0000	9.0260(-1)	5.5411(0)	2.1546(0)
63	0.0000	9.0280(-1)	5.5745(0)	2.1182(0)
64	0.0000	9.0268(-1)	5.7824(0)	2.1070(0)
65	0.0000	9.1113(-1)	5.6942(0)	2.0406(0)
66	0.0000	9.0368(-1)	5.7304(0)	2.0006(0)
67	0.0000	9.0320(-1)	5.7726(0)	1.9619(0)
68	0.0000	9.0308(-1)	5.8108(0)	1.9226(0)
69	0.0000	9.0273(-1)	5.8490(0)	1.8847(0)
70	0.0000	9.0255(-1)	5.8751(0)	1.8464(0)
71	0.0000	9.0196(-1)	4.1594(0)	1.4007(0)
72	0.0000	7.8479(-1)	5.7770(0)	1.7574(0)
73	0.0000	8.9451(-1)	8.5302(0)	2.0401(0)
74	0.0000	9.8827(-1)	1.6114(1)	2.2790(0)
75	3.5493(-2)	1.0703(0)	-	2.5072(0)
76	8.3237(-2)	1.1482(0)	-	2.6242(0)
77	1.4377(-1)	1.1902(0)	-	2.8038(0)
78	2.7187(-1)	1.2469(0)	-	2.8807(0)
79	3.4880(-1)	1.2668(0)	-	3.0950(0)
80	2.9700(-1)	1.3349(0)	-	3.2814(0)
81	0.0000	1.3767(0)	2.0975(1)	1.7075(0)
82	2.6393(-4)	1.0882(0)	-	6.4188(-1)
83	1.9468(-2)	8.6401(-1)	-	7.9150(-1)
84	8.6213(-2)	7.2164(-1)	-	1.0805(0)
85	1.3259(-1)	6.3933(-1)	-	1.3191(0)
86	1.8376(-1)	5.8579(-1)	-	1.4642(0)
87	0.0000	6.5434(-1)	4.5637(0)	2.0905(0)
88	0.0000	7.7645(-1)	5.1861(0)	2.6049(0)
89	0.0000	9.1301(-1)	5.3863(0)	2.5732(0)
90	0.0000	9.1805(-1)	7.3892(0)	2.7820(0)
91	0.0000	1.0048(0)	6.3510(0)	2.6057(0)
92	0.0000	9.5964(-1)	5.6374(0)	2.4462(0)

En la Tabla 2.2 también aparecen (en los átomos para los que existe) los

valores del parámetro

$$\alpha_{11} = \max_p \left\{ \frac{p\gamma''(p)}{\gamma'(p)} \right\}$$

tal que, para todo $\alpha \geq \alpha_{11}$, la función densidad

$$h_{1\alpha}(p) = -\frac{\gamma'(p)}{p^\alpha} \quad (2.4)$$

es decreciente.

La cuarta columna de esta tabla muestra que (i) α_{11} es siempre positiva, lo cual otra vez indica que $\gamma(p)$ no es nunca convexa, y (ii) α_{11} varía cuando existe entre 1.00 y 26.80. En particular hay que señalar que la función $h_{11}(p) = -p^{-1}\gamma'(p)$ es decreciente para los átomos con carga nuclear comprendida entre 1 y 5.

Debido a la estructura de la función $\gamma(p)$ no es posible considerar funciones $h_{n\alpha} = \gamma^{(n)}(p)/p^\alpha$ para valores de $n \geq 2$ pues en ningún caso van a tener una monotonía definida.

2.4 Aplicaciones de la monotonía de momento: relaciones entre valores esperados radiales

El estudio numérico llevado a cabo en la sección anterior acerca de las propiedades de monotonía de la densidad $h_{n\alpha}(p)$, $n = 0, 1$, será utilizado en esta sección para la obtención de un conjunto de desigualdades de validez general que involucran los valores esperados radiales de la densidad de momento $\langle p^t \rangle$. Estas desigualdades no sólo son interesantes por sí mismas, sino que además nos permiten correlacionar algunas propiedades globales y locales de los sistemas atómicos (habida cuenta del significado físico de dichos valores esperados), que de otro modo serían muy difíciles de obtener.

Para obtener las desigualdades deseadas haremos uso de la técnica del problema de momentos de Stieltjes (véase el apéndice C) ya aplicada en otros trabajos (véase por ejemplo [ANG93e, ANG96] y las referencias allí mencionadas).

La técnica de Stieltjes extendida nos permite, dada una función densidad $f(x)$ con momentos $\nu_\epsilon \equiv \int_0^\infty x^\epsilon f(x) dx$, asegurar la no-negatividad de los determinantes de Hankel-Hadamard:

$$\Delta_k^{(s)} = \begin{vmatrix} \nu_\epsilon & \nu_{\epsilon+s} & \cdots & \nu_{\epsilon+ks} \\ \nu_{\epsilon+s} & \nu_{\epsilon+2s} & \cdots & \nu_{\epsilon+(k+1)s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\epsilon+sk} & \nu_{\epsilon+(k+1)s} & \cdots & \nu_{\epsilon+2ks} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (2.5)$$

para cualquier número natural k y cualesquiera números reales no negativos ϵ y s , para los cuales existan los momentos $\{\nu_\epsilon, \dots, \nu_{\epsilon+2ks}\}$. Tomando los valores $k = 1$ y $s = 1$ se tiene la desigualdad no trivial más simple:

$$\nu_\epsilon \nu_{\epsilon+2} - \nu_{\epsilon+1}^2 \geq 0 \quad .$$

- En primer lugar, apliquemos esta técnica a la función densidad $h_{n\alpha}(p)$ dada por (2.3) suponiendo que es una función monótona de orden m . Esto es equivalente a aplicar la técnica a la función no negativa

$$H_{n\alpha m}(p) \equiv (-1)^m h_{n\alpha}^{(m)}(p) = (-1)^{m+n} \frac{d^m}{dp^m} \left[\frac{\gamma^{(n)}(p)}{p^\alpha} \right] \quad (2.6)$$

cuyos momentos vienen dados por

$$\begin{aligned} \nu_\epsilon &\equiv \nu_\epsilon(n, \alpha, m) = \int_0^\infty p^\epsilon H_{n\alpha m}(p) dp \\ &= (-1)^{m+n} \int_0^\infty p^\epsilon \frac{d^m}{dp^m} \left(\frac{\gamma^{(n)}(p)}{p^\alpha} \right) dp \\ &= \frac{m! \Gamma(n+t+3) \Gamma(n+t+\alpha+m+3)}{4\pi \Gamma(n+t+\alpha+3) \Gamma(t+3)} \langle p^t \rangle \end{aligned}$$

para $-3 < t < 5$ y $t = \epsilon - \alpha - m - n - 2$.

La desigualdad de Stieltjes (2.5) más simple para estos momentos nos permite escribir la siguiente relación entre tres valores esperados:

$$\langle p^t \rangle \langle p^{t+2} \rangle \geq C(n, \alpha, m, t) \langle p^{t+1} \rangle^2, \quad -3 < t < 3 \quad (2.7)$$

donde

$$C(n, \alpha, m, t) = \frac{(n+t+3)(n+t+\alpha+m+3)(t+4)(n+t+\alpha+4)}{(n+t+\alpha+3)(t+3)(n+t+4)(n+t+\alpha+m+4)}$$

Para cada conjunto de números n , m , y $\alpha \geq \alpha_{nm}$, donde α_{nm} es el valor mínimo del parámetro α para el cual la función densidad en el espacio de momentos $h_{n\alpha}(p)$ es monótona de orden m , la expresión (2.7) proporciona un conjunto de diferentes desigualdades. La expresión (2.7) generaliza expresiones similares ya conocidas [GAD79, GAD81a, THA81a], incluyéndolas como casos particulares.

Para los átomos neutros en su estado fundamental con $Z = 1 - 92$, se ha señalado en la sección anterior que (i) la función $h_{00}(p) = \gamma(p)$ es definida positiva, (ii) la función $h_{0\alpha} = p^{-\alpha}\gamma(p)$ es decreciente, es decir monótona de orden uno para $\alpha \geq \alpha_{01}$, estando el valor de α_{01} comprendido entre 0 y 0.75, y (iii) la función $h_{0\alpha} = p^{-\alpha}\gamma(p)$ es convexa, es decir monótona de orden dos para $\alpha \geq \alpha_{02}$, donde α_{02} está comprendido entre 0.10 y 1.38. También se comprobó que (iv) la función $h_{1\alpha} = -p^{-\alpha}\gamma'(p)$ es decreciente para $\alpha \geq \alpha_{11}$ donde α_{11} , cuando existe, está comprendido en el intervalo (1.00, 26.80).

Para estos cuatro casos, la desigualdad (2.7) se cumple para los siguientes valores de C :

$$\begin{aligned} C(0, 0, 0, t) &= 1 \equiv C_{00}, \\ C(0, \alpha, 1, t) &= \frac{(t+\alpha+4)^2}{(t+\alpha+3)(t+\alpha+5)} \equiv C_{01}(\alpha), \\ C(0, \alpha, 2, t) &= \frac{(t+\alpha+4)(t+\alpha+5)}{(t+\alpha+3)(t+\alpha+6)} \equiv C_{02}(\alpha), \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$C(1, \alpha, 1, t) = \frac{(t+4)^2(t+\alpha+5)^2}{(t+3)(t+5)(t+\alpha+4)(t+\alpha+6)} \equiv C_{11}(\alpha),$$

respectivamente. Hay que hacer notar que $C_{01}(\alpha)$, $C_{02}(\alpha)$, y $C_{11}(\alpha)$ decrecen cuando α aumenta para un valor de t dado dentro del intervalo permitido $(-3, +3)$, y, por tanto, que las desigualdades (2.7) son más precisas para $\alpha = \alpha_{01}$, $\alpha = \alpha_{02}$ y $\alpha = \alpha_{11}$, respectivamente. Los correspondientes valores, $C_{01}(\alpha_{01})$, $C_{02}(\alpha_{02})$, y $C_{11}(\alpha_{11})$, se han tabulado en la Tabla 2.3 para los cinco valores permitidos de t . También se puede observar como para cada valor de t se cumple que $C_{11}(\alpha_{11}) > C_{02}(\alpha_{02}) > C_{01}(\alpha_{01}) > C_{00}$.

Por lo tanto es evidente que un mayor grado de monotonía de la función $\gamma(p)/p^\alpha$ hará que la desigualdad (2.7) sea más precisa que la mera no negatividad mecano-cuántica de la densidad $\gamma(p)$.

La expresión (2.7) se hace más complicada cuando se tienen en cuenta más momentos $\langle p^t \rangle$. Teniendo en cuenta la expresión Ec.(2.5) y conociendo el comportamiento asintótico de $\gamma(p)$ se pueden obtener relaciones que involucren hasta siete momentos y que, en general, serán más precisas, pero mucho menos sencillas que las ya expuestas y por esa razón no serán relacionadas.

- En segundo lugar, aplicaremos el teorema de Karlin-Proshan-Barlow (KPB) [KAR61] (Véase apéndice C), en lugar de la técnica de Stieltjes, a la función $h_{0\alpha}(p) = p^{-\alpha}\gamma(p)$, teniendo en cuenta que, para algunos valores de α , es log-convexa. Este teorema fue aplicado a la función $\rho(r)$ de los átomos en su estado fundamental y ha sido utilizado para obtener relaciones entre los valores esperados radiales $\langle r^t \rangle$ [ANG91b, ANG96]. El teorema de KPB nos permite obtener la siguiente desigualdad para los valores esperados $\langle p^t \rangle$:

$$\left(\frac{\langle p^{m-\alpha-2} \rangle}{\Gamma(m+1)} \right)^a \left(\frac{\langle p^{q-\alpha-2} \rangle}{\Gamma(q+1)} \right)^b \geq \frac{\langle p^{am+bq-\alpha-2} \rangle}{\Gamma(am+bq+1)}, \quad (2.9)$$

$$\alpha - 1 < m, q < \alpha + 7, a, b \geq 0, a + b = 1,$$

que es válido para todos los átomos neutros en su estado fundamental con $Z = 1 - 92$ y con $\alpha \geq \alpha'_0$, donde α'_0 es el valor más pequeño de α para el cual la función $h_{0\alpha}(p)$ es log-convexa. Se ha comprobado numéricamente en la sección anterior que α'_0 existe para todos los átomos antes mencionados y que su valor se encuentra en el intervalo (0.64,3.63).

Algunos subconjuntos de desigualdades que aparecen como caso particular de la anterior con $t = q - \alpha - 2$ son:

1. $a = \frac{1}{2}$ y $m = q + 2$:

$$\langle p^t \rangle \langle p^{t+2} \rangle \geq \frac{t + \alpha + 4}{t + \alpha + 3} \langle p^{t+1} \rangle^2; \quad -3 < t < 3 \quad (2.10)$$

2. $a = \frac{1}{2}$ y $m = q + 4$:

$$\langle p^t \rangle \langle p^{t+4} \rangle \geq \frac{(t + \alpha + 6)(t + \alpha + 5)}{(t + \alpha + 4)(t + \alpha + 3)} \langle p^{t+2} \rangle^2; \quad -3 < t < 1 \quad (2.11)$$

3. $a = \frac{1}{4}$ y $m = q + 4$:

$$\langle p^t \rangle^3 \langle p^{t+4} \rangle \geq \frac{(t + \alpha + 6)(t + \alpha + 5)(t + \alpha + 4)}{(t + \alpha + 3)^3} \langle p^{t+1} \rangle^4; \quad -3 < t < 1 \quad (2.12)$$

que son válidas para $\alpha \geq \alpha'_0$.

A partir de las desigualdades (2.9)-(2.12), uno puede obtener fácilmente las siguientes relaciones:

1. Desigualdades que involucran a $\langle p^{-2} \rangle$:

$$N \langle p^{-2} \rangle \geq \frac{\alpha'_0 + 2}{\alpha'_0 + 1} \langle p^{-1} \rangle^2$$

$$\langle p^2 \rangle \langle p^{-2} \rangle \geq \frac{(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)}{(\alpha'_0 + 2)(\alpha'_0 + 1)} N^2$$

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle \langle p^{-2} \rangle^3 &\geq \frac{(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)(\alpha'_0 + 2)}{(\alpha'_0 + 1)^3} \langle p^{-1} \rangle^4 \\ \langle p^4 \rangle \langle p^{-2} \rangle &\geq \frac{(\alpha'_0 + 6)(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)}{(\alpha'_0 + 2)^2(\alpha'_0 + 1)^2} N^3 \\ \langle p^4 \rangle^2 \langle p^{-2} \rangle &\geq \frac{(\alpha'_0 + 6)^2(\alpha'_0 + 5)^2}{(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)(\alpha'_0 + 2)(\alpha'_0 + 1)} \langle p^2 \rangle^3\end{aligned}$$

2. Desigualdades que involucran a $\langle p^{-1} \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle p^3 \rangle \langle p^{-1} \rangle &\geq \frac{(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)}{(\alpha'_0 + 3)(\alpha'_0 + 2)} \langle p \rangle^2 \\ \langle p^3 \rangle \langle p^{-1} \rangle^3 &\geq \frac{(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)}{(\alpha'_0 + 2)^3} N^4\end{aligned}$$

3. Desigualdades que involucran a $\langle p^4 \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle p^4 \rangle N &\geq \frac{(\alpha'_0 + 6)(\alpha'_0 + 5)}{(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)} \langle p^2 \rangle^2 \\ \langle p^4 \rangle N^3 &\geq \frac{(\alpha'_0 + 6)(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)}{(\alpha'_0 + 3)^3} \langle p \rangle^4\end{aligned}$$

De nuevo destacar que estas desigualdades son válidas para todos los átomos en su estado fundamental con carga $Z = 1 - 92$ reemplazando α'_0 por su valor máximo en la tabla periódica, i. e. 3.63 (ver Tabla 2.2). El factor que depende de α'_0 alcanza su máximo valor cuando α'_0 se hace mínimo, i. e. para $\alpha'_0 = 0.64$ (ver Tabla 2.2). Además, esta precisión mejora de forma considerable si uno considera un grupo de átomos concreto para el cual el valor de α que se requiere para que $h_{0\alpha}(p)$ sea log-convexa es mucho más pequeño que 3.63. Por ejemplo, en la Tabla 2.2 se puede ver que $\alpha'_0 \leq 3.28$ para los miembros del Grupo III y que para $Z = 82$, $\alpha'_0 = 0.64$.

- Finalmente, se van a exponer un conjunto de desigualdades en las cuales van a aparecer las siguientes magnitudes físicamente fundamentales o experimentalmente medibles: T_{NR} , T_{BP} , K_0 , V_{ee} , $J(0)$, y $\langle \rho \rangle$. Ya vimos al comienzo de este capítulo que estas magnitudes estaban relacionadas

con los valores esperados $\langle p^t \rangle$. En particular, algunas de las desigualdades son:

$$\langle \rho \rangle J(0) \geq \frac{(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)}{3(\alpha'_0 + 3)(\alpha'_0 + 2)} K_0^2 \quad ,$$

y

$$\langle \rho \rangle J(0)^3 \geq \frac{(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)}{12\pi^2(\alpha'_0 + 2)^3} N^4 \quad ,$$

así como

$$V_{ee} J(0) \geq \frac{d [(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)(\alpha'_0 + 3)]^{1/3}}{2(\alpha'_0 + 2)} N^{8/3} \quad ,$$

y

$$T_{BP} N^3 \leq -\frac{\pi^4 (\alpha'_0 + 6)(\alpha'_0 + 5)(\alpha'_0 + 4)}{8c^2 (\alpha'_0 + 3)^3} K_0^4 \quad ,$$

donde $\alpha'_0 \geq 3.63$. Para el valor más grande de α'_0 en la tabla periódica se verifica que

$$V_{ee} \geq 0.0910 \frac{N^{8/3}}{J(0)} \quad ,$$

y

$$K_0 \leq 1.3041 [\langle \rho \rangle J(0)]^{1/2} \quad ,$$

de tal modo que tenemos una cota a la energía total de repulsión electrón-electrón V_{ee} y a su parte no coulombiana K_0 mediante dos magnitudes experimentalmente medibles, la altura del pico del perfil Compton [WIL77] y el promedio de la densidad de carga electrónica [HYM78, HYM84].

t	$C_{01}(\alpha_{01})$	$C_{02}(\alpha_{02})$	$C_{11}(\alpha_{11})$
-2	1.1520	1.1562	1.3348
-1	1.0764	1.0928	1.1262
0	1.0463	1.0619	1.0677
1	1.0312	1.0436	1.0426
2	1.0224	1.0334	1.0295

Tabla 2.3: Los mejores valores, $C_{01}(\alpha_{01})$, $C_{02}(\alpha_{02})$ y $C_{11}(\alpha_{11})$, del parámetro $C(n, \alpha, m, t)$ para valores de t comprendidos entre $(-3, +3)$. Se han tenido en cuenta todos los átomos neutros en su estado fundamental con $Z = 1 - 92$, siendo por lo tanto $\alpha_{01} = 0.75$, $\alpha_{02} = 1.38$ y $\alpha_{11} = 26.80$

2.5 Acotación de tipo hidrogenoide

La ecuación de Schrödinger de un átomo de carga nuclear Z no puede resolverse analíticamente de forma exacta ni en el espacio de posiciones ni en el de momentos, salvo para los átomos hidrogenoides, en cuyo caso la densidad de momento $\gamma(p)$ viene dada por $\gamma_H(p) = \frac{\gamma(0)Z^8}{(Z^2+p^2)^4}$ en su estado fundamental [POD29] con $\gamma(0) = \frac{8}{\pi^2 Z^3}$. No existen, por tanto, expresiones analíticas rigurosas para las densidades de carga y de momento del estado fundamental. Sí se conocen expresiones aproximadas y se han encontrado a lo largo de los últimos años cotas superiores y válidas en todo punto, a estas densidades. Sobre todo, para la densidad electrónica de carga [HOF78a, TAL80, AHL81, KIN83a, KIN83b, KIN83c, KIN83d, ANT93, GAL95a]. Y también para la densidad de momento aunque en menor medida y precisión y referidas solamente a los átomos del Grupo I; esto es, a los átomos con una densidad monótonamente decreciente desde el origen [YUE84, GAL95a]. Aquí se proponen acotaciones alternativas de tipo hidrogenoide a la densidad $\gamma(p)$ y a su primera derivada $\gamma'(p)$ (o sea cotas expresadas por medio de funciones racionales sencillas de tipo análogo a la forma analítica de la densidad de mo-

mento del átomo hidrogenoide de carga nuclear Z en su estado fundamental) validas para los átomos neutros con carga $Z = 1 - 92$. La utilización de las funciones de onda atómicas KRHF [KOG93b, KOG97a] nos ha permitido encontrar que la desigualdad

$$\gamma(p) \leq \frac{Z^8 \gamma_{max}}{(Z^2 + (p - p_{max1})^2)^4} \quad (2.13)$$

se satisface en todos los átomos neutros de la tabla periódica desde el hidrógeno hasta el uranio, saturándose cuando $p = p_{max1}$. Los símbolos γ_{max} y p_{max1} denotan las coordenadas del punto crítico principal de la densidad del átomo considerado, cuyos valores vienen dados en la Tabla 2.1.

En efecto, hemos estudiado la no negatividad de la función

$$g_1(p) \equiv Z^8 \gamma_{max} / (Z^2 + (p - p_{max1})^2)^4 - \gamma(p)$$

para todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1 - 92$. En particular, la Figura 2.9 corresponde a la gráfica de la función $g_1(p)$ para los átomos con carga nuclear $Z = 2$ (Grupo I), $Z = 10$ (Grupo II) y $Z = 45$ (Grupo III) donde se pone de manifiesto tanto la no negatividad, los puntos de saturación y la precisión de la desigualdad en las distintas regiones de momento por debajo de 70 unidades atómicas.

Esta desigualdad en $p = 0$ da lugar a la siguiente relación entre las magnitudes $\gamma(0)$, γ_{max} y p_{max1} para cada valor de Z :

$$\frac{\gamma(0)}{\gamma_{max}} \leq \frac{Z^8}{(Z^2 + p_{max1}^2)^4} \quad (2.14)$$

Figura 2.9: Función densidad de momento $g_1(p)$ para los átomos He ($Z = 21$; Grupo I), Ne ($Z = 10$, Grupo II) y Rh ($Z = 45$, Grupo III). Se han utilizado las funciones de onda KRHF.

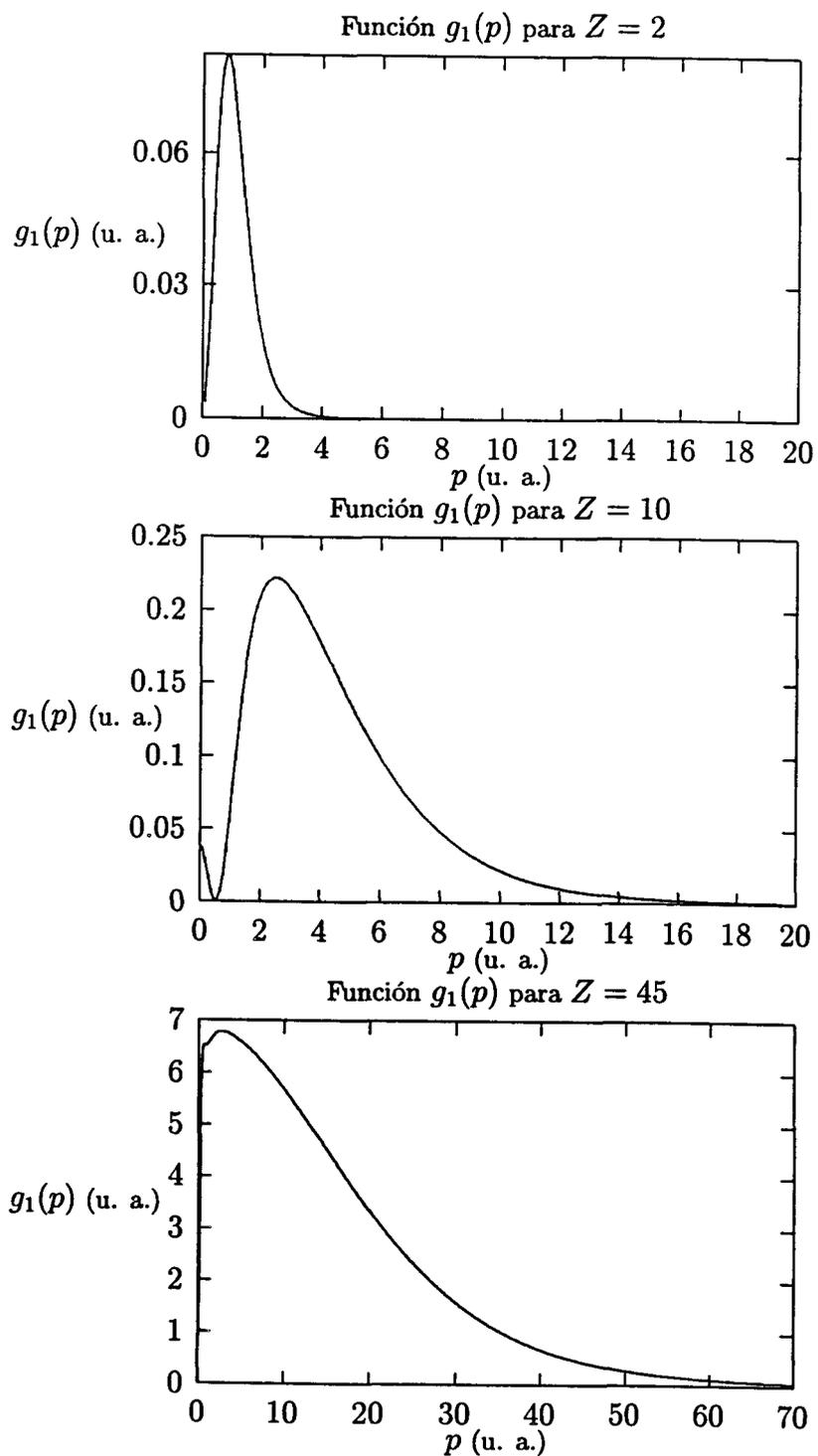
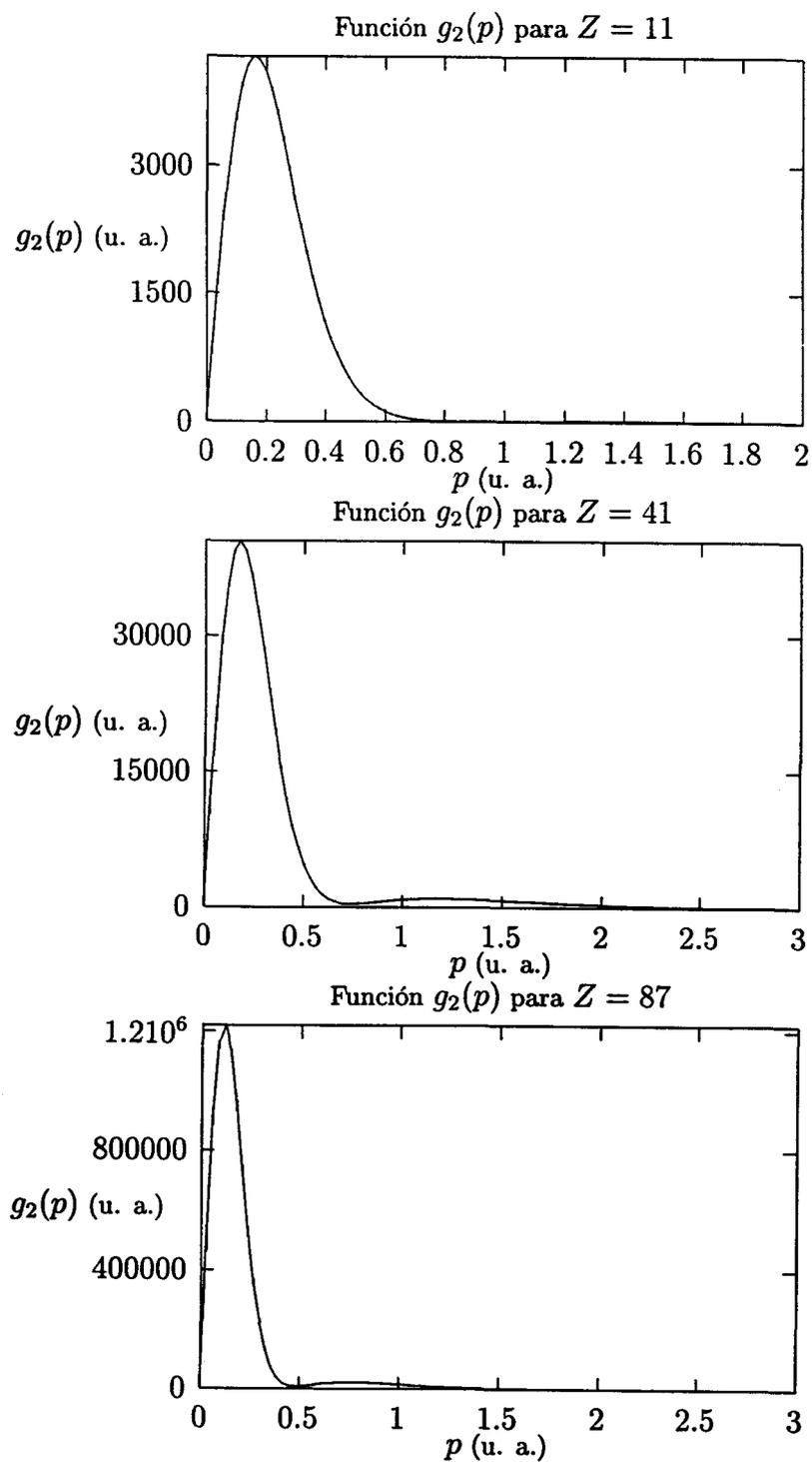


Figura 2.10: Función densidad de momento $g_2(p)$ para los átomos del Grupo I: Na ($Z = 11$), Nb ($Z = 41$) y Fr ($Z = 87$). Se han utilizado las funciones de onda KRHF.



Del mismo modo, trabajando dentro del mismo marco KRHF, hemos encontrado que la desigualdad

$$(p^2 + Z^2)\gamma'(p) + 8p\gamma(p) \leq 0 \quad (2.15)$$

se satisface para todos los átomos del Grupo I para $Z \geq 5$. Para ello se ha estudiado la no negatividad de la función $g_2(p) \equiv -(p^2 + Z^2)\gamma'(p) - 8p\gamma(p)$ en todos los átomos de la tabla periódica, observándose que tal propiedad solo se satisface en los átomos del Grupo I que acaban de mencionarse, para los que se satura en el origen. Estas características se ilustran en la Figura 2.10 para los átomos del Grupo I con carga nuclear $Z = 11, 41$ y 87 , observándose además una elevada precisión por encima de 2 u. a. en todos los casos. Finalmente señalar que una característica importante de las desigualdades (2.13) y (2.15) es su saturación para todo $p \geq 0$ en los átomos hidrogenoides en su estado fundamental.

2.6 Relaciones generalizadas de tipo cúspide

Tanto para la densidad electrónica de carga $\rho(r)$ (que es una función monótona) como para la densidad de pares electrónicos $h(u)$ (que es una función no monótona) de los sistemas atómicos existen generalizaciones espaciales de la condición de cúspide [GAL91a, POR92b, DEH92a, ARI96], a saber $\rho(r) + \rho'(r)/(2Z) \geq 0$, $h(u) - h'(u) \geq 0$, respectivamente.

El objetivo de esta sección radica en la búsqueda de relaciones de este tipo para la densidad de momento atómica. Para ello hemos evaluado $\gamma(p)$ y $\gamma'(p)$, así como las siguientes funciones

$$\begin{aligned} f_1(p) &\equiv \gamma(p) - \gamma'(p) \\ f_2(p) &\equiv \gamma(p) - \frac{1}{Z^\beta}\gamma'(p) \\ \hat{f}_3(p) &\equiv \gamma(p) + \frac{1}{4Z}\gamma'(p) \end{aligned}$$

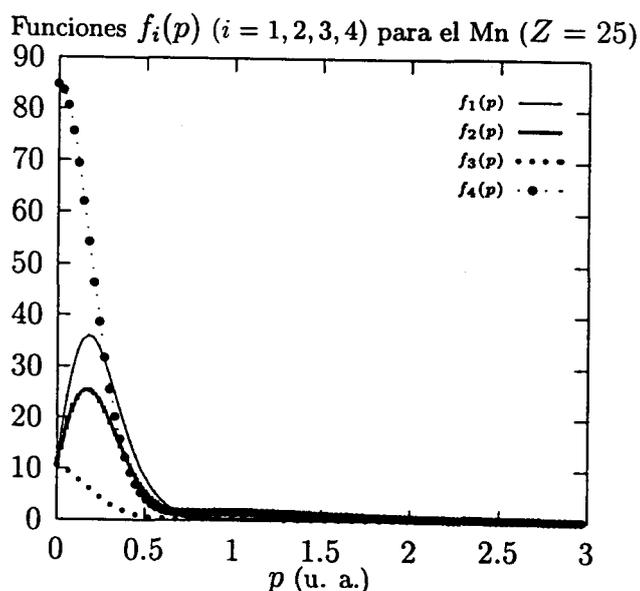
$$f_3(p) \equiv \gamma(p) + \frac{1}{Z}\gamma'(p)$$

$$f_4(p) \equiv 8\gamma(p) + p\gamma'(p)$$

haciendo uso de las funciones de onda KRHF [KOG93b, KOG97a] para el estado fundamental de todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1 - 92$. Los resultados numéricos encontrados muestran la no negatividad de todas estas funciones de momento, con las siguientes observaciones: (i) la no negatividad de $f_1(p)$ se viola ligeramente en el Pd ($Z=46$), (ii) la de $f_2(p)$ se satisface siempre que $\beta \geq 0.144$ y (iii) la de $f_3(p)$ se viola para los átomos H, He, Li y Be.

En cuanto al grado de precisión relativo con que se verifican las desigualdades $f_i(p) \geq 0$, $i = 1 - 4$, este estudio permite hacer las siguientes consideraciones. Para los átomos de los Grupos I y III (según la clasificación de la Sección 2.2) y para $Z \geq 5$, la mejor relación es la $f_3(p) \geq 0$ para valores del momento p pequeños, el resto de funciones tienen un valor más alejado de la igualdad y si se comparan entre sí se llega a la conclusión de que cada una es mejor para un rango de valores de p concreto. Para los átomos del Grupo II no hay ninguna función que sea mejor que las otras para valores de p pequeños. Para valores de p suficientemente grandes, teniendo en cuenta el comportamiento asintótico de $\gamma(p)$, se verifica que $f_4(p)$ tiende más rápidamente a cero, que el resto de funciones; por lo tanto para valores altos de p la desigualdad más precisa es la correspondiente a $f_4(p) \geq 0$. En las siguientes dos gráficas se ilustra lo anteriormente expuesto.

Se ha representado gráficamente el valor de las diferentes funciones f_i ($i = 1, 2, 3, 4$) para un átomo del grupo I (Mn, $Z = 25$) y para uno del grupo II (Br, $Z = 35$), a modo de ejemplo. En todos los casos se ha comprobado que el comportamiento asintótico a largas distancias conocido para la $\gamma(p)$ permite decir rigurosamente que las expresiones $f_i(p)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) son positivas para altos valores de p .



2.7 Relaciones entre magnitudes atómicas

Haciendo uso de las propiedades de carácter hidrogenoide y de tipo cúspide de la densidad de momento $\gamma(p)$ descritas para sistemas atómicos en las secciones (2.5) y (2.6), respectivamente, se pueden obtener relaciones, normalmente en forma de desigualdad, que involucran magnitudes experimentalmente medibles, o bien con un significado físico importante. Estas magnitudes están estrechamente relacionadas con los valores esperados $\langle p^n \rangle$ con $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ cuyo interés ya ha sido descrito en la introducción a este capítulo. Se utilizará para ello la técnica de momentos de Stieltjes [SHO43], que se describe brevemente en el apéndice C.

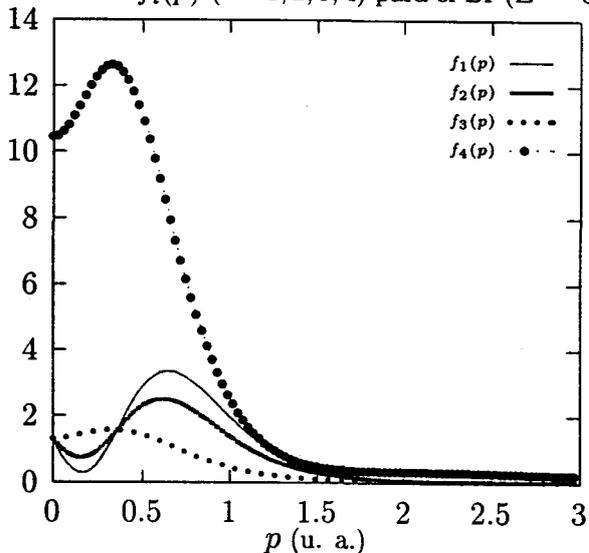
Consideremos una función definida positiva $f(x)$, $x \in [0, \infty)$ y sea

$$\nu_\beta = \int_0^\infty x^\beta f(x) dx,$$

su momento de orden β ; entonces se verifican las siguientes relaciones:

$$\Delta_k^\alpha(t) \geq 0; \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Funciones $f_i(p)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) para el Br ($Z = 35$)



donde

$$\Delta_k^\alpha(t) \equiv \begin{vmatrix} \nu_\alpha & \nu_{\alpha+t} & \dots & \nu_{\alpha+kt} \\ \nu_{\alpha+t} & \nu_{\alpha+2t} & \dots & \nu_{\alpha+(k+1)t} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\alpha+kt} & \nu_{\alpha+(k+1)t} & \dots & \nu_{\alpha+2kt} \end{vmatrix}$$

siendo α y t parámetros cualesquiera con $t > 0$ para los que existen los momentos $\{\nu_\alpha, \dots, \nu_{\alpha+2kt}\}$. Por su simplicidad e interés, generalmente haremos hincapié en los casos más sencillos:

$$k = 0 \quad \nu_\alpha \geq 0$$

$$k = 1 \quad \nu_\alpha \nu_{\alpha+2t} - \nu_{\alpha+t}^2 \geq 0.$$

Cuando uno aumenta el valor de k , es decir, cuando se aumenta el número de momentos involucrados, los resultados mejoran substancialmente, ya que de una manera explícita estamos aumentando la información que tenemos de nuestra densidad $f(x)$.

Se aplicará a continuación la técnica anterior a las funciones densidad que se han encontrado en las dos últimas secciones de forma numérica.

1. Densidades asociadas a las acotaciones de $\gamma(p)$ mediante funciones de tipo hidrogenoide:

A partir de estas densidades se pueden obtener diferentes relaciones entre distintas magnitudes que podemos añadir a las ya obtenidas en la Sección 2.4.

Relaciones asociadas a la positividad de $g_1(p)$. Se señalarán las cotas inferiores al máximo absoluto de $\gamma(p)$, γ_{max} , que aparecen teniendo en cuenta que $g_1(p) \geq 0$, por ser las mejores aunque se pueden considerar las mismas desigualdades como cotas a otras magnitudes.

Cotas Inferiores a γ_{max}

Definimos el momento de orden n asociado a la función en estudio como:

$$\xi_n \equiv \int_0^{\infty} g_1(p) p^n dp, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4$$

(a) El teorema de Stieltjes permite afirmar que

$$\xi_n \geq 0, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4$$

de donde se deduce que

$$\gamma_{max} \geq \frac{\langle p^{n-2} \rangle}{4\pi\delta_n} \equiv L_n \quad (2.16)$$

donde

$$\delta_n = \int_0^{\infty} \frac{Z^8 p^n}{(Z^2 + (p - p_{max1})^2)^4} dp$$

se puede calcular analíticamente de forma sencilla.

Podemos ver la bondad de las cotas comparando el valor de las mismas y de la magnitud que vamos a acotar dentro de un marco de trabajo H-F, es decir, calculando el cociente R_n que definimos a continuación:

$$R_n \equiv \frac{\langle p^{n-2} \rangle}{4\pi\delta_n} \frac{1}{\gamma_{max}} \quad (2.17)$$

Tanto L_n como R_n aparecen para todos los átomos neutros con $Z = 1 - 92$ en las Tablas (2.4)-(2.12) que veremos a continuación.

(b) Por otra parte el teorema de Stieltjes también permite afirmar que se cumple la siguiente inecuación:

$$\xi_n \xi_{n+2} - \xi_{n+1}^2 \geq 0, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4$$

que conduce a la siguiente cota en términos de tres momentos, Z y p_{max} :

$$\gamma_{max} \geq \frac{-\frac{b_n}{a_n} + \left(\frac{b_n^2}{a_n^2} - \frac{4c_n}{a_n}\right)^{1/2}}{2} \equiv L'_n \quad (2.18)$$

siendo

$$a_n = \delta_n \delta_{n+2} - \delta_{n+1}^2$$

$$b_n = -\delta_{n+2} \nu_n - \delta_n \nu_{n+2} + 2\delta_{n+1} \nu_{n+1}$$

$$c_n = \nu_n \nu_{n+2} - \nu_{n+1}^2$$

con

$$\nu_n = \frac{\langle p^{n-2} \rangle}{4\pi}$$

Ahora podemos comparar también cada cota con el valor exacto correspondiente dentro del marco Hartree-Fock en el que se está trabajando y lo haremos definiendo el cociente entre los dos valores:

$$R'_n = \frac{L'_n}{\gamma_{max}}$$

e igual que anteriormente, los resultados para todos los átomos los encontramos en las Tablas (2.4)-(2.12) para $n = 0, 1$. Vemos en ellas como las cotas son de elevada precisión y mejoran cuando se aumenta el valor de n y, como era de esperar, cuando crece el número de momentos que aparecen en las distintas desigualdades.

Z	$\gamma_{\text{máx}}$	L_0	R_0	L'_0	R'_0
2	0.4398668	0.1081518	0.2458740	0.2581988	0.5869932
4	5.954397	4.929163	0.8278191	5.917082	0.9937333
10	0.2871198	0.2073817	0.7222830	0.2829292	0.9854048
20	18.93852	18.44873	0.9741380	18.93684	0.9999112
44	7.004038	6.891055	0.9838689	7.003693	0.9999507
50	4.246151	4.142625	0.9756188	4.245891	0.9999387
62	28.02031	27.80651	0.9923699	28.02012	0.9999933
85	2.943507	2.884906	0.9800916	2.943418	0.9999700
92	34.13126	33.96336	0.9950808	34.13117	0.9999974

Tabla 2.4: Positividad de $g_1(p)$. Cotas (2.16) y (2.18) para $n = 0$

Z	$\gamma_{\text{máx}}$	L_1	R_1	L'_1	R'_1
2	0.4398668	0.1843073	0.4190071	0.2923176	0.6645594
4	5.954397	5.765841	0.9683332	5.929475	0.9958146
10	0.2871198	0.2648981	0.9226050	0.2851421	0.9931120
20	18.93852	18.91974	0.9990084	18.93798	0.9999717
44	7.004038	6.999905	0.9994099	7.003959	0.9999886
50	4.246151	4.242508	0.9991420	4.246091	0.9999859
62	28.02031	28.01718	0.9998881	28.02027	0.9999987
85	2.943507	2.941909	0.9994572	2.943490	0.9999942
92	34.13126	34.12953	0.9999493	34.13124	0.9999996

Tabla 2.5: Positividad de $g_1(p)$. Cotas (2.16) y (2.18) para $n = 1$

Relaciones asociadas a la positividad de $g_2(p)$

Recordemos que $g_2(p) = -\gamma'(p)(p^2 + Z^2) - 8p\gamma(p)$ y por lo tanto el momento de orden n asociado a esta densidad viene dado por:

$$\omega_n \equiv \int_0^\infty g_2(p)p^n dp = \frac{n-6}{4\pi} \langle p^{n-1} \rangle + nZ^2 \frac{\langle p^{n-3} \rangle}{4\pi}$$

con $n = 1, \dots, 5$ siendo $\omega_0 = -\frac{6}{4\pi} \langle p^{-1} \rangle + Z^2 \gamma(0)$. Veamos cuales son las relaciones entre magnitudes que se obtienen:

- A partir de la propiedad $\omega_n \geq 0$, debido a la no negatividad de la función $g_2(p)$, aparecen las siguientes desigualdades:

Tabla 2.6: Positividad de $g_2(p)$

n	Desigualdad
0	$\gamma(0) \geq \frac{3}{\pi Z^2} J(0) \equiv A_{\gamma(0)}$
1	$\langle p^{-2} \rangle \geq \frac{5}{Z} \equiv A_{\langle p^{-2} \rangle}$
2	$J(0) \geq -\frac{\pi K_0}{Z^2} \equiv A_{J(0)}$
3	$T_{NR} \leq \frac{Z^3}{2} \equiv A_{T_{NR}}$
4	$K_0 \leq -\frac{3\pi}{4Z^2} \langle \rho \rangle \equiv A_{K_0}$
5	$T_{BP} \geq -\frac{5Z^2}{4c^2} T_{NR} \equiv A_{T_{BP}}$

- Si ahora se tiene en cuenta la relación que también se verifica $\omega_n \omega_{n+2} - \omega_{n+1}^2 \geq 0$ para $n = 0, 1, 2, 3$ se obtienen mejoras a algunas de las expresiones anteriores:

Tabla 2.7: Positividad de $g_2(p)$

n	Desigualdad
0	$\gamma(0) \geq \frac{3}{\pi Z^2} J(0) + \frac{(-5Z + Z^2 \langle p^{-2} \rangle)^2}{16\pi Z^2 (J(0)Z^2 + \pi K_0)} \equiv B_{\gamma(0)}$
1	$T_{NR} \leq \frac{Z^3}{2} - \frac{8(Z^2 J(0) + \pi K_0)^2}{3(-5Z + Z^2 \langle p^{-2} \rangle)} \equiv B_{T_{NR}}$
2	$J(0) \geq -\frac{\pi K_0}{Z^2} + \frac{9}{8Z^2} \frac{(-2T_{NR} + Z^3)^2}{-\frac{3\pi^2}{2} \langle \rho \rangle - 2Z^2 \pi K_0} \equiv B_{J(0)}$
3	$T_{BP} \geq -\frac{5Z^2}{4c^2} T_{NR} + \frac{4}{3} \frac{(-\frac{3\pi^2}{2} \langle \rho \rangle - 2Z^2 \pi K_0)^2}{Z^3 - 2T_{NR}} \equiv B_{T_{BP}}$

Aquí hay que tener en cuenta que las relaciones anteriores son válidas para átomos pertenecientes al Grupo I dentro de la clasificación hecha en la Sección 2.2

2. Densidades asociadas a las condiciones de tipo “cúspide” que ya definimos en la Sección 2.6 como $f_1(p)$, $f_2(p)$, $f_3(p)$ y $f_4(p)$. Haciendo uso del teorema de Stieltjes y teniendo de nuevo en cuenta la positividad de estas funciones obtendremos de este modo nuevos conjuntos de cotas.

(a) Desigualdades asociadas a $f_1(p)$. Los momentos asociados a esta función vienen dados por la expresión:

$$\nu_n = \int_0^\infty f_1(p)p^n dp = \frac{1}{4\pi}(\langle p^{n-2} \rangle + n\langle p^{n-3} \rangle)$$

para $n = 1, \dots, 6$, siendo $\nu_0 = \frac{1}{4\pi}\langle p^{-2} \rangle + \gamma(0)$. Teniendo en cuenta que se verifica la relación $\nu_n \nu_{n+2} - \nu_{n+1}^2 \geq 0$ obtenemos el conjunto de desigualdades que aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 2.8: Positividad de $f_1(p)$

n	Desigualdad
0	$\gamma(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left(\frac{(2J(0) + \langle p^{-2} \rangle)^2}{Z + 4J(0)} - \langle p^{-2} \rangle \right) = C_{\gamma(0)}$
1	$K_0 \leq \frac{3Z}{\pi} - \frac{(Z + 4J(0))^2}{\pi(2J(0) + \langle p^{-2} \rangle)} = C_{K_0}$
2	$J(0) \geq \frac{(-K_0\pi + 3Z)^2}{8(T_{NR} - 2K_0\pi)} - \frac{Z}{4} = C_{J(0)}$
2	$T_{NR} \geq \frac{(3Z - K_0\pi)^2}{2(Z + 4J(0))} + 2K_0\pi = C_{T_{NR}}$
3	$\langle \rho \rangle \geq \frac{8}{3\pi^2} \frac{(T_{NR} - 2\pi K_0)^2}{3Z - \pi K_0} - \frac{20}{3\pi^2} T_{NR} = C_{\langle \rho \rangle}$
4	$K_0 \leq \frac{T_{NR}}{2\pi} - \frac{1}{4\pi} \frac{(\frac{3\pi^2}{2}\langle \rho \rangle + 10T_{NR})^2}{-8c^2 T_{BP} + 18\pi^2 \langle \rho \rangle} = C_{K_0}^*$
4	$T_{BP} \leq \frac{9\pi^2}{8c^2} \langle \rho \rangle - \frac{(\frac{3\pi^2}{2}\langle \rho \rangle + 10T_{NR})^2}{16c^2(T_{NR} - 2\pi K_0)} = C_{T_{BP}}$

(b) Desigualdades asociadas a $f_2(p)$. Los momentos de la función positiva $f_2(p)$ vienen dados por:

$$\tau_n = \int_0^\infty f_2(p)p^n dp = \frac{1}{4\pi}(\langle p^{n-2} \rangle + \frac{n}{Z\beta}\langle p^{n-3} \rangle) + \frac{\gamma(0)}{Z\beta}\delta_{0n}$$

donde $n = 1, \dots, 6$, siendo $\tau_0 = \frac{1}{4\pi} \langle p^{-2} \rangle + \frac{\gamma(0)}{Z^\beta}$. Las relaciones que se obtienen teniendo en cuenta la relación $\tau_n \tau_{n+2} - \tau_{n+1}^2 \geq 0$ son las que aparecen en la tabla siguiente.

Tabla 2.9: Positividad de $f_2(p)$

n	Desigualdad
0	$\gamma(0) \geq \frac{Z^\beta}{4\pi} \left(\frac{(2J(0) + \frac{\langle p^{-2} \rangle}{Z^\beta})^2}{Z + \frac{4J(0)}{Z^\beta}} - \langle p^{-2} \rangle \right) = D_{\gamma(0)}$
1	$K_0 \leq \frac{3Z^{1-\beta}}{\pi} - \frac{(Z+4J(0)/Z^\beta)^2}{\pi(2J(0)+\langle p^{-2} \rangle/Z^\beta)} = D_{K_0}$
2	$J(0) \geq \frac{Z^\beta(-K_0\pi+3Z)^2}{8(T_{NR}-2K_0\pi)} - \frac{Z^{1+\beta}}{4} = D_{J(0)}$
2	$T_{NR} \geq \frac{(3Z^{1-\beta}-K_0\pi)^2}{2(Z+4J(0)/Z^\beta)} + 2K_0\pi/Z^\beta = D_{T_{NR}}$
3	$\langle \rho \rangle \geq \frac{8}{3\pi^2} \frac{(T_{NR}-2\pi K_0/Z^\beta)^2}{3Z^{1-\beta}-\pi K_0} - \frac{20}{3\pi^2 Z^\beta} T_{NR} = D_{\langle \rho \rangle}$
4	$K_0 \leq \frac{T_{NR}Z^\beta}{2\pi} - \frac{Z^\beta \left(\frac{3\pi^2}{2} \langle \rho \rangle + 10T_{NR}/Z^\beta \right)^2}{4\pi \left(-8c^2 T_{BP} + 18\pi^2 \langle \rho \rangle / Z^\beta \right)} = D_{K_0}^*$
4	$T_{BP} \leq \frac{9\pi^2}{8c^2 Z^\beta} \langle \rho \rangle - \frac{\left(\frac{3\pi^2}{2} \langle \rho \rangle + 10T_{NR}/Z^\beta \right)^2}{16c^2 (T_{NR} - 2\pi K_0/Z^\beta)} = D_{T_{BP}}$

(c) Desigualdades asociadas a $f_3(p)$. Los momentos asociados a la función $f_3(p)$ vienen dados por:

$$\eta_n = \int_0^\infty f_3(p) p^n dp = \frac{1}{4\pi} (\langle p^{n-2} \rangle - \frac{n}{Z} \langle p^{n-3} \rangle) - \frac{\gamma(0)}{Z} \delta_{0n}$$

para $n = 1, \dots, 6$ y $\eta_0 = \frac{\langle p^2 \rangle}{4\pi} - \frac{\gamma(0)}{Z}$. Todas las relaciones que se expongan a continuación son válidas para átomos neutros en su estado fundamental y con $Z = 5 - 92$. En primer lugar se muestran las relaciones que se derivan de la desigualdad $\eta_n \geq 0$ para $n = 0, 1, \dots, 6$.

Tabla 2.10: Positividad de $f_3(p)$

n	Desigualdad
0	$\gamma(0) \leq \frac{\langle p^{-2} \rangle Z}{4\pi} = E_{\gamma(0)}$
1	$J(0) \geq \frac{\langle p^{-2} \rangle}{2Z} = E_{J(0)}$
2	$J(0) \leq \frac{Z^2}{4} = E_{J(0)}^*$
3	$-K_0 \geq 3/\pi = E_{K_0}$
4	$T_{NR} \geq \frac{-K_0\pi^2}{Z} = E_{T_{NR}}$
5	$\langle \rho \rangle \geq \frac{20T_{NR}}{3\pi^2 Z} = E_{\langle \rho \rangle}$
6	$T_{BP} \leq \frac{-9\pi^2 \langle \rho \rangle}{8c^2 Z} = E_{T_{BP}}$

Las expresiones derivadas de la desigualdad $\eta_n \eta_{n+2} - \eta_{n+1}^2 \geq 0$ para $n = 0, 1, 2, 3, 4$ son las que aparecen a continuación.

Tabla 2.11: Positividad de $f_3(p)$

n	Desigualdad
0	$\gamma(0) \leq \frac{Z}{4\pi} \langle p^{-2} \rangle - \frac{Z^2 (2J(0) - \langle p^{-2} \rangle / Z)^2}{4\pi (Z^2 - 4J(0))} = F_{\gamma(0)}$
1	$K_0 \leq -\frac{3}{\pi} - \frac{(Z - 4J(0))^2}{\pi(2J(0) - \langle p^{-2} \rangle / Z)} = F_{K_0}$
2	$J(0) \leq \frac{Z^2}{4} - \frac{Z^2 (K_0\pi + 3)^2}{8 T_{NR}Z + 2K_0\pi} = F_{J(0)}$
2	$T_{NR} \geq \frac{Z (K_0\pi + 3)^2}{2 (Z^2 - 4J(0))} - \frac{K_0 2\pi}{Z} = F_{T_{NR}}$
3	$\langle \rho \rangle \geq \frac{2}{3\pi^2} \left(10T_{NR}/Z + \frac{(2T_{NR} + 4K_0\pi/Z)^2}{-K_0\pi - 3} \right) = F_{\langle \rho \rangle}$
4	$K_0 \geq -\frac{Z}{\pi} \left(T_{NR}/2 - \frac{1}{4} \frac{(3\pi^2 \langle \rho \rangle / 2 - 10T_{NR}/Z)^2}{-8c^2 T_{BP} - 18\pi^2 / (2Z) \langle \rho \rangle} \right) = F_{K_0}^*$
4	$T_{BP} \leq -\frac{1}{8c^2} \left(\frac{9\pi^2 \langle \rho \rangle}{Z} + \frac{(3\pi^2 \langle \rho \rangle / 2 - 10T_{NR}/Z)^2}{2T_{NR} + 4K_0\pi/Z} \right) = F_{T_{BP}}$

(d) Desigualdades asociadas a $f_4(p)$. Los momentos asociados a la den-

idad $f_4(p)$ vienen dado por la expresión

$$\zeta_n = \int_0^\infty f_4(p)p^n dp = \frac{(7-n)}{4\pi} \langle p^{n-2} \rangle$$

para $n = 0, 1, \dots, 6$. Las desigualdades que aparecen asociadas a las relaciones $\zeta_n \zeta_{n+2} - \zeta_{n+1}^2 \geq 0$ con $n = 0, 1, 2, 3, 4$ son las que siguen:

Tabla 2.12: Positividad de $f_4(p)$

n	Desigualdad
0	$\langle p^{-2} \rangle Z \geq \frac{3^2 2^4}{7 \cdot 5} J^2(0)$
1	$-K_0 \pi J(0) \geq \frac{5^2}{2^4 3} Z^2$
2	$Z T_{NR} \geq \frac{2^3 \pi^2}{5 \cdot 3} K_0^2$
3	$-K_0 \langle \rho \rangle \geq \frac{3 T_{NR}}{2 \pi^2}$
4	$-T_{NR} T_{BP} \geq \frac{3 \pi^4}{16 c^2} \langle \rho \rangle^2$

Cabe señalar que es posible obtener un conjunto de relaciones mucho más amplio, sin perder su simplicidad matemática, teniendo en cuenta (i) las desigualdades determinantes Δ_k^α con $k \geq 2$ (véase apéndice C), y (ii) que la desigualdad correspondiente a $k = 1$ y que se expresa en la forma

$$\mu_\alpha \mu_{\alpha+2t} \geq \mu_{\alpha+t}^2 \quad t > 0$$

constituye un caso particular de la relación más general

$$(\mu_\alpha)^s (\mu_{\alpha+s+t})^t \geq (\mu_{\alpha+t})^{s+t} \quad s, t > 0$$

que se obtiene a partir de la desigualdad de Hölder generalizada [MAR79, ANG93b] sin más que tomar $s = t$.

Capítulo 3

Densidad electrónica de pares

3.1 Introducción

El estudio del movimiento relativo entre pares de electrones es una pieza fundamental para conocer la estructura electrónica de los átomos y moléculas. La densidad electrónica de pares, o el promedio esférico de la misma, es una herramienta adecuada para llevar a cabo este propósito. En el espacio de posiciones, se definen la densidad de pares tridimensional $I(\mathbf{u})$ y su promedio esférico $h(u)$, de un sistema de N electrones con $N \geq 2$ de la forma siguiente [COU61, THA87]:

$$I(\mathbf{u}) \equiv \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \delta[\mathbf{u} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \right\rangle, \quad (3.1)$$

$$h(u) \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\mathbf{u}} I(\mathbf{u}), \quad (3.2)$$

donde $\mathbf{u} \equiv (u, \Omega_{\mathbf{u}})$, $\delta(\mathbf{r})$ es la función delta de Dirac tridimensional y $\langle A \rangle$ denota el valor esperado de A . Las densidades de pares $I(\mathbf{u})$ y $h(u)$ representan las funciones densidad de probabilidad de que el vector posición $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ y su módulo $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ asociado a cualquier par de electrones j y k , sean \mathbf{u} y u , respectivamente. Las dos densidades están normalizadas al número de pares

de electrones:

$$\int d\mathbf{u}I(\mathbf{u}) = 4\pi \int_0^\infty duu^2h(u) = N(N-1)/2. \quad (3.3)$$

La densidad de pares en el espacio de momentos viene definida de forma análoga por

$$\bar{I}(\mathbf{v}) \equiv \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \delta[\mathbf{v} - (\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_k)] \right\rangle \quad (3.4)$$

$$\bar{h}(v) \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\mathbf{v}} \bar{I}(\mathbf{v}), \quad (3.5)$$

con la normalización

$$\int d\mathbf{v} \bar{I}(\mathbf{v}) = 4\pi \int_0^\infty dvv^2\bar{h}(v) = N(N-1)/2. \quad (3.6)$$

donde $\mathbf{v} \equiv (v, \Omega_{\mathbf{v}})$. Las densidades de pares $\bar{I}(\mathbf{v})$ y $\bar{h}(v)$ son las funciones densidad de probabilidad de que el vector momento relativo $\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_k$ y su módulo $|\mathbf{p}_j - \mathbf{p}_k|$, de cualquier par de electrones j y k , sean \mathbf{v} y v , respectivamente.

La densidad de pares en el espacio de posiciones es experimentalmente accesible mediante dispersión de rayos X o de electrones a altas energías [SMI77, STE77, BAR91]. La densidad $h(u)$ ha sido utilizada para el análisis de varios problemas físicos y químicos tales como las reglas de Hund [KAT72, REG84], enlaces químicos [BOY88, SAR90, WAN94, CIO96], huecos de Coulomb (ver e. g. [COU61, THA76, UGA85]), y funcionales de la densidad de correlación [SHA85, COL87].

Las propiedades analíticas conocidas de $h(u)$ son la no negatividad, la denominada condición de cúspide $h(0) = h'(0)$ y la existencia de al menos un máximo para algún $u > 0$ [THA76]. Recientemente se ha investigado la estructura de la densidad de pares $h(u)$ en el espacio de posiciones para átomos helioides y se ha encontrado que $h(u)/u^\alpha$, $\alpha \geq 0$ es monótonamente decreciente desde el origen, convexa y logconvexa para valores específicos de α [DEH92a, DEH92b, KOG93e]. La propiedad local $h(0)$ tiene un especial interés ya que aparece en el cálculo de correcciones relativistas [BET57]

y radiativas [KAB57] a la energía en el estado fundamental de átomos e iones, además de ser una medida de la coalescencia electrón-electrón [THA76, DEH93, ANG93b]. La relación de cúspide [THA76] ha sido extendida en la forma $h'(u) \leq h(u)$ [DEH92b].

Por otra parte los momentos de la densidad electrónica de pares $h(u)$

$$\langle u^k \rangle = \int u^k I(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 4\pi \int_0^\infty u^{k+2} h(u) du$$

con $k > -3$, permiten caracterizar totalmente a dicha densidad. Es por esto que cualquier conocimiento relativo a los valores $\langle u^k \rangle$ presenta un interés especial en el estudio de la estructura de $h(u)$. Entre las magnitudes $\langle u^k \rangle$, merece especial atención el caso $k = -1$, que corresponde a la energía de repulsión electrón-electrón [THA87b]

$$E_{ee} = \langle u^{-1} \rangle = \int \frac{I(\mathbf{u})}{u} d\mathbf{u},$$

así como el caso $k = 0$ que representa el número total de pares electrónicos para el sistema de N electrones $\langle u^0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2}$ [THA87b] y $\langle u \rangle$ la distancia interelectrónica promedio.

La densidad de pares en el espacio de momentos es un concepto mucho menos familiar y no ha sido tan estudiada como la densidad de pares en el espacio de posiciones (ver e. g. [SAR96]). Hay que señalar que también es una magnitud experimentalmente accesible mediante técnicas de dispersión ($e, 3e$) y ($\gamma, 2e$) [NEU77, SMI78, LEV84]. La densidad de pares $\bar{h}(v)$ ha sido aplicada al estudio del problema de correlación de Coulomb [UGA87, BAN93, WAN93]. Sin embargo, estos estudios han sido llevados a cabo haciendo uso de funciones de onda construidas en una determinada base, las cuales pueden no ser suficientemente aproximadas. Además, del mismo modo que ocurre para la $h(u)$, los momentos de la densidad $\bar{h}(v)$ permiten caracterizar totalmente esta densidad y vienen definidos por

$$\langle v^k \rangle = \int v^k \bar{I}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 4\pi \int_0^\infty v^{k+2} \bar{h}(v) dv$$

El objetivo de este capítulo es el estudio de la estructura de las densidades de pares $h(u)$ en el espacio de posiciones y $\bar{h}(v)$ en el de momentos para una muestra de 53 átomos neutros desde el He ($Z = 2$) hasta el Xe ($Z = 54$) en su estado fundamental. Se ha utilizado (ver Sección 3.2) un método Hartree-Fock numérico [FRO72] en lugar del método convencional de tipo Roothan-Hartree-Fock en el que las funciones de onda atómicas se expresan por medio de un desarrollo en una base adecuada.

Brevemente, los resultados obtenidos [KOG97f] muestran:

- La función densidad $h(u)$ es una función unimodal con un máximo en $u = 0$ para los 53 átomos de la muestra considerada en nuestro estudio.
- La densidad de pares en el espacio de momentos, $\bar{h}(v)$, calculada a lo largo de la muestra permite agrupar a los átomos de la misma en tres tipos: (i) 18 átomos tienen una densidad unimodal con un máximo en $v = 0$, (ii) 32 átomos tienen una densidad unimodal con un mínimo local en $v = 0$ y un máximo en $v > 0$, y (iii) 3 átomos tienen una densidad bimodal con un máximo primario en $v = 0$ y uno secundario en $v > 0$.

Estas distintas características de las densidades $h(u)$ y $\bar{h}(v)$, que se describen en las Secciones 3.3 y 3.4 respectivamente, son discutidas detallada y microscópicamente en base a las contribuciones de los electrones en un par de subcapas atómicas y orbitales con espín atómicos.

3.2 Método computacional

La función de onda de un átomo de N electrones o un ión atómico en el modelo Hartree-Fock viene dada por un determinante de Slater construido

con funciones de onda monoparticulares ϕ_j

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}$$

donde (\mathbf{r}_i, σ_i) representan la posición y el espín de la partícula i -ésima, siendo $\phi_j(\mathbf{r}, \sigma) = \psi_j(\mathbf{r})\eta_j(\sigma)$ y donde el orbital espacial $\psi_j(\mathbf{r})$ tiene la forma,

$$\psi_j(\mathbf{r}) = R_j(r)Y_{l_j m_j}(\Omega_r), \quad (3.7)$$

siendo $Y_{l_j m_j}(\Omega_r)$ un armónico esférico y $\mathbf{r} = (r, \Omega_r)$. Entonces, la regla de Condon-Slater (ver, por ejemplo, [LEV91]) nos permite escribir la densidad de pares esféricamente promediada $h(u)$ como una contribución de pares de orbitales atómicos:

$$h(u) = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N h_{jk}(u), \quad (3.8)$$

$$h_{jk}(u) = (2\pi^2)^{-1} \int_0^\infty ds s^2 j_0(us) H_{jk}(s), \quad (3.9)$$

donde $j_l(x)$ es la función esférica de Bessel de primera especie de orden l , y

$$H_{jk}(s) = H_{jj,kk}(s) - \delta_{m_j m_k} H_{jk,kj}(s), \quad (3.10)$$

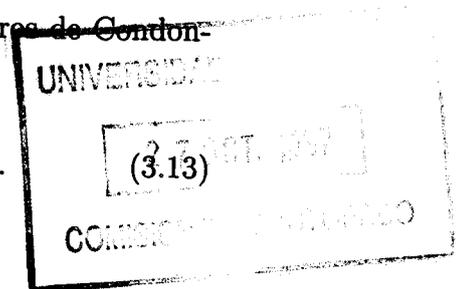
donde $\delta_{m_j m_k}$ es la delta de Kronecker. Las formas explícitas de $H_{jj,kk}$ y $H_{jk,kj}$ que aparecen en la ecuación (3.10) son obtenidas [KOG97b] como

$$H_{jj,kk}(s) = \sum_{l=0}^{\min(2l_j, 2l_k)} (2l+1) a^l(l_j m_j; l_k m_k) W_{ljj}^*(s) W_{lkk}(s), \quad (3.11)$$

$$H_{jk,kj}(s) = \sum_{l=|l_j-l_k|}^{l_j+l_k} (2l+1) b^l(l_j m_j; l_k m_k) W_{ljk}(s) W_{lkj}(s), \quad (3.12)$$

donde la sumas corren sobre todos los enteros entre los valores especificados, los símbolos $a^k(lm, l'm')$ y $b^k(lm, l'm')$ son los parámetros de Condon-Shortley [CON70] y

$$W_{ljk}(s) \equiv \int_0^\infty dr r^2 j_l(sr) R_j^*(r) R_k(r) = W_{lkj}^*(s).$$



La función de onda del sistema de N electrones en el espacio de momentos viene dada por la transformada $3N$ -dimensional de Fourier de la correspondiente función de onda en el espacio de posiciones. Por lo tanto la función de onda Hartree-Fock en el espacio de momentos tiene la misma estructura que en el espacio de posiciones, siempre que se sustituya el orbital en el espacio de posiciones $\psi_k(\mathbf{r})$ por el correspondiente orbital en el espacio de momentos

$$\phi_k(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

Desarrollando $\exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r})$ en la ecuación (3.14), haciendo uso de ondas planas [LEV91] e integrando sobre la variable angular Ω_r se encuentra que el orbital de momentos correspondiente a la ecuación (3.7) es

$$\phi_k(\mathbf{p}) = P_k(p)Y_{l_k m_k}(\Omega_p),$$

donde $\mathbf{p} = (p, \Omega_p)$ y

$$P_k(p) = (-i)^{l_k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty dr r^2 j_{l_k}(pr) R_k(r).$$

Consecuentemente, la estructura de ambas densidades de pares esféricamente promediadas es la misma en ambos espacios y por lo tanto todas las expresiones del espacio de posiciones son válidas también en el espacio de momentos si sustituimos $h(u)$ por $\bar{h}(v)$ y $R_k(r)$ por $P_k(p)$. A continuación se describen algunos detalles del procedimiento numérico utilizado.

Cada uno de los multipletes atómicos LS se expresa en general como una combinación finita de determinantes de Slater en la teoría Hartree-Fock, donde L y S representan los números cuánticos angulares totales orbital y de espín, respectivamente.

En primer lugar para todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 2 - 54$, se ha examinado la estructura de las correspondientes funciones de onda Hartree-Fock y se confirma que entre los $(2L+1)(2S+1)$ multipletes existe al menos un estado con un conjunto de valores de las componentes- z M_L y M_S

específicos de L y S que da lugar a una función de onda monodeterminantal a la cual puede aplicarse el método descrito al comienzo de esta Sección.

Para estos términos fundamentales LS de los 53 átomos, las funciones radiales $R_j(r)$ en el espacio de posiciones han sido generadas utilizando un método Hartree-Fock numérico basándose en una modificación del conocido programa MCHF72 [FRO72] llevada a cabo por Koga y col. [KOG97b, KOG97c, KOG97d] y que se resume a continuación. En la referencia [KOG97c] se puede encontrar una tabla donde se relacionan las configuraciones electrónicas y los términos LS en el estado fundamental considerados en nuestro estudio. A los productos $r^2 R_j(r) R_k(r)$ de dos funciones radiales se les ha calculado su transformada de Hankel de forma numérica para obtener $W_{ljk}(s)$, haciendo uso del algoritmo de Talman [TAL83]. A continuación se puede obtener $H_{jk}(s)$ como la suma de productos de dos $W_{ljk}(s)$ con sus correspondientes coeficientes (expresiones (3.10)-(3.12)). Los parámetros a^k y b^k han sido tomados del libro de Slater [SLA60]. Por último, se lleva a cabo una nueva transformada de Hankel para obtener a partir de $H_{jk}(s)$ la función $h_{jk}(u)$ y así obtener la densidad de pares esféricamente promediada.

Para el cálculo en el espacio de momentos, en primer lugar se calcula la transformada de Hankel de la función $R_j(r)$ para obtener la función $P_j(p)$. Utilizando un procedimiento análogo al ya expuesto para el espacio de posiciones, se calcula el valor de $\bar{h}_{jk}(v)$.

3.3 Densidad de pares en el espacio de posiciones

Los resultados principales obtenidos en este estudio sobre esta magnitud se ejemplifican y resumen en las Figuras 3.1-3.3 y en la Tabla 3.1.

En la Figura 3.1 se ha representado la densidad de pares $h(u)$ para varios

átomos en su estado fundamental obtenida en este estudio. En esta sección las densidades se han normalizado a la unidad en lugar de hacerlo a $N(N - 1)/2$ para facilitar así la comparación entre densidades de distintos átomos.

La densidad de pares para los átomos de F y Al decrece suavemente cuando u se incrementa. Las densidades de los átomos de Mn, Kr y Cd son también funciones monótonamente decrecientes, sin embargo tienen cambios de convexidad. En el caso del átomo de Kr, por ejemplo se observa una región con diferente convexidad del resto para $0.05 \leq u \leq 0.15$. Un estudio análogo y sistemático muestra que la densidad de pares $h(u)$ en el espacio de posiciones es una función unimodal con un máximo en $u = 0$ para los 53 átomos considerados.

En la Tabla 3.1 se da una relación de valores de la altura máxima $h_{max} = h(0)$ para $h(u)$. El valor del máximo h_{max} aumenta gradualmente cuando incrementamos Z y además se ha encontrado que la relación $h(0) \cong 0.0424Z^{2.3}/(Z - 1)$ es una excelente aproximación al valor de este máximo. La densidad de pares $h(u)$ en $u = 0$ se denomina densidad de coalescencia electrón-electrón [DEH93] y representa la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones cualesquiera en la misma posición. Una discusión detallada de la propiedad de densidad de coalescencia electrón-electrón $h(0)$ se puede encontrar en las referencias [DEH93, KOG94b, KOG97d]. La densidad de pares $h(u)$ debe satisfacer la condición de cúspide [THA76] $h'(0) = h(0)$, donde $h'(u) = dh(u)/du$. Sin embargo, se encuentra que $h'(0) = 0$ dentro del marco de trabajo Hartree-Fock, por lo tanto no se satisface la condición correcta de cúspide electrón-electrón.

Una descomposición de la densidad de pares en contribuciones de pares de subcapas muestra que para todos los átomos neutros estudiados, la contribución mayor a la función $h(u)$ proviene de los cuatro pares de subcapas más internas $1s1s$, $1s2p$, $2p2p$ y $1s2s$, lo cual implica contribuciones de 1, 12, 15 y 4 pares de orbitales electrónicos, respectivamente, cuando están to-

talmente ocupadas. Para el átomo de Kr ($Z = 36$), la Figura 3.2 ilustra estas cuatro contribuciones de entre las 36 contribuciones totales de pares de subcapas. La contribución $1s1s$ es una función unimodal con un máximo en $u = 0$, y decrece rápidamente si la comparamos con las otras contribuciones de pares de subcapas principales. El valor de la contribución $1s1s$ en $u = 0$ es unas seis veces mayor que los valores de las tres contribuciones restantes, y además la contribución del par de subcapas $1s1s$ tiene un peso significativo para pequeños valores de u .

Por otra parte, las contribuciones $1s2p$ y $2p2p$ son funciones unimodales con un máximo en $u = 0.0672$ y en 0.0810 respectivamente, contribuyendo además a $h(u)$ en la región en que la contribución de $1s1s$ es pequeña. La menor de estas cuatro principales contribuciones, la $1s2s$ es una función bimodal con un máximo primario en $u = 0$ y un máximo secundario en $u = 0.1103$. La descomposición en pares de subcapas de las contribuciones a $h(u)$, deja claro que la aparición de un cambio de convexidad en algunos átomos viene asociada a la contribución del par de subcapas $1s2s$ como se puede ver en los átomos Cd, Mn y Kr en la Figura 3.1, mientras que cuando la contribución de los pares de subcapas $1s2s$ es pequeña este cambio de convexidad no aparece, como ocurre en los átomos de F y Al.

La Figura 3.3 muestra las contribuciones típicas de pares de funciones de onda monoeléctricas, $h_{jk}(u)$, a la densidad $h(u)$ en el átomo de Kr, donde existen un total de 630 pares de funciones de onda monoeléctricas. En la Figura 3.3(a) se muestran las contribuciones procedentes de cinco pares de funciones de onda monoeléctricas con diferentes espines; $1s\alpha 1s\beta$, $1s\alpha 2s\beta$, $1s\alpha 2p_0\beta$, $2p_{-1}\alpha 2p_{+1}\beta$ y $2s\alpha 2p_0\beta$. El par $1s\alpha 1s\beta$ da una distribución unimodal con un máximo en $u = 0$ y su contribución es más de diez veces mayor que la contribución de los otros cuatro pares.

La contribución de $1s\alpha 2s\beta$ es una función bimodal con un máximo en $u = 0$ y otro en $u = 0.1171$. La contribución de $1s\alpha 2p_0\beta$ es una función

bimodal con un máximo en $u = 0.0527$. Las dos últimas contribuciones de pares de funciones de onda monoeléctricas son pequeñas comparadas con las tres anteriores. La Figura 3.3(b) muestra la contribución de cuatro pares de funciones de onda monoeléctricas con el mismo espín; $1s\alpha 2p_0\alpha$, $1s\alpha 2s\alpha$, $2p_{-1}\alpha 2p_{+1}\alpha$ y $2s\alpha 2p_0\alpha$. Nótese que las escalas en ordenadas de las Figuras 3.3(a) y 3.3(b) son diferentes. Estas cuatro contribuciones tienen distribuciones unimodales con un cero en $u = 0$ y con un máximo para $u > 0$. La propiedad $h_{jk}(0) = 0$ es válida para cualquier contribución de los orbitales j y k con el mismo espín, porque una función de onda Hartree-Fock tiene en cuenta adecuadamente el movimiento de correlación entre electrones con el mismo espín (agujero de Fermi). En las densidades de pares Hartree-Fock, el agujero de Fermi se puede mostrar haciendo uso de las ecuaciones (3.9)-(3.13) junto con la identidad,

$$\sum_{l=0}^{\min(2l_j, 2l_k)} (2l+1) a^l(l_j m_j, l_k m_k) = \sum_{l=|l_j-l_k|}^{l_j+l_k} (2l+1) b^l(l_j m_j; l_k m_k),$$

para cualesquiera l_j, m_j, l_k, m_k y la propiedad de las transformadas de Hankel

$$\int_0^\infty ds s^2 j_l(rs) j_l(r's) = \frac{\pi}{2r^2} \delta(r - r').$$

Teniendo en cuenta que las propiedades esenciales de las contribuciones de pares de funciones de onda monoeléctricas mostradas en la Figura 3.3 para el átomo de Kr son las mismas para el resto de los átomos estudiados, se puede concluir que la densidad de pares en el espacio de posiciones $h(u)$ es una función unimodal con un máximo en $u = 0$ debido a la contribución predominante del par de funciones de onda monoeléctricas $1s\alpha 1s\beta$ o a la contribución del par de subcapas $1s1s$.

Tabla 3.1: Valor del máximo de la densidad de pares $h(u)$ en los átomos del He al Xe. Notar que $h(u)$ está normalizada a la unidad en lugar de estar normalizada a $N(N-1)/2$. $A(n)$ significa $A \times 10^n$.

Z	Átomo	h_{max}	Z	Átomo	h_{max}
2	He	1.9060(-1)	29	Cu	3.5263
3	Li	2.6143(-1)	30	Zn	3.6768
4	Be	3.4984(-1)	31	Ga	3.8285
5	B	4.3792(-1)	32	Ge	3.9819
6	C	5.2860(-1)	33	As	4.1369
7	N	6.2194(-1)	34	Se	4.2934
8	O	7.2497(-1)	35	Br	4.4513
9	F	8.3269(-1)	36	Kr	4.6107
10	Ne	9.4538(-1)	37	Rb	4.7715
11	Na	1.0636	38	Sr	4.9337
12	Mg	1.1864	39	Y	5.0956
13	Al	1.3113	40	Zr	5.2582
14	Si	1.4385	41	Nb	5.4204
15	P	1.5679	42	Mo	5.5843
16	S	1.6997	43	Tc	5.7501
17	Cl	1.8338	44	Ru	5.9145
18	Ar	1.9700	45	Rh	6.0808
19	K	2.1088	46	Pd	6.2468
20	Ca	2.2498	47	Ag	6.4155
21	Sc	2.3884	48	Cd	6.5855
22	Ti	2.5273	49	In	6.7561
23	V	2.6670	50	Sn	6.9277
24	Cr	2.8045	51	Sb	7.1001
25	Mn	2.9484	52	Te	7.2734
26	Fe	3.0920	53	I	7.4476
27	Co	3.2366	54	Xe	7.6226
28	Ni	3.3823			

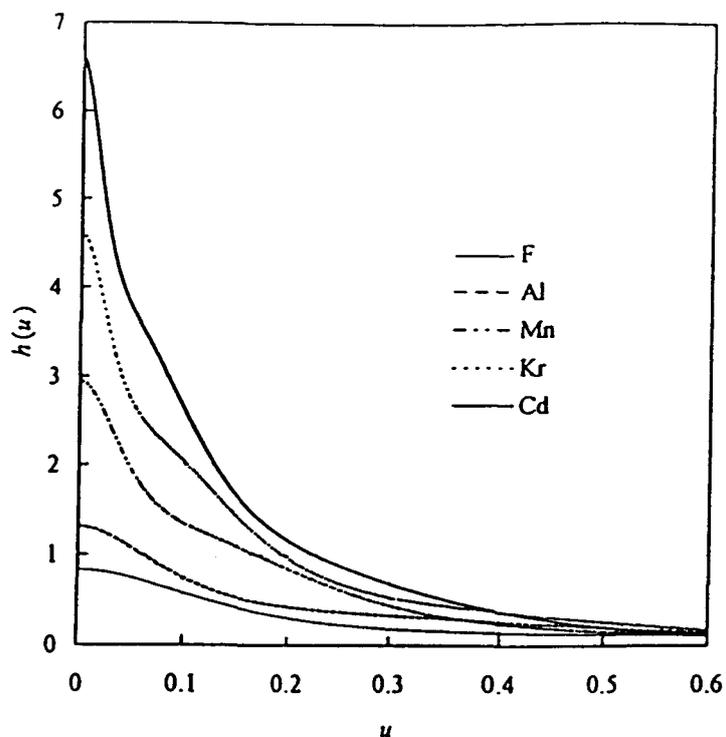


Figura 3.1: Densidad de pares en el espacio de posiciones $h(u)$ para los átomos de F ($Z = 9$), Al ($Z = 13$), Mn ($Z = 25$), Kr ($Z = 36$) y Cd ($Z = 48$). Las densidades están normalizadas a la unidad. Se han usado unidades atómicas.

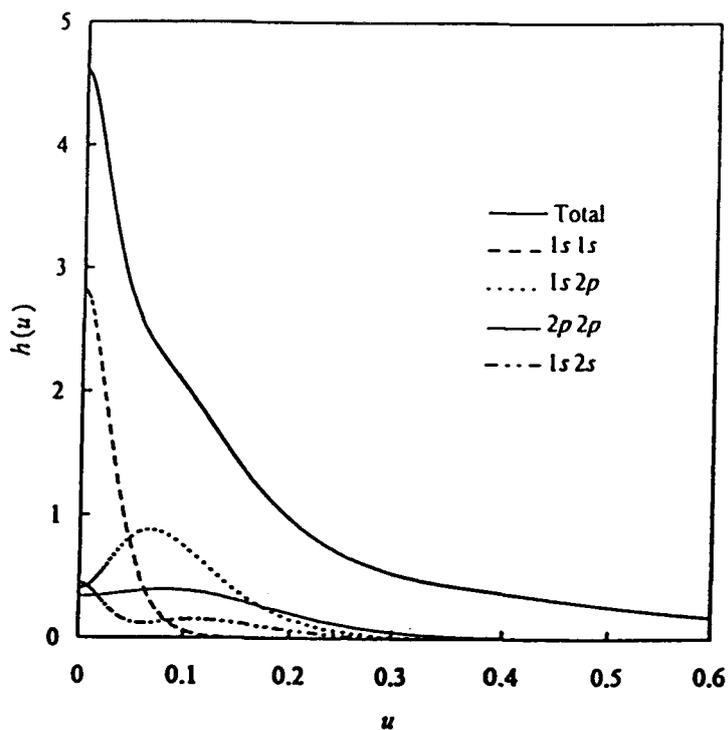


Figura 3.2: Contribuciones principales de pares de subcapas a la densidad de pares $h(u)$ para el átomo de Kr ($Z = 36$). Se han usado unidades atómicas.

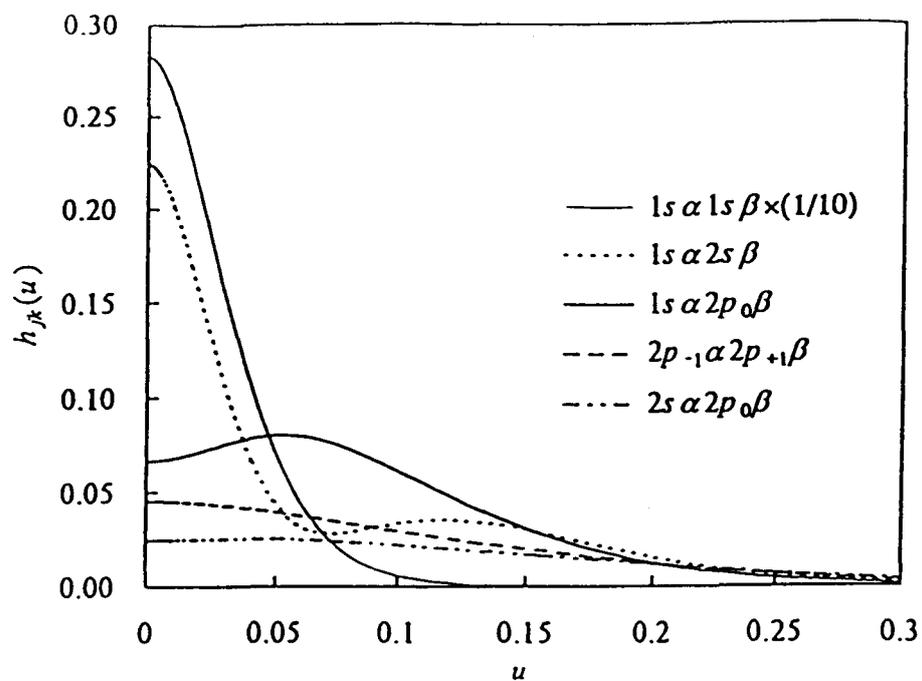


Figura 3.3 (a): Contribuciones principales de pares de orbitales con distinto espín a la densidad de pares $h(u)$ para el átomo de Kr ($Z = 36$). Se han usado unidades atómicas.

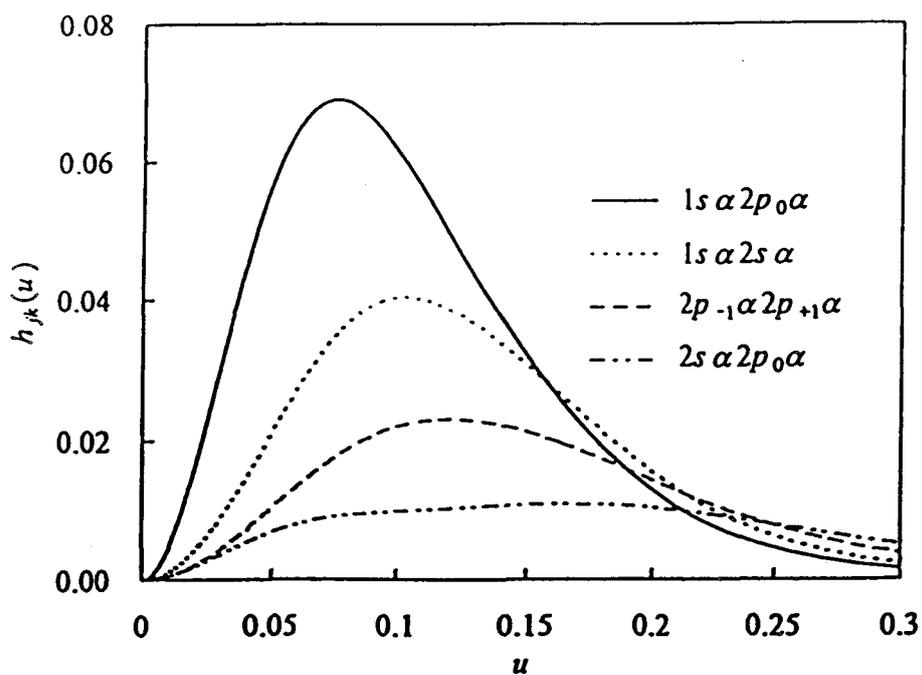


Figura 3.3 (b): Contribuciones principales de pares de orbitales con el mismo espín a la densidad de pares $h(u)$ para el átomo de Kr ($Z = 36$). Se han usado unidades atómicas.

3.4 Densidad de pares en el espacio de momentos

El estudio realizado en esta sección puede verse ejemplificado en las Figuras 3.4-3.6 y en las Tablas 3.2 y 3.3.

La Figura 3.4 ejemplifica la densidad de pares en el espacio de momentos $\bar{h}(v)$ para los mismos átomos que aparecen en la Figura 3.1 en el espacio de posiciones. De nuevo las densidades en el espacio de momentos se han normalizado a la unidad. Al contrario de lo que ocurre en el espacio de posiciones, en el espacio de momentos la Figura 3.4 nos muestra que al menos hay tres tipos diferentes de modalidad en la densidad de pares dependiendo de los átomos. La densidad de pares $\bar{h}(v)$ de los átomos de Mn y Al son funciones unimodales con un máximo en $v = 0$. Las densidades de pares de los átomos de F y Kr son unimodales con un máximo en $v = 0.7892$ y en $v = 0.6395$, respectivamente. La densidad de pares para el átomo de Cd es bimodal con dos máximos en $v = 0$ y $v = 1.2081$.

Un análisis sistemático de la densidad de pares de momento $\bar{h}(v)$ en los 53 átomos de la muestra considerada en este estudio permite identificar tres tipos claramente diferenciados en cuanto a su número de máximos y su localización:

- **Tipo A.** Densidad de pares unimodal con un máximo en $v = 0$. Los siguientes 18 átomos tienen densidades de este tipo: He, los átomos del grupo 2, los átomos de transición (Sc-V, Mn-Ni, Y y Zr) con un orbital *s* doblemente ocupado y los átomos del grupo 13.
- **Tipo B.** Densidad de pares unimodal con un mínimo local en $v = 0$ y un máximo en $v > 0$. Los siguientes 32 átomos tienen una densidad de este tipo: los átomos del grupo 1, los átomos de transición con un orbital *s* ocupado por un solo electrón (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh y Ag),

el átomo de Pd, los átomos de los grupos 14 al 17 y los átomos del grupo 18 salvo el He.

- **Tipo C.** Densidad de pares bimodal con un máximo primario en $v = 0$ y un máximo secundario en $v > 0$. Este tipo tiene además un mínimo local entre los dos máximos. Los átomos con una densidad tipo C son los siguientes: Tc, Zn y Cd.

La Tabla 3.2 recoge la clasificación anterior de la densidad de pares en el espacio de momentos $\bar{h}(v)$ junto con el par de subcapas que proporciona la máxima contribución a esta densidad. Una consideración global de estos pares de subcapas muestra que cinco pares de subcapas diferentes dan las contribuciones máximas: SS , SS' , SP , PP y PD , donde los símbolos S , P y D denotan las subcapas más exteriores de las respectivas simetrías y el símbolo S' la segunda subcapa s más externa. Por lo tanto, la densidad de pares $\bar{h}(v)$ en el espacio de momentos está gobernada por unos pocos pares de subcapas más externas y depende de forma explícita de la configuración de valencia de cada átomo, en fuerte contraste con lo que ocurría con la densidad de pares en el espacio de posiciones.

En la Tabla 3.3 aparecen tabulados los valores máximos $\bar{h}_{max} \equiv \bar{h}(v_{max})$ de $\bar{h}(v)$ y su localización v_{max} que caracteriza la distribución densidad de pares en el espacio de momentos. Cuando el número atómico se incrementa dentro de un periodo, hay una tendencia a que \bar{h}_{max} decrezca mientras que v_{max} crece, aunque esto está sujeto a algunas excepciones. El caso especial de $\bar{h}(v)$ en $v = 0$, $\bar{h}(0)$, representa la densidad de coalescencia electrón-electrón en el espacio de momentos [KOG97e], la cual representa la densidad de probabilidad de que el momento \mathbf{p}_j y \mathbf{p}_k de cualquier par de electrones j y k sea exactamente el mismo. En la aproximación Hartree-Fock, de la ecuación análoga a la ecuación (3.9) en el espacio de momentos se puede derivar que $\bar{h}'(0) = 0$.

En la Figura 3.5 se representa la densidad $\bar{h}(v)$ del átomo de Kr así como las cinco contribuciones principales a esta densidad procedentes de los pares de subcapas $4p4p$, $4s4p$, $4s4s$, $3d4p$ y $3s4s$. Como se sabe, existe un total de 36 pares de subcapas que potencialmente pueden contribuir a la densidad $\bar{h}(v)$ en este átomo. Estos pares de subcapas constan, respectivamente de 15, 12, 1, 60 y 4 contribuciones procedentes de pares de funciones de onda monoeléctricas (o pares de orbitales con espín monoeléctrico), cuando las subcapas están totalmente ocupadas.

Las contribuciones $4p4p$, $4s4p$, $3d4p$ y $3s4s$ tienen distribuciones unimodales con un máximo en $v = 0.6356$, 0.6534 , 2.9009 y 1.0316 , respectivamente. Sin embargo, las contribuciones $3d4p$ y $3s4s$ son pequeñas comparadas con las otras. La contribución $4s4s$ es una función unimodal con un máximo en $v = 0$. Las formas o comportamientos anteriores de las contribuciones $4p4p$, $4s4p$, $4s4s$, $3d4p$ y $3s4s$ representan las contribuciones de los pares de subcapas más externos que aparecen en la Tabla 3.2, es decir PP , SP , SS , PD y SS' . Por lo tanto el análisis de estas contribuciones de pares de subcapas clarifica la relación entre los comportamientos de la densidad de pares total y la del par de subcapas que proporciona la contribución máxima tal como se da en la Tabla 3.2: cuando la contribución del par de subcapas SS es grande, la densidad de pares pertenece al tipo A. Cuando la contribución de cualquiera de los pares de subcapas SS' , SP , PP y PD es grande, la densidad tiene un comportamiento del tipo B. El comportamiento del tipo C de las densidades de pares $\bar{h}(v)$ viene de una mezcla de contribuciones del tipo A y del tipo B, procedentes de los pares de subcapas SS y SP (átomo de Tc) o de los pares de subcapas SS y PD (átomos de Zn y Cd).

La Figura 3.6 ejemplifica algunas contribuciones de pares de funciones de onda monoeléctricas $h_{jk}(v)$ a $\bar{h}(v)$ para el átomo de Kr. La Figura 3.6(a) muestra las contribuciones de siete pares de funciones de onda monoeléctricas con diferentes espines; $3s\alpha 4s\beta$, $3d_{-1}\alpha 3d_{+1}\beta$, $4s\alpha 4s\beta$, $4s\alpha 4p_0\beta$,

$4p_{-1}\alpha 4p_{+1}\beta$, $3d_0\alpha 4s\beta$, y $3d_0\alpha 4p_0\beta$. Los cinco primeros pares de funciones de onda monoeléctricas tienen una distribución del tipo A, mientras que los dos últimos pares tienen una distribución de tipo B. Nótese que cuando los orbitales 3d participan, la contribución del par de funciones de onda monoeléctricas es cien veces más pequeña que la del par de funciones de onda monoeléctricas $4s\alpha 4s\beta$. La Figura 3.6(b) muestra las contribuciones de los seis pares de funciones de onda monoeléctrica con el mismo espín; $3s\alpha 4s\alpha$, $3d_0\alpha 4s\alpha$, $3d_0\alpha 4p_0\alpha$, $3d_{-1}\alpha 3d_{+1}\alpha$, $4s\alpha 4p_0\alpha$ y $4p_{-1}\alpha 4p_{+1}\alpha$. Como se discutió en la sección anterior, las contribuciones de pares de funciones de onda monoeléctricas con el mismo espín tienen un valor nulo en $v = 0$ debido al agujero de Fermi en la teoría de Hartree-Fock y por tanto tales pares de funciones de onda monoeléctricas tienen necesariamente una distribución de tipo B. Las tres contribuciones que tienen orbitales 3d son unas 50 veces más pequeñas que las contribuciones $4s\alpha 4p_0\alpha$ y $4p_{-1}\alpha 4p_{+1}\alpha$.

Los comportamientos de las contribuciones de pares de funciones de onda monoeléctricas analizadas en la Figura 3.6 permiten concluir que en el espacio de momentos, los pares de funciones de onda monoeléctricas con diferente espín en los pares de subcapas SS , SP , PP , SS' y DD tienen contribuciones a la distribución del tipo A, mientras que todos los pares de funciones de onda monoeléctricas con el mismo espín y los pares de funciones de onda monoeléctricas con espines diferentes en los pares de subcapas PS y SD tienen contribuciones a la distribución del tipo B. La suma de estas contribuciones de los pares de funciones de onda constituyentes, que depende explícitamente de la configuración electrónica y del término LS correspondiente, da la contribución por pares de subcapas discutida anteriormente.

Por último, cabe traer a colación aquí la clasificación, que se obtuvo en la Sección 2.2, en cuanto a la presencia y localización de los máximos de la densidad a un cuerpo en el espacio de momentos $\gamma(p)$, para los átomos neutros con $Z = 1 - 92$ en su estado fundamental. En dicha clasificación se

distinguían tres grupos claramente diferentes de átomos, a saber, los I-II-III, correspondientes a las mismas propiedades estructurales que caracterizan a los tipos A-B-C relativos a la densidad de pares en el espacio de momentos, $\bar{h}(v)$, para los átomos neutros con $Z = 2 - 54$ en su estado fundamental.

Ciñéndonos a esta última muestra de átomos, se observa que no existe una correlación aparente entre las características modales de $\gamma(p)$ y $\bar{h}(v)$; es decir, la división de la región de la tabla periódica correspondiente a $2 \leq Z \leq 54$, es diferente según se efectúe, de acuerdo a la existencia de los grupos I-II-III o a la de los tipos A-B-C.

No obstante, sí se observan algunas reglas generales en la clasificación por tipos:

- Todos los átomos con $p_{max1} > 0$ (tipo II) presentan una $\bar{h}(v)$ unimodal con $v_{max} > 0$ (tipo B).
- Todos los átomos con $\bar{h}(v)$ bimodal (tipo C) presentan una $\gamma(p)$ también bimodal (tipo III).
- Todos los átomos con $\gamma(p)$ decreciente (tipo I) presentan una $\bar{h}(v)$ unimodal (tipos A y B).
- Todos los átomos con $\bar{h}(v)$ decreciente (tipo A) verifican que $\gamma''(0) < 0$ (tipos I y III).

Tabla 3.2: Clasificación de la densidad de pares en el espacio de momentos $\bar{h}(v)$ junto con el par de subcapas con mayor contribución a ella

Z	Átomo	Tipo	Par de subcapas	Z	Átomo	Tipo	Par de subcapas
2	He	A	$1s1s$	29	Cu	B	$3p3d$
3	Li	B	$1s2s$	30	Zn	C	$4s4s$
4	Be	A	$2s2s$	31	Ga	A	$4s4s$
5	B	A	$2s2s$	32	Ge	B	$4s4p$
6	C	B	$2s2p$	33	As	B	$4s4p$
7	N	B	$2s2p$	34	Se	B	$4s4p$
8	O	B	$2s2p$	35	Br	B	$4p4p$
9	F	B	$2p2p$	36	Kr	B	$4p4p$
10	Ne	B	$2p2p$	37	Rb	B	$4p4p$
11	Na	B	$2s3s$	38	Sr	A	$5s5s$
12	Mg	A	$3s3s$	39	Y	A	$5s5s$
13	Al	A	$3s3s$	40	Zr	A	$5s5s$
14	Si	B	$3s3p$	41	Nb	B	$4p4d$
15	P	B	$3s3p$	42	Mo	B	$4p4d$
16	S	B	$3s3p$	43	Tc	C	$5s5s$
17	Cl	B	$3p3p$	44	Ru	B	$4p4d$
18	Ar	B	$3p3p$	45	Rh	B	$4p4d$
19	K	B	$3p3p$	46	Pd	B	$4p4d$
20	Ca	A	$4s4s$	47	Ag	B	$4p4d$
21	Sc	A	$4s4s$	48	Cd	C	$5s5s$
22	Ti	A	$4s4s$	49	In	A	$5s5s$
23	V	A	$4s4s$	50	Sn	B	$5s5p$
24	Cr	B	$3p3d$	51	Sb	B	$5s5p$
25	Mn	A	$4s4s$	52	Te	B	$5s5p$
26	Fe	A	$4s4s$	53	I	B	$5p5p$
27	Co	A	$4s4s$	54	Xe	B	$5p5p$
28	Ni	A	$4s4s$				

Tabla 3.3: Coordenadas (v_{maz} , $\bar{h}_{maz} \equiv \bar{h}(v_{maz})$) del máximo de la densidad de pares en el espacio de momentos $\bar{h}(v)$. La densidad de pares se ha normalizado a la unidad en lugar de normalizarse a $N(N-1)/2$. $A(n) = A \times 10^n$

Z	Átomo	v_{maz}	\bar{h}_{maz}	Z	Átomo	v_{maz}	\bar{h}_{maz}
2	He	0	5.2276(-1)	29	Cu	1.2700	1.2871(-3)
3	Li	0.6169	2.2831(-2)	30 ^a	Zn	0	3.0668(-3)
4	Be	0	1.5029(-1)	31	Ga	0	2.7823
5	B	0	5.3417(-2)	32	Ge	0.4000	2.4957(-3)
6	C	0.2887	2.3508(-2)	33	As	0.5651	2.3772(-3)
7	N	0.6593	1.2921(-2)	34	Se	0.5466	2.4614(-3)
8	O	0.6934	9.1906(-3)	35	Br	0.5764	2.4227(-3)
9	F	0.7892	6.5112(-3)	36	Kr	0.6395	2.3184(-3)
10	Ne	0.9307	4.6838(-3)	37	Rb	0.5808	2.7381(-3)
11	Na	0.8246	4.8568(-3)	38	Sr	0	6.7540(-3)
12	Mg	0	2.4601(-2)	39	Y	0	5.3905(-3)
13	Al	0	1.6431(-2)	40	Zr	0	4.5430(-3)
14	Si	0.3637	1.1523(-2)	41	Nb	0.8152	1.9564(-3)
15	P	0.5593	9.0608(-3)	42	Mo	0.8946	1.7502(-3)
16	S	0.5542	8.1491(-3)	43 ^b	Tc	0	3.0156(-3)
17	Cl	0.6010	7.0225(-3)	44	Ru	0.9851	1.4710(-3)
18	Ar	0.6856	5.9494(-3)	45	Rh	1.0374	1.3487(-3)
19	K	0.6337	6.4968(-3)	46	Pd	1.1505	1.1469(-3)
20	Ca	0	1.8461(-2)	47	Ag	1.1509	1.1384(-3)
21	Sc	0	1.4199(-2)	48 ^c	Cd	0	1.8425(-3)
22	Ti	0	1.1408(-2)	49	In	0	1.7534(-3)
23	V	0	9.3316(-3)	50	Sn	0.4033	1.6970(-3)
24	Cr	0.9919	2.6028(-3)	51	Sb	0.5382	1.7090(-3)
25	Mn	0	6.5178(-3)	52	Te	0.5210	1.8089(-3)
26	Fe	0	5.5017(-3)	53	I	0.5429	1.8408(-3)
27	Co	0	4.7021(-3)	54	Xe	0.5903	1.8277(-3)
28	Ni	0	4.0489(-3)				

a. El átomo de *Zn* tiene un máximo secundario en $v_{maz} = 1.3507$ con $\bar{h}_{maz} = 1.1741(-3)$ y un mínimo local en $v_{min} = 1.1059$ con $\bar{h}_{min} = 1.1683(-3)$.

b. El átomo de *Tc* tiene un máximo secundario en $v_{maz} = 0.8796$ con $\bar{h}_{maz} = 1.6763(-3)$ y un mínimo local en $v_{min} = 0.8252$ con $\bar{h}_{min} = 1.6760(-3)$.

c. El átomo de *Cd* tiene un máximo secundario en $v_{maz} = 1.2081$ con $\bar{h}_{maz} = 1.0948(-3)$ y un mínimo local en $v_{min} = 0.8300$ con $\bar{h}_{min} = 1.0680(-3)$.

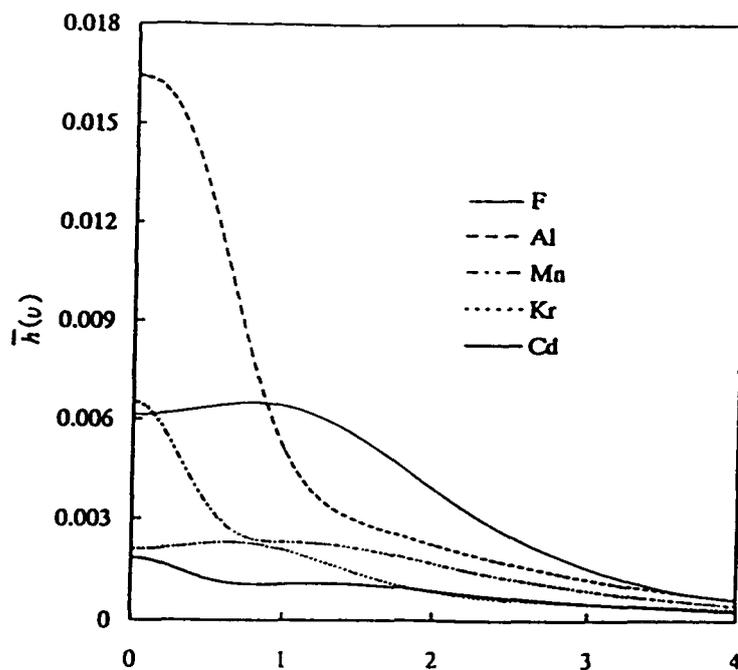


Figura 3.4: Densidad de pares en el espacio de momentos $\bar{h}(v)$ para los átomos de F ($Z = 9$), Al ($Z = 13$), Mn ($Z = 25$), Kr ($Z = 36$) y Cd ($Z = 48$). Las densidades están normalizadas a la unidad. Se han usado unidades atómicas.

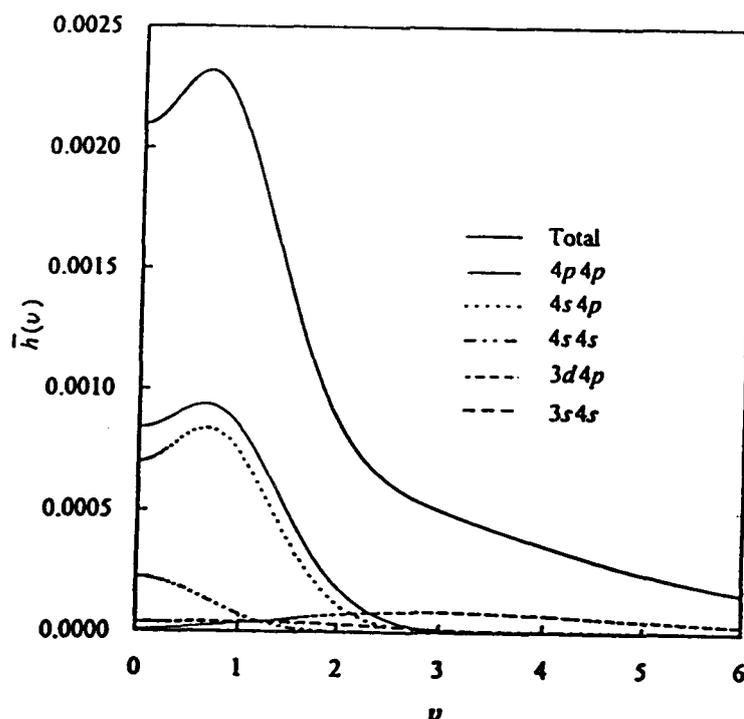


Figura 3.5: Contribuciones principales de pares de subcapas a la densidad de pares $\bar{h}(v)$ para el átomo de Kr ($Z = 36$). Se han usado unidades atómicas.

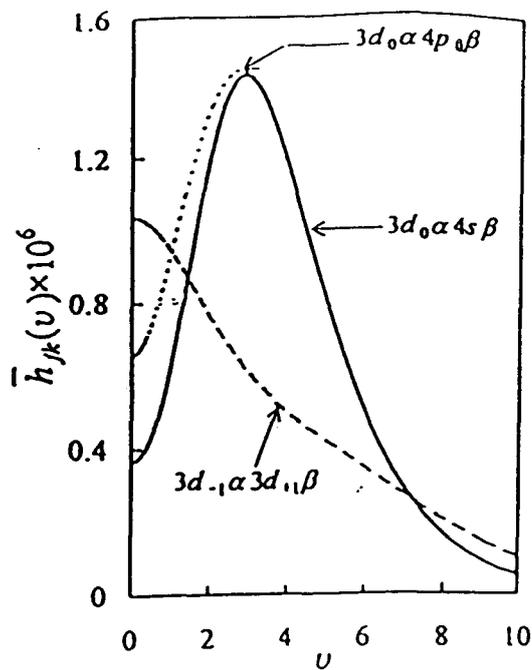
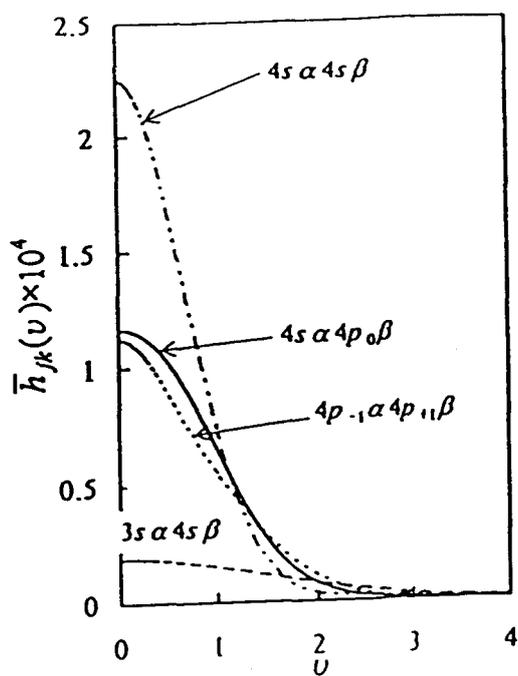


Figura 3.6 (a): Contribuciones principales de pares de orbitales con distinto espín a la densidad de pares $\bar{h}(v)$ para el átomo de Kr ($Z = 36$). Se han usado unidades atómicas

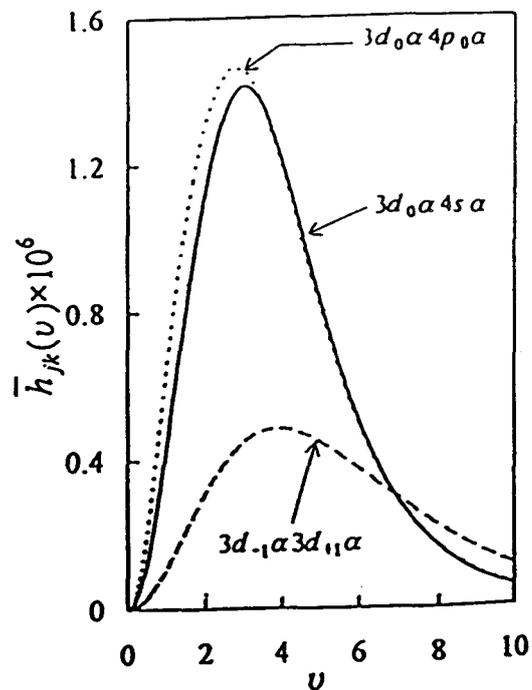
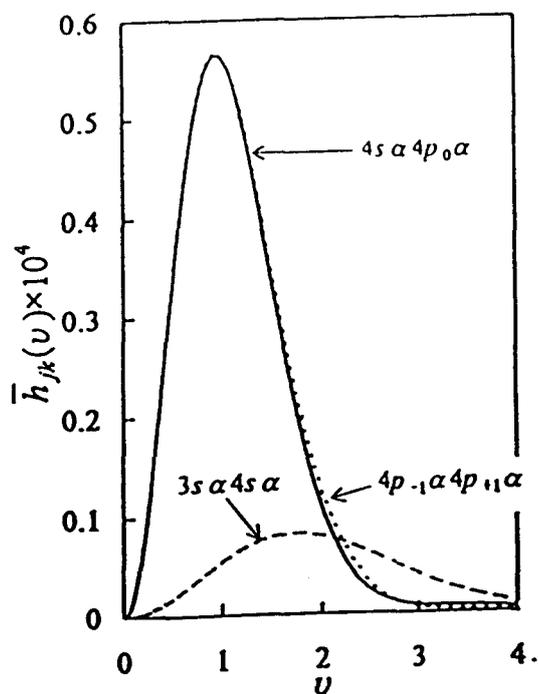


Figura 3.6 (b): Contribuciones principales de pares de orbitales con el mismo espín a la densidad de pares $\bar{h}(v)$ para el átomo de Kr ($Z = 36$). Se han usado unidades atómicas

Capítulo 4

Entropía de Fisher en sistemas atómicos

4.1 Introducción

En este capítulo se lleva a cabo la exploración del concepto de entropía de Fisher de un sistema constituido por un número finito de partículas. Se centrará la atención, no obstante, en el estado fundamental de los sistemas atómicos.

En primer lugar, se determinan cotas inferiores (ver Secciones 4.2 y 4.3) y superiores (ver Sección 4.4) a la entropía de Fisher en términos de los valores esperados radiales, tanto en el espacio de posiciones como en el espacio de momentos. Los resultados obtenidos se utilizan después para la obtención de relaciones de incertidumbre de validez general que extienden y/o mejoran las relaciones rigurosas conocidas de este tipo (ver Sección 4.5).

A continuación, en la Sección 4.6 se establece matemáticamente la relación de la entropía de Fisher de un sistema con otras medidas de información que, a su vez, pueden representarse por medio de funcionales de la densidad monoparticular, como son la entropía de Boltzmann-Shannon y las entropías

de Renyi o momentos de frecuencia de dicha densidad. Se pone de manifiesto la utilidad de estas relaciones para mostrar la interconexión rigurosa que existe entre ciertas magnitudes fundamentales (e. g., la energía total y la susceptibilidad diamagnética) con tales funcionales en los sistemas atómicos.

En particular se hace uso de la estrecha relación de la entropía de Fisher con el funcional de Weizsäcker para llevar a cabo un estudio detallado de esta importante magnitud a lo largo de la tabla periódica, tal como se describe en la Sección 4.7. Finalmente, en la Sección 4.8 se estudia el potencial de ionización atómico por medio de los valores esperados radiales.

Entropía de Fisher: concepto e interpretación física

La entropía de Fisher de un sistema de N partículas en un estado caracterizado por la densidad monoparticular $\rho(\mathbf{r})$ en el espacio de posiciones se define por

$$I_\rho \equiv \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (4.1)$$

Análogamente, la entropía de Fisher del sistema en el espacio de momentos viene definida por

$$I_\gamma \equiv \int \frac{|\nabla \gamma(\mathbf{p})|^2}{\gamma(\mathbf{p})} d\mathbf{p}. \quad (4.2)$$

donde $\gamma(\mathbf{p})$ es la densidad monoparticular de momento del sistema. Este concepto fue introducido por vez primera por R. A. Fisher [FIS25] en su teoría de estimación estadística.

La entropía de Fisher puede interpretarse físicamente como una medida de la deslocalización del sistema. De hecho la entropía de Fisher constituye una medida de la dispersión o esparcimiento de la densidad mecano-cuántica que caracteriza un estado dado del sistema. Para sistemas de una partícula, la entropía de Fisher en el espacio de posiciones, I_ρ , mide la incertidumbre en la localización espacial de la misma y, de forma análoga, la entropía de Fisher en el espacio de momentos, I_γ , mide la incertidumbre en la precisión

del momento de la partícula. Cuanto mayor es esta entropía, más concentrada está la función de onda y mayor es la precisión en la predicción de la localización espacial de la partícula.

Esto puede verse más claramente en el caso particular de una distribución normal sencilla monodimensional,

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{\sigma^2}\right)$$

donde m y σ^2 denotan la media y la varianza, respectivamente. La entropía de Fisher correspondiente es igual a la inversa de la varianza, o sea

$$I_\rho = \frac{1}{\sigma^2}.$$

Por tanto, en tanto en cuanto la varianza es una medida de la anchura o de la estructura de la densidad, la entropía de Fisher lo es también. Se observa que una densidad estrecha o muy localizada (lo cual viene indicado por valores pequeños de la varianza) está caracterizada por una entropía de Fisher grande, y una densidad extendida o poco localizada se corresponde con entropías de Fisher pequeñas. Además, como la anchura de una densidad de probabilidad $\rho(x)$ mide el grado de desorden que existe en la predicción de un valor x , se tiene que una densidad estrecha, muy picuda o altamente localizada indica un desorden pequeño, e inversamente, una densidad ancha, extendida o muy deslocalizada indica un gran desorden.

En el caso tridimensional, teniendo en cuenta la forma funcional de su propia definición (4.1), se observa que I_ρ mide el contenido de gradiente de la densidad monoparticular $\rho(\mathbf{r})$. Cuanto más alto sea el gradiente de la densidad (o sea, cuanto más concentrada está la densidad), más grande es la entropía I_ρ y viceversa, pequeños gradientes (que indican una densidad extendida o poco concentrada) se corresponden con pequeños valores de la entropía. Puesto que una densidad extendida $\rho(\mathbf{r})$ representa también un fuerte desorden en la variable \mathbf{r} (debido a que, entonces, todos los valores

de \mathbf{r} son casi igualmente probables) es claro que cuanto más pequeña sea la entropía I_ρ , más desordenado está el sistema representado por $\rho(\mathbf{r})$. Y como I_ρ varía monótonamente con el grado de desorden, se suele usar la entropía de Fisher como una medida de desorden [FRI90, FRI93].

Desde este punto de vista, la entropía de Fisher constituye una alternativa a la de Boltzmann-Shannon [SHA48a, SHA48b, SEA80, YAN96]. De hecho, estos dos funcionales de la densidad pueden considerarse como las dos caras de una misma moneda: una, la entropía de Boltzmann-Shannon, mide el esparcimiento de la densidad y otra, la entropía de Fisher, mide su concentración. Y lo mismo que la extremalización de la entropía de Boltzmann-Shannon conducía al conocido principio de máxima entropía de Jaynes, aquí un proceso análogo nos lleva al principio de mínima entropía de Fisher que, de forma cualitativa, puede describirse como un principio de máxima deslocalización o desorden del sistema [FRI90, FRI92, FRI93, NIK94].

Desde el punto de vista matemático, existen recientes estudios realizados por J. M Borwein y col. que han permitido la determinación de condiciones de existencia de soluciones para el problema de mínima entropía de Fisher en una dimensión y en intervalos finitos y se han dado algunos algoritmos para la resolución numérica del problema [BOR91, BOR95], ya que la resolución analítica solo se ha encontrado en algunos casos particulares. El interés por el estudio de esta entropía se ha incrementado a lo largo de los últimos años debido a que se han encontrado una gran variedad de sistemas donde el principio de mínima entropía de Fisher lleva a mejores resultados que el de máxima entropía de Shannon [FRI90, BOR91, FRI92, FRI93, NIK94, BOR95].

Existen dos relaciones de incertidumbre conocidas, el *principio de incertidumbre de Stam* y la *desigualdad de Cramer-Rao* [STA59, DEM91], que involucran a la entropía de Fisher tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos, que dan lugar a la conocida relación de incertidumbre de

Weyl-Heisenberg [BIA75] y que pueden formularse así.

Principio de incertidumbre de Stam: se verifica que:

$$4 \langle p^2 \rangle - I_\rho \geq 0 \quad (4.3)$$

$$4 \langle r^2 \rangle - I_\gamma \geq 0 \quad (4.4)$$

Por otra parte, la *desigualdad de Cramer-Rao* viene dada en los espacios de posiciones y momentos, respectivamente, por:

$$I_\rho \geq 9N^2 \langle r^2 \rangle^{-1} \quad (4.5)$$

$$I_\gamma \geq 9N^2 \langle p^2 \rangle^{-1} \quad (4.6)$$

Si ahora se suman las expresiones (4.3) y (4.5) o (4.4) y (4.6) se llega a la conocida relación de Weyl-Heisenberg [TSA70]:

$$\langle p^2 \rangle \langle r^2 \rangle \geq \frac{9}{4} N^2$$

Entropías de Fisher atómicas

La determinación analítica exacta de las entropías de Fisher atómicas I_ρ e I_γ , es un problema de difícil, sino imposible, solución analítica tanto en el espacio de posiciones como en el espacio de momentos incluso cuando las densidades electrónicas de carga y de momento estén esféricamente promediadas. Existe una excepción, el átomo de hidrógeno, para el que estas magnitudes pueden evaluarse exactamente, a saber $I_\rho = 12/Z^2$ e $I_\gamma = 4Z^2$ (suponiendo las densidades en el espacio de posiciones y de momentos normalizadas a la unidad) observándose que su producto es constante.

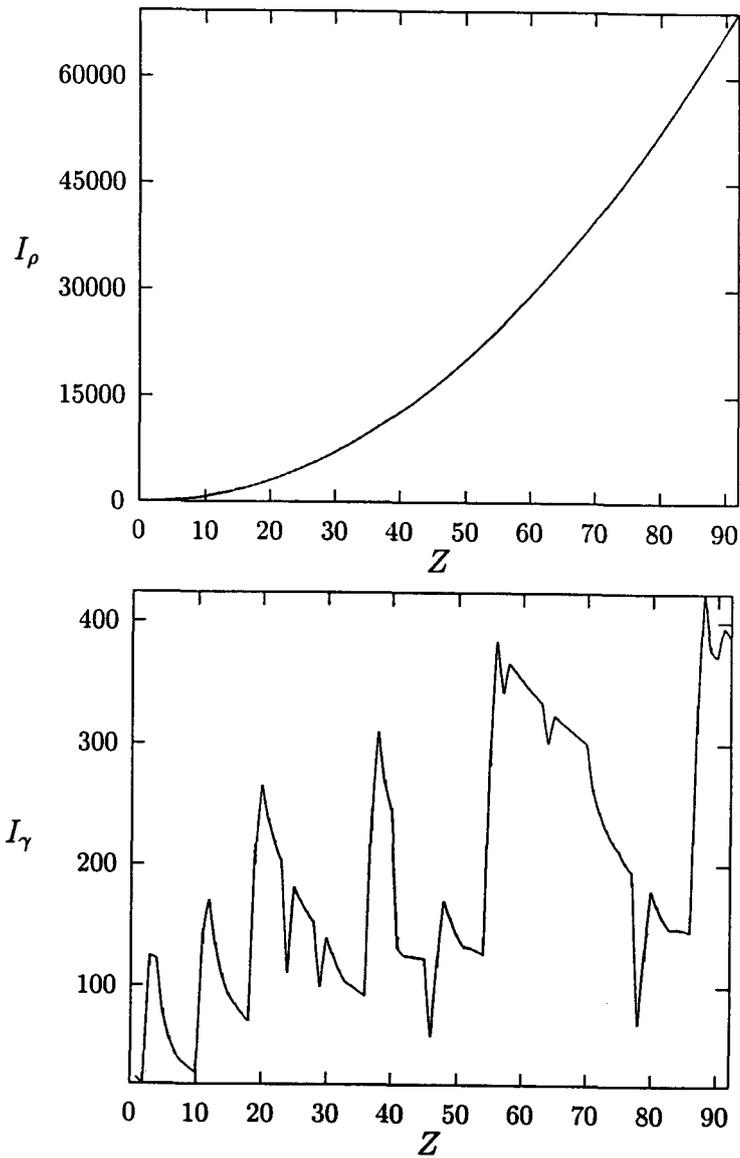


Figura 4.1: Entropía de Fisher en el espacio de posiciones y de momentos, en unidades atómicas, para todos los átomos neutros del Hidrógeno al Uranio en su estado fundamental. Se ha usado las densidades esféricamente promediadas $\rho(r)$ y $\gamma(p)$, respectivamente, obtenidas en el marco Hartree-Fock de Clementi-Roetti y McLean-McLean. Las densidades se han normalizado al número de electrones del sistema $N = Z$.

La Figura 4.1 muestra los valores numéricos de las entropías de posición I_ρ y de momento I_γ para todos los átomos de la tabla periódica hasta el uranio, correspondientes a las densidades del estado fundamental $\rho(r)$ y $\gamma(p)$

(normalizadas al número de electrones del sistema), generadas por medio de las funciones de onda Roothaan-Hartree-Fock de Clementi-Roetti [CLE74] y McLean-McLean [MCL81]. La gráfica superior muestra que la entropía atómica de posiciones I_p crece con Z , lo cual permite interpretar a esta magnitud como una medida cuantitativa del fenómeno, ya conocido, según el cual la distribución espacial de los electrones está más localizada en átomos pesados. La entropía atómica de momento I_γ , tal como se muestra en el gráfico superior de la Figura 4.1, no tiene un comportamiento con Z tan suave sino que presenta numerosas irregularidades. Estas irregularidades están relacionadas con la estructura de capas atómicas. En efecto, se observa que la entropía de momento I_γ (i) alcanza mínimos cuando se llenan capas electrónicas en los distintos átomos, o sea para $Z = 2, 10, 18, 36, 54$ y 86 , y (ii) aumenta con el llenado de las subcapas ns , con $n = 3, 4, 5, 6$ y 7 . Puede decirse, por tanto, que cuando el sistema está más desordenado, se produce un mínimo en la entropía de Fisher I_γ .

4.2 Cotas Inferiores del tipo Cramer-Rao: Resultados Principales

Iniciamos esta sección enumerando las principales cotas que hemos encontrado sobre las entropías de Fisher de un sistema físico de N partículas. Algunas son de carácter variacional y otras han sido obtenidas haciendo uso de varias desigualdades clásicas del análisis y del teorema que aparece en el Apéndice A. Todas estas cotas se han escrito en el espacio de posiciones pero, salvo la desigualdad (4.57), todas se pueden escribir de forma análoga en el espacio de momentos.

4.2.1 Cotas variacionales

Hemos encontrado las siguientes cotas válidas para una densidad genérica $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$:

Cotas en términos de dos momentos

$$I_\rho \geq 9 \frac{N^2}{\langle r^2 \rangle} \quad (4.7)$$

$$I_\rho \geq 4 \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \quad (4.8)$$

donde N es el número de constituyentes del sistema.

Cotas en términos de tres momentos

$$I_\rho \geq \langle r^{-2} \rangle \frac{1}{1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle N}} \quad (4.9)$$

$$I_\rho \geq \langle r^{-2} \rangle \left[1 + \frac{4}{\frac{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle}{N^2} - 1} \right] \quad (4.10)$$

Las desigualdades (4.7) y (4.8) fueron encontradas previamente para sistemas con densidades de carga esféricamente simétricas [GAD82a] haciendo uso de la desigualdad de Redheffer [RED63, RED66], que aparece de forma explícita en la sección (4.3).

4.2.2 Cotas no variacionales

Han sido obtenidas haciendo uso de una, dos o tres desigualdades clásicas del análisis junto con el teorema descrito en el Apéndice A.

Cotas en términos de dos momentos

De acuerdo a su origen analítico, pueden ser clasificadas en dos tipos:

- (a) **Primer tipo** Estas cotas se obtienen haciendo uso de la desigualdad de Redheffer anteriormente mencionada o mediante la desigualdad de Hölder. Vienen dadas por:

$$I_\rho \geq \frac{(\beta + 1)^2 \langle r^{\frac{\beta+1}{2}-3} \rangle^2}{4 \langle r^{\beta-3} \rangle} \quad (4.11)$$

para $\beta > 0$. Los casos $\beta = 3$ y 5 proporcionan las cotas variacionales en términos de uno y dos momentos dadas en las ecuaciones (4.7) y (4.8), respectivamente. Esto nos induce a pensar que las desigualdades (4.11) podrían ser, además de rigurosas, las mejores posibles. La cota para $\beta = 1$, a saber $I_\rho \geq \langle r^{-2} \rangle$, fue obtenida anteriormente por Gadre y col. [GAD82a, GAD86a, GAD86b].

- (b) **Segundo tipo.** Estas cotas han sido obtenidas haciendo uso de la desigualdad de Sobolev [SOB38] junto con las cotas de origen variacional recientemente encontradas al funcional de la densidad $\omega_3 := \int \rho^3 dr$ en términos de dos valores esperados radiales $\langle r^\alpha \rangle$ [DEH89] (mirar también [DEH85, GAL85, GAL87, DEH88]), o mediante un valor esperado radial $\langle r^\alpha \rangle$ y un valor esperado logarítmico $\langle r^\alpha \ln r \rangle$ [GAL91b, POR93]. Se han encontrado los tres conjuntos siguientes de cotas inferiores:

- (i) Si $\alpha > \beta > -2$, entonces

$$I_\rho \geq C_1(\alpha, \beta) \left(\frac{\langle r^\beta \rangle^{\alpha+2}}{\langle r^\alpha \rangle^{\beta+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.12)$$

con

$$C_1(\alpha, \beta) = 72 \frac{\pi^{2/3} (\alpha - \beta)^{5/3}}{2^{11/3}} \left[\frac{(6 + 3\beta)^{6+3\beta}}{(6 + 3\alpha)^{6+3\alpha}} \right]^{\frac{1}{3(\alpha-\beta)}} \frac{1}{B\left(\frac{3(2+\beta)}{2(\alpha-\beta)}, \frac{5}{2}\right)^{2/3}}$$

El símbolo $B(x, y)$ denota la función beta de Euler, i. e. $B(x, y) = \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x + y)$.

En los casos particulares $(\alpha, \beta) = (1, -1)$ y $(2, -1)$, se tienen las siguientes expresiones:

$$I_\rho \geq 3.33864 \frac{\langle r^{-1} \rangle^{3/2}}{\langle r \rangle^{1/2}} \quad (4.13)$$

$$I_\rho \geq 3.57168 \frac{\langle r^{-1} \rangle^{4/3}}{\langle r^2 \rangle^{1/3}}, \quad (4.14)$$

respectivamente. Además, en los casos $\beta = 0$ o $\alpha = 0$ tenemos

$$I_\rho \geq C_1(0, m) \frac{N^{1+2/m}}{\langle r^m \rangle^{2/m}}, \quad (4.15)$$

con $0 \neq m > -2$, que da lugar a las siguientes cotas inferiores

$$I_\rho \geq 2.99952 \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \quad (4.16)$$

$$I_\rho \geq 4.378824 \frac{N^3}{\langle r \rangle^2} \quad (4.17)$$

$$I_\rho \geq 4.76216 \frac{N^2}{\langle r^2 \rangle} \quad (4.18)$$

para los valores de $m = -1, 1$ y 2 respectivamente.

Aunque son menos precisas que las correspondientes obtenidas con anterioridad, estas cotas generalizan y complementan a las anteriores.

(ii) Si $\beta < \alpha < -2$, entonces

$$I_\rho \geq C_2(\alpha, \beta) \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle^{-(\beta+2)}}{\langle r^\beta \rangle^{-(\alpha+2)}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.19)$$

con

$$C_2(\alpha, \beta) = 72 \frac{\pi^{2/3} (\alpha - \beta)^{5/3}}{2^{11/3}} \left[\frac{(-6 - 3\beta)^{6+3\beta}}{(-6 - 3\alpha)^{6+3\alpha}} \right]^{\frac{1}{3(\alpha-\beta)}} \frac{1}{B\left(\frac{-3(2+\alpha)}{2(\alpha-\beta)}, \frac{5}{2}\right)^{2/3}}$$

(iii) Si $\beta > -3$, entonces

$$I_\rho \geq C_3(\beta) \langle r^\beta \rangle \exp \left[-(\beta + 2) \frac{\langle r^\beta \ln r \rangle}{\langle r^\beta \rangle} - 1 \right] \quad (4.20)$$

con

$$C_3(\beta) = \frac{\pi^{1/3}9}{2}(\beta + 2)^{2/3}$$

En el caso $\beta = 0$ se tiene

$$I_\rho \geq 3.8488N \exp\left(-2\frac{\langle \ln r \rangle}{N}\right) \quad (4.21)$$

Cotas en términos de tres momentos

Pertenecen a los dos tipos siguientes:

- (a) **Primer tipo.** Estas cotas han sido derivadas a partir de la desigualdad de Redheffer siguiendo un proceso de optimización. Vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$I_\rho \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{4} \left(4 + \frac{[4 + \beta(\beta + 4)] \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2}{\langle r^\beta \rangle \langle r^{-2} \rangle - \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2} \right); \beta > -2 \quad (4.22)$$

Puesto que $\langle r^\beta \rangle \langle r^{-2} \rangle \geq \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2$, esta cota mejora la ya mencionada cota de Gadre y col. [GAD82a, GAD86a, GAD86b] dada por $I_\rho \geq \langle r^{-2} \rangle$. Además, en los casos en que $\beta = 0$ y 2, obtenemos las cotas variacionales dadas por (4.9) y (4.10), respectivamente. Otras cotas interesantes involucrando tres momentos pueden obtenerse para valores mayores de β . La correspondiente al caso $\beta = 4$, por ejemplo, viene dada por:

$$I_\rho \geq \langle r^{-2} \rangle \left(1 + \frac{9}{\frac{\langle r^4 \rangle \langle r^{-2} \rangle}{\langle r \rangle^2} - 1} \right) \quad (4.23)$$

Las cotas en términos de tres momentos dadas por la expresión (4.22) pudieran ser las mejores posibles, aunque sólo hemos sido capaces de demostrarlo para los casos $\beta = 0$ y 2.

- (b) **Segundo tipo.** Se han seguido los siguientes pasos para derivar estas cotas: (i) usar la desigualdad de Sobolev [SOB38] antes men-

cionada para acotar I_ρ en términos del funcional ω_3 , (ii) usar la desigualdad de Hölder [HAR64] para acotar ω_3 mediante el número total de constituyentes de sistema N y un funcional del tipo $\omega_b := \int \rho(\mathbf{r})^b d\mathbf{r}$ con $1 < b < 3$ y (iii) usar las desigualdades variacionales a ω_b en términos de dos momentos radiales $\langle r^\alpha \rangle$ [DEH89] (mirar también [DEH85, GAL85, GAL87, DEH88]) o un momento radial $\langle r^\alpha \rangle$ y un momento logarítmico $\langle r^\alpha \ln r \rangle$ [POR92a, POR93].

Entre los resultados obtenidos, mostremos los siguientes cinco conjuntos de cotas:

- Si $\alpha > \beta > -3(b-1)/b$ tenemos

$$I_\rho \geq K_1(\alpha, \beta, b) N^{-\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{b(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{b(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{2}{3(b-1)(\alpha-\beta)}} \quad (4.24)$$

con

$$K_1(\alpha, \beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{2/3}} \frac{(\alpha - \beta)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}} b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{B\left(\frac{-3+3b+\beta b}{(\alpha-\beta)(b-1)}, \frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}} \times \left[\frac{(-3+3b+b\alpha)^{3-3b-b\alpha}}{(-3+3b+b\beta)^{3-3b-b\beta}} \right]^{\frac{2}{3(b-1)(\alpha-\beta)}} \quad (4.25)$$

Un caso particular interesante es el de $b = 2, \beta = -1$ y $\alpha > -1$; entonces,

$$I_\rho \geq K_1(\alpha, -1, 2) N^{-1/3} \left[\frac{\langle r^{-1} \rangle^{2\alpha+3}}{\langle r^\alpha \rangle} \right]^{\frac{2}{3(\alpha+1)}} \quad (4.26)$$

Y para $\alpha = 2$, se tiene

$$I_\rho \geq 2.875608 N^{-1/3} \left(\frac{\langle r^{-1} \rangle^7}{\langle r^2 \rangle} \right)^{2/9} \quad (4.27)$$

- Si $\beta < \alpha < -3(b-1)/b$, entonces

$$I_\rho \geq K_2(\alpha, \beta, b) N^{-\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle r^\alpha \rangle^{-b(\beta+3)+3}}{\langle r^\beta \rangle^{-b(\alpha+3)+3}} \right]^{\frac{2}{3(b-1)(\alpha-\beta)}} \quad (4.28)$$

con

$$K_2(\alpha, \beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{2/3}} \frac{(\alpha - \beta)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)} b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{B\left(\frac{3-3b-\alpha b}{(\alpha-\beta)(b-1)}, \frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}} \times \left[\frac{(3-3b-b\alpha)^{3-3b-b\alpha}}{(3-3b-b\beta)^{3-3b-b\beta}} \right]^{\frac{2}{3(b-1)(\alpha-\beta)}} \quad (4.29)$$

Un caso particular viene dado por $b = 5/4, \alpha = -1, \beta = -2$, en cuyo caso

$$I_\rho \geq 3.002728 N^{-7/3} \frac{\langle r^{-1} \rangle^{14/3}}{\langle r^{-2} \rangle^{4/3}} \quad (4.30)$$

- Se verifica que

$$I_\rho \geq 1.6664 \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N \langle r^{-2} \rangle} \right)^{1/3} \quad (4.31)$$

- Si $\beta > -3(b-1)/b$, entonces

$$I_\rho \geq K_3(\beta, b) \frac{\langle r^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[-b(\beta+3)+3]2 \langle r^\beta \ln r \rangle}{3(b-1) \langle r^\beta \rangle} - \frac{2b}{3(b-1)} \right] \quad (4.32)$$

con

$$K_3(\beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{2/3}} \frac{b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{(b-1)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}} \Gamma\left(\frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}}$$

En el caso $\beta = 0$, se tiene:

$$I_\rho \geq K_3(0, b) N \exp \left[-2 \frac{\langle \ln r \rangle}{N} - \frac{2b}{3(b-1)} \right] \quad (4.33)$$

- Si $\beta < -3(b-1)/b$, entonces

$$I_\rho \geq K_4(\beta, b) \frac{\langle r^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[-b(\beta+3)+3]2 \langle r^\beta \ln r \rangle}{3(b-1) \langle r^\beta \rangle} - \frac{2b}{3(b-1)} \right] \quad (4.34)$$

con

$$K_4(\beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{2/3}} \frac{b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{(b-1)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}}} \frac{(-b(\beta+3)+3)^{2/3}}{\Gamma\left(\frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}}$$

4.3 Cotas Inferiores de tipo Cramer-Rao : Demostraciones

Vamos ahora a demostrar los resultados expuestos en la sección anterior.

Cotas variacionales

Para probar las cotas variacionales (4.7)-(4.10), vamos a buscar extremales al funcional

$$\mathcal{F}(f) := \int \frac{|\nabla f(\mathbf{r})|^2}{f(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4.35)$$

entre todas las posibles funciones $f(\mathbf{r})$ definidas positivas y sujetas a las restricciones

$$\int r^{\alpha_i} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle r^{\alpha_i} \rangle, i = 1, \dots, n \quad (4.36)$$

Para ello, escribamos las correspondientes ecuaciones variacionales

$$\delta \left[\int \frac{|\nabla f|^2}{f} d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \int r^{\alpha_i} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (4.37)$$

donde λ_i son multiplicadores de Lagrange, es decir, parámetros desconocidos a determinar mediante las restricciones anteriores. La ecuación diferencial a resolver será

$$\frac{|\nabla f|^2}{f^2} + 2\nabla \left(\frac{\nabla f}{f} \right) + \sum_{i=1}^n \lambda_i r^{\alpha_i} = 0$$

Mediante el cambio en la función incógnita $f(\mathbf{r}) \rightarrow y(\mathbf{r}) : y(\mathbf{r}) = [f(\mathbf{r})]^{1/2}$ esta ecuación se transforma en

$$\nabla^2 y + \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{4} r^{\alpha_i} y = 0$$

- En primer lugar hallaremos las cotas (4.7) y (4.8) que dependen de dos momentos, en cuyo caso $n = 2$.

1. Si $\alpha_1 = 0$ y $\alpha_2 = 2$, las únicas soluciones que cumplen las condiciones de integrabilidad son

$$f(\mathbf{r}) = C_{n_1, n_2, n_3}^2 \left(\prod_{i=1}^3 H_{n_i} \left[x_i \left(\frac{-\lambda_1}{4} \right)^{1/4} \right] \exp \left[-x_i^2 \left(\frac{-\lambda_1}{4} \right)^{1/2} / 2 \right] \right)^2 \quad (4.38)$$

donde $(x_1, x_2, x_3) \in \mathbf{R}^3$, $\lambda_2 \in \mathbf{R}$, $\lambda_1 < 0$, $n_i \in \mathbf{N} \cup 0$, $i = 1, 2, 3$ y

$$\sum_{i=1}^3 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = \left[-\lambda_2^2 / (16\lambda_1) \right]^{1/2}$$

Los símbolos $H_{n_i}(x)$ denotan los polinomios de Hermite de grado n_i . Los valores de C_{n_1, n_2, n_3}^2 y λ_1 han sido obtenidos haciendo uso de las restricciones (4.36) y vienen dados por

$$\left(-\lambda_1 / 4 \right)^{1/2} = \frac{N}{\langle r^2 \rangle} \sum_{i=1}^3 \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

y

$$C_{n_1, n_2, n_3}^2 = \frac{N^{5/2}}{\langle r^2 \rangle^{3/2}} \left[\sum_{i=1}^3 \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right]^{3/2} \prod_{i=1}^3 \left[2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi} \right]^{-1}$$

Entonces,

$$\mathcal{F}(f) = \frac{N^2}{\langle r^2 \rangle} 4 \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right)^2 \quad (4.39)$$

de forma que el único extremal que puede alcanzar un mínimo es el correspondiente al caso $n_1 = n_2 = n_3 = 0$. Para mostrar que $9N^2 / (8 \langle r^2 \rangle)$ es efectivamente un mínimo, sería suficiente demostrar que $\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f}$ existe y que $\mathcal{F}(f)$ es un funcional convexo [ZEI83].

Lo primero es trivial teniendo en cuenta que nuestra función no se hace cero y lo último está demostrado en el Apéndice A. Queda así probada la desigualdad (4.7).

2. Para $\alpha_1 = 0$ y $\alpha_2 = -1$ se puede trabajar de forma análoga como en el caso previo y se encuentra que el extremal que hace mínimo nuestro funcional es

$$f(\mathbf{r}) = \frac{C_o^2}{4\pi} \exp\left(-\sqrt{|\lambda_1|}r\right) \quad (4.40)$$

con

$$\lambda_2^2 = 16|\lambda_1| \quad \lambda_1 < 0, \lambda_2 \geq 0$$

y los valores de C_o^2 y λ_1 vienen dados por

$$C_o^2 = 4 \frac{\langle r^{-1} \rangle^3}{N^2}; \quad \sqrt{|\lambda_1|} = 2 \frac{\langle r^{-1} \rangle}{N}$$

de donde se obtiene la desigualdad (4.8) que se buscaba.

- Probemos ahora las cotas en términos de tres momentos dadas por las expresiones (4.9) y (4.10), en cuyo caso $n = 3$.

1. En el caso particular $\alpha_1 = -1, \alpha_2 = -2$ y $\alpha_3 = 0$, la solución a la ecuación diferencial que minimiza nuestro funcional es

$$f(\mathbf{r}) = \frac{C_o^2}{4\pi} r^{-1+\sqrt{1-\lambda_2}} \exp\left(-r\sqrt{-\lambda_3}\right) \quad (4.41)$$

con $\lambda_2 \leq 0, \lambda_3 < 0$ y

$$\frac{1}{4}\lambda_3 = - \left[\frac{\lambda_3/4}{1 + \sqrt{1-\lambda_2}} \right]^2$$

Los valores de los multiplicadores de Lagrange son

$$\sqrt{1-\lambda_2} = \frac{1}{N \langle r^{-2} \rangle / \langle r^{-1} \rangle^2 - 1}$$

$$\sqrt{-\lambda_3} = \frac{\langle r^{-2} \rangle}{N \langle r^{-2} \rangle / \langle r^{-1} \rangle - \langle r^{-1} \rangle}$$

$$C_o^2 = \frac{\langle r^{-2} \rangle}{\Gamma\left(\frac{1}{N\langle r^{-2} \rangle / \langle r^{-1} \rangle^2 - 1}\right)} \left[\frac{\langle r^{-2} \rangle}{N\langle r^{-2} \rangle / \langle r^{-1} \rangle - \langle r^{-1} \rangle} \right]^{\frac{1}{N\langle r^{-2} \rangle / \langle r^{-1} \rangle^2 - 1}}$$

Teniendo esto en cuenta se obtiene directamente la desigualdad (4.9) que buscábamos.

2. Si $\alpha_1 = -2, \alpha_2 = 2, \alpha_3 = 0$, la solución de la ecuación diferencial que minimiza nuestro funcional es

$$f(\mathbf{r}) = \frac{C_o^2}{4\pi} r^{-1 + \frac{1}{2}\sqrt{1-\lambda_1}} \exp\left(-r^2 \sqrt{-\lambda_2/4}\right) \quad (4.42)$$

con $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0$ y

$$-\frac{1}{4}\lambda_3 = 2\sqrt{-\frac{1}{4}\lambda_2} \left(\frac{1}{2}\sqrt{1-\lambda_1} + 1\right)$$

Los valores de los multiplicadores de Lagrange quedan determinados mediante

$$\frac{1}{4}\sqrt{1-\lambda_1} = \frac{1}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle / N^2 - 1}$$

$$\sqrt{-\frac{1}{4}\lambda_2} = \frac{\langle r^{-2} \rangle}{N} \frac{1}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle / N^2 - 1}$$

$$C_o^2 = \frac{2\langle r^{-2} \rangle}{\Gamma(1/(\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle / N^2 - 1))} \left[\frac{\langle r^{-2} \rangle}{N(\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle / N - 1)} \right]^{\frac{1}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle / N^2 - 1}}$$

De este modo, se obtiene la desigualdad dada por (4.10).

Cotas inferiores no variacionales de primer tipo dependientes de dos y tres momentos

Estas cotas vienen dadas por las desigualdades (4.11) y (4.22). Para derivarlas, partiremos de la siguiente desigualdad de Redheffer de tipo Weyl válida para cualquier función $u(r)$ absolutamente continua:

$$\int_0^\infty r^{m+n-1} u^2(r) dr \leq \frac{2}{m+n} \left\{ \int_0^\infty r^{2n} [u'(r)]^2 dr \int_0^\infty r^{2m} u^2(r) dr \right\}^{1/2}$$

con $-m < n \leq m+1$. Siguiendo a Gadre y Chakravorty [GAD86b], hacemos el cambio $u(r) = r^k \sqrt{\rho(r)}$, $k = 1 - n$, y así obtenemos

$$I_\rho[\rho(r)] \geq (m - k + 1)^2 \frac{\langle r^{m+k-2} \rangle^2}{\langle r^{2m+2k-2} \rangle} - 4k(k-1) \langle r^{-2} \rangle \quad (4.43)$$

(con $-m \leq k < m+1$) que es válido solamente para una densidad esféricamente simétrica $\rho(r)$. Por otra parte, en el apéndice A se demuestra que

$$I_\rho \equiv I_\rho[\rho(\mathbf{r})] \geq I_\rho[\rho(r)] \quad (4.44)$$

Por lo tanto, en el caso en que $k = 0$ y haciendo el cambio $m \rightarrow \beta = 2m + 1$ la desigualdad (4.43) directamente nos lleva a la cota inferior (4.11) para $\beta > 1$. Para calcular la cota (4.11) para $\beta > 0$ hacemos uso de la desigualdad de Hölder [HAR64]. Para encontrar la otra desigualdad (4.22) consideramos la desigualdad (4.43) para el caso general en el cual k no se anula necesariamente. Entonces, haciendo uso del cambio $(m, k) \rightarrow (\beta, x)$ de tal modo que $k = \frac{\beta}{4} + \frac{1}{2} - x$ y $m = \frac{\beta}{4} + \frac{1}{2} + x$ se obtiene

$$I_\rho \geq 4 \frac{\langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2}{\langle r^\beta \rangle} x^2 - 4 \langle r^{-2} \rangle \left(\frac{\beta}{4} + 1 - x \right) \left(\frac{\beta}{4} - x \right) \quad (4.45)$$

con $\beta \geq -2$ y $x > 0$. Ahora solo tenemos que optimizar esta desigualdad, para un β fijo, considerándola función de x . Esta función alcanza su máximo en

$$x = \frac{\beta + 2}{4} \left(1 - \frac{\langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2}{\langle r^\beta \rangle \langle r^{-2} \rangle} \right)^{-1}$$

y el valor de la función en ese máximo es la cota inferior buscada (4.22).

Cotas no variacionales de segundo tipo dependientes de dos momentos

Queremos ahora probar las cotas definidas por las expresiones (4.12), (4.19) y (4.20). Para ello haremos uso en primer lugar de la desigualdad:

$$I_\rho \geq 24 \left(\frac{\pi^4}{27} \right)^{1/3} \omega_3^{1/3} \quad (4.46)$$

con $\omega_3 = \int \rho^3(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, que aparece directamente teniendo en cuenta la desigualdad de Sobolev [SOB38].

A continuación, usamos las cotas inferiores al funcional de la densidad ω_t , $t > 1$, encontrado por Dehesa y col. [DEH89] en términos de dos momentos radiales, $\langle r^\alpha \rangle$ y $\langle r^\beta \rangle$, y por Porrás-Gálvez [POR92a, POR93] en términos de un momento radial y un momento logarítmico. Estas cotas vienen dadas en el caso $t = 3$ por las siguientes expresiones:

- Si $\alpha > \beta > -2$, entonces

$$\omega_3 \geq F_1(\alpha, \beta) \left(\frac{\langle r^\beta \rangle^{\alpha+2}}{\langle r^\alpha \rangle^{\beta+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.47)$$

con

$$F_1(\alpha, \beta) = \frac{27(\alpha - \beta)^5}{16\pi^2} \left(\frac{(6 + 3\beta)^{6+3\beta}}{(6 + 3\alpha)^{6+3\alpha}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \frac{1}{B\left(\frac{6+3\beta}{2(\alpha-\beta)}, \frac{5}{2}\right)^2}$$

- Si $\beta < \alpha < -2$, entonces

$$\omega_3 \geq F_2(\alpha, \beta) \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle^{-(\beta+2)}}{\langle r^\beta \rangle^{-(\alpha+2)}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.48)$$

con

$$F_2(\alpha, \beta) = \frac{27(\alpha - \beta)^5}{16\pi^2} \left(\frac{(-6 - 3\beta)^{6+3\beta}}{(-6 - 3\alpha)^{6+3\alpha}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \frac{1}{B\left(\frac{-(6+3\alpha)}{2(\alpha-\beta)}, \frac{5}{2}\right)^2}$$

- Si $\beta > -3$, entonces

$$\omega_3 \geq F_3(\beta) \langle r^\beta \rangle^3 \exp \left[-3(\beta + 2) \frac{\langle r^\beta \ln r \rangle}{\langle r^\beta \rangle} - 3 \right] \quad (4.49)$$

con

$$F_3(\beta) = \frac{27(2 + \beta)^2}{32\pi^3}$$

La combinación de la desigualdad (4.46) con las desigualdades (4.47), (4.48) y (4.49) da lugar a las cotas inferiores (4.12), (4.19) y (4.20), respectivamente, de una forma sencilla.

Cotas no variacionales de segundo tipo dependientes de tres momentos

Aquí queremos probar las desigualdades (4.24), (4.28), (4.31), (4.32) y (4.34).

Partimos de la desigualdad mencionada anteriormente:

$$I_p \geq 24 \left(\frac{\pi^4}{27} \right)^{1/3} \omega_3^{1/3} \quad (4.50)$$

Hacemos uso de la desigualdad de Hölder [HAR64], la cual nos permite acotar inferiormente la magnitud ω_3 mediante el número de constituyentes del sistema N y cualquier funcional de la densidad ω_b , $1 < b < 3$, como sigue:

$$\omega_3 \geq \left(\frac{\omega_b^2}{N^{3-b}} \right)^{\frac{1}{b-1}} \quad (4.51)$$

Finalmente tenemos en cuenta las siguientes cotas inferiores a los funcionales de la densidad ω_t , $t > 1$, en términos de dos valores esperados radiales [DEH89]:

1. Si $\alpha > \beta > -3(t-1)/t$, entonces

$$\omega_t \geq F_1(\alpha, \beta, t) \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{t(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{t(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.52)$$

con

$$F_1(\alpha, \beta, t) = \frac{t^t (\alpha - \beta)^{2t-1}}{[4\pi B(\frac{t(\beta+3)-3}{(\alpha-\beta)(t-1)}, \frac{2t-1}{t-1})]^{t-1}} \left\{ \frac{[t(\beta+3)-3]^{t(\beta+3)-3}}{[t(\alpha+3)-3]^{t(\alpha+3)-3}} \right\}^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

2. Si $\beta < \alpha < -3(t-1)/t$, entonces

$$\omega_t \geq F_2(\alpha, \beta, t) \left[\frac{\langle r^\alpha \rangle^{-t(\beta+3)+3}}{\langle r^\beta \rangle^{-t(\alpha+3)+3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.53)$$

con

$$F_2(\alpha, \beta, t) = \frac{t^t (\alpha - \beta)^{2t-1}}{[4\pi B(\frac{-t(\alpha+3)+3}{(\alpha-\beta)(t-1)}, \frac{2t-1}{t-1})]^{t-1}} \left\{ \frac{[-t(\alpha+3)+3]^{-t(\alpha+3)+3}}{[-t(\beta+3)+3]^{-t(\beta+3)+3}} \right\}^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

También es conocido que los funcionales de la densidad $\omega_t, t > 1$, pueden ser acotados inferiormente [POR92a, POR93] en términos de momentos radiales $\langle r^\alpha \rangle$ y momentos logarítmicos $\langle r^\alpha \ln r \rangle$:

3. Si $\beta > -3(t-1)/t$, entonces

$$\omega_t \geq F_3(\beta, t) \langle r^\beta \rangle^t \exp \left([-t(\beta+3)+3] \frac{\langle r^\beta \ln r \rangle}{\langle r^\beta \rangle} - t \right) \quad (4.54)$$

con

$$F_3(\beta, t) = \frac{t^t}{(t-1)^{2t-1}} \left[\frac{t(\beta+3)-3}{4\pi\Gamma((2t-1)/(t-1))} \right]^{t-1}$$

4. Si $\beta < -3(t-1)/t$, entonces

$$\omega_t \geq F_4(\beta, t) \langle r^\beta \rangle^t \exp \left([-t(\beta+3)+3] \frac{\langle r^\beta \ln r \rangle}{\langle r^\beta \rangle} - t \right) \quad (4.55)$$

con

$$F_4(\beta, t) = \frac{t^t}{(t-1)^{2t-1}} \left[\frac{-t(\beta+3)+3}{4\pi\Gamma((2t-1)/(t-1))} \right]^{t-1}$$

donde $\Gamma(x)$ denota la función gamma de Euler. La combinación de las desigualdades (4.50) y (4.51) junto con (4.52), (4.53), (4.54) y (4.55) nos permiten obtener las desigualdades inferiores (4.24), (4.28), (4.32) y (4.34), respectivamente.

Queda por probar la desigualdad (4.31). Para ello haremos uso del siguiente resultado [POR92a]:

$$\omega_{5/3} \geq \frac{5}{9(2\pi^2)^{2/3}} \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N^{1/3}} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N \langle r^{-2} \rangle} \right)^{1/3} \quad (4.56)$$

Finalmente la combinación de las desigualdades (4.50) y (4.51) con $b = 5/3$ junto con (4.56) nos lleva a obtener la desigualdad dada por (4.31).

4.4 Cotas superiores del tipo Cramer-Rao

Aquí describiremos y probaremos las desigualdades superiores a la entropía de Fisher $I_\rho[\rho_\Psi]$ en un estado caracterizado por la función de onda Ψ . Las desigualdades (4.59), (4.63), (4.65) y (4.69) dadas a continuación son válidas solo para sistemas con una densidad monoparticular esféricamente simétrica.

A-. Para iones con una carga nuclear Z y un número de electrones N , se satisface

$$I_\rho \leq 8(Z \langle r^{-1} \rangle - \epsilon N) \quad (4.57)$$

en la aproximación de masa nuclear infinita. El símbolo ϵ denota el primer potencial de ionización.

Para probar esta desigualdad, se hace uso de la desigualdad para la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ encontrada por Hoffmann-Ostenhof [HOF78a] en la aproximación de masa nuclear infinita:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\rho^{1/2}(\mathbf{r}) + \left[\epsilon + \frac{Z}{r}\right]\rho^{1/2}(\mathbf{r}) \leq 0 \quad (4.58)$$

$$\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \rho^{1/2}(\mathbf{r}) \neq 0$$

La integración de esta desigualdad multiplicada por $\rho^{1/2}(\mathbf{r})$ en todo el espacio da lugar directamente a la desigualdad (4.57).

B-. Para sistemas fermiónicos con una densidad monoparticular monótona de orden k con $k \geq 3$ (esto ocurre, por ejemplo, en los iones helioides con un número finito de electrones [DEH94]) se verifica

$$I_\rho \leq 2\frac{k-1}{k-2}\langle r^{-2} \rangle, \quad k \geq 3 \quad (4.59)$$

Es interesante destacar que para el caso $k = 3$, la cota es

$$I_\rho \leq 4\langle r^{-2} \rangle \quad (4.60)$$

y si la densidad monoparticular es completamente monótona $\rho(r)$ (es decir, si $k \rightarrow \infty$) [ANG91a, ANG92] se tiene

$$I_\rho \leq 2 \langle r^{-2} \rangle \quad (4.61)$$

Para obtener esta desigualdad usaremos la desigualdad obtenida recientemente [DEH94] entre las derivadas de la densidad $\rho(r)$ válida para aquellas densidades que tengan la propiedad de monotonía de orden $k \geq 3$, es decir, tales que $(-1)^k \rho^{(k)}(r) \geq 0$. Esta desigualdad es

$$\rho''(r) \geq \frac{k-2}{k-1} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \quad (4.62)$$

La integración de esta desigualdad en todo el espacio junto con la definición de la entropía de Fisher de posiciones nos lleva a la desigualdad (4.59).

C-. Para sistemas con un densidad $\rho(r)$ logarítmicamente convexa, se verifica

$$I_\rho \leq 2 \langle r^{-2} \rangle \quad (4.63)$$

Para encontrar esta cota comenzaremos por considerar la condición de logconvexidad para $\rho(r)$, es decir, $d^2[\ln \rho(r)]/dr^2 \geq 0$, la cual nos permite obtener

$$\rho''(r) \geq \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \quad (4.64)$$

Operando con esta desigualdad de la misma forma que antes para la desigualdad (4.62), fácilmente se obtiene la cota (4.63) buscada. Es importante señalar que las desigualdades (4.61) y (4.63) son las mismas, pero los requisitos exigidos a las funciones densidad para las cuales son válidas son diferentes en cada caso.

D-. Existen sistemas para los cuales su densidad monoparticular $\rho(r)$ no posee un orden dado de monotonía k mientras que la función $g(r) :=$

$\rho(r)/r^\alpha$, con α real, sí lo posee. Este es el caso, por ejemplo, de muchos átomos de la tabla periódica [ANG93e, ANG96]. Consideremos un sistema de muchos cuerpos cuya función densidad a un cuerpo cumpla que la función $g(r) = \rho(r)/r^\alpha$, siendo α un parámetro real conocido, es monótona de orden k . Entonces, se verifica que

$$I_\rho \leq (\alpha + 2) \left[\frac{k-1}{k-2} (\alpha + 1) - \alpha \right] \langle r^{-2} \rangle \quad (4.65)$$

En el caso de que $k = 3$ esta cota se reduce a

$$I_\rho \leq (\alpha + 2)^2 \langle r^{-2} \rangle \quad (4.66)$$

mientras que en el caso de completa monotonía (es decir, $k \rightarrow \infty$) se tiene

$$I_\rho \leq (\alpha + 2) \langle r^{-2} \rangle \quad (4.67)$$

Para probar estos resultados usaremos la desigualdad [DEH94]

$$g''(r) \geq \frac{k-2}{k-1} \frac{[g'(r)]^2}{g(r)} \quad (4.68)$$

Aquí, nuevamente, trabajaremos con esta desigualdad de forma similar a como lo hemos hecho para obtener (4.62) y así obtendremos (4.65).

E.- Algunos sistemas presentan una densidad monoparticular $\rho(r)$ que no es convexa ni logconvexa pero la función $\rho(r)/r^\alpha$ que se obtiene a partir de la densidad monoparticular es logconvexa para un cierto número real α . Por ejemplo, este es el caso de todos los átomos de la tabla periódica, excepto el H y He cuya densidad de electrones es logconvexa [ANG91b, ANG96].

Consideremos un sistema de muchos cuerpos tal que su función densidad $g(r) := \rho(r)/r^\alpha$, siendo α un parámetro real conocido, es logarítmicamente convexa. Entonces la entropía de Fisher está acotada de la forma

$$I_\rho \leq (\alpha + 2) \langle r^{-2} \rangle \quad (4.69)$$

Para encontrar esta desigualdad, tenemos que tener en cuenta la condición de logconvexidad de $g(r)$, que viene dada por

$$g''(r) \geq \frac{[g'(r)]^2}{g(r)} \quad (4.70)$$

y operar como ya lo hicimos en la determinación de la desigualdad (4.63) a partir de (4.64).

4.5 Relaciones de Incertidumbre

Las relaciones de incertidumbre son relaciones matemáticas que expresan de forma exacta y cuantitativa el conocido principio de incertidumbre de Heisenberg, según el cual un elevado grado de predicción en la medida de la posición implica un pequeño grado de predicción en la medida del momento, y viceversa, intercambiando posición y momento.

El uso de la desviación estándar como forma de cuantificar el error en la predicción de la medida experimental, fue introducido por Kennard [KEN27]. Pero más tarde se han utilizado muchas otras medidas de dispersión estadística para cuantificar este error; en particular los momentos de la correspondiente distribución. Estos momentos corresponden, salvo un factor constante, con los valores esperados radiales de posición $\langle r^\alpha \rangle$ y de momento $\langle p^\beta \rangle$ del sistema que estemos considerando.

Existe una gran variedad de relaciones de incertidumbre conocidas en la literatura debido a su creciente utilidad en un gran número de problemas físicos; destaquemos aquí el problema de la estabilidad de la materia dado que su solución pudo conseguirse gracias, en gran parte, a la utilización de desigualdades físico-matemáticas rigurosas y en particular a ciertas relaciones de incertidumbre [LIE91]. Quizás las relaciones rigurosas más conocidas sean

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{9}{4} N^2, \quad (4.71)$$

$$\langle r^2 \rangle \langle p^{-1} \rangle^{-2} \geq N^{-1}; \quad \langle p^2 \rangle \langle r^{-1} \rangle^{-2} \geq N^{-1} \quad (4.72)$$

$$\langle r^{-2} \rangle^{-1} \langle p^2 \rangle \geq \frac{1}{4}; \quad \langle p^{-2} \rangle^{-1} \langle r^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \quad (4.73)$$

obtenidas de formas muy diferentes [TSA70, FAR78, GAD82a, YUE84, GAD86b, FIN87]. Una revisión de la literatura en este campo hasta 1992, así como una extensión de las relaciones de incertidumbre conocidas han sido llevadas a cabo en las tesis doctorales de I. Porras [POR92a] y J. C. Angulo [ANG93b]. Las relaciones Porras-Gálvez [POR90, POR92a], si bien obtenidas de forma aproximada, presentan una elevada precisión para los sistemas atómicos y moleculares, así como para ciertos sistemas nucleares. Señalemos aquí por su interés la relación [POR90]

$$\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{(3N)^{8/3}}{16}$$

cuya precisión es mejor que la correspondiente a la relación (4.71) para sistemas atómicos de más de tres electrones.

Angulo [ANG93a, ANG93b] utiliza el concepto de entropía de información de Boltzmann-Shannon en los espacio de posiciones y momentos así como varias desigualdades rigurosas con él relacionadas, como son la desigualdad de Bialynicki-Birula y Mycielski [BIA75] y las cotas entrópicas que involucran los valores esperados radiales [ANG92], para obtener la relación general siguiente

$$\Delta(\alpha, \beta) \geq \left[\frac{\pi\alpha\beta}{16\Gamma(3/\alpha)\Gamma(3/\beta)} \right]^{1/3} \left(\frac{3}{\alpha} \right)^{1/\alpha} \left(\frac{3}{\beta} \right)^{1/\beta} e^{1-\frac{1}{\alpha}-\frac{1}{\beta}} \quad (4.74)$$

válida para cualquier sistema mecano-cuántico de N partículas. Aquí el símbolo Δ denota el producto de incertidumbre:

$$\Delta(\alpha, \beta) \equiv \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle}{N} \right)^{1/\alpha} \left(\frac{\langle p^\beta \rangle}{N} \right)^{1/\beta}$$

para $\alpha, \beta \neq 0$, con los casos límites

$$\Delta(\alpha, 0) \equiv \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle}{N} \right)^{1/\alpha} \exp \left(\frac{\langle \ln p \rangle}{N} \right)$$

$$\Delta(0, \beta) \equiv \exp \left(\frac{\langle \ln r \rangle}{N} \right) \left(\frac{\langle p^\beta \rangle}{N} \right)^{1/\beta}$$

$$\Delta(0, 0) \equiv \exp \left(\frac{\langle \ln r \rangle + \langle \ln p \rangle}{N} \right).$$

y siendo $\Delta_\alpha \equiv \Delta(\alpha, \alpha)$.

En esta sección, se extienden y/o mejoran las relaciones de incertidumbre rigurosas (4.71)-(4.74) haciendo uso de varias desigualdades rigurosas que involucran el concepto de entropía de Fisher en los espacios de posiciones y momentos, como son las desigualdades de Stam y de tipo Cramer-Rao ya mencionadas. Además, se obtienen relaciones entre los productos de incertidumbre y, finalmente se lleva a cabo un estudio numérico de las nuevas relaciones de incertidumbre obtenidas en un marco de trabajo Hartree-Fock atómico.

4.5.1 Resultados principales

A continuación, se presentan las nuevas relaciones de incertidumbre de validez general para cualquier sistema físico de N partículas. Para su obtención se ha hecho uso de las desigualdades de Stam (4.3)-(4.4) y de las cotas inferiores a la entropía de Fisher de tipo Cramer-Rao expuestas en la Sección 4.2, en ambos espacios de posiciones y momentos.

Las relaciones de incertidumbre obtenidas que dependen de los valores esperados radiales pertenecen, según su origen, a los tres tipos siguientes:

- Relaciones de primer tipo. Partiendo de las desigualdades (4.3)-(4.4) junto con las expresiones (4.11) y (4.22) se obtiene que:

a) si $\beta > 0$:

$$\frac{\langle r^{\beta-3} \rangle}{\langle r^{\frac{\beta+1}{2}-3} \rangle^2} \langle p^2 \rangle \geq \left(\frac{\beta+1}{4} \right)^2 \quad (4.75)$$

$$\frac{\langle p^{\beta-3} \rangle}{\langle p^{\frac{\beta+1}{2}-3} \rangle^2} \langle r^2 \rangle \geq \left(\frac{\beta+1}{4} \right)^2 \quad (4.76)$$

b) si $\beta > -2$:

$$\langle p^2 \rangle \langle r^{-2} \rangle^{-1} \geq \frac{1}{4} \left(1 + \frac{[1 + \frac{\beta}{4}(\beta + 4)] \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2}{\langle r^\beta \rangle \langle r^{-2} \rangle - \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2} \right) \quad (4.77)$$

$$\langle r^2 \rangle \langle p^{-2} \rangle^{-1} \geq \frac{1}{4} \left(1 + \frac{[1 + \frac{\beta}{4}(\beta + 4)] \langle p^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2}{\langle p^\beta \rangle \langle p^{-2} \rangle - \langle p^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2} \right), \quad (4.78)$$

- Relaciones de segundo tipo. Usando la desigualdad de Stam junto a las expresiones (4.12) y (4.19) se encuentra que:

a) si $\alpha > \beta > -2$,

$$\langle p^2 \rangle \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle^{\beta+2}}{\langle r^\beta \rangle^{\alpha+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \geq D_1(\alpha, \beta) \quad (4.79)$$

y

$$\langle r^2 \rangle \left(\frac{\langle p^\alpha \rangle^{\beta+2}}{\langle p^\beta \rangle^{\alpha+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \geq D_1(\alpha, \beta) \quad (4.80)$$

con

$$D_1(\alpha, \beta) = 18 \frac{\pi^{2/3} (\alpha - \beta)^{5/3}}{2^{11/3}} \left[\frac{(6 + 3\beta)^{6+3\beta}}{(6 + 3\alpha)^{6+3\alpha}} \right]^{\frac{1}{3(\alpha-\beta)}} \frac{1}{B\left(\frac{3(2+\beta)}{2(\alpha-\beta)}, \frac{5}{2}\right)^{2/3}}$$

b) si $\beta < \alpha < -2$,

$$\langle p^2 \rangle \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle^{\beta+2}}{\langle r^\beta \rangle^{\alpha+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \geq D_2(\alpha, \beta) \quad (4.81)$$

y

$$\langle r^2 \rangle \left(\frac{\langle p^\alpha \rangle^{\beta+2}}{\langle p^\beta \rangle^{\alpha+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \geq D_2(\alpha, \beta) \quad (4.82)$$

con

$$D_2(\alpha, \beta) = 18 \frac{\pi^{2/3} (\alpha - \beta)^{5/3}}{2^{11/3}} \left[\frac{(-6 - 3\beta)^{6+3\beta}}{(-6 - 3\alpha)^{6+3\alpha}} \right]^{\frac{1}{3(\alpha-\beta)}} \frac{1}{B\left(\frac{-3(2+\alpha)}{2(\alpha-\beta)}, \frac{5}{2}\right)^{2/3}}$$

- Relaciones de tercer tipo. Teniendo en cuenta las expresiones (4.24) y (4.28) con $1 < b < 3$ junto con la desigualdad de Stam se obtiene que:

a) Si $\alpha > \beta > -3(b-1)/b$ tenemos:

$$\langle p^2 \rangle N^{\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{b(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{b(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{2}{3(1-b)(\alpha-\beta)}} \geq D_3(\alpha, \beta, b) \quad (4.83)$$

y

$$\langle r^2 \rangle N^{\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle p^\beta \rangle^{b(\alpha+3)-3}}{\langle p^\alpha \rangle^{b(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{2}{3(1-b)(\alpha-\beta)}} \geq D_3(\alpha, \beta, b) \quad (4.84)$$

con

$$D_3(\alpha, \beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{8/3}} \frac{(\alpha - \beta)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}} b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{B\left(\frac{-3+3b+\beta b}{(\alpha-\beta)(b-1)}, \frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}} \times \left[\frac{(-3+3b+b\alpha)^{3-3b-b\alpha}}{(-3+3b+b\beta)^{3-3b-b\beta}} \right]^{\frac{2}{3(1-b)(\alpha-\beta)}}$$

b) Si $\beta < \alpha < -3(b-1)/b$ tenemos:

$$\langle p^2 \rangle N^{\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{b(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{b(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{2}{3(1-b)(\alpha-\beta)}} \geq D_4(\alpha, \beta, b) \quad (4.85)$$

$$\langle r^2 \rangle N^{\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle p^\beta \rangle^{b(\alpha+3)-3}}{\langle p^\alpha \rangle^{b(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{2}{3(1-b)(\alpha-\beta)}} \geq D_4(\alpha, \beta, b) \quad (4.86)$$

$$D_4(\alpha, \beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{8/3}} \frac{(\alpha - \beta)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}} b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{B\left(\frac{3-3b-b\alpha}{(\alpha-\beta)(b-1)}, \frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}} \times \left[\frac{(3-3b-b\alpha)^{3-3b-b\alpha}}{(3-3b-b\beta)^{3-3b-b\beta}} \right]^{\frac{2}{3(1-b)(\alpha-\beta)}}$$

Las relaciones de incertidumbre obtenidas en este trabajo que involucran no solo valores esperados radiales sino también valores esperados logarítmicos son las siguientes:

- Relaciones de cuarto tipo. La desigualdad de Stam junto con la relación (4.20) conduce para $\beta > -3$ al siguiente resultado:

$$\langle p^2 \rangle \frac{\exp\left[(\beta+2)\frac{\langle r^\beta \ln r \rangle}{\langle r^\beta \rangle} + 1\right]}{\langle r^\beta \rangle} \geq D_5(\alpha, \beta) \quad (4.87)$$

y

$$\langle r^2 \rangle \frac{\exp \left[(\beta + 2) \frac{\langle p^\beta \ln p \rangle}{\langle p^\beta \rangle} + 1 \right]}{\langle p^\beta \rangle} \geq D_5(\alpha, \beta) \quad (4.88)$$

con

$$D_5(\alpha, \beta) = \frac{\pi^{1/3} 9}{8} (\beta + 2)^{2/3}$$

- Relaciones de quinto tipo. Teniendo en cuenta las expresiones (4.32) y (4.34) junto con la desigualdad de Stam se obtiene para $1 < b < 3$ que:

a) si $\beta > -3(b-1)/b$, entonces:

$$\langle p^2 \rangle \frac{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}}{\langle r^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[b(\beta + 3) - 3] 2 \langle r^\beta \ln r \rangle}{3(b-1) \langle r^\beta \rangle} + \frac{2b}{3(b-1)} \right] \geq D_6(\beta, b) \quad (4.89)$$

y

$$\langle r^2 \rangle \frac{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}}{\langle p^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[b(\beta + 3) - 3] 2 \langle p^\beta \ln p \rangle}{3(b-1) \langle p^\beta \rangle} + \frac{2b}{3(b-1)} \right] \geq D_6(\beta, b) \quad (4.90)$$

con

$$D_6(\beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{8/3}} \frac{b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{(b-1)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}}} \frac{(b(\beta + 3) - 3)^{2/3}}{\Gamma\left(\frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}}$$

b) si $\beta < -3(b-1)/b$, entonces:

$$\langle p^2 \rangle \frac{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}}{\langle r^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[b(\beta + 3) - 3] 2 \langle r^\beta \ln r \rangle}{3(b-1) \langle r^\beta \rangle} + \frac{2b}{3(b-1)} \right] \geq D_7(\beta, b) \quad (4.91)$$

y

$$\langle r^2 \rangle \frac{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}}{\langle p^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[b(\beta + 3) - 3] 2 \langle p^\beta \ln p \rangle}{3(b-1) \langle p^\beta \rangle} + \frac{2b}{3(b-1)} \right] \geq D_7(\beta, b) \quad (4.92)$$

con

$$D_7(\beta, b) = \frac{3\pi^{2/3}}{2^{8/3}} \frac{b^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{(b-1)^{\frac{2(2b-1)}{3(b-1)}}} \frac{(-b(\beta + 3) + 3)^{2/3}}{\Gamma\left(\frac{2b-1}{b-1}\right)^{2/3}}$$

4.5.2 Relaciones entre productos de incertidumbre

Los productos de incertidumbre $\Delta(\alpha, \beta)$ definidos en esta sección pueden ser analizados haciendo uso de las relaciones anteriormente expuestas en la sección anterior. El producto de incertidumbre como función de α y β es creciente y convexo (puede demostrarse utilizando la conocida desigualdad de Hölder [HAR64]). En este sentido nótese que $\Delta_{-1} \leq \Delta_2$. Teniendo en cuenta las relaciones (4.75) y (4.76), se deduce la desigualdad

$$\frac{1}{\Delta_2} \leq \Delta_{-1} \leq \Delta_2$$

válida para cualquier sistema físico. Para tener una idea de la precisión de la relación anterior se han calculado los productos de incertidumbre que aparecen en ella para $Z = 1 - 92$ haciendo uso de las funciones de onda de las referencias [CLE74, MCL81]. Se ha observado la escasa precisión de la cota superior a Δ_{-1} (obtenida a partir de la desigualdad de Hölder), siendo su precisión de un 30% para el Hidrógeno y el Helio y mucho más pequeña para el resto de los átomos (menor que un 5%). Sin embargo la cota inferior muestra un comportamiento mucho mejor. Para $Z = 1 - 2$ la precisión es de un 98%, decrece lentamente desde un 60% para $Z = 3$ hasta un 8% para $Z = 92$.

Tomando $\beta = 0$ en la relación (4.77) se obtiene

$$2\langle p^2 \rangle \left[1 - \sqrt{1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N\langle p^2 \rangle}} \right] \leq \langle r^{-2} \rangle \leq 2\langle p^2 \rangle \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N\langle p^2 \rangle}} \right] \quad (4.93)$$

que mejora las ya conocidas cotas [MAR79, FAR78]

$$\frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \leq \langle r^{-2} \rangle \leq 4\langle p^2 \rangle$$

como se puede ver fácilmente sin más que tener en cuenta los primeros términos del desarrollo de Taylor de la función $\sqrt{1-x}$ en torno a $x = 0$, obteniéndose:

$$\frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \left[1 + \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{2N\langle p^2 \rangle} \right] \leq \langle r^{-2} \rangle \leq 4\langle p^2 \rangle - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N}.$$

Todas estas expresiones pueden ser escritas cambiando las variable r por p y viceversa.

Haciendo uso ahora de la relación (4.93) se obtienen de forma sencilla las siguientes cotas, superior e inferior, al producto de incertidumbre Δ_{-2} en términos de Δ_2 :

$$\frac{2\Delta_2}{x + 6 + \sqrt{x(x+8)}} \leq \Delta_{-2} \leq \frac{2\Delta_2}{x + 6 - \sqrt{x(x+8)}} \quad (4.94)$$

donde $x \equiv 4\Delta_2^2 - 9$. La cota superior mejora la de Hölder $\Delta_{-2} \leq \Delta_2$. Un estudio numérico en átomos con las funciones de onda ya citadas nos indica que las cotas a Δ_{-2} en términos de Δ_2 dadas por (4.94) dan una precisión mayor de un 70% para el Hidrógeno y el Helio, y oscila entre un 20% y un 45% para casi todo el resto de átomos.

Se puede acotar también Δ_2 en términos de Δ_{-2} resolviendo la ecuación (4.94) en x :

$$\Delta_2 \geq \frac{y + 10 + \sqrt{(y+4)(y+16)}}{8} \geq \frac{9}{4} \quad (4.95)$$

donde $y \equiv [2\Delta_{-2} + (2\Delta_{-2})^{-1}]^2 - 4$, la cual otra vez mejora la relación $\Delta_2 \geq \Delta_{-2}$ derivada del comportamiento creciente con α de la función Δ_α . La última desigualdad aparece del hecho de que $y \geq 0$. Un estudio comparativo de las desigualdades (4.95) y $\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{9}{4} N^2$ para algunos átomos permite hacer la siguiente observación: (i) cómo la precisión tiende a decrecer en ambos casos cuando aumentamos la carga nuclear, y (ii) la nueva cota obtenida tiene una precisión superior a la conocida siendo la mejora especialmente importante (en un factor de mejora de 10) para los átomos más pesados.

Es interesante señalar que las desigualdades (4.94) y (4.95) se convierten en una igualdad cuando $x = 0$ y $y = 0$, respectivamente, lo cual sólo ocurre para gaussianas.

Finalmente, señalar que se pueden correlacionar más de dos productos de incertidumbre. Como ilustración consideremos la ecuación (4.77) y

separemos la cantidad $\langle r^{-1} \rangle$ como

$$\frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N \langle p^2 \rangle} \leq 1 - \left[\frac{\langle r^{-2} \rangle}{2 \langle p^2 \rangle} - 1 \right]^2.$$

Ahora, multiplicando esta expresión y la misma, una vez que se han intercambiado las variables conjugadas, se llega a la siguiente desigualdad que involucra los productos de incertidumbre Δ_{-2} , Δ_{-1} y Δ_2 :

$$\Delta_{-1} \geq \frac{4\Delta_{-2}\Delta_2}{\sqrt{16\Delta_2^2 + \frac{1}{\Delta_{-2}^2} - 8}} \quad (4.96)$$

De forma adicional, si se utiliza la propiedad de convexidad de la función Δ_α uno puede obtener una cota superior a Δ_1 en términos de Δ_2 y Δ_{-2} , como

$$\Delta_1 \leq \frac{1}{4} [2\Delta_{-2} + \Delta_2] \quad (4.97)$$

Un estudio numérico de la cota superior e inferior a Δ_{-1} para átomos neutros en su estado fundamental haciendo uso de las funciones de onda ya mencionadas, lleva a la conclusión de que la precisión tiende a decrecer con la carga nuclear, especialmente al comenzar a llenarse una nueva capa. Con respecto a la cota inferior, su precisión es de un 50% para el Hidrógeno y el Helio, para $Z = 3 - 18$ oscila entre un 20% y un 35% y para átomos pesados se encuentra entre un 10% y un 20%. La precisión de la cota superior es de alrededor de un 85% para el Hidrógeno y el Helio, de un 15% a un 40% para átomos con $Z = 3 - 18$ y para $Z > 18$ oscila, salvo pocas excepciones, entre un 6% y un 15%.

4.6 Relación con otros funcionales de la densidad

En esta sección se correlaciona, en primer lugar, la entropía de Fisher con otros funcionales de la densidad monoparticular del sistema mecano-cuántico

considerado, como son la entropía de Boltzmann-Shannon y los momentos de frecuencia (1.1) en ambos espacios de posiciones y de momentos. Estos funcionales constituyen por ellos mismos, como ya se ha señalado anteriormente, sendas medidas de información [CAM66, ROB95, UFF90, TSA88, DEM91, SAN97]; los momentos de frecuencia, por ejemplo caracterizan las entropías de Renyi y Tsallis del sistema. Después, se utilizan las relaciones obtenidas para la derivación de expresiones rigurosas que involucran ciertas magnitudes relevantes (e. g. la energía total y la susceptibilidad diamagnética) del sistema junto con las medidas de información citadas. Se lleva a cabo, también, un análisis numérico en átomos de las relaciones descritas por medio de las funciones de onda de Koga-Roothaan-Hartree-Fock [KOG93b, KOG97a].

Relación con los momentos de frecuencia de la densidad

Haciendo uso de la cota inferior de Lieb [LIE83], que fue obtenida por medio de la desigualdad de Sobolev [SOB38], se obtiene la siguiente relación entre la entropía de Fisher de un sistema y el momento de frecuencia de tercer orden de la densidad monoparticular de dicho sistema:

$$I_\rho \geq 12 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \omega_3^{1/3}. \quad (4.98)$$

Por otra parte, haciendo uso de la desigualdad de Hölder [HAR64]

$$\int f(\mathbf{r})g(\mathbf{r})d\mathbf{r} \leq \left(\int |f(\mathbf{r})|^p\right)^{1/p} \left(\int |g(\mathbf{r})|^q\right)^{1/q}$$

donde $p \geq 1$, y $1/p + 1/q = 1$, con

$$f(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})^\alpha \quad \text{y} \quad g(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})^\beta$$

de forma que

$$\alpha + \beta = c, \quad \alpha p = 3, \quad \text{y} \quad \beta q = b,$$

se obtiene

$$\omega_3 \geq \left(\frac{\omega_c^{b-3}}{\omega_b^{c-3}}\right)^{1/(b-c)}. \quad (4.99)$$

Entonces las desigualdades (4.98) y (4.99) conducen a la relación

$$I_\rho \geq 12 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \left(\frac{\omega_c^{b-3}}{\omega_b^{c-3}}\right)^{\frac{1}{3(b-c)}} \quad (4.100)$$

con los parámetros dados por $3 \leq b < c$, o bien por $0 < b < c \leq 3$. Análogamente, la entropía de Fisher en el espacio de momentos, I_γ , y los momentos de frecuencia en dicho espacio, Ω_a , que se definen como

$$\Omega_a := \int [\gamma(\mathbf{p})]^a d\mathbf{p}$$

verifican una relación análoga, a saber,

$$I_\gamma \geq 12 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \left(\frac{\Omega_c^{b-3}}{\Omega_b^{c-3}}\right)^{\frac{1}{3(b-c)}} \quad (4.101)$$

con los mismos valores de los parámetros b y c .

Relación con la entropía de Boltzmann-Shannon

En el espacio de posiciones, obtenemos que las entropías de Fisher y de Boltzmann-Shannon están relacionadas por

$$I_\rho \geq -4\pi(S_\rho + N \ln N) \quad (4.102)$$

y por

$$I_\rho \geq 12 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} N^{1/2} \exp\left(\frac{-2}{3} S_\rho/N\right). \quad (4.103)$$

Pueden escribirse expresiones análogas en el espacio de momentos sin más que hacer el intercambio de ρ por γ en las desigualdades anteriores. Para demostrar (4.103) se hará $b = 1$ en (4.99) tomándose el límite cuando c tiende a 1 en la expresión resultante de donde se obtiene:

$$\omega_3 \geq N \exp(-2S_\rho/N).$$

Combinando esta expresión con la relación de Sobolev (4.98) se llega a (4.103).

La expresión (4.102) se obtiene tomando $\psi(\mathbf{r}) = \rho^{1/2}(\mathbf{r})$ en la expresión:

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 \ln |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \leq \frac{1}{\pi} \int |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

donde $\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$, relación obtenida por Gross [GRO76] mediante la conocida desigualdad de Jensen [HAR64].

Debemos tener presente que se está suponiendo siempre que la densidad $\rho(\mathbf{r})$ está normalizada al número de partículas N del sistema, y que la conexión entre la entropía S_ρ y la entropía del sistema para una densidad normalizada a la unidad \bar{S}_ρ , viene dada por

$$\bar{S}_\rho = \frac{S_\rho}{N} + \ln N.$$

Relación con la energía y la susceptibilidad diamagnética

A continuación, se van a utilizar las desigualdades que acabamos de describir junto con las desigualdades de Stam (4.3)-(4.4) que involucran las entropías de Fisher de un sistema de N partículas para obtener relaciones rigurosas de los valores esperados radiales $\langle r^2 \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$ con las magnitudes siguientes:

(i) momentos de frecuencia en ambos espacios:

$$\omega_\alpha = \int \rho^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad \Omega_\alpha = \int \gamma^\alpha(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

(ii) entropía de Boltzmann-Shannon en el espacio de posiciones S_ρ y en el de momentos S_γ .

Para el caso de los sistemas atómicos este tipo de relaciones nos permiten conectar la energía total E y la susceptibilidad diamagnética χ del sistema con las magnitudes mencionadas dado que $E = -\frac{\langle p^2 \rangle}{2}$ y $\chi = -\frac{1}{6}\alpha^2 \langle r^2 \rangle$.

Algunas relaciones de este tipo se conocen ya en la literatura, aunque la mayor parte de estos resultados han sido obtenidos en el modelo de Thomas-Fermi, en el cual se verifica que

$$\langle p^k \rangle = c_k \omega_{1+k/3}, \qquad c_k = 3(3\pi^2)^{k/3} (k+3)^{-1}, \qquad -1 \leq k \leq 2$$

o bien determinados numéricamente en átomos y moléculas diatómicas [GAD81b, PAT81, PAT86, ALL85, GAD81b, THA90] y en ciertos sistemas nucleares [POR90], habiéndose observado las desigualdades

$$\langle p^k \rangle \geq c_k \omega_{1+k/3}, \quad k = 1, 2, 3, 4 \quad (4.104)$$

$$\langle p^k \rangle \leq c_k \omega_{1+k/3}, \quad k = -1, -2. \quad (4.105)$$

Particularmente interesante para este trabajo es la desigualdad rigurosa, aunque de peor precisión, de Lieb [LIE76, LIE84]:

$$\langle p^2 \rangle \geq \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \omega_{5/3} \quad (4.106)$$

Primeramente se van a obtener desigualdades del tipo (4.106) que involucren a ambos espacios y que, aunque son más débiles que las desigualdades aproximadas dadas por (4.104) y (4.105), tienen la ventaja de que serán desigualdades rigurosas y además válidas para cualquier sistema físico de N partículas para el cual las magnitudes que entran en juego estén bien definidas.

Para obtener estas desigualdades se hará uso de la desigualdad de Stam y de la expresión (4.100) en ambos espacios. Se obtienen las dos siguientes desigualdades:

$$\langle p^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \left(\frac{\omega_c^{b-3}}{\omega_b^{c-3}} \right)^{\frac{1}{3(b-c)}} \quad (4.107)$$

$$\langle r^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \left(\frac{\Omega_c^{b-3}}{\Omega_b^{c-3}} \right)^{\frac{1}{3(b-c)}} \quad (4.108)$$

donde $3 \leq b < c$ o $0 < b < c \leq 3$.

Algunos casos particulares son los siguientes:

$$\langle p^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \frac{\omega_{5/3}}{N^{2/3}} = \frac{5}{2^{1/3} 3^{2/3}} \frac{T_o}{N^{2/3}} = T_1 \quad (4.109)$$

$$\langle p^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \left(\frac{\omega_2^2}{N} \right)^{1/3} = 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \frac{\langle \rho \rangle^{2/3}}{N^{1/3}} = T_2 \quad (4.110)$$

$$\langle p^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \left(\frac{\omega_2^4}{\omega_{5/3}^3} \right)^{1/3} = 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \langle \rho \rangle^{4/3}}{10 T_o} = T_3 \quad (4.111)$$

$$\langle p^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \left(\frac{\omega_2^{5/2}}{\omega_{4/3}^{3/2}}\right)^{1/3} = 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \frac{3^{2/3}}{2\pi^{1/6}} \frac{\langle \rho \rangle^{5/6}}{K_o^{1/2}} = T_4 \quad (4.112)$$

$$\langle r^2 \rangle \geq 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \left(\frac{\Omega_2^2}{N}\right)^{1/3} = 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \frac{\langle \gamma \rangle^{2/3}}{N^{1/3}} = T_5 \quad (4.113)$$

Como ilustración de la calidad de estas cotas, se ha realizado un estudio numérico en átomos neutros haciendo uso de las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock construidas por Koga y col. [KOG93b, KOG97a]. Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente tabla, en la que se da el porcentaje de error a cada una de las cotas de las magnitudes ya indicadas para los átomos neutros H ($Z=1$), He ($Z=2$), Ne ($Z=10$), Kr ($Z=36$), Xe ($Z=54$), Yb ($Z=70$) y U ($Z=92$) en su estado fundamental.

COTAS EN %					
Z	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
1	55.16	63.84	73.89	69.50	64.30
2	53.77	63.40	74.75	69.78	64.64
10	18.83	30.37	48.99	39.85	23.01
36	8.24	15.46	29.02	22.18	12.74
54	6.33	12.42	24.36	18.33	10.25
70	5.34	10.75	21.62	15.93	11.08
92	4.47	9.23	19.03	13.88	9.40

Como se puede observar la calidad de las cotas es similar en todos los casos y además empeora cuando aumentamos el número atómico, siendo la calidad mejor en todos los átomos para la desigualdad en la cual aparece la energía cinética acotada por T_o y $\langle \rho \rangle$, (4.111) y la peor la que acota la energía cinética únicamente por T_o , (4.109).

Finalmente, haciendo uso de las relaciones de la sección anterior y de la desigualdad de Stam [STA59], vamos a obtener cotas a la entropía de

Boltzmann-Shannon S_ρ y S_γ en términos de los valores esperados $\langle p^2 \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ respectivamente.

Antes de exponer las nuevas desigualdades es interesante destacar las cotas ya existentes en términos de estas magnitudes:

$$S_\gamma \geq 3N(1 + \ln \pi)/2 + \frac{N}{2} \ln N - \frac{3N}{2} \ln \left(2 \frac{\langle r^2 \rangle}{3} \right) \quad (4.114)$$

$$S_\rho \geq 3N(1 + \ln \pi)/2 + \frac{N}{2} \ln N - \frac{3N}{2} \ln \left(2 \frac{\langle p^2 \rangle}{3} \right) \quad (4.115)$$

obtenidas por vez primera por Gadre y Bendale [GAD87] y más tarde generalizadas a otros valores esperados radiales por Angulo y Dehesa [ANG92].

Las nuevas relaciones que se obtienen vienen dadas por:

$$S_\gamma \geq -\left(\frac{\langle r^2 \rangle}{N} + N \ln N\right) \equiv S_\gamma^* \quad (4.116)$$

$$S_\gamma \geq 2N \ln \pi + \frac{1}{2}N \ln N - \frac{3}{2}N \ln \left(2 \frac{\langle r^2 \rangle}{3} \right) \equiv S_\gamma^+ \quad (4.117)$$

$$S_\rho \geq -\left(\frac{\langle p^2 \rangle}{N} + N \ln N\right) \equiv S_\rho^* \quad (4.118)$$

$$S_\rho \geq 2N \ln \pi + \frac{1}{2}N \ln N - \frac{3}{2}N \ln \left(2 \frac{\langle p^2 \rangle}{3} \right) \equiv S_\rho^+ \quad (4.119)$$

siendo fácil comprobar que las cotas S_γ^+ y S_ρ^+ son de peor calidad que las cotas de las expresiones (4.114) y (4.115) respectivamente, siempre que $N \geq 1$. Las cotas S_γ^* y S_ρ^* son en algunos casos peores y en otros mejores que cualquiera de las anteriores. Para ilustrar la bondad de estas cotas se puede observar la siguiente gráfica en la cual se ve claramente lo ya señalado.

COTAS INFERIORES A S_ρ

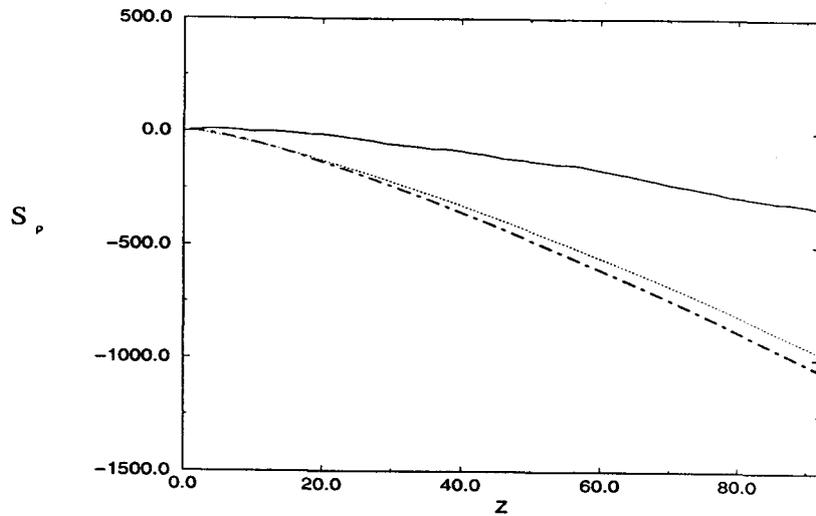


Figura 4.2: En esta gráfica se han representado S_ρ (línea continua), S_ρ^+ (trazo largo-trazo corto) y S_ρ^* (puntos) haciendo uso de las funciones de onda RHF de Koga y colaboradores [KOG93b, KOG97a]. Las densidades tanto en el espacio de momentos como en el de posiciones están normalizadas al número de electrones que forman el sistema N . Se utilizan unidades atómicas.

En ella se han representado S_ρ , S_ρ^+ y S_ρ^* ; la cota de la expresión (4.115) es levemente mejor que la cota S_ρ^+ de tal manera que en la gráfica de la figura (4.2) no se puede apreciar la diferencia entre ambas. Las cotas a S_γ no han sido representadas ya que esta cantidad es siempre positiva para átomos neutros en su estado fundamental, mientras que las cotas a la misma son siempre negativas y por lo tanto no son de buena calidad.

4.7 Funcional de Weizsäcker

El estudio del funcional de la energía cinética $T[\rho]$ es importante en el análisis de cualquier sistema. Aunque se sabe que la expresión de la energía cinética T es

$$T[\Psi] = N \sum_{\sigma} \int |\nabla \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

en términos de la función de onda Ψ , no se conoce su expresión exacta $T[\rho]$ como funcional de la densidad monoparticular $\rho(\mathbf{r})$.

El primer intento de determinación del funcional de la energía cinética $T[\rho]$ se debe a Thomas y Fermi, que hicieron la hipótesis de que los movimientos de los electrones en los átomos no están correlacionados y que la energía cinética correspondiente $T_o[\rho]$ puede describirse por medio de una aproximación local basada en los resultados con electrones libres, esto es sumando las energías cinéticas de las funciones de onda monoeléctricas aproximadas por ondas planas locales:

$$T_o[\rho] = c_k \int [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r}; \quad c_k = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3}$$

Este funcional de energía cinética para un sistema de electrones no interaccionantes con densidad $\rho(\mathbf{r})$ constituye una buena aproximación si $\rho(\mathbf{r})$ tiene una variación espacial suficientemente lenta para que un electrón en un punto \mathbf{r} se halle en un medio esencialmente homogéneo con densidad $\rho(\mathbf{r})$.

C. F. von Weizsäcker [WEI35] dio un paso más al suponer, para las funciones de onda monoeléctricas, ondas planas modificadas de la forma $(1 + \mathbf{a}\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ donde \mathbf{a} es un vector constante y \mathbf{k} el vector de onda local, obteniendo así la corrección de Weizsäcker a $T_o[\rho]$, o sea:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla|\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int [\nabla\rho^{1/2}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \quad (4.120)$$

La energía cinética exacta de un sistema de N fermiones en un estado Ψ puede acotarse tanto inferior como superiormente por medio del correspondiente funcional de Weizsäcker $T_W[\rho_\Psi]$ en la forma [LIE83]:

$$T_W[\rho_\Psi] \leq T[\Psi] \leq (4\pi)^2 N^2 T_W[\rho_\Psi] \quad (4.121)$$

La cota inferior fue encontrada para los sistemas atómicos por Hoffmann-Ostenhof [HOF77]. La cota superior (4.121) de Lieb ha sido mejorada y

extendida por Zumbach [ZUM85] a los sistemas multifermiónicos con q estados de espín:

$$T[\Psi] \leq \left[1 + (4\pi)^2 \left(\frac{N}{q} \right)^{2/3} \frac{9}{5^{2/3}} \right] T_W[\rho_\Psi] \quad (4.122)$$

El funcional de Weizsäcker $T_W[\rho]$ juega un papel central en el estudio de las propiedades físicas de los sistemas multifermiónicos [KIR57, KIR67, MAR85, YAN86, TEL62]. Sin embargo, su evaluación exacta es prácticamente imposible. El **objetivo de esta sección** es el estudio detallado del funcional de Weizsäcker basado en la obtención de desigualdades rigurosas y, a veces, aproximadas que nos permitan correlacionar dicho funcional con otros funcionales de la densidad, además de la energía cinética T , que representen magnitudes físicas fundamentales y/o experimentalmente medibles del sistema. Estas desigualdades son relaciones muy difíciles, cuando no imposibles, de obtener por medio de los métodos microscópicos convencionales basados en el conocimiento de la función de onda.

Hemos de decir inmediatamente que se conocen hasta hoy las siguientes cotas inferiores a $T_W[\rho]$:

1. *Relación con ω_3 .* Haciendo uso de una desigualdad de Sobolev se obtiene [LIE83, GAD82a]

$$T_W[\rho] \geq 3 \left(\frac{\pi^4}{2^7} \right)^{1/3} \left[\int \rho^3(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{1/3} \quad (4.123)$$

2. *Relación con la energía de Thomas-Fermi $T_o[\rho]$.* Pathak y Gadre [PAT82a, CSA83] han mostrado que

$$T_W[\rho] \geq \frac{5}{(12N)^{2/3}} T_o[\rho] \quad (4.124)$$

que ilustra el significado relativo de los dos primeros términos del desarrollo en gradientes del funcional de la energía cinética exacto.

3. *Relación con $\langle r^{-1} \rangle$ y $J[\rho]$.* Chakravorty y Gadre [CHA87] han obtenido para los sistemas atómicos la relación:

$$T_W[\rho] \geq \left(\frac{\pi}{12}\right)^2 \frac{\langle r^{-1} \rangle^3}{J[\rho]} \quad (4.125)$$

que liga la energía de Weizsäcker con la energía de atracción electrón-núcleo y la componente de Coulomb clásica o directa del funcional Hohenberg-Kohn de la energía de repulsión interelectrónica, $J[\rho]$ que viene dada por

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}$$

4. *Relación con $\langle r^{-2} \rangle$.* Gadre et al [GAD82a, GAD86a] y [GAD86b] fueron también capaces de encontrar una correlación muy sencilla entre $T_W[\rho]$ y el valor esperado $\langle r^{-2} \rangle$, a saber

$$T_W[\rho] \geq \frac{1}{8} \langle r^{-2} \rangle \equiv L_1 \quad (4.126)$$

solamente para aquellos sistemas con densidades $\rho(\mathbf{r})$ esféricamente simétricas.

En esta sección se encuentran nuevas cotas inferiores a $T_W[\rho]$ que dependen de dos o más valores esperados radiales, algunas de las cuales tienen un carácter variacional y otras se han obtenido a partir de desigualdades clásicas del Análisis. Además, se obtienen cotas superiores a $T_W[\rho]$ a partir de ciertas propiedades de monotonicidad de la densidad monoparticular o bien, más específicamente para átomos e iones, en términos del potencial de ionización y del valor esperado $\langle r^{-1} \rangle$. Por último, se analizan numéricamente las desigualdades anteriores en un marco Hartree-Fock por medio de las funciones de onda del estado fundamental de los átomos neutros generadas por Clementi-Roetti [CLE74] y McLean-McLean [MCL81].

4.7.1 Acotación en términos de valores esperados radiales y logarítmicos

A continuación, se hará uso de los valores esperados radiales (momentos) como elementos básicos a la hora de acotar superior e inferiormente la energía de Weizsäcker. Esta acotación se hará utilizando las desigualdades expuestas en las secciones (4.2) y (4.4). Los valores de las constantes C_1, C_2, C_3, K_1, K_2 y K_3 se encuentran en esas mismas secciones.

- Cotas inferiores en función de dos momentos

$$T_W \geq \frac{9}{8} \frac{N^2}{\langle r^2 \rangle} \equiv L'_2 \quad (4.127)$$

$$T_W \geq \frac{1}{2} \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \equiv L_2 \quad (4.128)$$

$$T_W \geq \frac{(\beta + 1)^2 \langle r^{\frac{\beta+1}{2}-3} \rangle^2}{32 \langle r^{\beta-3} \rangle} \quad (4.129)$$

si $\beta > 0$

$$T_W \geq C_1(\alpha, \beta) \left(\frac{\langle r^\beta \rangle^{\alpha+2}}{\langle r^\alpha \rangle^{\beta+2}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.130)$$

si $\alpha > \beta > -2$.

$$T_W \geq C_2(\alpha, \beta) \left(\frac{\langle r^\alpha \rangle^{-(\beta+2)}}{\langle r^\beta \rangle^{-(\alpha+2)}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (4.131)$$

si $\beta < \alpha < -2$

$$T_W \geq C_3(\alpha, \beta) \langle r^\beta \rangle \exp \left[-(\beta + 2) \frac{\langle r^\beta \ln r \rangle}{\langle r^\beta \rangle} - 1 \right] \quad (4.132)$$

si $\beta > -3$.

- Cotas inferiores en función de tres momentos

$$T_W \geq \frac{1}{8} \langle r^{-2} \rangle \frac{1}{1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^{-2} \rangle N}} \equiv L'_3 \quad (4.133)$$

$$T_W \geq \frac{1}{8} \langle r^{-2} \rangle \left[1 + \frac{4}{\frac{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle}{N^2} - 1} \right] \equiv L_3 \quad (4.134)$$

$$T_W \geq \frac{\langle r^{-2} \rangle}{32} \left(4 + \frac{[4 + \beta(\beta + 4)] \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2}{\langle r^\beta \rangle \langle r^{-2} \rangle - \langle r^{\frac{\beta}{2}-1} \rangle^2} \right); \beta > -2 \quad (4.135)$$

$$T_W \geq K_1(\alpha, \beta, b) N^{-\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle r^\beta \rangle^{b(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{b(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{2}{3(b-1)(\alpha-\beta)}} \quad \alpha > \beta > -3(b-1)/b \quad (4.136)$$

$$T_W \geq K_2(\alpha, \beta, b) N^{-\frac{(3-b)}{3(b-1)}} \left[\frac{\langle r^\alpha \rangle^{-b(\beta+3)+3}}{\langle r^\beta \rangle^{-b(\alpha+3)+3}} \right]^{\frac{2}{3(b-1)(\alpha-\beta)}} \quad \beta < \alpha < -3(b-1)/b \quad (4.137)$$

$$T_W \geq 0.2083 \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N} \left(1 - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{N \langle r^{-2} \rangle} \right)^{1/3} \quad (4.138)$$

$$T_W \geq K_3(\beta, b) \frac{\langle r^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[-b(\beta+3)+3]2 \langle r^\beta \ln r \rangle}{3(b-1) \langle r^\beta \rangle} - \frac{2b}{3(b-1)} \right] \quad (4.139)$$

con $\beta > -3(b-1)/b$,

$$T_W \geq K_4(\beta, b) \frac{\langle r^\beta \rangle^{\frac{2b}{3(b-1)}}}{N^{\frac{3-b}{3(b-1)}}} \exp \left[\frac{[-b(\beta+3)+3]2 \langle r^\beta \ln r \rangle}{3(b-1) \langle r^\beta \rangle} - \frac{2b}{3(b-1)} \right] \quad (4.140)$$

con $\beta < -3(b-1)/b$.

- Las cotas superiores al funcional de Weizsäcker que se obtienen son las siguientes:

(i) En términos del potencial de ionización,

$$T_W \leq Z \langle r^{-1} \rangle - \epsilon N \equiv U_S \quad (4.141)$$

válida para iones con carga nuclear Z y un número de electrones N dentro de la aproximación de carga nuclear infinita.

(ii) En términos del orden de monotonía de la densidad,

$$T_W \leq \frac{1}{4} \frac{k-1}{k-2} \langle r^{-2} \rangle \equiv U_k, \quad k \geq 3 \quad (4.142)$$

aplicable a una densidad $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$, monótona de orden k , $k \geq 3$.

(iii) En términos de la propiedad de logconvexidad de la densidad $\rho(r)$,

$$T_W \leq \frac{1}{4} \langle r^{-2} \rangle \quad (4.143)$$

(iv) En términos del orden de monotonía de la función $g_0(r) = \rho(r)/r^\alpha$,

$$T_W \leq \frac{\alpha + 2}{8} \left[\frac{k-1}{k-2} (\alpha + 1) - \alpha \right] \langle r^{-2} \rangle \quad (4.144)$$

válida siempre que la función $g(r) = \rho(r)/r^\alpha$ sea monótona de orden k , con $k \geq 3$ para algún $\alpha \in \mathbf{R}$.

(v) En términos de la logconvexidad de $g_0(r) = \rho(r)/r^\alpha$,

$$T_W \leq \frac{\alpha + 2}{8} \langle r^{-2} \rangle \quad (4.145)$$

válida siempre que la función $g(r) = \rho(r)/r^\alpha$ sea logconvexa para algún $\alpha \in \mathbf{R}$.

4.7.2 Acotación en términos de momentos de frecuencia y de la entropía de Boltzmann-Shannon

A continuación vamos a exponer las cotas que se obtienen a la energía de Weizsäcker en términos de momentos de frecuencia. Solamente se enumerarán las mismas ya que la deducción de estas cotas ya ha sido hecha en la sección 4.6. Estas nuevas cotas en términos de T_o , K_o , $\langle \rho \rangle$ y S_ρ son de peor calidad que la expresión (4.123) que viene dada en términos del funcional $\omega_3 = \int \rho^3 d\mathbf{r}$. Sin embargo son interesantes dentro de la teoría funcional de la densidad ya que las magnitudes T_W , T_o y K_o son términos de la expansión en gradientes del funcional de energía atómica [PAR94, KRY89, KIR67] y, contrariamente a lo que ocurre con el funcional ω_3 , las magnitudes antes citadas son o experimentalmente accesibles ($\langle \rho \rangle$) o de carácter fundamental (T_o , K_o

y S_ρ) como ya se ha señalado anteriormente. Los principales resultados son:

$$T_W \geq \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} \left(\frac{\omega_c^{b-3}}{\omega_b^{c-3}}\right)^{\frac{1}{3(b-c)}} \equiv L(b, c) \quad (4.146)$$

donde los parámetros b y c verifican que $3 \leq b < c$ o $0 < b < c \leq 3$. Esta expresión es una consecuencia directa de la expresión (4.100).

Como casos particulares podemos escribir:

$$\begin{aligned} L(1, 2) &= \kappa \left(\frac{\langle \rho \rangle^2}{N}\right)^{1/3} & L(1, \frac{5}{3}) &= \kappa \frac{T_o}{N^{2/3}} \\ L(1, \frac{4}{3}) &= \kappa \frac{4^2 \pi^{2/3}}{3^{8/3}} \frac{K_o^2}{N^{5/3}} & L(\frac{4}{3}, \frac{5}{3}) &= \kappa \frac{3^{1/9} 5^{5/3}}{2\pi^{24/9}} \frac{T_o^{5/3}}{K_o^{4/3}} \\ L(\frac{4}{3}, 2) &= \kappa \frac{3^{2/3}}{2\pi^{1/6}} \frac{\langle \rho \rangle^{5/6}}{K_o^{1/2}} & L(\frac{5}{3}, 2) &= \kappa \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} \frac{\langle \rho \rangle^{4/3}}{T_o} \end{aligned}$$

donde las desigualdades correspondientes a $L(1, 2)$ y a $L(1, \frac{5}{3})$ eran ya conocidas [PAT82a, PAT85]. El valor de κ es:

$$\kappa = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3}$$

Por último, se dan las expresiones de las cotas a T_W en términos de la entropía de Boltzmann-Shannon S_ρ :

$$T_W \geq \kappa N^{1/3} e^{\frac{-2}{3} S_\rho / N}$$

$$T_W \geq \frac{-\pi}{2} (S_\rho + N \ln N)$$

que están basadas en las desigualdades (4.103) y (4.102).

4.7.3 Estudio Numérico

Para comprobar la bondad de las cotas a la energía de Weizsäcker que se han obtenido en este trabajo se usarán las funciones de onda de tipo Hartree-Fock de Clementi y Roetti [CLE74] y McLean-McLean [MCL81] para todos los átomos neutros en el estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. El valor

numérico de la energía de Weizsäcker fue calculado haciendo uso de estas funciones de onda por Murphy-Wang [MUR80] y dePristo-Kress [PRI87].

Hemos comparado el valor de las cotas con el valor de la energía de Weizsäcker calculado por los anteriores autores. Los resultados se muestran en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5. En la Figura 4.3 se representan los valores Hartree-Fock de las cotas inferiores de origen variacional en términos de un momento $L_1 = \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8}$, en términos de dos momentos (es decir, $L_2 = \langle r^{-1} \rangle^2 / (2Z)$ y $L'_2 = 9Z^2 / (8 \langle r^2 \rangle)$), y en términos de tres momentos (es decir, L_3 y L'_3 dadas por (4.10) y (4.9)) respectivamente. Las curvas que representan a cada una de las cantidades han sido dibujadas mediante puntos (L_1), punto y trazo (L_2), trazos (L'_2), trazo corto (L_3) y trazo largo (L'_3) mientras que los valores de T_W vienen dados por una línea continua en la figura.

Se observa que (i) la cota L_2 es mucho más precisa que L'_2 , (ii) cuando incorporamos los momentos $\langle r^{-2} \rangle$, las cotas variacionales resultantes L_3 y L'_3 mejoran substancialmente los resultados, siendo L'_3 mucho más precisa que L_3 , y (iii) la cota en términos de un momento L_1 es mucho mejor que las cotas en términos de dos momentos L_2 y L'_2 e incluso es prácticamente de la misma precisión que la cota en términos de tres momentos L_3 . Por lo tanto para un número de momentos dado $\langle r^\alpha \rangle$, la mejor cota inferior a T_W es la que corresponde a momento(s) con más bajo(s) orden(es) de α , lo cual es una indicación de que la energía de Weizsäcker depende principalmente de la región de la densidad electrónica cercana al núcleo.

Un estudio similar se ha hecho en la Fig. 4.4 para las cotas superiores encontradas a T_W con origen en la ecuación de Schrödinger ($U_S := Z(\langle r^{-1} \rangle - \epsilon)$) y con origen en la monotonía de orden k , con $k = 3$ ($U_3 := \langle r^{-2} \rangle / 2$) y $k \rightarrow \infty$ ($U_\infty := \langle r^{-2} \rangle / 4$). Se observa que a lo largo de toda la tabla periódica, la cota superior con origen en la ecuación de Schrödinger U_S es mucho menos precisa que las cotas cuyo origen es la monotonía de orden k , sin embargo U_S es una cota rigurosa, de hecho la única cota superior rigurosa en términos de

momentos a la energía de Weizsäcker en la literatura.

Finalmente, en la Fig.4.5 se han dibujado las cotas superiores a la energía de Weizsäcker con mayor precisión (U_3 y U_∞) y las cotas inferiores variacionales en términos de uno y tres momentos (es decir, L_1 y L'_3) junto con los valores Hartree-Fock T_W . Recuérdese que las cotas L_1 y U_∞ dependen solamente del valor esperado radial $\langle r^{-2} \rangle$.

Se observa que las aproximaciones de completa monotonía y de logconvexidad (ambas dan lugar a la misma cota superior para T_W como ya explicamos en la sección IV) para la densidad de electrones producen cotas de bastante precisión para la energía de Weizsäcker para todos los átomos de la Tabla Periódica a pesar de que se sabe [ANG91a, ANG92, ANG93e] que son violadas, excepto para el H en el caso de completa monotonía y para el H y He en el caso de logconvexidad. Esta observación, así como el conocimiento de la cota variacional L_1 , explica desde un punto de vista fundamental (es decir, basado en características de la densidad de electrones) la representación aproximada de la corrección de segundo orden de el desarrollo en gradientes de la energía cinética, $T_2 \equiv T_W/9$, por medio de la expresión

$$T_2 = \frac{c_2}{72} \langle r^{-2} \rangle$$

(c_2 ha sido determinada de forma empírica y se ha encontrado un valor de 1.84 para átomos) algo que ha sido hecho por varios autores [GAD82a, PAT93, GHO85] cuando han calculado el funcional de la densidad de la energía cinética atómica.

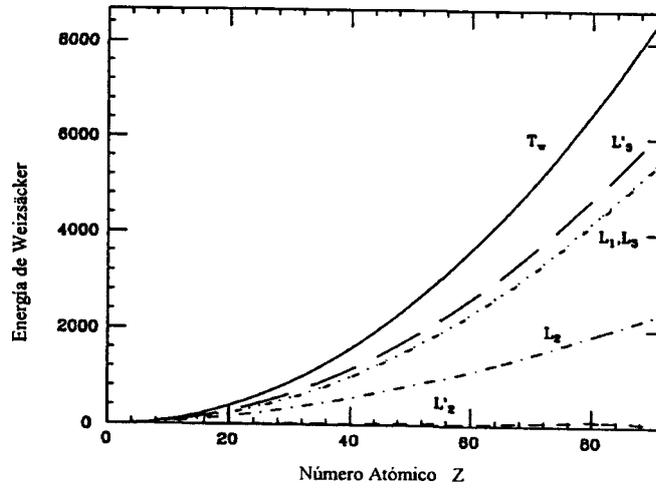


Figura 4.3: Estudio de la precisión de las cotas inferiores variacionales a la energía de Weizsäcker T_w para átomos neutros en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. Se han utilizado unidades atómicas.

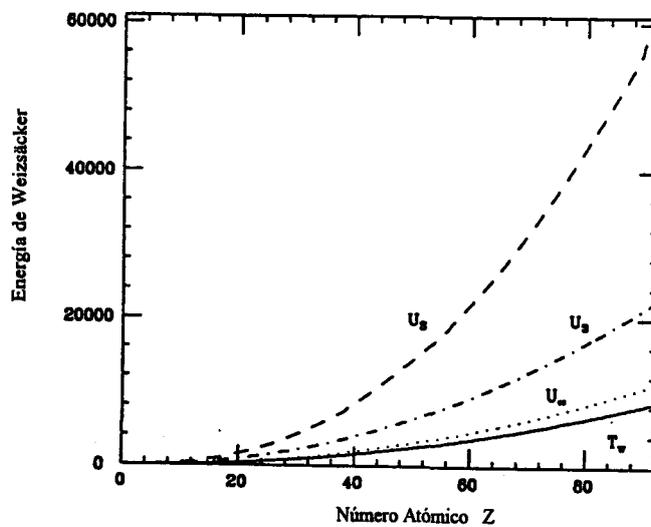


Figura 4.4: Estudio de la precisión de las cotas superiores variacionales a la energía de Weizsäcker T_w para átomos neutros en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. Se han utilizado unidades atómicas.

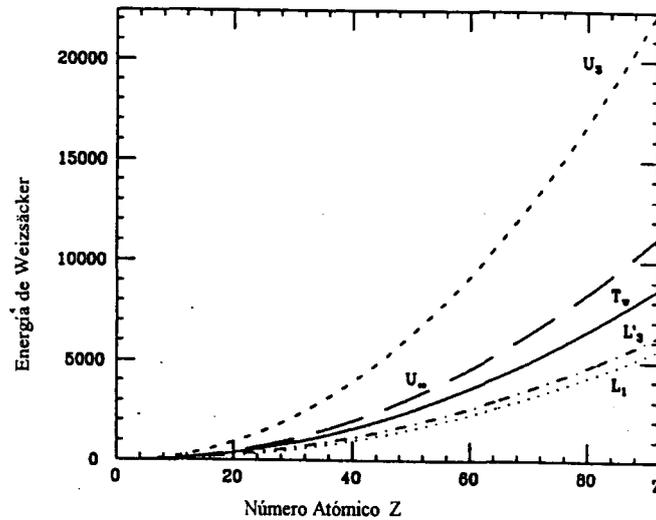


Figura 4.5: Estudio de la calidad de las cotas superiores cuyo origen es la monotonía de la densidad de carga del sistema y de las inferiores variacionales para todos los átomos neutros en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. Se utilizan unidades atómicas.

Además, en las Figuras 4.6 y 4.7, se lleva a cabo el estudio numérico dentro del marco Hartree-Fock ya señalado, de varias cotas inferiores $L(b, c)$ dadas por (4.146) a la energía de Weizsäcker para todos los átomos neutros en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. Aparte de los valores de T_W calculados que aparecen con línea continua, los valores de las cotas aparecen de la siguiente forma: la cota de Sobolev (4.123) con cuadrados; la cota $L(\frac{5}{3}, 2)$ con trazo corto; la cota $L(\frac{4}{3}, 2)$ con trazo largo; $L(1, 2)$ con rombos, $L(1, \frac{5}{3})$ con cruces y $L(1, \frac{4}{3})$ con trazo-punto. En la Figura 4.7 aparece el cociente T_W/cota para las mismas cotas inferiores anteriores, donde el tipo de trazo tiene la misma correspondencia antes expuesta. Es interesante observar que cuanto mayor es el orden α del momento de frecuencia correspondiente ω_α , mejor es la correspondiente cota. La cota más precisa, como se puede apreciar fácilmente en las figuras es la correspondiente a las magnitudes $\langle \rho \rangle$ y T_0 .

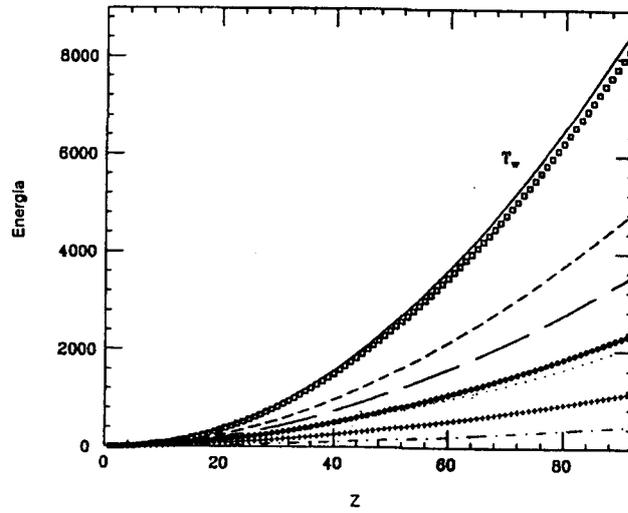


Figura 4.6: Estudio de las cotas inferiores en términos de momentos de frecuencia a la energía de Weizsäcker para todos los átomos neutros en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. Se utilizan unidades atómicas.

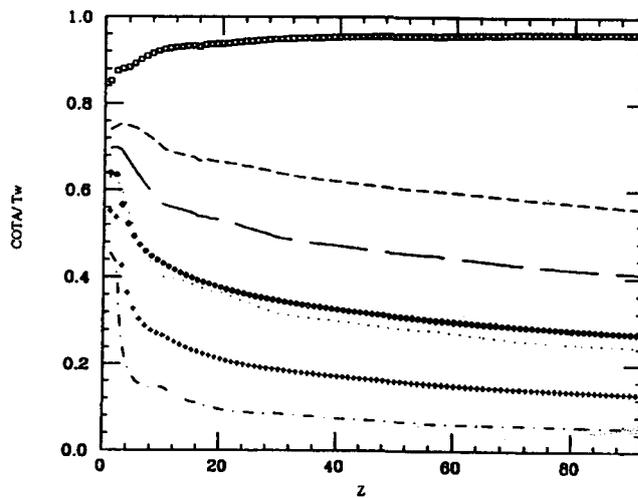


Figura 4.7: Estudio del cociente entre las cotas a la energía de Weizsäcker dependientes de los momentos de frecuencia de la densidad y la propia energía de Weizsäcker para todos los átomos neutros en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 92$. Se utilizan unidades atómicas.

4.8 Potencial de ionización atómico

El (primer) potencial o energía de ionización de un átomo, que puede medirse experimentalmente, juega un papel muy importante en la descripción de las propiedades físicas y químicas de los sistemas atómicos debido, en parte, a que controla el comportamiento de la densidad electrónica de carga a grandes distancias del núcleo; en efecto, se verifica [PAR94]

$$\rho(r) \sim r^{2\gamma-1} e^{-2\sqrt{2}\epsilon r}$$

siendo $\gamma = \frac{Z}{\sqrt{2}\epsilon}$. Por ello, se ha dedicado mucho esfuerzo a su acotación rigurosa. Se han obtenido cotas en iones con un número de electrones N y carga nuclear Z [SEC90, BEN92] en términos de los valores esperados radiales $\langle r^\alpha \rangle$, y de los valores de la densidad de carga y de su curvatura en el núcleo, o sea $\rho(0)$ y $\rho''(0)$, respectivamente [ANG93d].

En esta sección, se obtendrán cotas al potencial de ionización de los sistemas atómicos dentro de la aproximación de masa nuclear infinita. Estas cotas se expresarán en términos de (a) los valores esperados radiales $\langle r^\alpha \rangle$, (b) los momentos de frecuencia ω_α y (c) la entropía de Boltzmann-Shannon del átomo o ion que estemos considerando.

Cotas en términos de valores esperados radiales

En esta sección obtendremos [ANG97] cotas superiores al potencial de ionización ϵ de cualquier sistema atómico en términos de valores esperados radiales $\langle r^\alpha \rangle$ mediante un procedimiento similar al utilizado en la Sec. 4.2 para la acotación de la entropía de Fisher I_ρ . La densidad de carga $\rho(r)$ de un átomo con N electrones y carga nuclear Z verifica la ecuación [HOF78a]

$$\rho''(r) + \frac{2}{r}\rho'(r) + \frac{4Z}{r}\rho(r) - 4\epsilon\rho(r) - \frac{[\rho'(r)]^2}{2\rho(r)} \geq 0 \quad (4.147)$$

Multipliquemos esta ecuación por $4\pi r^{\alpha+1}$ con $\alpha > 0$, e integremos a continuación sobre $r \in [0, \infty)$. La contribución de cada uno de los sumandos, exceptuando el último de ellos, se expresa de forma sencilla en términos de valores esperados radiales, dando lugar a la relación

$$\alpha(\alpha - 1)\langle r^{\alpha-3} \rangle + 4Z\langle r^{\alpha-2} \rangle - 4\epsilon\langle r^{\alpha-1} \rangle \geq 2\pi \int_0^\infty r^{\alpha+1} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} dr \quad (4.148)$$

que proporciona una cota superior al potencial de ionización ϵ de la forma

$$\epsilon \leq \frac{1}{4\langle r^{\alpha-1} \rangle} \left\{ \alpha(\alpha - 1)\langle r^{\alpha-3} \rangle + 4Z\langle r^{\alpha-2} \rangle - 2\pi \int_0^\infty r^{\alpha+1} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} dr \right\} \quad (4.149)$$

válida para $\alpha > 0$ arbitrario.

No es posible expresar la integral que aparece en términos de valores esperados radiales, pero sí acotarla inferiormente. Esto daría lugar a cotas superiores al potencial de ionización expresadas mediante magnitudes del tipo $\langle r^n \rangle$, que serán tanto más precisas cuanto más lo sea la cota a la integral. Para acotar dicha integral inferiormente se ha utilizado un procedimiento basado en la desigualdad de Redheffer, análogo al expuesto en la Sección (4.3) para la obtención de las cotas inferiores a la entropía de Fisher de primer de tipo dependientes de tres momentos, dando lugar a la relación:

$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{\alpha-2} \rangle}{\langle r^{\alpha-1} \rangle} - \frac{\langle r^{\alpha-3} \rangle}{8\langle r^{\alpha-1} \rangle} B_{\alpha\beta} \equiv \epsilon_{\alpha\beta}^R \quad (4.150)$$

donde el factor $B_{\alpha\beta}$ que aparece viene dado por

$$B_{\alpha\beta} \equiv \alpha(2 - \alpha) + \frac{(\beta + 1)^2 \langle r^{\alpha+\beta-2} \rangle^2}{\langle r^{\alpha-3} \rangle \langle r^{\alpha+2\beta-1} \rangle - \langle r^{\alpha+\beta-2} \rangle^2} \quad (4.151)$$

y donde $\alpha > 0, \beta > -1$.

Alternativamente, podemos escribir las cotas a la integral de la expresión (4.148), obtenidas en [ANG93d] basándose en la desigualdad de Hölder para densidades decrecientes (que se pueden generalizar a densidades definidas

positivas sin más que acotar la citada integral, haciendo uso de la desigualdad de Redheffer para dos momentos, véase Sección 4.3) en la forma

$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{\alpha-2} \rangle}{\langle r^{\alpha-1} \rangle} - \frac{\langle r^{\alpha-3} \rangle}{8\langle r^{\alpha-1} \rangle} A_{\alpha\beta} \equiv \epsilon_{\alpha\beta}^H \quad (4.152)$$

siendo

$$A_{\alpha\beta} \equiv 2\alpha(1-\alpha) + \frac{(\alpha+\beta+1)^2 \langle r^{\alpha+\beta-2} \rangle^2}{\langle r^{\alpha-3} \rangle \langle r^{\alpha+2\beta-1} \rangle} \quad (4.153)$$

y con $\alpha > 0, \beta \geq -1$.

Las cotas $\epsilon_{\alpha\beta}^H$ son válidas para un sistema genérico en un campo coulombiano y coinciden con las obtenidas en [ANG93d] para estos mismos sistemas pero que tuvieran densidades de carga estrictamente decrecientes.

Observemos en primer lugar que ambas cotas superiores vienen expresadas en términos de las mismas magnitudes (exceptuando el caso $\alpha = 1$, para el que el factor $\langle r^{\alpha-3} \rangle$ se cancela en la Ec. (4.152)). Se puede comprobar rigurosamente [ANG97] que $B_{\alpha\beta} \geq A_{\alpha\beta} \forall \alpha > 0, \beta > -1$. Esto significa que las cotas superiores dadas por (4.150) son más precisas que las dadas por (4.152). Además, ambos conjuntos de cotas (i) convergen al valor exacto del potencial de ionización ϵ cuando $\alpha, \beta \rightarrow \infty$, debido al comportamiento asintótico cuando α se hace muy grande [MAR92]

$$\frac{\langle r^\alpha \rangle}{\langle r^{\alpha+1} \rangle} \sim \frac{\sqrt{8\epsilon}}{\alpha}$$

y (ii) se saturan para $\beta = 0$ y $\alpha > 0$ arbitrario en átomos hidrogenoides.

Escribamos explícitamente las expresiones correspondientes a algunos casos particulares:

(α, β)	$\epsilon_{\alpha\beta}^H$	$\epsilon_{\alpha\beta}^R$
(1, 0)	$\frac{16\langle r^{-1} \rangle^2}{N\langle r^{-2} \rangle}$	$4 + \frac{4\langle r^{-1} \rangle^2}{N\langle r^{-2} \rangle - \langle r^{-1} \rangle^2}$
(1, 2)	$\frac{36N^2}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle}$	$4 + \frac{16N^2}{\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle - N^2}$
(2, 0)	$\frac{36N^2}{\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle} - 16$	$\frac{4N^2}{\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle - N^2}$
(3, 0)	$\frac{64\langle r \rangle^2}{N\langle r^2 \rangle} - 48$	$\frac{4\langle r \rangle^2}{N\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} - 12$

Un cálculo de las cotas $\epsilon_{\alpha\beta}^H$ y $\epsilon_{\alpha\beta}^R$ para algunos átomos neutros (i.e. con $Z = N$) con $1 \leq N \leq 92$ (donde los valores esperados radiales involucrados se han calculado a partir de las funciones de onda de Clementi-Roetti [CLE74] y McLean-McLean [MCL81]) revela una fuerte dependencia en el valor del parámetro α , mientras que para α fijo no se aprecian variaciones significativas al variar β . Por esta razón, y en aras de la simplicidad, limitaremos la discusión acerca de la precisión de las mismas al caso $\beta = 0$, adoptando la notación

$$\epsilon_{\alpha}^H \equiv \epsilon_{\alpha 0}^H = \frac{Z \langle r^{\alpha-2} \rangle}{\langle r^{\alpha-1} \rangle} - \frac{\langle r^{\alpha-3} \rangle}{8 \langle r^{\alpha-1} \rangle} \left[2\alpha(1 - \alpha) + \frac{(\alpha + 1)^2 \langle r^{\alpha-2} \rangle^2}{\langle r^{\alpha-3} \rangle \langle r^{\alpha-1} \rangle} \right]$$

$$\epsilon_{\alpha}^R \equiv \epsilon_{\alpha 0}^R = \frac{Z \langle r^{\alpha-2} \rangle}{\langle r^{\alpha-1} \rangle} - \frac{\langle r^{\alpha-3} \rangle}{8 \langle r^{\alpha-1} \rangle} \left[\alpha(2 - \alpha) + \frac{\langle r^{\alpha-2} \rangle^2}{\langle r^{\alpha-3} \rangle \langle r^{\alpha-1} \rangle - \langle r^{\alpha-2} \rangle^2} \right]$$

En la tabla siguiente se lleva a cabo un análisis cuantitativo de estos dos conjuntos de cotas para $\alpha = 1, 2, 5$ y 6 en algunos átomos, mostrándose también los valores experimentales correspondientes del potencial de ionización.

N	ϵ_1^H	ϵ_1^R	ϵ_2^H	ϵ_2^R	ϵ_5^H	ϵ_5^R	ϵ_6^H	ϵ_6^R	ϵ (exp.)
2	1.95	1.95	1.76	1.75	1.40	1.40	1.33	1.33	0.904
6	11.7	10.8	5.27	4.90	2.20	2.20	1.95	1.95	0.414
10	26.3	24.3	12.8	12.3	5.74	5.73	4.94	4.93	0.793
14	43.1	39.7	14.2	13.4	3.64	3.64	3.15	3.15	0.300
18	62.2	57.3	20.9	19.9	7.17	7.17	6.23	6.23	0.579
27	112.	103.	34.3	33.0	6.44	6.43	5.27	5.27	0.289
36	170.	157.	50.8	49.1	13.1	13.1	11.3	11.3	0.515
45	233.	216.	63.9	61.9	11.2	11.2	8.60	8.59	0.274
54	301.	279.	76.6	74.3	17.7	17.7	15.0	15.0	0.446
63	373.	347.	89.6	87.1	10.5	10.5	8.70	8.70	0.208
72	452.	421.	115.	112.	14.6	14.6	11.9	11.9	0.202
81	534.	498.	135.	132.	19.0	19.0	15.1	15.1	0.225

A la vista de la tabla, cabe destacar que (i) la precisión de las cotas aumenta rápidamente al incrementar el valor del parámetro α , es decir, al involucrar valores esperados radiales de más alto orden (como cabía esperar dado el carácter convergente de las cotas hacia el valor exacto); esto se aprecia especialmente en átomos medios y pesados, (ii) la utilización de la desigualdad de Redheffer en lugar de la desigualdad de Hölder generalizada no conlleva una apreciable mejora de la precisión salvo para valores muy bajos de α , en cuyo caso ambas cotas presentan unos valores excesivamente elevados, y (iii) las cotas superiores a ϵ solamente son razonablemente precisas para átomos muy ligeros en ambos casos.

Estos comentarios nos hacen pensar que la consecución de mejores resultados ha de fundamentarse en la obtención de una inecuación diferencial en $\rho(r)$ más ajustada que la dada por la Ec. (4.147), y no tanto en la evaluación del término integral que aparece en la desigualdad (4.149). Esto es especialmente evidente por lo que se refiere al término que depende de la carga nuclear Z , puesto que es el predominante en la evaluación de las cotas superiores a ϵ .

Cotas al potencial de ionización en términos de otros funcionales de la densidad

Para completar esta sección, se van a exponer las cotas encontradas al potencial de ionización de un sistema atómico en términos de los momentos de frecuencia y de la entropía de Boltzmann-Shannon, que aunque no son muy precisas, sí son las únicas que se conocen en términos de estas medidas de información del sistema.

- Cotas en términos de momentos de frecuencia:

$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} - \frac{3}{2N} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \left(\frac{\omega_c^{b-3}}{\omega_b^{c-3}} \right)^{\frac{1}{3(b-c)}} \quad (4.154)$$

siendo $3 \leq b < c$ o bien $0 < b < c \leq 3$.

- Cotas en términos de la entropía de Boltzmann-Shannon:

$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} + \frac{\pi}{2N}(S_\rho + N \ln N) \quad (4.155)$$

$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} - \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{4/3} N^{-1/2} e^{-\frac{2}{3}S_\rho/N} \quad (4.156)$$

Las cotas (4.154)-(4.156) se obtienen directamente por medio de la combinación de la expresión (4.57) y las relaciones (4.100), (4.102) y (4.103), respectivamente.

Conclusiones

Esta memoria constituye una contribución a algunos aspectos fundamentales de la estructura intrínseca de los sistemas atómicos como son la distribución espacial y la distribución de velocidades de los electrones así como la distribución de los pares electrónicos tanto en el espacio de posiciones como en el espacio de momentos. Esta contribución se ha llevado a cabo en el sentido siguiente:

- Se han estudiado las propiedades de monotonía y de logconvexidad de varias funciones de densidad electrónica, relacionadas analíticamente de forma sencilla con la densidad de carga, para todos los átomos del Cesio ($Z = 55$) al Uranio ($Z = 92$) por medio de varios conjuntos de funciones de onda Roothaan-Hartree-Fock. De esta forma, se extiende el análisis realizado por miembros de este Departamento para los 54 primeros átomos de la tabla periódica [ANG91a, ANG93b]. Un análisis global de los resultados obtenidos para toda la tabla periódica permite concluir, en particular, que (i) el Hidrógeno y el Helio son los dos únicos átomos con funciones densidad $\rho(r)/r^\alpha$ y $-\rho'(r)/r^\alpha$ logarítmicamente convexas, y (ii) todos los átomos poseen una función densidad $\rho(r)/r^\alpha$, $0 \leq \alpha \leq 5$, con una propiedad de monotonía de tercer orden.

Estas propiedades de monotonía y logconvexidad han sido utilizadas para la determinación de relaciones de tipo desigualdad, de validez general, que involucran magnitudes globales (e. g., los valores esperados

radiales) y locales (e. g., el valor de la densidad electrónica en el núcleo) del sistema atómico considerado.

- Se ha propuesto una representación integral de la densidad electrónica esféricamente promediada $\rho(r)$ que depende críticamente de sus propiedades de monotonía. Esta representación es usada para acotar punto a punto las derivadas $\rho^{(m)}(r)$, $m \geq 2$, por medio de la densidad $\rho(r)$ y de su pendiente. Las expresiones resultantes dan lugar, en particular, a desigualdades de tipo cúspide para cualquier derivada de $\rho(r)$ así como a cotas sencillas y compactas a la curvatura de $\rho(r)$. Estas cotas son analizadas numéricamente y comparadas con la cota electrostática, recientemente encontrada, por medio de funciones de onda de Hylleraas de 204 términos en varios sistemas atómicos de dos electrones.
- Se ha explorado la monotonía de la densidad electrónica de momento $\gamma(p)$ con funciones de onda atómicas Roothaan-Hartree-Fock de alta precisión [KOG93b, KOG97a], que han permitido confirmar el comportamiento no monótono de la densidad de momento del estado fundamental que generalmente presentan los átomos entre el Hidrógeno y el Uranio. Nuestros resultados muestran que la no monotonía de momento es un fenómeno intrínseco y no un artificio de un conjunto base particular. Se observa que tal comportamiento aparece cuando hay más de dos electrones de valencia p o d en el átomo considerado. Sin embargo hemos de señalar la necesidad de estudiar este comportamiento con más detalle, incluyendo correlaciones [SAR97] y teniendo en cuenta las contribuciones relativistas [HES97].
- Se ha analizado sistemáticamente en un marco Hartree-Fock numérico [FRO72] la estructura de las densidades electrónicas de pares en el espacio de posiciones, $h(u)$, y en el espacio de momentos, $\bar{h}(v)$, para todos los átomos desde el Helio al Xenón en su estado fundamental.

Asimismo, se han estudiado pormenorizadamente las contribuciones de los pares de subcapas y de los pares de orbitales con espín monoeléctricos a la densidad de pares total en ambos espacios.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la densidad de pares en el espacio de posiciones es, para todos los átomos de la muestra, una función unimodal con un máximo en el origen debido a la predominante contribución del par de subcapas $1s1s$. En cuanto a la densidad de pares en el espacio de momentos, sin embargo, la situación es diferente: se encuentra que existen tres tipos de átomos en la muestra, cada uno de ellos caracterizado por una diferente modalidad (o sea, un diferente número de máximos, y de distinta localización). Además, se ha observado que las modalidades diferentes proceden esencialmente de unos pocos pares de las subcapas más externas. Se observa, en resumen, que la densidad de pares en el espacio de momentos proporciona información acerca de los electrones más externos o de valencia, mientras que la densidad de pares en el espacio de posiciones refleja principalmente el carácter de los electrones $1s$ más internos.

- Se estudian las entropías de Fisher de los sistemas físicos con un número finito de partículas tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos, haciéndose hincapié en los sistemas atómicos. Se calculan las entropías de posición y momento de todos los átomos de la tabla periódica del Hidrógeno al Uranio, poniéndose de manifiesto que la entropía de momento está estrechamente ligada a la estructura de capas electrónica del átomo y que la entropía de posición permite expresar de forma cuantitativa el fenómeno según el cual la distribución está más concentrada en los átomos pesados. Por otra parte, se obtienen cotas inferiores y superiores (a menudo, de validez general) a las entropías de Fisher de los sistemas finitos por medio de los valores esperados ra-

diales de carga y de momento. La utilidad de estas desigualdades se ilustra explícitamente en varios sentidos: generando nuevas relaciones de incertidumbre rigurosas y acotando varias magnitudes fundamentales y/o experimentalmente medibles de los sistemas atómicos, como son por ejemplo la energía de Weizsäcker y el potencial de ionización.

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido parcialmente publicados según se indica en las referencias [DEH94, ROM94, ANG96, ROM97a, ROM97b] o están pendientes de publicación [KOG97f, ROM97c].

Apéndice A

Convexidad de la entropía de Fisher.

Vamos a demostrar el siguiente resultado.

Teorema La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ verifica la desigualdad

$$I_\rho[\rho(\mathbf{r})] \geq I_\rho[\rho(r)]$$

(A.1)

donde $\rho(r)$ es el promedio esférico de $\rho(\mathbf{r})$, es decir

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\Omega$$

Demostración.

- Primero, demostraremos el siguiente resultado: Sea

$$\mathcal{F}[f] = \int \frac{|\nabla f(\mathbf{r})|^2}{f(\mathbf{r})} d\mathbf{x}, f \in \mathbf{X}$$

con

$$\mathbf{X} = \left\{ \begin{array}{l} f : \mathbf{R}^3 \rightarrow \mathbf{R} : f(\mathbf{r}) \geq 0; \frac{|\nabla f(\mathbf{r})|^2}{f(\mathbf{r})} \in L^2(\mathbf{R}^3); f = \partial_{x_i} f = 0 \\ \text{sobre la superficie y } -2\frac{\nabla^2 f}{f} + \frac{|\nabla f|^2}{f^2} \in C^{(0)}(\mathbf{R}^3) \end{array} \right\}$$

El símbolo $C^{(0)}(\mathbf{R}^3)$ denota el conjunto de funciones continuas en \mathbf{R}^3 .

Entonces \mathcal{F} es un funcional convexo sobre \mathbf{X} .

Este resultado es consecuencia de la proposición 42.6 de Ref.[ZUM85].

Un funcional $\mathcal{G}[f]$ es convexo sobre \mathbf{Y} si y solo si la desigualdad

$$\mathcal{G}[f_1] - \mathcal{G}[f_2] - \int (f_1 - f_2) \frac{\delta \mathcal{G}[f_2]}{\delta f_2} d\mathbf{r} \geq 0 \quad (\text{A.2.})$$

se cumple para toda f_1 y $f_2 \in \mathbf{Y}$. De hecho, como

$$\int \frac{f_1 \nabla^2 f_2}{f_2} d\mathbf{r} = - \int \frac{\nabla f_1 \nabla f_2}{f_2} d\mathbf{r} + \int \frac{f_2 |\nabla f_2|^2}{f_2^2} d\mathbf{r},$$

la desigualdad (A.2) para el funcional \mathcal{F} se transforma en

$$\int \frac{(f_2 \nabla f_1 - f_1 \nabla f_2)^2}{f_1 f_2^2} d\mathbf{r} \geq 0,$$

que claramente se cumple.

- Segundo.

Para $\rho(\mathbf{r}) \in \mathbf{X}$, y $\rho(r) \in \mathbf{X}$, se cumple que

$$\int (\rho(\mathbf{r}) - \rho(r)) \frac{\delta \mathcal{F}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} d\mathbf{r} = 0.$$

Entonces fácilmente se obtiene

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] - \mathcal{F}[\rho(r)] \geq 0$$

Apéndice B

Funciones de onda atómicas.

A continuación se van a describir dos tipos de funciones de onda atómicas utilizadas en este trabajo; las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock expresadas en una base de funciones de Slater y las funciones de onda tipo Hylleraas para iones helioides.

B.0.1 Funciones de onda Hartree-Fock: Base de Slater.

La función de onda atómica dentro del modelo Hartree-Fock es un determinante de Slater construido con funciones de onda monoparticulares ϕ_j :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{B.1})$$

donde $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ representan la posición y el espín de la partícula i -ésima. que viene dada por

$$A_k^{(i)} = \frac{(2\alpha_k^{(i)})^{n_k^{(i)}+1/2}}{[(2n_k^{(i)})!]^{1/2}}$$

y $Y_{l,m}(\Omega)$ es un armónico esférico.

Los coeficientes $C_k^{(n,l)}$, $n_k^{(l)}$ y $\alpha_k^{(l)}$ aparecen recopilados en diferentes tablas, siendo hecho el cálculo de los distintos coeficientes de forma autoconsistente.

Las distintas tabulaciones de las que se ha hecho uso en este trabajo son las siguientes:

- El conjunto de funciones de onda de E. Clementi y C. Roetti [CLE74]. Esta tabulación comprende átomos en su estado fundamental y estados excitados e iones para $2 \leq Z \leq 54$.
- El conjunto de funciones de onda de A. D. McLean y R. S. McLean [MCL81]. Comprende átomos en su estado fundamental y estados excitados para $55 \leq Z \leq 92$.
- La reoptimización de la compilación hecha por E. Clementi y C. Roetti realizada por T. Koga y col. [KOG93a]. Comprende átomos en su estado fundamental para $2 \leq Z \leq 54$.
- El conjunto de funciones de onda de C. Bunge y col. [BUN92]. Comprende átomos en su estado fundamental para $2 \leq Z \leq 54$. Estas funciones se obtuvieron ampliando la base utilizada por Clementi y Roetti.
- El conjunto de funciones de onda de T. Koga y col. [KOG93b] (denominadas abreviadamente KRHF en este trabajo), generado aumentando el tamaño de la base utilizada en [MCL81]. Comprende átomos en su estado fundamental para $55 \leq Z \leq 92$.
- El conjunto de funciones de onda de T. Koga y col. [KOG97a] (denominadas abreviadamente KRHF en este trabajo) que supone una optimización de las ya existentes para átomos en su estado fundamental con $1 \leq Z \leq 54$, ampliando la base utilizada en los trabajos anteriores.

B.0.2 Funciones de onda tipo Hylleraas.

Para llevar a efecto los cálculos en los que aparece involucrada la densidad electrónica esféricamente promediada $\rho(r)$ en iones helioides, se han utilizado funciones de onda tipo Hylleraas, compuestas de 10, 20, 40 o 204 términos [KOG93c, KOG93d]. Estos términos estarán combinados de forma óptima, en el sentido que explicaremos seguidamente.

Dichas funciones de onda vienen expresadas en términos de las coordenadas de Hylleraas

$$s = r_1 + r_2; \quad t = r_1 - r_2; \quad u = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \equiv r_{12}.$$

Para átomos de dos electrones, se propone la siguiente función de onda espacial

$$\Psi = e^{-\xi s} \sum_{i=1}^N c_i s^{l_i} t^{m_i} u^{n_i}$$

siendo ξ, c_i, l_i, m_i, n_i parámetros a optimizar, y N el número de términos combinados. El conjunto $\{l_i, m_i, n_i\}$ es una terna de números enteros no negativos con la única condición de que m_i ha de ser par en el estado fundamental.

Para un conjunto dado de enteros se conocen valores de ξ y c_i para los cuales se reproduce de forma muy precisa el valor experimental de la energía (el cociente entre las energías cinética y potencial difiere del valor teórico exacto -2 en menos de 10^{-12}).

Sin embargo la optimización respecto de los parámetros enteros es más complicada. El método seguido en [KOG93c] es, básicamente, considerar de partida un conjunto de M términos (con $M > N$) del tipo $s^{l_i} t^{m_i} u^{n_i}$ y tomar varios subconjuntos (entre 10^3 y 10^6) de N términos. De entre estos subconjuntos, se extraen los 5 o 10 que proporcionan la energía más baja. Si entre ellos se repite algún término, éste será incluido en la función de onda. Todo el proceso se repite excluyendo el término extraído, es decir, tomando subconjuntos de $N - 1$ términos de entre $M - 1$ términos, hasta fijar los N términos.

Haciendo uso de la función de onda espacial Ψ , la densidad $\rho(r)$ puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= (4\pi/r) \left[\int_0^r dr_2 r_2 \int_{r-r_2}^{r-r_2} dr_{12} r_{12} \Psi_N^2 + \int_r^\infty dr_2 r_2 \int_{r_2-r}^{r_2+r} dr_{12} r_{12} \Psi_N^2 \right] = \\ &= e^{-2\xi r} \sum_{i=-1}^I a_i r^i + e^{-4\xi r} \sum_{i=-1}^J b_i r^i \end{aligned}$$

donde $a_{-1} + b_{-1} = 0$ y los límites superiores I , J , y K dependen del número de términos N y la composición de la función de Hylleraas. Los coeficientes a_i y b_i están determinados por los parámetros ξ , c_i , l_i , m_i , n_i (ver referencia [KOG93c]).

Apéndice C

Algunas técnicas matemáticas.

C.0.3 Problema de momentos de Stieltjes.

Consideremos el conjunto $\{\nu_0, \nu_1, \dots, \nu_n\}$ de números reales positivos. Podemos preguntarnos si existe alguna función densidad $f(r)$, definida sobre el intervalo $[0, \infty)$, cuyos $n + 1$ primeros momentos sean dichos valores ν_i ($i = 0, \dots, n$). Este planteamiento constituye el llamado *problema de momentos de Stieltjes* [SHO43].

Definimos los determinantes de Hadamard asociados al conjunto $\{\nu_i\}$

$$\Delta_k^0 \equiv \begin{vmatrix} \nu_0 & \nu_1 & \dots & \nu_k \\ \nu_1 & \nu_2 & \dots & \nu_{k+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_k & \nu_{k+1} & \dots & \nu_{2k} \end{vmatrix}; \quad \Delta_k^1 \equiv \begin{vmatrix} \nu_1 & \nu_2 & \dots & \nu_{k+1} \\ \nu_2 & \nu_3 & \dots & \nu_{k+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{k+1} & \nu_{k+2} & \dots & \nu_{2k+1} \end{vmatrix}$$

con $k = 0, 1, \dots, \lfloor \frac{n-1}{2} \rfloor$ y donde $[x]$ representa el mayor número entero menor o igual que x .

Las condiciones necesarias y suficientes para que exista una función densidad $f(r)$ cuyos $n + 1$ primeros momentos sean $\{\nu_0, \dots, \nu_n\}$, es decir, para que

$$\nu_i = \int_0^\infty r^i f(r) dr, \quad i = 0, 1, \dots, n$$

son [SHO43]

$$\Delta_k^0 \geq 0; \quad \Delta_k^1 \geq 0, \quad \text{con} \quad k = 0, 1, \dots, \left[\frac{n-1}{2} \right] \quad (\text{C.1})$$

Esto significa que, dada una función $f(r) \geq 0$, podremos obtener un conjunto de relaciones entre sus momentos sin más que hacer uso de la condición necesaria (C.1).

Es inmediato comprobar que la condición $\Delta_k^0 \geq 0$ se puede transformar en la condición mucho más general (y que también implica $\Delta_k^1 \geq 0$)

$$\Delta_k^\alpha(t) \equiv \begin{vmatrix} \nu_\alpha & \nu_{\alpha+t} & \dots & \nu_{\alpha+kt} \\ \nu_{\alpha+t} & \nu_{\alpha+2t} & \dots & \nu_{\alpha+(k+1)t} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\alpha+kt} & \nu_{\alpha+(k+1)t} & \dots & \nu_{\alpha+2kt} \end{vmatrix} \geq 0$$

siendo α y t parámetros cualesquiera ($t > 0$) para los que existe el conjunto de momentos $\{\nu_\alpha, \nu_{\alpha+1}, \dots, \nu_{\alpha+2kt}\}$. Esta relación se puede demostrar [ANG93b] sin más que aplicar la propiedad (C.1) a los momentos de la función $g(r)$ relacionada con la función $f(r)$ de la forma

$$g(r) = \frac{1}{t} r^{\frac{\alpha+1}{t}-1} f(r^{1/t}).$$

C.0.4 Desigualdades integrales para densidades logconvexas.

Se dice que $f(r) > 0$ es una función logconvexa si se cumple la siguiente desigualdad

$$\frac{d^2}{dr^2} \ln f(r) \geq 0, \quad , r \in [0, \infty). \quad (\text{C.2})$$

Definimos los *momentos normalizados* de $f(r) > 0$ de la forma:

$$\lambda_p := \frac{1}{\Gamma(p+1)} \int_0^\infty r^p f(r) dr.$$

La positividad de (C.2) implica la log-convexidad, para $p \geq 0$, de los momentos normalizados λ_p de $f(r)$ [KAR61], y por lo tanto se han de satisfacer las desigualdades

$$\lambda_{ap+bq} \leq \lambda_p^a \lambda_q^b$$

para cualesquiera $p, q \geq 0$ y $a, b > 0$ con $a + b = 1$. Nótese que la igualdad se produce para $p = q$.

Bibliografía

- [AHL81] R. Ahlrichs, M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof y J. D. Morgan III, *Phys. Rev. A* **23**, 2106 (1981).
- [ALL85] N. L. Allan, D. L. Cooper, C. G. West, P. J. Grout y N. H. March, *J. Chem. Phys.* **83**, 239 (1985).
- [ALO78] H. A. Alonso y L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **17**, 3735 (1978).
- [ANG90] J. C. Angulo, J. S. Dehesa y F. J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **42**, 641 (1990); erratum, **43**, 4069 (1991).
- [ANG91a] J. C. Angulo y J.S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **44**, 1516 (1991).
- [ANG91b] J. C. Angulo y J. S. Dehesa, *J. Phys. B* **24**, L299 (1991).
- [ANG91c] J. C. Angulo, J. S. Dehesa y F. J. Gálvez, *Z. Phys. D* **18**, 127 (1991).
- [ANG92] J. C. Angulo y J. S. Dehesa, *J. Chem. Phys.* **97**, 6485 (1992); erratum **98**, 1 (1993).
- [ANG93a] J. C. Angulo, *J. Phys. A* **26**, 6493 (1993).
- [ANG93b] J. C. Angulo, *Propiedades estructurales de los sistemas atómicos y monotonía de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos*. Tesis Doctoral (Universidad de Granada, 1993).

- [ANG93c] J. C. Angulo, Phys. Rev. A **48**, 4768 (1993).
- [ANG93d] J. C. Angulo, J. Antolín y A. Zarzo, J. Phys. B **26**, L431 (1993).
- [ANG93e] J. C. Angulo y J.S. Dehesa, Z. Phys. D **25**, 287 (1993).
- [ANG94a] J. C. Angulo, Phys. Rev. A **50**, 311 (1994).
- [ANG94b] J. C. Angulo, H. Schmider, R. P. Sagar y V. H. Smith Jr., Phys. Rev. A **49**, 726 (1994).
- [ANG95] J. C. Angulo, R. J. Yáñez, J. Antolín y A. Zarzo, Int. J. Quantum Chem. **56**, 747 (1995).
- [ANG96] J. C. Angulo, R. J. Yáñez, J. S. Dehesa y E. Romera, Int. J. Quantum Chem. **58**, 11 (1996).
- [ANG97] J. C. Angulo y E. Romera, *Improved upper bounds for the atomic ionization potential*. Preprint en preparación, 1997.
- [ANT93] J. A. Antolín, A. Zarzo y J. C. Angulo, Phys. Rev. A **48**, 4149 (1993).
- [ANT96] J. Antolín, J. C. Cuchí, A. Zarzo y J. C. Angulo, J. Phys. B **29**, 5629 (1996).
- [ANT97] J. A. Antolín, A. Zarzo, J. C. Angulo y J. C. Cuchí, Int. Quant. Chem. **61**, 77 (1997).
- [ARI94a] F. Arias de Saavedra, E. Buendía y F. J. Gálvez, J. Phys. B **27**, 5131 (1994).
- [ARI94b] F. Arias de Saavedra, E. Buendía y F. J. Gálvez, J. Phys. B **27**, 4433 (1994).

- [ARI95] F. Arias de Saavedra, I. Porrás, E. Buendía y F. J. Gálvez, *J. Phys. B* **28**, 3123 (1995).
- [ARI96] F. Arias de Saavedra, E. Buendía, F. J. Gálvez e I. Porrás, *J. Phys. B* **29**, 3803 (1996).
- [ARI97] F. Arias de Saavedra, E. Buendía, F. J. Gálvez e I. Porrás, Preprint, (Universidad de Granada, 1997).
- [ATK70] P. W. Atkins *Molecular Quantum Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 1970). C. A. Coulson, *Valence* (Oxford University Press, Londres, 1961). G. Herzberg *Atomic Spectra and Atomic Structure* (Dover, Nueva York, 1944).
- [BAM81] A. S. Bamzai y B. M. Deb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 95 (1981).
- [BAN93] K. E. Banyard y J. Sanders, *J. Chem. Phys.* **99**, 5281 (1993).
- [BAR53] L. S. Bartell y L. O. Brockway . *Phys. Rev.* **90**, 833 (1953).
- [BAR91] R. S. Barbieri y R. A. Bonham, *Phys. Rev. A* **44**, 7361 (1991).
- [BEN73] R. Benesch y V. H. Smith Jr., en *Wave Mechanics: The First Fifty Years*, editado por W. C. Price, S. S. Chissick y T. Ravensdale (Butterworths, Londres, 1973).
- [BEN92] R. Benguria, S. Hoops y H. Siedentop, *Ann. Inst. Henri Poincaré* **57**, 47 (1992).
- [BER55] J. Berghuis, I. M. Haanappel, B. O. Loopstra, C. M. MacGillavry y A. L. Veenendaal, *Acta Cryst.* **8**, 478 (1955).
- [BER89] S. Berko, ver su contribución a la ref. [SIL89].
- [BET57] H. A. Bethe, y E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlin, 1957).

- [BIA75] I. Bialynicky-Birula y J. Mycielski, *Comm. Math. Phys.*, **44**, 129 (1975).
- [BLA73] R. Blau, A. R. P. Rau y L. Spruch, *Phys. Rev. A* **8**, 119 (1973).
- [BLU89] S. Blundell, W. Johnson, Z. W. Liu y J. Sapirstein, *Phys. Rev. A* **39**, 3768 (1989).
- [BOA71] R. P. Boas Jr., *Amer. Math. Monthly* **78**, 1085 (1971).
- [BOH52] D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 166 y 180 (1952).
- [BON86] R. A. Bonham y M. Fink, *Phys. Rev. A* **33**, 1569 (1986).
- [BOR91] J. M. Borwein y A. M. Lewis, *Siam J. Optimization* **1**, 191 (1991).
- [BOR95] J. M. Borwein, A. S. Lewis, M. N. Limber y D. Noll, *Numer. Math.* **69**, 243 (1995)
- [BOY88] R. J. Boyd, C. Sarasola y J. M. Ugalde, *J. Phys. B* **21**, 2555 (1988).
- [BRI86] C. E. Brion, *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 1397 (1986).
- [BUE97] E. Buendía, F. J. Gálvez y A. Sarsa, Preprint (Universidad de Granada, 1997).
- [BUN92] C. F. Bunge, A. Barrientos, A. V. Bunge y J. A. Cogordan, *Phys. Rev. A* **46**, 3691 (1992).
- [BUN93] C. F. Bunge, A. Barrientos y A. V. Bunge, *At. Data. Nucl. Data Tables* **53**, 113 (1993).
- [CAM66] L. L. Campbell, *Z. Wahrsch.* **5**, 217 (1996).
- [CHA87] S. J. Chakravorty y S. R. Gadre, *Chem. Phys. Lett.* **142**, 205 (1987).

- [CHE93] M. H. Chen, K. T. Cheng and W. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **47**, 3692 (1993).
- [CIN92] M. Cinal y B. G. Englert, *Phys. Rev. A* **45**, 135 (1992).
- [CIN93] M. Cinal y B. G. Englert, *Phys. Rev. A* **48**, 1893 (1993).
- [CIO96] J. Cioslowski y G. Liu, *J. Chem. Phys.* **105**, 8187 (1996).
- [CLE74] E. Clementi y C. Roetti, *At. Data Nuc. Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [COL87] R. Colle y O. Salvetti, en pag. 545-552 de [ERD87]
- [CON70] E. U. Condon y G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge UP, Londres, 1970), pag. 175-176.
- [COO85] M. J. Cooper, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 415 (1985).
- [COO89] M. J. Cooper, ver p. 307-318 de [SIL89].
- [COP77] P. Coppens y E. D. Stevens, *Adv. Quantum Chem.* **10**, 1 (1977).
- [COP97] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1977).
- [COR77] C. T. Corcoran y P. W. Langhoff, *J. Math. Phys.* **18**, 651 (1977).
- [COU61] C. A. Coulson y A. H. Neilson, *Proc. Phys. Soc. London* **78**, 831 (1961).
- [COU73] C. A. Coulson, *Mol. Phys.* **26**, 507 (1973).
- [CSA83] P. Csavinsky, *Phys. Rev. A* **27**, 1184 (1983).
- [DAB90] E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **37**, 811 (1990).
- [DEB83] D. M. Deb y S. K. Ghosh, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 1 (1983).

- [DEF90] M. Defranceschi y G. Berthier, *J. Phys. France* **51**, 2791 (1990).
- [DEH85] J. S. Dehesa y F. J. Gálvez, *Phys. Lett. B* **156**, 287 (1985).
- [DEH88] J. S. Dehesa y F. J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **37**, 3634 (1988).
- [DEH89] J.S. Dehesa, F. J. Gálvez e I. Porrás, *Phys. Rev. A* **40**, 35 (1989).
- [DEH92a] J. S. Dehesa, J. C. Angulo y T. Koga, *Z. Phys. D* **25**, 3 (1992).
- [DEH92b] J. S. Dehesa, J. C. Angulo, T. Koga y K. Matsui, *Z. Phys. D* **25**, 9 (1992).
- [DEH93] J. S. Dehesa, J. C. Angulo, T. Koga y K. Matsui, *Phys. Rev. A* **47**, 5202 (1993).
- [DEH94] J. S. Dehesa, T. Koga y E. Romera, *Phys. Rev. A* **49**, 4225 (1994).
- [DEM91] A. Dembo, T. M. Cover y J. A. Thomas, *IEEE Trans. Inform. Theory*, **37**, 6 (1991).
- [DIR30] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [DIR47] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Capítulos 3 y 4 (Oxford Univ. Press, 1947).
- [DRA88] G. W. F. Drake, *Can. J. Phys.* **66**, 586 (1988).
- [DRA94] G. W. F. Drake y Z. C. Yan, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 486 (1994).
- [DRE90] R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, Heidelberg, 1990).
- [DUM29] J. W. M. Dumond, *Phys. Rev.* **33**, 643 (1929).
- [DUM33] J. W. M. Dumond, *Rev. Mod. Phys.* **5**, 1 (1933).

- [ENG92] B. G. Englert, Phys. Rev. A **45**, 127 (1992).
- [EPS73] I. R. Epstein, Phys. Rev. A **8**, 160 (1973).
- [ERD87] R. Erdahl y V. H. Smith Jr., Density Matrices and Density Functionals (Reidel, Dordrecht, 1987).
- [ESQ93a] R. O. Esquivel, R. P. Sagar, V. H. Smith, Jr., J. Chen y M. J. Stott, Phys. Rev. A **47**, 4735 (1993).
- [ESQ93b] R. O. Esquivel, J. Chen, M. J. Stott, R. P. Sagar y V. H. Smith, Jr., Phys. Rev. A **47**, 936 (1993).
- [FAR78] W. G. Faris, J. Math. Phys. **19**, 461 (1978).
- [FIN82] A. M. Fink, J. Math Anal. Appl. **90**, 251 (1982).
- [FIN87] R. W. Finkel, Phys. Rev. A **35**, 1486 (1987).
- [FIN94] A. M. Fink, Nieuw-Arch.-Wisk. **12**, 19 (1994).
- [FIS25] R. A. Fisher, *Theory of Statistical Estimation*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **22** (1925), 700-725.
- [FRI72] J. Friedrich y F. Lenz, Nucl. Phys. A **183**, 523 (1972).
- [FRI90] B. R. Frieden, Phys. Rev. A **41** 4265 (1990).
- [FRI92] B. R. Frieden, Phys. Lett. A **169**, 123 (1992).
- [FRI93] B. R. Frieden, Physica A **198**, 262 (1993).
- [FRO72] C. Froeser-Fischer, Comput. Phys. Commun. **4**, 107 (1972).
- [GAD79] S. R. Gadre, J. Chem. Phys. **71**, 1510 (1979).
- [GAD81a] S. R. Gadre y R. L. Matcha, J. Chem. Phys. **74**, 589 (1981).

- [GAD81b] S. R. Gadre y R. K. Pathak, Phys. Rev. A **24**, 2906 (1981).
- [GAD82a] S.R. Gadre y R.J. Pathak, Phys. Rev. A **25**, 668 (1982).
- [GAD82b] S. R. Gadre y R. L. Matcha, J. Chem. Phys. **76**, 748 (1982).
- [GAD83] S. R. Gadre, S. Chakravorty y R. K. Pathak, J. Chem. Phys. **78**, 4581 (1983).
- [GAD85] S. R. Gadre y S. Chakravorty, Chem. Phys. Lett. **120**, 101 (1985).
- [GAD86a] S.R. Gadre y S. J. Chakravorty, Chem. Phys. Lett. **132**, 535 (1986).
- [GAD86b] S.R. Gadre y S. J. Chakravorty, J. Chem. Phys. **84**, 7051 (1986).
- [GAD87] S. R. Gadre y R. D. Bendale, Phys. Rev. A **36**, 1932 (1987).
- [GAD88] S. R. Gadre y R. K. Pathak, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), **100**, 483 (1988).
- [GAD91] S. R. Gadre y R. J. Pathak, Adv. Quantum Chem. **22**, 1 (1991).
- [GAL85] F. J. Gálvez, *Propiedades globales de sistemas atómicos y nucleares*. Tesis doctoral (Universidad de Granada, 1985).
- [GAL87] F. J. Gálvez y J. S. Dehesa, Phys. Rev. A **35**, 2384 (1987).
- [GAL88] F. J. Gálvez, I. Porras, J. C. Angulo y J. S. Dehesa, J. Phys. B **21**, L271 (1988).
- [GAL91a] F. J. Gálvez e I. Porras, Phys. Rev. A **44**, 144 (1991).
- [GAL91b] F. J. Gálvez e I. Porras, J. Phys. B **24**, 3343 (1991).
- [GAL95a] F. J. Gálvez e I. Porras, Phys. Rev. A **51**, 2857 (1995).
- [GAL95b] F. J. Gálvez y A. Sarsa, Z. Phys. D **35**, 163 (1995).

- [GHO85] S. K. Ghosh y L. C. Balbás, *J. Chem. Phys.* **83**, 5778 (1985).
- [GRE93] N. Grevresse, *Contribution to the 25th Annual Meeting of the European Group for Atomic Spectroscopy (EGAS)* (Celebrado en Caen del 13 al 16 Julio 1993).
- [GRO76] L. Gross, *Am. J. Math.* **97**, 1061 (1976).
- [HAR64] H. Hardy, J. E. Littlewood y G. Pólya, *Inequalities* (Cambridge University Press, Cambridge, 1964).
- [HAR83] A. Harmalkar, A. M. Simas, V. H. Smith Jr. y W. M. Westgate, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 811 (1983).
- [HES97] B. E. Hess y E. Romera, Trabajo en preparación.
- [HEN81] G. A. Henderson, *Phys. Rev. A* **23**, 13 (1981).
- [HOD73] C. H. Hodges, *Can. J. Phys.* **51**, 1428 (1973).
- [HOF76] T. Hoffmann-Ostenhof y M. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Lett. A* **59**, 373 (1976).
- [HOF77] M. Hoffmann-Ostenhof y T. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Rev. A* **16**, 1782 (1977).
- [HOF78a] T. Hoffmann-Ostenhof y M. Hoffmann-Ostenhof, *J. Phys. B* **11**, 17 (1978).
- [HOF78b] T. Hoffmann-Ostenhof, M. Hoffmann-Ostenhof y W. Thirring, *J. Phys. B* **11**, L571 (1978).
- [HOH64] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [HYM78] A. S. Hyman, S. I. Yaniger, y J. F. Liebman, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 757 (1978).

- [HYM84] A. S. Hyman, S. I. Yaniger, I. Kramer, L. J. Bartolotti y J. F. Liebman, *J. Chem. Phys.* **81**, 575 (1984).
- [HYR57] I. I. Hirschman, *Am. J. Math.* **79**, 152 (1957).
- [JAM31] R. W. James y G. W. Brindley, *Phil. Mag.* **12**, 81 (1931).
- [JAY57] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **108**, 171 (1957).
- [JOL61] L. G. W. Jolley, *Summation of Series* (Dover, Nueva York, 1961).
- [KAB57] P. K. Kabir y E. Salpeter, *Phys. Rev.* **108**, 1256 (1957).
- [KAR61] S. Karlin, F. Proschan y R. E. Barlow, *Pacific J. Math.* **11**, 1023 (1961).
- [KAT57] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [KAT72] J. Katriel, *Phys. Rev. A* **5**, 1990 (1972).
- [KEN27] E. H. Kennard, *Z. Phys.* **44**, 326 (1927).
- [KIM75] J. C. Kimball, *J. Phys. A* **8**, 1513 (1975).
- [KIN83a] F. W. King, *J. Chem. Phys.* **78**, 2459 (1983).
- [KIN83b] F. W. King, *J. Phys. B* **16**, 2071 (1983).
- [KIN83c] F. W. King, *J. Math. Phys.* **24**, 1981 (1983).
- [KIN83d] F. W. King, *J. Chem. Phys.* **78**, 3091 (1983).
- [KIR57] D. A. Kirzhnits, *Sov. Phys. JETP* **5**, 64 (1957).
- [KIR67] D. A. Kirzhnits, *Field Theoretical Methods in Many-Body Systems* (Pergamon, Oxford, 1967).
- [KOG93a] T. Koga, H. Tatewaki y A. J. Thakkar, *Phys. Rev. A* **47**, 4510 (1993).

- [KOG93b] T. Koga y A. J. Thakkar, Phys. Rev. A **48**, 4775 (1993).
- [KOG93c] T. Koga y K. Matsui, Z. Phys. D **27**, 97 (1993).
- [KOG93d] T. Koga, Y. Kasai, y A.J. Thakkar, Int. J. Quantum Chem. **46**, 689 (1993).
- [KOG93e] T. Koga, Y. Kasai, J. S. Dehesa y J. C. Angulo, Phys. Rev. A **48**, 2457 (1993).
- [KOG94a] T. Koga y A. J. Thakkar, Phys. Rev. A **48**, 4775 (1993); **50**, 891 (1994).
- [KOG94b] T. Koga, J. C. Angulo y J. S. Dehesa, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **106**, 123 (1994).
- [KOG96a] T. Koga, S. Watanabe, K. Kanayama, R. Yasuda, y A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **103**, 3000 (1996).
- [KOG96b] T. Koga y A. J. Thakkar, J. Phys. B **29**, 2973 (1996).
- [KOG97a] T. Koga, K. Kanayama, S. Watanabe, and A. J. Thakkar, (Preprint, Muroran Institute of Technology, 1997).
- [KOG97b] T. Koga y H. Matsuyama, J. Chem. Phys. 1997 (en prensa).
- [KOG97c] T. Koga, Theor. Chim. Acta **95**, 113 (1997).
- [KOG97d] T. Koga y H. Matsuyama, J. Chem. Phys. 1997 (en prensa).
- [KOG97e] T. Koga y H. Matsuyama, 1997 (enviado a publicación).
- [KOG97f] T. Koga, H. Matsuyama, E. Romera y J. S. Dehesa, *Electronic Intracule Densities of Atoms in Position and Momentum Space* Phys. Rev. A, 1997 (enviado).
- [KRY87] E. S. Kryachko y T. Koga, J. Math. Phys. **28**, 8 (1987).

- [KRY89] E. S. Kryachko y E. V. Ludeña, *Density Functional Theory of Many-Electron Systems* (Kluwer Press, Dordrecht, 1989).
- [KUR97] F. F. Kurp, M. Vos, Th. Tschentscher, A. S. Kheifets, J. R. Schneider, E. Weigold y F. Bell, *Phys. Rev. B* **55**, 5440 (1997).
- [LAM41] W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **60**, 817 (1941).
- [LEN71] F. Lenz y R. Rosenfelder, *Nucl. Phys. A* **176**, 513 (1971).
- [LEV84] M. Levy, J. P. Perdew and V. Sahni, *Phys. Rev. A* **30**, 2745 (1984).
- [LEV84] V. G. Levin, V. Neudatchin, A. V. Pavletchenkov y Y. F. Smirnov, *J. Phys. B* **17**, 1525 (1984).
- [LEV91] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Cuarta edición (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991).
- [LEV93] M. Levy y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **48**, 11638 (1993).
- [LIE76] E. H. Lieb y W. E. Thirring, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 687 (1976).
- [LIE83] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- [LIE84] E. H. Lieb, *Commun. Math. Phys.* **92**, 473 (1984).
- [LIE91] E. H. Lieb, *The Stability of Matter: From Atoms to Stars* (Springer-Verlag, N. Y., 1991).
- [MAD29] E. Madelung, *Z. Phys.* **40**, 332 (1926).
- [MAN88] S. Manninen, *Portugalia Phys.* **19**(1-2), 91 (1988).
- [MAR75] N. H. March, *Self-Consistent Fields in Atoms* (Pergamon, Oxford, 1975).

- [MAR79] A. W. Marshall and I. Olkin, *Theory of Majorization and Its Applications* (Academic Press, New York, 1979).
- [MAR81] N. H. March and R. Pucci, *Phys. Lett. A* **85**, 75 (1981).
- [MAR85] N.H. March, *Phys. Scripta* **32**, 303 (1985).
- [MAR86] N. H. March, *Phys. Rev. A* **33**, 88 (1986).
- [MAR92] N. H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules* (Academic Press, 1992).
- [MCC91] I. E. McCarthy y E. Weigold, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 789 (1991).
- [MCL81] A. D. McLean y S. R. McLean, *At. Data Nuc. Data Tables* **26**, 197 (1981).
- [MCW51] R. McWeeny, *Acta Cryst.* **4**, 513 (1951).
- [MOK94] P.H. Mokler, Th. Stahler, C. Kozhnharov, R. Moshhammer, P. Rymmza, F. Bosh and T. Kandler, Report GSI-93-58 (Proceedings of 25th EGAS, 1994).
- [MOO71] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*. NSRDS-NBS 35, Vols. 1-3 (Nat. Bur. Stand. U. S. Washington, 1971).
- [MUR80] D. R. Murphy y W. P. Wang, *J. Chem. Phys.* **72**, 429 (1980).
- [MUR81] D. R. Murphy, *Phys. Rev. A* **24**, 1682 (1981).
- [NEU77] V. G. Neudatchin, Y. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov y V. G. Levin, *Phys. Lett. A* **64**, 31 (1977).
- [NIK94] B. Nikolov y B. R. Frieden, *Phys. Rev. E* **49** 4815 (1994).
- [PAR94] R. G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1994).

- [PAT86] R. K. Pathak, S. P. Gejji y S. R. Gadre, Phys. Rev. A **29**, 3402 (1986).
- [PAT81] R. K. Pathak y S. R. Gadre, J. Chem. Phys. **74**, 5925 (1981).
- [PAT82a] R. K. Pathak y S. R. Gadre, Phys. Rev. A **25**, 3426 (1982).
- [PAT82b] R. K. Pathak y S. R. Gadre, **77**, 1073 (1982).
- [PAT82c] R. K. Pathak, P. V. Panat y S. R. Gadre, Phys. Rev. A **26**, 3073 (1982).
- [PAT85] R. K. Pathak and L. J. Bartolotti, Phys. Rev. A **31**, 3557 (1985).
- [PAT86] R. K. Pathak, B. S. Sharma y A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **85**, 958 (1986).
- [PAT93] P. K. Pathak y S. R. Gadre, Phys. Rev. A **28**, 1808 (1993).
- [POD29] B. Podolsky y L. Pauling, Phys. Rev. **34**, 109 (1929).
- [POR90] I. Porras y F. J. Gálvez, Phys. Rev. A **41**, 4052 (1990).
- [POR92a] I. Porras, *Relaciones entre propiedades globales de sistemas fermiónicos. Aplicaciones en átomos y núcleos*. Tesis Doctoral (Universidad de Granada, 1992).
- [POR92b] I. Porras y F. J. Gálvez, Phys. Rev. A **46**, 105 (1992).
- [POR93] I. Porras y F. J. Gálvez, J. Phys. B **26**, 3391 (1993).
- [POR95] I. Porras, J. Phys. B **28**, 4391 (1995).
- [PRI87] A. E. dePristo y J. D. Kress, Phys. Rev. A **35**, 438 (1987).
- [RAS88] K. Rashid, M. Z. Saadi, and M. Yasin, At. Data Nucl. Data Tables **40** (1988) 365.

- [RED63] L. B. Redei, Phys. Rev. **130**, 420 (1963).
- [RED66] R. Redheffer, J. Math. Anal. Appl. **16**, 219 (1966).
- [REG84] P. E. Regier y A. J. Thakkar, J. Phys. B **17**, 3391 (1984).
- [ROB95] R. W. Robinett, *Quantum and classical probability distributions for position and momentum*, Am. J. Phys. **63**, 823-832 (1995).
- [ROM94] E. Romera y J. S. Dehesa, Phys. Rev. A **50**, 256 (1994).
- [ROM97a] E. Romera, J. S. Dehesa y T. Koga, Int. J. Quantum Chem. **61**, 525 (1997).
- [ROM97b] E. Romera, T. Koga y J. S. Dehesa, Z. Phys. D, en prensa, 1997.
- [ROM97c] E. Romera, J. C. Angulo y J. S. Dehesa, *New uncertainty-like relationships in many-particle systems*. Preprint 1997 (enviado a Phys. Rev. A).
- [RUD93] G. Ruder, G. Wunner, H. Herold y M. Reinecke, *Atoms in Strong Fields* (Springer, Berlin, 1993).
- [SAN97] J. Sánchez-Ruiz, *Entropic uncertainty relations in quantum mechanics*. Tesis Doctoral. (Universidad de Barcelona, 1997).
- [SAG88] R. P. Sagar, A. C. T. Ku, V. H. Smith Jr. y A. M. Simas, J. Chem. Phys. **88**, 4367 (1988).
- [SAG93] R. P. Sagar, R. O. Esquivel, H. Schmider, A. N. Tripathi, y V. H. Smith Jr., Phys. Rev. A **47**, 2625 (1993).
- [SAR90] C. Sarasola, J. M. Ugalde y R. J. Boyd, J. Phys. B **23**, 1095 (1990).

- [SAR96] A. Sarsa, *Propiedades medias de átomos en la aproximación Hartree-Fock parametrizada*, Universidad de Granada, 1996.
- [SAR97] A. Sarsa, F. J. Gálvez y E. Buendía, *J. Comp. Phys.* (1997, enviado a publicación).
- [SCH59] C. Schwartz, *Ann. Phys.* **6** (1959) 156.
- [SCH94] H. Schmider, R. P. Sagar y V. H. Smith Jr., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **106**, 132 (1994).
- [SEA80] S. B. Sears, R. G. Parr y U. Dinur, *Israel J. Chem.* **19**, 165 (1980).
- [SEC90] L. A. Seco, I. M. Sigal y J. P. Solovej, *Comm. Math. Phys.* **131**, 307 (1990).
- [SHA48a] C. E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.* **27**, 379 (1948).
- [SHA48b] C. E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.* **27**, 623 (1948).
- [SHA85] B. S. Sharma y A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **83**, 3577 (1985).
- [SHI88] Z. Shi y R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **88**, 4375 (1988).
- [SHO43] J. Shohat y J. Tamarkin, *The Problem of Moments*. (American Mathematical Society, Providence, 1943).
- [SIL81] H. J. Silverstone, *Phys. Rev. A* **23**, 1030 (1981).
- [SIM75] A. M. Simas, R. P. Sagar, A. C. T. Ku y V. H. Smith Jr., *Can. J. Chem.* **66**, 159 (1975).
- [SIM82] A. M. Simas, *Techniques for the analysis of electronic momentum densities*, Tesis doctoral (Queen's University at Kingston, Canadá, 1982).

- [SIM83] A. M Simas, W. M. Westgate, and V. H. Smith, Jr., J. Chem. Phys. **80**, 2636 (1984).
- [SIM88] A. M. Simas, R. P. Sagar, A. C. T. Ku, y V. H. Smith Jr., Can. J. Chem. **66** 1923 (1988).
- [SLA60] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, 1960), Vol. 1.
- [SMI77] V. H. Smith, Jr. y I. Absar, Isr. J. Chem. **16**, 87 (1977).
- [SMI78] Y. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov, V. G. Levin, y V. G. Neudatchin, J. Phys. B **11**, 3587 (1978).
- [SOB38] S. L. Sobolev, Math. Sbornik **4**, 471 (1938).
- [SPE71] G. Sperber, Int. J. Quantum Chem. **5**, 189 (1971).
- [STA59] A. Stam, Inform. Contr., **2**, 101 (1959).
- [STE63] E. Steiner, J. Chem. Phys. **39**, 2365 (1963).
- [STE77] R. F. Stewart, Isr. J. Chem. **16**, 87 (1977).
- [TAL78] Y. Tal, Phys. Rev. A **18**, 1781 (1978).
- [TAL80] Y. Tal y M. Levy, J. Chem. Phys. **72**, 4009 (1980).
- [TAL83] J. D. Talman, Comp. Phys. Commun. **30**, 93 (1983).
- [TEL62] E. Teller, Rev. Mod. Phys. **34**, 627 (1962).
- [THA76] A. J. Thakkar y V. H. Smith Jr., Chem. Phys. Lett. **42**, 476 (1976).
- [THA81a] A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **76**, 747 (1982).

- [THA87] A. J. Thakkar, A. L. Wonfor y W. A. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **87**, 1212 (1987).
- [THA87b] A. J. Thakkar, pags. 553-581 de la referencia [ERD87]
- [THA90] A. J. Thakkar y W. A. Pedersen, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 327 (1990).
- [THO26] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1926).
- [TSA70] B. Tsapline, *Chem. Phys. Lett.* **6**, 596 (1970).
- [TSA88] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988).
- [UFF90] J. B. M. Uffink y J. Hilgevoord, *Found. Phys.* **15**, 925 (1985).
- [UGA85] J. M. Ugalde y R. J. Boyd, *Int. J. Quantum Chem.* **27**, 439 (1985); **29**, 1 (1986).
- [UGA87] J. M. Ugalde, *J. Phys. B* **20**, 2153 (1987).
- [VAN32] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, Oxford, 1932).
- [WAN93] J. Wang y V. H. Smith, Jr., *J. Chem. Phys.* **99**, 9745 (1993).
- [WAN94] J. Wang y V. H. Smith, Jr., *Int. J. Quantum Chem.* **49**, 147 (1994).
- [WEI35] C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).
- [WEI75] H. Weinstein, P. Politzer y S. Srebrenik, *Theor. Chim. Acta* (Berlin) **38**, 159 (1975).
- [WES85] W. M. Westgate, A. M. Simas y V. H. Smith Jr., *J. Chem. Phys.* **83**, 4054 (1985).

- [WEY89] W. Weyrich y P. Pattison, *Chem. Phys.* **41**, 271 (1979).
- [WID41] D. V. Wider, *The Laplace Transform* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1941).
- [WIL77] B. G. Williams, (ed.), *Compton Scattering: The Investigation of Electron Momentum Distributions*. New York, McGraw-Hill, 1977.
- [WIN74] P. Winkler and R. N. Porter, *J. Chem. Phys.* **61**, 2038 (1974).
- [YAN86] W. Yang, *Phys. Rev. A* **34**, 4575 (1986).
- [YAN94] R. J. Yáñez, W. Van Assche y J. S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **50**, 3065 (1994).
- [YAN96] R. J. Yáñez, *Entropía de información, polinomios ortogonales y sistemas multielectrónicos*, Tesis Doctoral (Universidad de Granada, 1996).
- [YUE84] W. Yue y L. Janmin, *Phys. Scripta* **30**, 414 (1984).
- [ZAR96] A. Zarzo, J. C. Angulo, J. Antolín y R. J. Yáñez, *Z. Phys. D* **37**, 295 (1996).
- [ZEI83] E. Zeidler, *Nonlinear Functional Analysis and its Applications* (Part III). (Springer-Verlag, Heidelberg, 1983).
- [ZUM85] G. Zumbach, *Phys. Rev. A* **31**, 1922 (1985).