

~~Pro. T/ct 6~~

T 9/68

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha 26 ENE. 1993  
ENTRADA NUM. 99

Propiedades estructurales de los sistemas  
atómicos y monotonía de las densidades de  
carga, de momento y de pares electrónicos

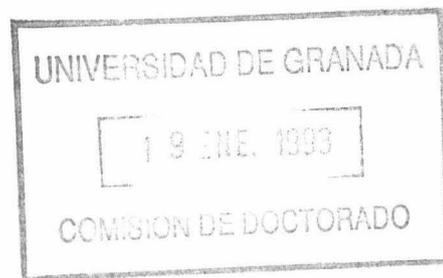
Juan Carlos Angulo Ibáñez

*JC Angulo*

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Nº Documento 615042273  
Nº Copia 416278847

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
19 ENE. 1993  
COMISION DE DOCTORADO

Memoria para acceder al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS.  
Universidad de Granada.  
Departamento de Física Moderna.  
Granada, 22 de Diciembre de 1992.



JESUS SANCHEZ-DEHESA MORENO-CID, Catedrático de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Granada,

CERTIFICA que la presente memoria, *Propiedades estructurales de los sistemas atómicos y monotonía de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos*, ha sido realizada por D. Juan Carlos Angulo Ibáñez bajo mi dirección y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Granada, a 22 de Diciembre de 1992.

*A mis padres,  
a mis hermanos  
y a Conchi.*

La consecución de este trabajo ha sido posible gracias al esfuerzo y la dedicación de Jesús Sánchez-Dehesa, así como a los medios técnicos puestos a mi disposición por el Departamento de Física Moderna de la Universidad de Granada. A ellos expreso mi agradecimiento, así como a todas aquellas personas que, de una manera u otra, contribuyeron a su realización.

# Índice

1	Introducción	1
1.1	Motivación y Objetivos	2
1.1.1	Motivación: Teoría Funcional de la Densidad	2
1.1.2	Objetivos	6
1.1.3	Estructuración de la Memoria	8
1.2	Magnitudes Físicas Estudiadas	11
1.2.1	Valores Esperados Radiales	11
1.2.2	Momentos de Frecuencia: Energías Cinética y de Intercambio Thomas-Fermi	17
1.2.3	Entropías de Información y Estructura Atómica	19
1.2.4	Valores Esperados Logarítmicos	28
1.2.5	La Densidad y sus Derivadas en el Origen	30
1.2.6	El Potencial de Ionización	33

<b>2</b>	<b>Monotonía de los Sistemas Atómicos</b>	<b>36</b>
2.1	Propiedades Conocidas de los Sistemas Atómicos . . . . .	37
2.1.1	Unimodalidad en el Núcleo . . . . .	37
2.1.2	Condición de Cúspide . . . . .	40
2.1.3	Comportamientos Asintóticos . . . . .	41
2.1.4	Cotas a la Densidad de Carga . . . . .	46
2.2	Nuevas Propiedades Estructurales . . . . .	50
2.2.1	Monotonía, Máximos y Mínimos . . . . .	50
2.2.2	Convexidad de Carga . . . . .	55
2.2.3	Completa Monotonía y Grado de Monotonía . . . . .	61
2.2.4	Log-Convexidad de Carga . . . . .	67
2.2.5	Representabilidad Integral . . . . .	70
2.3	La Densidad Electrónica de Pares . . . . .	72
2.3.1	Definición y Significado Físico . . . . .	73
2.3.2	Estructura de la Densidad Electrónica de Pares . . . . .	76
2.3.3	Momentos de la Densidad Electrónica de Pares y Algunos Valores Locales . . . . .	80
<b>3</b>	<b>Relaciones entre Diversas Magnitudes Atómicas</b>	<b>83</b>
3.1	Metodología . . . . .	83
3.1.1	Método Variacional: Multiplicadores de Lagrange . . . . .	84
3.1.2	Desigualdades Integrales Clásicas . . . . .	86

3.1.3	Problema de Momentos de Stieltjes . . . . .	92
3.1.4	Problema de Momentos de Hausdorff . . . . .	96
3.1.5	Desigualdades Integrales para Densidades Log-Convexas	99
3.1.6	Tratamiento de la Ecuación de Schrödinger . . . . .	102
3.2	Valores Esperados Radiales y Logarítmicos . . . . .	104
3.2.1	Relaciones Generales e Interpretación de los Resultados .	105
3.2.2	Relaciones Universales . . . . .	107
3.2.3	Densidades Monótonamente Decrecientes . . . . .	109
3.2.4	Cotas Basadas en la Convexidad de Carga . . . . .	111
3.2.5	Log-Convexidad de Carga . . . . .	112
3.2.6	Completa Monotonía de la Densidad . . . . .	113
3.3	Energías de Thomas-Fermi y Promedio de la Densidad . . . . .	115
3.3.1	Relación con Algunos Observables Físicos . . . . .	115
3.3.2	Conexión con Otros Momentos de Frecuencia . . . . .	119
3.4	Valores Locales de las Densidades Electrónicas de Carga y de Momento . . . . .	120
3.4.1	Relaciones Generales e Interpretación de los Resultados .	120
3.4.2	Valor Máximo de la Densidad . . . . .	123
3.4.3	Densidades Monótonamente Decrecientes . . . . .	125
3.4.4	Cotas Basadas en la Convexidad de Carga . . . . .	126
3.4.5	Completa Monotonía de la Densidad . . . . .	128
3.4.6	Cotas Basadas en la Ecuación de Schrödinger . . . . .	130

3.5	Entropías de Información Atómicas . . . . .	130
3.5.1	Entropía Relativa . . . . .	131
3.5.2	Cotas Variacionales Superiores . . . . .	133
3.5.3	Cotas Variacionales Inferiores . . . . .	139
3.5.4	Cotas en Términos de Momentos de Frecuencia . . . . .	141
3.5.5	Relaciones de Incertidumbre . . . . .	142
3.6	El Potencial de Ionización . . . . .	144
3.6.1	Relación con la Densidad de Carga en el Núcleo . . . . .	144
3.6.2	Cotas Universales en Términos de Momentos . . . . .	145
3.6.3	Mejoras a partir de la Monotonía Decreciente de la Densidad	146
3.6.4	Representabilidad Integral de la Densidad . . . . .	148
3.7	Magnitudes Asociadas a la Densidad de Pares . . . . .	149
3.7.1	Monotonía y Momentos Interelectrónicos . . . . .	150
3.7.2	Localización del Máximo de la Densidad de Pares . . . . .	155
3.7.3	Intensidad del Máximo de la Densidad de Pares . . . . .	158
3.7.4	Coalescencia Electrón-Electrón . . . . .	160
<b>4</b>	<b>Estudio Numérico</b>	<b>162</b>
4.1	Marco de Trabajo . . . . .	163
4.1.1	Funciones de Onda Tipo Hartree-Fock . . . . .	163
4.1.2	Funciones de Onda Tipo Hylleraas . . . . .	164
4.2	Observables Físicos . . . . .	165

4.2.1	Energía de Atracción Electrón-Núcleo . . . . .	166
4.2.2	Pico del Perfil de Compton . . . . .	170
4.2.3	Susceptibilidad Diamagnética . . . . .	173
4.2.4	Energía Cinética . . . . .	177
4.2.5	Corrección Relativista a la Energía Cinética . . . . .	180
4.2.6	Energía de Repulsión Interelectrónica . . . . .	182
4.3	Magnitudes Locales . . . . .	185
4.3.1	La Densidad de Carga en el Núcleo . . . . .	186
4.3.2	La Densidad de Momento en el Origen . . . . .	190
4.3.3	Coalescencia Electrón-Electrón . . . . .	192
4.3.4	Localización del Máximo de la Densidad de Pares . . . . .	195
4.3.5	Valor Máximo de la Densidad de Pares . . . . .	197
4.4	Funcionales de la Densidad . . . . .	198
4.4.1	Entropías de Información Atómicas . . . . .	199
4.4.2	Energía Cinética Thomas-Fermi . . . . .	207
4.4.3	Energía de Intercambio Thomas-Fermi . . . . .	208
4.4.4	Promedio de la Densidad . . . . .	209
4.5	El Potencial de Ionización . . . . .	210
4.5.1	Relación con la Densidad de Carga en el Núcleo . . . . .	211
4.5.2	Relaciones con Valores Esperados Radiales . . . . .	212
	<b>Resumen</b>	<b>216</b>

Conclusiones	221
A Método de Thomas-Fermi	224
B Valores Hartree-Fock y Potencial de Ionización	232
C Valores Calculados con Funciones de Onda Tipo Hylleraas	241
Referencias	244

# Capítulo 1

## Introducción

La elaboración de un trabajo acerca de la estructura de los sistemas atómicos debe tener como pretensión la aportación de resultados rigurosos y novedosos más allá del mero cálculo computacional con funciones de onda más o menos sofisticadas. Ultimamente venimos siendo espectadores en Física Atómica, quizás con demasiada asiduidad, de una carrera cada vez más intensa en la búsqueda de programas de ordenador más rápidos, más precisos y más complicados. En efecto, a menudo se deja de lado la tarea de acometer, con el lápiz como única herramienta, una investigación puramente teórica que permita, a partir de un conocimiento parcial de las densidades asociadas a los sistemas multielectrónicos, obtener una mejor *visión de conjunto* de todas aquellas magnitudes físicas que presentan algún interés especial en la descripción de la estructura intrínseca de tales sistemas.

Por tanto, este trabajo no pretende constituirse en un *examen* de los modelos atómicos existentes hoy día, ni tampoco reducirse a un estudio numérico de determinadas características de un sinfín de sistemas atómicos. Por contra, el objetivo primordial es adquirir un mejor conocimiento global de la estructura atómica en base a magnitudes físicas fundamentales y/o experimentalmente medibles. No obstante, en este trabajo se lleva a cabo una labor intensa de

comprobación numérica de nuevas propiedades estructurales atómicas en el seno de modelos específicos más o menos realistas, y ampliamente estudiados en la literatura. Dado que tales propiedades son expresadas en ocasiones por medio de desigualdades que correlacionan dos o más magnitudes de interés, ello permite tener una idea aproximada de su precisión.

## 1.1 Motivación y Objetivos

La principal motivación que da lugar a la elaboración de este estudio es la simplificación que supone la utilización de la densidad monoparticular como variable básica para describir los sistemas multifermiónicos [T26a, F27a, H64a, L83b, P83a, O87a, K89a, M92a, P89a, D90a]. Esta simplificación cobra sentido a raíz de los Teoremas de Hohenberg y Kohn para sistemas multielectrónicos [H64a, D76a, K82a, P89a], que dotan a dicha magnitud de un significado primordial.

### 1.1.1 Motivación: Teoría Funcional de la Densidad

La descripción completa de un sistema de  $N$  fermiones (e.g. núcleos, átomos, moléculas) requiere la solución de la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

donde  $x_i$  representa el conjunto de las coordenadas spin-espaciales  $(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  del fermión  $i$ -ésimo, y  $H$  el operador Hamiltoniano. Dicha solución sólo es analíticamente posible para algunos, muy pocos, sistemas simples (e.g. átomo de hidrógeno). Por otra parte, numéricamente sólo pueden obtenerse soluciones de precisión elevada en un número relativamente pequeño de átomos y moléculas; y ello, a pesar de los recientes avances computacionales basados en las ideas de vectorización y procesamiento en paralelo. En la mayoría de los casos de interés se

requiere la utilización de Hamiltonianos-modelo y/o esquemas computacionales simplificados. El progreso experimentado a lo largo de las dos últimas décadas en el cálculo de la estructura electrónica de átomos y moléculas así como en la resolución del problema de muchos cuerpos nuclear, ha puesto en evidencia cuán lejos estamos aún de poder predecir las propiedades físicas y químicas de los sistemas multifermiónicos con la suficiente fiabilidad y sin excesiva computación.

Por ello resulta natural plantearse el desarrollo de formulaciones alternativas basadas en objetos matemáticos más sencillos y de mayor significación física que la función de onda  $\Psi$ , tales como por ejemplo el operador densidad de primer orden o, mejor, la densidad monoparticular del sistema en consideración.

Desde los trabajos pioneros de L.H. Thomas [T26a] y E. Fermi [F27a] y las extensiones sugeridas por Dirac [D30a] y von Weizsäcker [W35a], que expresan la energía del estado fundamental de un sistema multielectrónico en términos de la densidad de carga monoeléctrica, se han hecho numerosos esfuerzos [B81a, A85b, D85b, D90a, E86a, K89a, L81a, L83a, L83b, L92a, M87a, M92a, P84a, P89a, R80a, S89b] para conseguir un modelo físicamente realista que permita una descripción transparente de la estructura intrínseca de los sistemas multifermiónicos en términos de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  o la densidad de momento  $\gamma(\mathbf{p})$  monofermiónicas.

Las razones que hacen de cualquiera de estas dos densidades monoparticulares una alternativa atractiva a la función de onda mecano-cuántica en el estudio de los sistemas atómicos y moleculares, son principalmente las siguientes:

- Describe la distribución tridimensional de electrones en el sistema y por tanto es una función de solamente tres coordenadas independientemente del número de electrones del sistema. He aquí la característica principal de los métodos funcionales de la densidad: el número de grados de libertad se reduce a un mínimo. Así, los formalismos basados en la densidad

monoparticular presentan una simplificación enorme frente a los métodos usuales basados en la función de onda, ya que éstos últimos requieren la resolución de la ecuación de onda mecano-cuántica cuya dificultad aumenta muy rápidamente con el número de electrones.

- Es una variable física fundamental y puede ser medida experimentalmente [B80a, C77b, W66a, W77a, B74a, B78a, S89d, E75a]. Por tanto, la precisión de los cálculos mecano-cuánticos y las aproximaciones llevadas a cabo pueden comprobarse directamente.
- Al ser una función en el espacio tridimensional, facilita la construcción de modelos interpretativos proporcionando de esta forma una imagen *clásica* (por tanto, transparente) de los fenómenos cuánticos. Estos modelos producen, con un esfuerzo computacional relativamente pequeño, resultados bastante razonables y permiten obtener una considerable introspección de los fenómenos físicos en los sistemas atómicos y moleculares considerados.

El teorema de Hohenberg-Kohn [H64a] y sus sucesivas generalizaciones [G76a, T78b, L79b, H81a, P82a, K86a, K86b, D88b, T89a] proporcionan una fundamentación teórica firme y rigurosa de la descripción de las propiedades de los sistemas multielectrónicos en el estado fundamental por medio de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ . Este teorema nos asegura que todas las magnitudes físicas pueden expresarse en términos de funcionales únicos de  $\rho(\mathbf{r})$ . En particular, la energía electrónica total  $E$  como funcional de  $\rho(\mathbf{r})$  es de la forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$$

en la aproximación de Born-Oppenheimer. Aquí  $v(\mathbf{r})$  es un potencial externo a un cuerpo y  $F[\rho]$  es la funcional universal de Hohenberg-Kohn para la energía.  $F[\rho]$  consta de dos partes: la funcional de la energía cinética  $T[\rho]$  y la funcional de la energía de repulsión electrónica  $U[\rho]$ .

El principal problema de la Teoría Funcional de la Densidad (TFD de aquí en adelante) es, quizás, que la forma exacta de la funcional universal  $F[\rho]$  no se conoce aún. En efecto, aunque se han determinado las formas exactas de los funcionales de la energía cinética y de la energía de repulsión electrónica en términos de la función de onda  $\Psi$ , sus expresiones explícitas como funcionales de la densidad de carga aún se ignoran. Ello se debe, en particular, a que la parte indirecta o no-clásica de  $U[\rho]$ , o sea la energía de correlación-intercambio  $E_{xc}$ , no se deja tratar exactamente.

Teniendo en cuenta las limitaciones anteriores, uno puede adoptar la estrategia siguiente. Cuando una magnitud física  $Q$  cuya expresión en términos de la densidad monoparticular no sea conocida explícitamente o sea difícil de determinar, puede obtenerse una estimación rigurosa de dicha magnitud por medio de cotas inferiores  $I$  y superiores  $S$ , o sea de forma que

$$I \leq Q \leq S$$

Estas cotas rigurosas serán útiles, en la práctica, solamente si son suficientemente precisas y pueden calcularse fácil y directamente en términos de otros elementos (magnitudes) de relevante significado físico. Ha de señalarse que, en ciertas situaciones, solamente podrán obtenerse un solo tipo de cotas, las inferiores o las superiores. En esta memoria se utilizarán como elementos básicos los momentos de la densidad monoelectrónica en el espacio de posiciones (densidad de carga) o en el espacio de momentos (densidad de momento), que corresponden a los valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  y de momento  $\langle p^\alpha \rangle$ , respectivamente. Estos valores presentan dos características importantes: permiten caracterizar unívocamente las densidades de carga  $\rho(\mathbf{r})$  y de momento  $\gamma(\mathbf{p})$ , y describen por sí mismas ciertas magnitudes físicas fundamentales y/o experimentalmente medibles del sistema considerado, tal como se hace notar en la Sec. 1.2.1 de esta memoria.

Las expresiones de las funcionales de la densidad conocidas o desconocidas de  $Q$  pueden extraerse de las formas de las cotas correspondientes, si es necesario, ajustando adecuadamente ciertas constantes numéricas en una manera semiempírica. Puede así la magnitud de interés,  $Q$ , ser reemplazada por su cota, en la dirección apropiada, dentro de la maquinaria variacional. De esta forma se facilita por medio de desigualdades la búsqueda de las funcionales de la densidad que caracterizan las magnitudes físicas de un sistema multifermiónico. En los últimos años se han dado a conocer varias cotas a estas funcionales [L76a, H77a, G79c, L81b, S86a, A87a].

### 1.1.2 Objetivos

Los objetivos del trabajo contenido en esta memoria son los siguientes:

- Estudiar las propiedades estructurales de las densidades monoeléctricas de carga  $\rho(\mathbf{r})$  y de momento  $\gamma(\mathbf{p})$  así como de la densidad de pares electrónicos  $I(\mathbf{u})$ ,  $\mathbf{u} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , de los sistemas atómicos. Se hace especial hincapié en las propiedades de monotonía de tales densidades más allá de la mera no-negatividad (monotonía de orden cero) mecano-cuántica. Queremos analizar cómo y cuándo tales densidades son monótonamente decrecientes (monotonía de primer orden), convexas (monotonía de segundo orden), log-convexas e incluso completamente monótonas. Brevemente, quisiéramos conocer el máximo orden de monotonía de las densidades antes mencionadas para un sistema atómico dado.
- Determinar desigualdades rigurosas que permitan correlacionar entre sí magnitudes macroscópicas o globales de los sistemas atómicos, tales como por ejemplo la susceptibilidad diamagnética, las energías de atracción electrón-núcleo, cinética y de intercambio de Dirac, los radios logarítmicos

de carga y de momento, el potencial de ionización, el promedio de las densidades de carga y de momento así como la entropía de información. Tales desigualdades son difíciles, cuando no imposibles, de obtener por medio de los métodos microscópicos basados en la función de onda  $\Psi$  del sistema ya que esto último requiere la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger.

- Obtener desigualdades rigurosas y/o aproximadas que permitan correlacionar ciertas magnitudes de carácter local de los sistemas atómicos (tales como la densidad de carga en el núcleo, la densidad de momentos en el origen, la probabilidad de coalescencia electrón-electrón y los parámetros característicos de intensidad y localización del máximo de la densidad de pares electrónicos unimodal) entre sí o con los valores esperados radiales o de momento de tales sistemas.
- Analizar numéricamente las desigualdades anteriores en el marco de conocidos modelos microscópicos más o menos realistas a fin de tener una idea de su precisión. Se usarán los dos métodos variacionales siguientes: el método de Hartree-Fock descrito por Clementi y Roetti [C74a] y el método tipo Hylleraas de veinte términos optimizado, recientemente descrito por Koga y Matsui [K93a]. Además, siempre que sea posible, se compararán los resultados obtenidos en este trabajo con los encontrados en cálculos *exactos*, i.e. de tipo Montecarlo.

La metodología empleada para la consecución de estos objetivos es muy variada. Además del método variacional standard y de la propia ecuación de Schrödinger no-relativista e independiente del tiempo formulada en la aproximación de masa nuclear infinita, se han usado los teoremas de existencia correspondientes a la determinación de los problemas de momentos de Stieltjes y de Hausdorff [S43a], así como ciertas técnicas derivadas de la teoría de infor-

mación [B51a, B59a] y varios tipos de desigualdades integrales, especialmente las desigualdades de Hölder y de Bialynicki-Birula y Mycielski [B75b, B84a].

Se utilizan las unidades atómicas (u.a.) de Hartree ( $|e| = m_e = \hbar = 1$ ) en toda la memoria, salvo que explícitamente se diga lo contrario.

### 1.1.3 Estructuración de la Memoria

Este trabajo consta de cuatro partes bien definidas. En el Capítulo 1 se trazan los objetivos fundamentales de la investigación llevada a cabo y se describen las variables fundamentales que conforman la base de los resultados conseguidos. En el Capítulo 2 se muestran algunas propiedades estructurales que presentan las densidades atómicas de carga, de momento y de pares electrónicos, especialmente las relativas al grado de monotonía. Dichas propiedades posibilitan, en muchos casos, el establecimiento de desigualdades rigurosas entre magnitudes físicas relevantes por medio de técnicas matemáticas muy variadas. Una amplia gama de dichas relaciones se muestra en el Capítulo 3. Algunos modelos atómicos, más o menos realistas, sirven de soporte para estudiar, en el Capítulo 4, el grado de precisión que dichas relaciones presentan.

En la Sec. 1.1 se ha ofrecido la motivación que lleva a la realización de este trabajo. Dicha motivación se fundamenta en la importancia que cobran las densidades anteriormente mencionadas en la descripción física de los sistemas multielectrónicos. Diversas magnitudes calculadas a partir de dichas densidades (i.e. valores esperados radiales y logarítmicos, momentos de frecuencia, entropías de información, características locales de las densidades electrónicas, potencial de ionización) son especialmente importantes, como se muestra en la Sec. 1.2, bien porque son experimentalmente medibles, bien porque son físicamente relevantes.

En la Sec. 2.1 se recopilan las propiedades más importantes conocidas hasta la fecha (i.e. unimodalidad, condición de cúspide, comportamientos asintóticos,

cotas) de las densidades atómicas de carga y de momento. En este trabajo se muestran nuevas propiedades de monotonía (ver Sec. 2.2) que presentan (en algunos casos en forma aproximada) dichas densidades. Separadamente (Sec. 2.3) se estudian algunas de dichas propiedades de monotonía en el caso de la densidad de pares electrónicos, y se pone de manifiesto la importancia de algunos momentos interelectrónicos.

La metodología empleada para la obtención de relaciones rigurosas en forma de desigualdades es descrita en la Sec. 3.1. Dicha metodología abarca desde métodos variacionales hasta el estudio de la propia ecuación de Schrödinger, pasando por resultados clásicos, como pueden ser la desigualdad de Hölder, los problemas de momentos de Stieltjes y de Hausdorff así como las desigualdades integrales para densidades log-convexas.

Especialmente interesante es el estudio de las magnitudes básicas en la realización de este trabajo, a saber, los valores esperados radiales de las densidades atómicas de carga y de momento. En la Sec. 3.2 se obtienen diversas desigualdades entre dichos valores por medio de las técnicas descritas en la Sec. 3.1.

Un método variacional así como la convexidad de los momentos de frecuencia posibilitan la obtención de relaciones rigurosas entre dichas magnitudes y/o valores esperados radiales, como se muestra en la Sec. 3.3.

La Sec. 3.4 recoge diversos resultados en los que aparecen involucradas determinadas características locales de las densidades de carga y de momento (i.e. valor máximo, valor en el origen), tanto en base a propiedades de monotonía de la densidad correspondiente como en base al tratamiento de la ecuación de Schrödinger.

La entropía atómica de información es acotada, superior e inferiormente, por medio de un método variacional. Las cotas que se muestran en la Sec. 3.5 dependen bien de valores esperados radiales y/o logarítmicos, bien de varios momentos de frecuencia.

El estudio de la ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano electrostático en la aproximación de masa nuclear infinita lleva, en la Sec. 3.6, a la consecución de cotas superiores rigurosas al potencial atómico de ionización, en términos de valores esperados radiales y/o valores locales de la densidad atómica de carga.

Concluyendo el Capítulo 3, la Sec. 3.7 recoge todas las relaciones obtenidas concernientes a la densidad de pares electrónicos. Estas relaciones se basan en las propiedades de monotonía de dicha densidad, e involucran a momentos interelectrónicos y/o características locales (e.g. localización e intensidad del máximo absoluto, probabilidad de coalescencia electrón-electrón) de la densidad de pares electrónicos.

En el Capítulo 4 se lleva a cabo un estudio numérico de algunas de las relaciones mostradas en el Capítulo 3, por medio de la utilización de modelos microscópicos. En la Sec. 4.1 se hace una somera descripción de dichos modelos (i.e. Hartree-Fock, Hylleraas).

En la Sec. 4.2 se efectúa el estudio numérico de la precisión de las relaciones que involucran tan sólo a determinados observables físicos, como son aquellos expresados por medio de valores esperados radiales de las densidades atómicas de carga, de momento y de pares electrónicos (i.e. energía de atracción electrón-núcleo, altura del pico del perfil de Compton, susceptibilidad diamagnética, energía cinética y corrección relativista a la misma, energía de repulsión interelectrónica).

Las características locales (e.g. valores en el origen, valor y localización del máximo) de las densidades anteriormente mencionadas también fueron acotadas en el capítulo precedente. La precisión de las relaciones en que aparecen involucradas dichas características es estudiada en la Sec. 4.3.

En la Sec. 4.4 se muestra la precisión de algunas desigualdades en que aparecen funcionales de la densidad (e.g. entropías de información, momentos

de frecuencia). El Capítulo 4 finaliza con el estudio de la precisión de las cotas superiores al potencial de ionización obtenidas en la Sec. 3.6.

## 1.2 Magnitudes Físicas Estudiadas

En esta sección, se describirán las magnitudes físicas que componen el esqueleto de este trabajo. Entre ellas encontramos tanto variables de tipo *global* (e.g. valores esperados radiales) como de tipo *local* (e.g. valores en el origen de las densidades atómicas de carga, de momento y de pares electrónicos) del sistema multifermiónico considerado. Algunas de dichas magnitudes (e.g. susceptibilidad diamagnética, potencial de ionización) son experimentalmente medibles o tienen un significado físico especial. A menudo, estas magnitudes pueden expresarse por medio de funcionales de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ , i.e.

$$\int F[\rho]d\mathbf{r}$$

o en términos de funcionales de la densidad de momentos  $\gamma(\mathbf{p})$ , i.e.

$$\int G[\gamma]d\mathbf{p}$$

Cabe señalar, no obstante, que las técnicas utilizadas en esta memoria permiten el estudio de otras variables físicamente relevantes, como pueden ser la carga residual [P82b],  $Q(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r')dr'$ , el perfil de Compton [G86a],  $J(q) = \frac{1}{2} \int_{p \geq q} \frac{\gamma(\mathbf{p})}{p} d\mathbf{p}$ , el factor de forma atómico [B73b, B74a, P82b],  $f(\mathbf{p}) = \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , o el factor de forma recíproco [W79b, T81a],  $B(\mathbf{r}) = \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \gamma(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ .

### 1.2.1 Valores Esperados Radiales

Las magnitudes en términos de las cuales expresaremos la mayor parte de los resultados son los **valores esperados radiales** [S63b, O82a, P82b] de carga

$$\langle r^\alpha \rangle \equiv \int r^\alpha \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

y de momento [E73a, P86b]

$$\langle p^\alpha \rangle \equiv \int p^\alpha \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

(siendo  $\alpha$  un número real) según que se considere el sistema en el espacio de posiciones o en el espacio de momentos, respectivamente. La normalización de ambas densidades se expresa en la forma

$$\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = N$$

siendo  $N$  el número de partículas del sistema al que corresponda la densidad.

En la literatura existen numerosos cálculos de dichos valores esperados radiales en diferentes modelos [B73b, B77a, B78b, P81a, G83a] así como la obtención de diversas relaciones que involucran a dichas magnitudes [T70a, B73a, G79b, G81b, G86c, N86a, A89a, A90a, P90a, A91a, A91b, A91c, G91a, A92b].

De otra parte, algunas de estas magnitudes son experimentalmente medibles [W79b, T81a, Z87a, Z91a] o tienen asociado algún significado físico interesante [F68a, M75a].

Una posible fuente de información para obtener los valores esperados radiales, así como la propia densidad de carga, es el conocimiento experimental de la dispersión de electrones [B78a, B86a, D90b] o fotones [B73b, E73a, B74a, K77a, W77a, T80a, P82b] por átomos. Se sabe [G89a] que los momentos de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , y los del factor de forma,  $f(\mathbf{p})$ , están estrechamente relacionados. Partiendo de la definición llevada a cabo en la Sec. 1.1.3 para el factor de forma atómico vemos que la obtención de  $\rho(\mathbf{r})$  es inmediata a partir del conocimiento experimental de  $f(\mathbf{p})$ . En efecto:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

Nos encontramos con tres importantes dificultades a la hora de llevar a efecto el cálculo de  $\rho(\mathbf{r})$  [E73a]:

- los valores experimentales para  $f(\mathbf{p})$  vienen afectados de error
- el conjunto de valores de  $f(\mathbf{p})$  medidos es discreto
- el rango de valores de  $p$  para los que  $f(\mathbf{p})$  es accesible experimentalmente es limitado

A título de ejemplo, consideremos el efecto producido por el truncamiento del rango de valores de  $p$ . Para calcular  $\rho(0)$ , bastaría con escribir

$$\rho(0) = \frac{1}{8\pi^3} \int f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty p^2 f(p) dp$$

Descompongamos la integral en dos partes:

$$\rho(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^q p^2 f(p) dp + \frac{1}{2\pi^2} \int_q^\infty p^2 f(p) dp$$

Podemos estimar el error cometido al despreciar la contribución de la zona de bajo momento,  $I(q)$ , así como el correspondiente a la zona de alto momento,  $S(q)$ . Análogamente puede hacerse con los valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$ . En la *Tabla 1.1*, se muestran las contribuciones relativas para  $p \leq q$  (i.e.  $I(q)$ ) y para  $q \leq p$  (i.e.  $S(q)$ ) en el cálculo de  $\rho(0)$ ,  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle r^{-1} \rangle$  en el caso del átomo de hidrógeno.

Se observa que el conocimiento del factor de forma para alto momento transferido es especialmente importante para una buena estimación de  $\rho(0)$  así como

$q$ (u.a.)	$\rho(0)$		$\langle r^{-2} \rangle$		$\langle r^{-1} \rangle$	
	$I(q)$	$S(q)$	$I(q)$	$S(q)$	$I(q)$	$S(q)$
2	0.18	0.82	0.50	0.50	0.82	0.18
5	0.54	0.46	0.86	0.14	0.98	0.023
10	0.75	0.25	0.96	0.038	1.0	0.0032
25	0.90	0.10	0.99	0.0064	1.0	0.00022

Tabla 1.1: *Contribuciones relativas del factor de forma para el cálculo de magnitudes relacionadas con  $\rho(\mathbf{r})$  en el átomo de hidrógeno.*

momentos de orden bajo. Los actuales dispositivos experimentales no nos permiten movernos en un rango tan extenso de momento transferido. Es, por tanto, muy difícil obtener datos fiables de  $\rho(0)$  y  $\langle r^\alpha \rangle$  en base a datos experimentales del factor de forma. Ello, unido a la imposibilidad teórica de encontrar expresiones exactas de tales magnitudes a partir de primeros principios, hace especialmente interesante la tarea de obtener desigualdades rigurosas entre estas magnitudes y otras que permitan relacionarlas con otro tipo de propiedades macroscópicas del sistema considerado (e.g. energía cinética,...).

Ha de decirse inmediatamente que algunos de dichos valores esperados pueden ser indirectamente medidos en otro tipo de experimentos. Por ejemplo, es bien conocido que la susceptibilidad diamagnética de Langevin-Pauli,  $\chi$ , puede ser expresada en términos de  $\langle r^2 \rangle$  [F68a, M75a, P82c, Z87a]

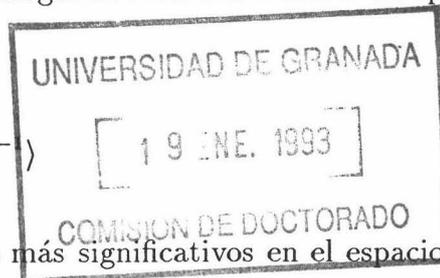
$$\chi = -\frac{1}{6}\alpha^2\langle r^2 \rangle$$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina

$$\alpha = 7.29735308 \times 10^{-3}$$

Por otro lado, el valor esperado  $\langle r^{-1} \rangle$  [F68a, M75a] representa, por una parte, el valor de la energía de atracción electrón-núcleo,  $-Z\langle r^{-1} \rangle$ , y, por otra, determina la constante de apantallamiento magnético nuclear o factor de apantallamiento diamagnético [K88a]

$$\sigma = \frac{1}{3}\alpha^2\langle r^{-1} \rangle$$



Estos son los valores esperados radiales más significativos en el espacio de posiciones. En cuanto al espacio de momentos, quizás la magnitud mejor medida experimentalmente sea  $\langle p^{-1} \rangle$ , cuyo valor es la mitad de la altura del pico del perfil de Compton [E73a, W79b, T81a]. En la interacción Compton entre fotones y electrones, existe una sencilla relación entre el perfil de Compton esféricamente promediado,  $J(q)$ , y la distribución de momento,  $\gamma(\mathbf{p})$ , dentro de la *Aproximación de Impulso* (es decir, para tiempos de interacción  $\gamma - e^-$  muy cortos). Para un sistema isotrópico, esta relación viene dada por [E73a]

$$J(q) = 2\pi \int_0^\infty p\gamma(p)dp$$

de la que inmediatamente se deduce que

$$J(0) = \frac{\langle p^{-1} \rangle}{2}$$

La altura del pico del perfil de Compton,  $J(0)$ , puede ser medida, hoy día, con una precisión muy superior a una fracción de 1% [M88b].

El valor esperado  $\langle p^2 \rangle$  está relacionado, como es bien sabido, con la energía cinética de los electrones [E73a, P86b]. Para átomos en el estado fundamental,  $\langle p^2 \rangle$  es dos veces el valor absoluto de la energía electrónica total (debido al teorema del virial).

La variación de la masa del electrón con la velocidad, en el caso relativista, proporciona la corrección de Breit-Pauli a la energía en términos del valor esperado  $\langle p^4 \rangle$ , en la forma [F86a]

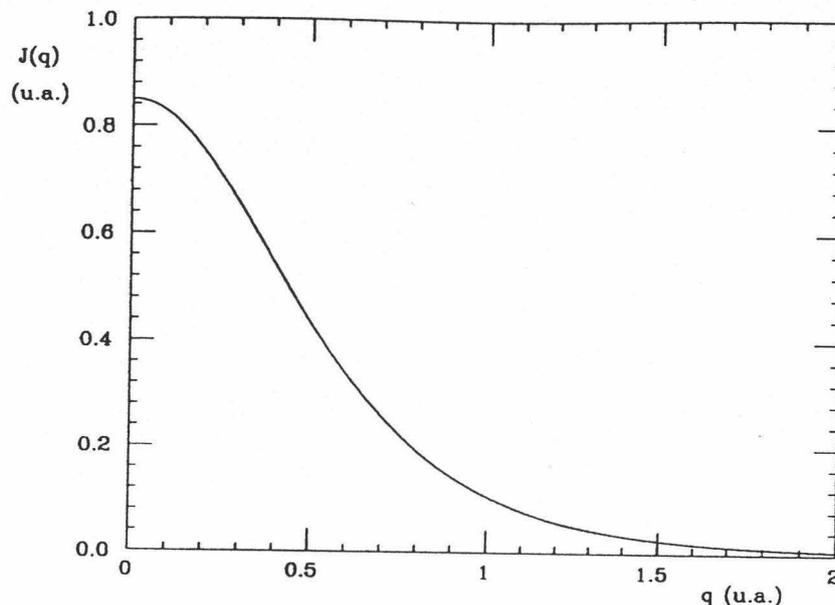


Figura 1.1: Perfil de Compton para el átomo de hidrógeno.

$$T \approx \frac{\langle p^2 \rangle}{2} - \frac{\alpha^2}{8} \langle p^4 \rangle$$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina.

Otros valores esperados radiales (e.g.  $\langle r^{-2} \rangle$ ,  $\langle r \rangle$ ,  $\langle r^3 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$ ,  $\langle p^{-2} \rangle$ ,  $\langle p \rangle$  y  $\langle p^3 \rangle$ ) no llevan asociado, en principio, un significado físico tan claro. En base a tratamientos semiclásicos, diversos autores [G81c, A85a, P86b] han señalado la relación existente entre  $\langle r^3 \rangle$  y la densidad media en el espacio de momentos,  $\langle \gamma \rangle$  (experimentalmente medible a partir del factor de forma recíproco [G86a]). Usando el mismo tratamiento [G81c, A85a, P86b], se observa una clara correlación entre  $\langle p^3 \rangle$  y la densidad electrónica media,  $\langle \rho \rangle$  (que es el valor inicial de la función de Patterson en cristalografía de rayos X [P86b]). Asimismo,  $\langle p \rangle$  es esencialmente [G81c, A85a, P86b] la energía de intercambio en el modelo atómico de Thomas-Fermi (ver Sec. 1.2.2). También se ha especulado [E73a] con su relación con el apantallamiento en espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

En este trabajo se hace notar la especial relevancia de los valores esperados  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle p^{-2} \rangle$  para la determinación de las densidades de carga y de momento en el origen, respectivamente (ver Sec. 3.4), así como la importancia de  $\langle r \rangle$  y  $\langle p \rangle$

para estudiar determinadas relaciones de incertidumbre inherentes al carácter mecano-cuántico de los sistemas multifermiónicos (ver Sec. 3.5).

Finalmente, cabe decir que en la Sec. 2.1.3 se estudiará la dependencia de los valores esperados  $\langle r^\alpha \rangle$  y  $\langle p^\alpha \rangle$  con la carga nuclear,  $Z$ , en átomos pesados [D82a]. El conocimiento de dicha dependencia será de gran ayuda para tener una idea de la bondad de las diferentes relaciones que se obtengan.

### 1.2.2 Momentos de Frecuencia: Energías Cinética y de Intercambio Thomas-Fermi

Desde un punto de vista semiclásico (por ejemplo, en un marco de trabajo Thomas-Fermi), existe una clara relación entre los momentos de la densidad en un espacio (i.e. los valores esperados radiales) e integrales de potencias de la densidad en el espacio complementario [G81c, A85a, P86b]. Dichas integrales reciben el nombre de *momentos de frecuencia*:

$$\omega_n \equiv \int [\rho(\mathbf{r})]^n d\mathbf{r} \quad (n > 0)$$

$$\tau_n \equiv \int [\gamma(\mathbf{p})]^n d\mathbf{p} \quad (n > 3/8)$$

Diversos autores [P81a, A85a, G86a, P86b, P90a] han hecho notar que, dentro del modelo Thomas-Fermi, se verifica:

$$\langle r^n \rangle = (3\pi^2)^{n/3} \left(1 + \frac{n}{3}\right) \tau_{1+\frac{n}{3}}$$

$$\langle p^n \rangle = (3\pi^2)^{n/3} \left(1 + \frac{n}{3}\right) \omega_{1+\frac{n}{3}}$$

Dichas igualdades dejan de verificarse, aunque no de forma dramática, cuando abandonamos el contexto semiclásico (por ejemplo, en el modelo Hartree-Fock), transformándose en desigualdades, cuyo sentido ( $\geq$  ó  $\leq$ ) depende exclusivamente del valor del orden del momento,  $n$  [P90a].

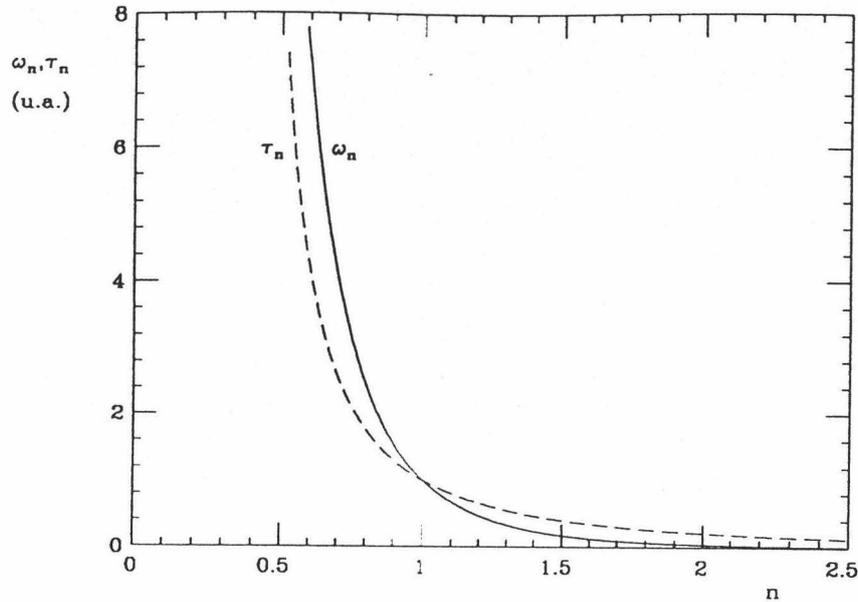


Figura 1.2: Momentos de frecuencia del átomo de hidrógeno.

El interés de los momentos de frecuencia no es únicamente el conferido por su relación con los valores esperados radiales. Como veremos en la Sec. 3.3, los momentos de frecuencia  $\omega_{4/3}$  y  $\omega_{5/3}$  llevan asociado un significado físico especial. Asimismo, como ya sabemos,  $\omega_2$  y  $\tau_2$  son, respectivamente,  $\langle \rho \rangle$  y  $\langle \gamma \rangle$  (densidades electrónicas medias en los espacios de posiciones y de momentos, respectivamente) [G86a], cantidades medibles experimentalmente [H78c, H84a]. Es por todo ello por lo que en los últimos años ha proliferado la aparición de cotas a estos funcionales [D85a, S85c, G87a, D88a, G88a, G88c, D89a, D89b, G91b, G92a].

Las energías de intercambio ( $K_0$ ) y cinética ( $T_0$ ) para la nube electrónica en el modelo Thomas-Fermi, vienen dadas por [D30a, P85a]

$$K_0 = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \omega_{4/3}$$

$$T_0 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \omega_{5/3}$$

Otras magnitudes asociadas a los momentos de frecuencia que presentan un interés especial son las del tipo

$$\omega'_n \equiv \frac{d\omega_n}{dn} = \int [\rho(\mathbf{r})]^n \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Como veremos en la próxima sección, especialmente relevante es la magnitud

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

asociada a la incertidumbre en la localización de la nube electrónica, como también ocurre con  $\int \gamma(\mathbf{p}) \ln \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$ , importante en la incertidumbre inherente al momento del electrón.

Cabe hacer notar que tanto las  $\omega_n$  como las  $\omega'_n$  dependen del carácter no-esferosimétrico de la densidad. Es decir, los momentos de frecuencia (y sus derivadas) de la densidad esféricamente promediada difieren de los de la correspondiente densidad no-promediada.

Por último, cabe indicar que la condición de normalización de la densidad del sistema N-electrónico se expresa en la forma

$$\omega_1 = \tau_1 = N$$

### 1.2.3 Entropías de Información y Estructura Atómica

Uno de los objetivos enunciados al comienzo de este estudio acerca de los sistemas atómicos es el conocimiento de la distribución espacial de la nube electrónica, así como la distribución de momento lineal en la misma.

Interesa, por tanto, introducir la definición de alguna magnitud física que exprese de forma cuantitativa el *grado de localización* de los electrones, tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos.

Como veremos a través de diferentes ejemplos sencillos, la llamada *entropía de información* de una densidad de probabilidad [S48a, S48b, J57a, W78a, W79a] es un funcional cuyo valor indica el grado de desorden asociado a dicha densidad.

El concepto de entropía de información está muy ampliamente extendido, no sólo a todos los campos de la Física sino también a materias tan diversas como Biología, Geología, Computación, . . . No es de extrañar, por tanto, la enorme proliferación de definiciones diferentes de entropía de información acaecida desde que Shannon, en 1948 [S48a, S48b], introdujese su definición. No obstante, ya en 1865 Clausius introdujo el concepto de entropía termodinámica, reformulado posteriormente por von Neumann [N27a].

La entropía de información de Shannon para una densidad de probabilidad (i.e. normalizada a la unidad)  $\rho(\mathbf{r})$  en un espacio tridimensional, viene dada por [S48a, S48b]

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

Dicha definición puede ser extendida a un espacio  $D$ -dimensional

$$S_\rho = - \int \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad , \quad \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_D)$$

o a una distribución discreta

$$S_\rho = - \sum_{i=1}^n \rho_i \ln \rho_i \quad (1.1)$$

Es interesante recordar aquí que esta magnitud también aparece en la expresión de la energía de correlación del gas de electrones. En efecto, la energía por partícula del estado fundamental del gas homogéneo de electrones,  $e_0$  viene dada por [M90a]

$$e_0 = A\rho^{2/3} - B\rho^{1/3} + C + D \ln \rho + \frac{F}{\rho^{1/3}} + \dots$$

La energía total  $E_0$  es, entonces,

$$E_0 = \int e_0 \rho d\mathbf{r} = A \int \rho^{5/3} d\mathbf{r} - B \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} + C \int \rho d\mathbf{r} + D \int \rho \ln \rho d\mathbf{r} + F \int \rho^{2/3} d\mathbf{r} + \dots$$

Los dos primeros términos corresponden, respectivamente, a la energía cinética y a la de intercambio. mientras que las restantes contribuciones corresponden a la energía de correlación. Vemos, por tanto, que el segundo término del desarrollo de la energía de correlación es, esencialmente, la entropía de información. Cabe hacer notar que en la expresión anterior, la densidad  $\rho$  está normalizada al número de electrones del gas, mientras que en la definición de la entropía de información dicha normalización era a la unidad. No obstante, existe una sencilla relación entre el término que aparece en el desarrollo y la entropía de información, como puede verse en la Sec. 3.5.4.

Para aproximarnos de forma intuitiva al concepto de incertidumbre asociado a la entropía de información [H57a, J57a, J57b, L59a, L60a, A72a, B75b, T83a, F87a, G88d, S89c], estudiaremos en primer lugar el caso discreto.

Es posible demostrar que (1.1) es la única forma posible para  $S_\rho$  si exigimos las siguientes condiciones:

1.  $S_\rho$  es continua en  $\rho_i$  ( $i = 1, \dots, n$ )
2.  $S_\rho$  es máxima para  $\rho_i = \frac{1}{n}$  ( $i = 1, \dots, n$ )
3.  $S_\rho$  no varía al añadir sucesos de probabilidad nula, es decir, al añadir  $\rho_k = 0$  ( $k > n$ )
4.  $S_{\rho f} = S_\rho + \sum_{i=1}^n \rho_i S_f^{(i)}$

Esta última condición se lee como sigue: la entropía de información asociada a la distribución discreta

$$\rho f = (\rho_1 f_1, \rho_1 f_2, \dots, \rho_1 f_m, \rho_2 f_1, \dots, \rho_2 f_m, \dots, \rho_n f_1, \dots, \rho_n f_m)$$

es la entropía asociada a  $\rho$  más la suma de las diferentes entropías asociadas a  $f$  una vez que  $\rho$  se encuentra en el estado  $i$ , pesadas con el valor  $\rho_i$ . Es decir,  $S_f^{(i)}$  representa la entropía asociada a  $f$  cuando se produce el suceso  $i$  para  $\rho$ .

Quizás esta última propiedad sea la menos intuitiva. Diferentes versiones de esta propiedad producen diferentes concepciones de la entropía de información.

Como vemos fácilmente a partir de los requerimientos impuestos, la entropía es máxima para una distribución uniforme (i.e.  $p_i = 1/n$  para todo  $i$ , en cuyo caso  $S_\rho = \ln n$ ) y es mínima ( $S_\rho = 0$ ) cuando  $p_k = 1$ ,  $p_j = 0$  ( $j \neq k$ ). En el caso discreto, por tanto, se verifica

$$0 \leq S_\rho \leq \ln n$$

Estudiemos ahora el caso continuo monodimensional sobre un intervalo acotado. La entropía de la distribución  $\rho(x)$  definida sobre  $[a, b]$  es

$$S_\rho = - \int_a^b \rho(x) \ln \rho(x) dx$$

sujeta a la condición de normalización

$$\int_a^b \rho(x) dx = 1$$

La máxima entropía corresponde, en este caso, a la distribución uniforme

$$\rho(x) = \frac{1}{b-a} \quad (a \leq x \leq b)$$

Para esta distribución,  $S_\rho = \ln(b-a)$ . Vemos, pues, que en este caso, la entropía de información de la distribución uniforme sobre un intervalo acotado es

- creciente con la longitud del intervalo
- independiente de la localización del intervalo

Otro caso sencillo sobre un intervalo acotado es la distribución afín siguiente:

$$\rho(x) = \frac{2}{a} \left(1 - \frac{x}{a}\right), \quad 0 \leq x \leq a$$

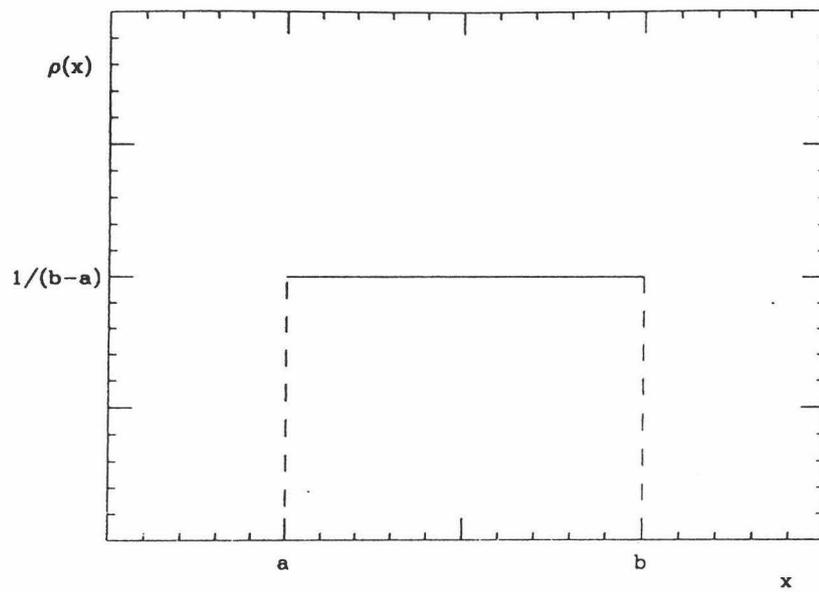


Figura 1.3: *Distribución uniforme sobre intervalo acotado.*

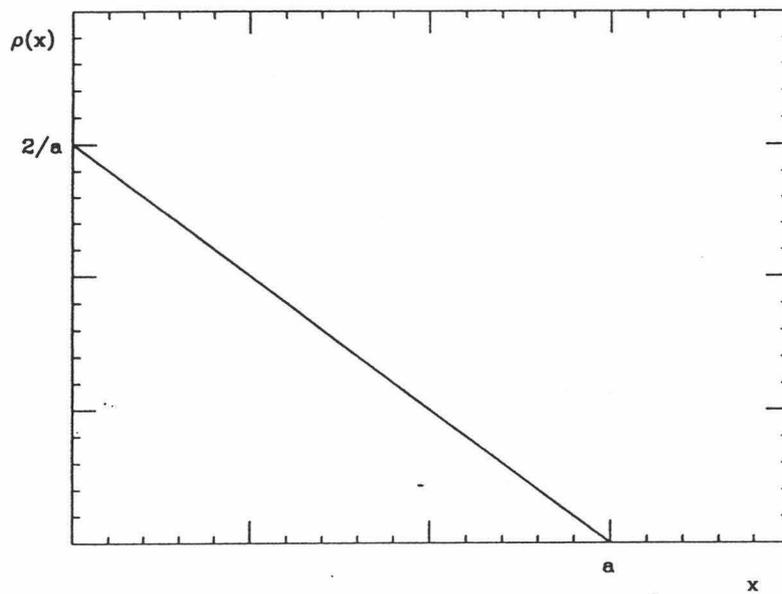


Figura 1.4: *Distribución afín.*

Esta función está normalizada a la unidad. Su entropía de información es

$$S_\rho = \left(\frac{1}{2} - \ln 2\right) + \ln a$$

Por tanto, vemos que la entropía, para esta distribución, es una función creciente del alcance  $a$ .

Los dos sencillos ejemplos anteriormente mostrados (i.e. distribuciones uniforme y uniformemente decreciente sobre intervalos acotados) nos hacen ver que las distribuciones más *planas* o más *extendidas* son las que presentan una mayor entropía de información. Esto es lo que cabría esperar si asociamos los conceptos de *entropía de información* e *incertidumbre*. Aquellas distribuciones en el espacio de posiciones que presentan un pico muy importante describen sistemas altamente localizados espacialmente. Es por ello por lo que la entropía de información es muy baja en estos casos.

Queda, por último, estudiar la entropía de distribuciones definidas sobre un intervalo no-acotado [W70a, D73a, W73a, C77a, M84a, K86c] como sucede con las densidades atómicas de carga y de momento. Obviamente, no es posible una densidad uniforme sobre dicho intervalo. Tenemos que buscar la máxima entropía para distribuciones sujetas a alguna restricción determinada.

Por ejemplo, si sólo consideramos las distribuciones esféricamente simétricas de tipo exponencial sobre  $\mathbb{R}^3$  (e.g. átomos hidrogenoides):

$$\rho(r) = \frac{a^3}{8\pi} e^{-ar} \quad (a > 0, r \geq 0)$$

caracterizadas por el parámetro  $a$ , obtenemos

$$S_\rho = 3 + \ln 8\pi - 3 \ln a$$

Vemos nuevamente que aquellas distribuciones más *extendidas* (i.e. con un valor

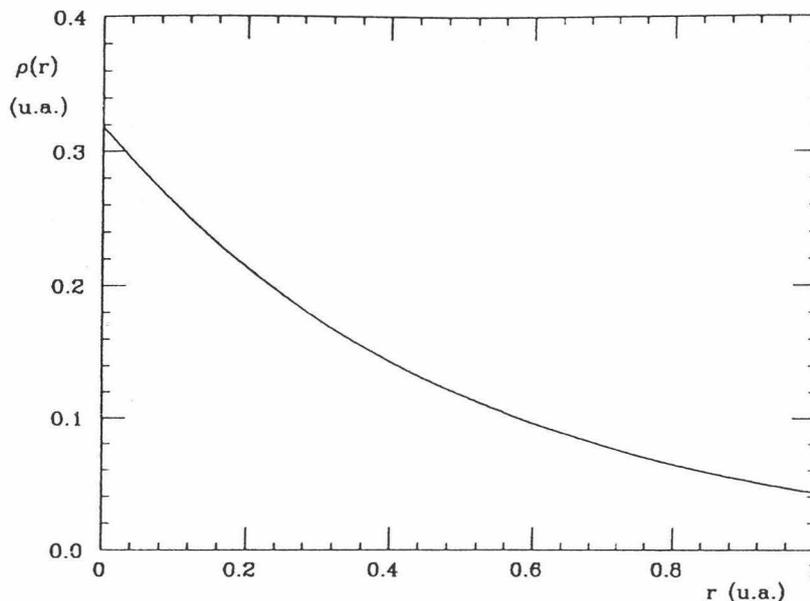


Figura 1.5: *Distribución exponencial (densidad electrónica del átomo de hidrógeno).*

de  $a$  más bajo) tienen una mayor entropía de información.

Por tanto, y a la vista de los ejemplos sencillos anteriormente mostrados y a las propiedades que posee  $S_\rho$ , es posible concluir que  $S_\rho$  es una medida de la *deslocalización o incertidumbre espacial* del sistema en cuestión [H57a, J57a, J57b, L59a, L60a, A72a, B75b, S81b, F87a, G88d, S89c].

Del mismo modo, podemos afirmar que  $S_\gamma$ , i.e. la entropía de información de la densidad en el espacio de momentos

$$S_\gamma \equiv - \int \gamma(\mathbf{p}) \ln \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

es una medida de la incertidumbre en el momento lineal del sistema. Un valor muy bajo de  $S_\gamma$  indica que el sistema está muy localizado en el espacio de momentos, i.e. tiene un momento lineal bastante definido.

Hay que hacer notar que en los ejemplos estudiados anteriormente se comprueba que tanto  $S_\rho$  como  $S_\gamma$  pueden, en principio, tomar cualquier valor real desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$ . Sin embargo, puesto que el Principio de Incertidumbre de Heisenberg afirma que no es posible tener un sistema cuántico altamente localizado en los espacios de posiciones y de momentos simultáneamente, podemos

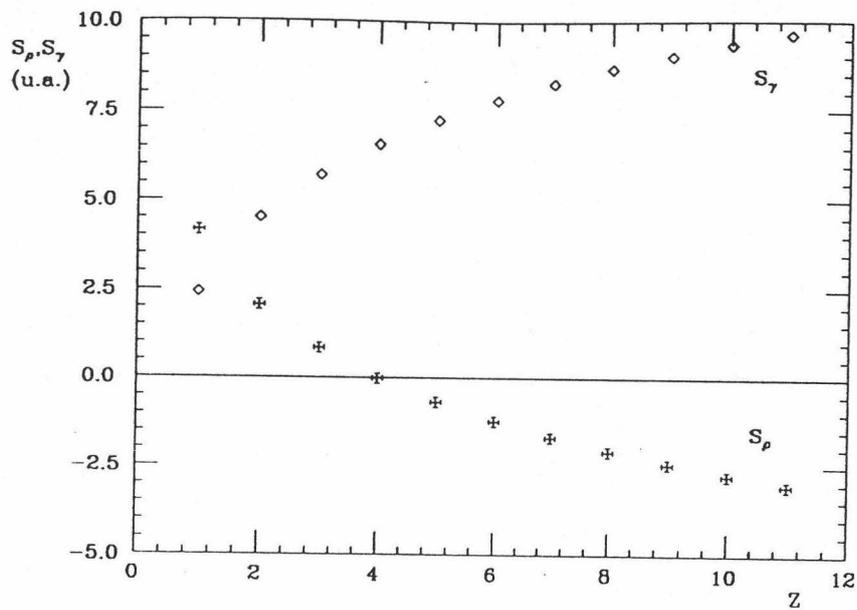


Figura 1.6: Entropías de información para átomos hidrogenoides.

adelantar que las entropías de información de  $\rho$  y  $\gamma$  no pueden ser muy pequeñas simultáneamente. De hecho, Bialynicki-Birula y Mycielski [B75b] reformularon, en una versión más fuerte, el Principio de Incertidumbre de Heisenberg en términos de entropías de información, en la forma

$$S_{\rho} + S_{\gamma} \geq n(1 + \ln \pi)$$

siendo  $\rho = |\Psi|^2$ ,  $\gamma = |\tilde{\Psi}|^2$  ( $\Psi$  es la función de onda del sistema y  $\tilde{\Psi}$  su transformada de Fourier) y  $n$  la dimensionalidad del espacio sobre el que está definida  $\Psi$ . La igualdad sólo se da para funciones de onda de tipo gaussiano.

Las relaciones de este tipo [B75a, B75b, F78a, D83a, P83b, B84a, G84a, G85a, G85b, G85c, G87b, M88a] así como diferentes cotas a las entropías en cada espacio y a la suma y diferencia de entropías [A70a, B75b, F78a, L78a, L79a, T80c, T83a, B84b, M84a, J86a, G87b, S87a, E88a, A89a, S89a, A92a] presentan, por tanto, un interés muy especial para estudiar en un marco mecano-cuántico la incertidumbre en la distribución de carga y de momento del sistema.

Hay que hacer notar que este resultado ha sido obtenido a partir, exclusivamente, de las propiedades de la transformada de Fourier, y que en ningún momento se ha hecho uso de un hamiltoniano específico. Es, por tanto, resaltable la validez de dicha desigualdad para cualquier sistema cuántico.

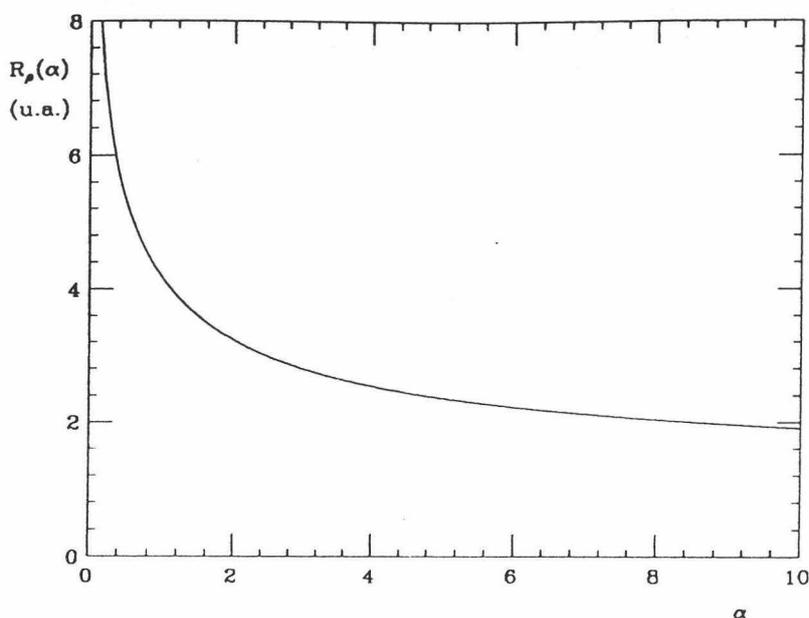


Figura 1.7: Entropía de Rényi para el átomo de hidrógeno.

Además, el desarrollo y aplicación del llamado *Principio de Máxima Entropía* [B75b, E77a, F78a, L78b, G79a, S80a, S80b, G81a, K81a, S81a, D83a, K83a, P83b, G84c, M84a, B85a, G85a, S85a, S85b, T85a, P86a, G87b, M88a, A90b] proporciona un potente método para inferir, en base a una información parcial del sistema, una buena aproximación a otras magnitudes desconocidas, como puede ser la distribución monoparticular. De hecho, dicho principio ha encontrado aplicación en los más variados campos de investigación, con resultados prácticos de gran valor. En particular, en los últimos años, el problema de colisiones ha tenido en el estudio de la entropía una nueva herramienta de trabajo [A77a, G84b, J85a].

Para concluir esta sección, hay que mencionar algunas otras definiciones de entropía utilizadas en la literatura [S60a, O76a, B78c, F89a, F90a]. Entre ellas, cabe destacar la *entropía de Rényi* [B78c]:

$$R_\rho(\alpha) \equiv \frac{1}{1-\alpha} \ln \int \rho^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\alpha > 0, \alpha \neq 1)$$

Cuando  $\alpha \rightarrow 1$ , obtenemos la entropía de Shannon:

$$S_\rho = R_\rho(1)$$

Estudiemos, de nuevo, las entropías de las funciones  $\rho(x) = \frac{1}{b-a}$  (definida para  $a \leq x \leq b$ ),  $\frac{2}{a} \left(1 - \frac{x}{a}\right)$  (definida para  $0 \leq x \leq a$ ) y  $\frac{a^3}{8\pi} e^{-ar}$  (con  $a > 0$ ,  $r \geq 0$ ). Dichas entropías son, respectivamente,  $\ln(b-a)$ ,  $\frac{\ln(\alpha+1) - \alpha \ln 2}{\alpha-1} + \ln a$  y  $\frac{\ln \alpha}{\alpha-1} - \ln a$ . Vemos nuevamente que, para cada  $\alpha$ , las consideraciones hechas anteriormente acerca de la dependencia de la entropía con el parámetro  $a$  pueden ser aplicadas. Es decir,  $R_\rho(\alpha)$  es también una medida de incertidumbre para cada  $\alpha$ , aunque no verifica las propiedades de la entropía de Shannon excepto para  $\alpha \rightarrow 1$ .

Digamos, por último, algunas palabras acerca del concepto de *entropía relativa* asociado a un par de densidades  $\rho$  y  $f$ . Dicha definición fue introducida por Kullback y Leibler [K51a, K59a], en la forma

$$S(\rho|f) \equiv \int \rho(\mathbf{x}) \ln \frac{\rho(\mathbf{x})}{f(\mathbf{x})} d\mathbf{x}$$

La propiedad más importante de esta magnitud es su positividad (fácilmente demostrable a partir de la convexidad de la función  $x \ln x$ ). De hecho, en la Sec. 3.5, se hará un uso intensivo de la propiedad de positividad de  $S(\rho|f)$  para obtener cotas a la entropía de información de Shannon en términos de valores esperados radiales y logarítmicos. El proceso de obtención se describe ampliamente en la Sec. 3.5.

#### 1.2.4 Valores Esperados Logarítmicos

Otra clase de observables físicos asociados a las densidades de carga y de momento de los sistemas multifermiónicos son los valores esperados logarítmicos:

$$\langle \ln r \rangle \equiv \int (\ln r) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\langle \ln p \rangle \equiv \int (\ln p) \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

Estos observables físicos son especialmente interesantes a la hora de estudiar las correspondientes entropías de información,  $S_\rho$  y  $S_\gamma$ , así como en el establecimiento de nuevas relaciones de incertidumbre. Asimismo, los valores esperados cuadráticos logarítmicos

$$\langle (\ln r)^2 \rangle \equiv \int (\ln r)^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\langle (\ln p)^2 \rangle \equiv \int (\ln p)^2 \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

aportan también gran información acerca de  $S_\rho$  y  $S_\gamma$ .

Desde un punto de vista puramente matemático, quizás la propiedad más interesante de dichos valores esperados es su relación con los valores esperados radiales, expresada en forma de límite:

$$\langle \ln r \rangle = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \ln \langle r^\alpha \rangle^{1/\alpha}$$

$$\langle \ln p \rangle = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \ln \langle p^\alpha \rangle^{1/\alpha}$$

Definimos también las *incertidumbres logarítmicas* en los espacios de posiciones y de momentos:

$$\Delta(\ln r) \equiv [ \langle (\ln r)^2 \rangle - \langle \ln r \rangle^2 ]^{1/2}$$

$$\Delta(\ln p) \equiv [ \langle (\ln p)^2 \rangle - \langle \ln p \rangle^2 ]^{1/2}$$

estrechamente relacionadas con los valores de  $S_\rho$  y  $S_\gamma$ , y que también se expresan en términos de límites:

$$\Delta(\ln r) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \ln \left[ \langle r^\alpha \rangle \langle r^{-\alpha} \rangle \right]^{1/2\alpha^2}$$

$$\Delta(\ln p) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \ln \left[ \langle p^\alpha \rangle \langle p^{-\alpha} \rangle \right]^{1/2\alpha^2}$$

Con muy poca frecuencia encontramos en la literatura de Física Atómica, Molecular y Nuclear referencias a los valores esperados logarítmicos, como observables de interés físico. En efecto, cabe destacar la importancia de  $\langle \ln r \rangle$  junto con  $\langle r^{-2} \rangle$  en el estudio del comportamiento de los defasajes para altos valores de la energía y bajos del momento angular en el scattering elástico de electrones por núcleos [L71a, F72a]. El defasaje total para momento angular  $j$ ,  $\eta_j$ , se expresa como un desarrollo para altas energías en la forma [L71a]:

$$\eta_j \sim \gamma \left( 1 - \langle \ln r \rangle - \ln 2k - \frac{(j + \frac{1}{2})^2}{4k^2} \langle r^{-2} \rangle \right) + O(1/k^3)$$

siendo  $\gamma$  una constante y  $k$  la energía. Hay que hacer notar que, en esa expresión,  $\langle \ln r \rangle$  se refiere a la distribución de carga nuclear, no electrónica. Sin embargo, aunque el interés de este trabajo se centra en los sistemas atómicos, cabe recordar que todos los resultados que obtengamos concernientes a la entropía de información serán aplicables a cualquier sistema multifermiónico, y en particular a los núcleos.

Por lo que respecta a  $\langle \ln p \rangle$ , no conocemos hasta el momento el significado físico que pueda encerrar dicha magnitud, salvo el derivado de su relación con la entropía de información  $S_\gamma$ . Análogamente, desconocemos el significado de  $\langle (\ln r)^2 \rangle$  y  $\langle (\ln p)^2 \rangle$ . Sin embargo, como veremos en la Sec. 3.5, los observables  $\langle \ln r \rangle$  y  $\langle (\ln r)^2 \rangle$  proporcionan casi el valor exacto de la entropía  $S_\rho$ , y análogamente ocurre en el espacio de momentos.

### 1.2.5 La Densidad y sus Derivadas en el Origen

La densidad electrónica de carga en el núcleo,  $\rho(0)$ , así como la densidad de momento en el origen,  $\gamma(0)$ , son dos magnitudes físicas de gran importancia en el estudio de la estructura atómica.

El interés de  $\rho(0)$  se encuentra estrechamente relacionado con el problema del desplazamiento isomérico de Mössbauer [B66a, C68a], entre otros. Su relevancia en otro tipo de fenómenos, como procesos de violación de la paridad [B74b, H76a] así como desplazamientos isotópicos [B84b, B87a, O87a] ha sido puesta de manifiesto en numerosas ocasiones. Además, dicha magnitud aparece como ingrediente fundamental en el tratamiento de los coeficientes de conversión interna [D68a, P68a, B70c], la energía de enlace total [F78a, H78a, S84a], los defasajes en el scattering de electrones por núcleos [F66a], el promedio de la densidad de carga [T80b, G86a], las energías cinética y de intercambio Thomas-Fermi [P85a], el comportamiento de la densidad electrónica en las inmediaciones del núcleo [K57b, S63a, S71b] y el factor de forma atómico para alto momento transferido [G70a, T78c].

También la densidad de momento en el origen,  $\gamma(0)$  (i.e. la abundancia de electrones *lentos*) está relacionada con determinados observables físicos relevantes [G88a, A89a, G89a, A91a]. Por todas estas razones, no sólo ha crecido en los últimos años el interés por un conocimiento más riguroso de dichas magnitudes [B73b, M77a, T81b] sino que ha llevado a la realización de numerosas aproximaciones [B84b, B87a, O87a, C89a] y cálculos tanto de  $\rho(0)$  [B77a, T80b, G83a, G86b, W86a, A89a, A91a] como de  $\gamma(0)$  [P82a, G84d, W85a, G86b, A89a, A91a].

La proliferación de estudios basados en la ecuación de Schrödinger, así como el desarrollo de numerosas técnicas matemáticas aplicadas al campo de la Física Atómica, ha posibilitado, asimismo, una cada vez mejor acotación, en términos de magnitudes atómicas relevantes y/o experimentalmente medibles, de los valores en el origen de las densidades electrónicas de carga [H78a, T80b, T81b, K84a, G88a, G88c, A89a, G89a, A90a, A91a, A91b] y de momento [G88a, A89a, G89a, A91a].

La presencia de electrones en torno al núcleo hace posible el efecto de con-

versión interna [D68a, P68a, B70c]. El núcleo excitado puede volver al estado fundamental bien por la emisión de un fotón  $\gamma$  de anchura  $\Gamma_\gamma$ , bien por la eyección de un electrón atómico. La probabilidad total de desexcitación (por unidad de tiempo) del núcleo excitado viene dada por  $\Gamma/\hbar$ , siendo

$$\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_e$$

En esta expresión,  $\Gamma_e$  representa la anchura para la emisión de electrones. Si en un experimento de desexcitación observamos  $N_e$  electrones y  $N_\gamma$  fotones por núcleo excitado, se define el *coeficiente de conversión interna*  $\alpha$  como

$$\alpha = \frac{N_e}{N_\gamma} = \frac{\Gamma_e}{\Gamma_\gamma}$$

De hecho, por cada rayo  $\gamma$  hay varias líneas de conversión, correspondientes a la eyección de electrones de las capas  $K$ ,  $L$ ,  $M$ , ..., en cuyo caso

$$\alpha = \frac{N_K + N_L + N_M + \dots}{N_\gamma} = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M + \dots$$

La determinación experimental de estos coeficientes puede hacerse midiendo la intensidad de los rayos  $\gamma$  y de los diferentes electrones asociados, producidos en la desintegración radiactiva o en reacciones nucleares.

El interés primordial de dichos coeficientes en el estudio de  $\rho(0)$  es que, tanto para transiciones nucleares eléctricas ( $\lambda = E$ ) como magnéticas ( $\lambda = M$ ) de orden multipolar  $L$ , es bien conocido que

$$\alpha_2^{\lambda L} \approx \alpha_1^{\lambda L} \frac{\rho_2(0)}{\rho_1(0)}$$

siendo  $\rho_1(0)$  y  $\rho_2(0)$  densidades electrónicas en el origen para potenciales atómicos  $-\alpha Z\varphi_1(r)/r$  y  $-\alpha Z\varphi_2(r)/r$  (siendo  $\varphi(r)$  la *función de apantallamiento*).

Asimismo, algunas derivadas en el origen  $\rho^{(n)}(0)$  son de gran utilidad para conocer el comportamiento de la densidad electrónica de carga en las inmediaciones del núcleo. Es especialmente interesante resaltar la *condición de cúspide* [K57b, S63a, S71b]

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

así como que  $\gamma'(0) = 0$  [T87a].

En las Secs. 3.4 y 4.3 se hará una investigación más detallada acerca de todas estas magnitudes.

### 1.2.6 El Potencial de Ionización

En el estudio de la distribución electrónica en átomos, el potencial de ionización juega un papel de gran importancia.

Imaginemos el átomo como un núcleo rodeado por multitud de electrones, más o menos *rápidos* y más o menos alejados del núcleo. Cabría esperar que los electrones más rápidos y más alejados del núcleo pudiesen ser extraídos del sistema atómico ligado con mayor facilidad. Esta *facilidad de extracción* está directamente relacionada con el potencial de ionización. Una gran abundancia de *electrones lejanos* o poco ligados estará asociada con un bajo potencial de ionización, puesto que será necesario suministrar poca energía para desligar un electrón.

Por tanto, cabe esperar a priori que aquellos átomos con un bajo potencial de ionización posean una alta densidad de electrones a largas distancias, mientras que las distribuciones más *picudas* en torno al núcleo necesiten un mayor suministro de energía para que el átomo sea ionizado.

Siguiendo un razonamiento análogo, se intuye la existencia de una relación entre el potencial de ionización y la densidad de electrones *lentos*. En efecto,

los electrones más lentos requieren un mayor suministro de energía para hacer posible la ionización. Por tanto, a mayor número de electrones lentos (i.e. a mayor  $\gamma(0)$ ) mayor potencial de ionización.

Es bien conocido [H69a, B73b, M75b, A76a, H78b, T78a, A81a, S81c] que la densidad de carga se comporta asintóticamente en la forma

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

para átomos neutros en el estado fundamental. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  son específicos para cada átomo, y están estrechamente relacionados con el potencial de ionización,  $\epsilon$ .

Y. Tal [T78a] demostró que

$$\alpha = \sqrt{8\epsilon}$$

$$\beta = 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} - 1 \right)$$

en base a un estudio detallado de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano electrostático.

Cabe hacer notar la interesante relación

$$\left[ \frac{d}{dr} \ln \rho(r) \right]_{r \rightarrow \infty} = \left[ \frac{\rho'(r)}{\rho(r)} \right]_{r \rightarrow \infty} = -\alpha = -\sqrt{8\epsilon}$$

que liga el potencial de ionización con la pendiente del logaritmo de la densidad lejos del núcleo.

El estudio del potencial de ionización desde un punto de vista riguroso ha dado lugar a la aparición no sólo de cotas en términos del número de electrones  $N$ , la carga nuclear  $Z$  [S90b, B92a], valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  y la densidad de carga y su segunda derivada en el núcleo,  $\rho(0)$  y  $\rho''(0)$  respectivamente [A92c], sino también a la obtención de propiedades de monotonía en regiones

determinadas por el valor de dicho potencial [H77a]. En el presente trabajo (ver Secs. 3.1.6 y 3.6) también se obtendrán relaciones que involucran al potencial de ionización  $\epsilon$ , junto con la densidad de carga y su segunda derivada en el origen, la energía de atracción electrón-núcleo, la susceptibilidad diamagnética y otras magnitudes físicamente relevantes, a partir del estudio de la ecuación de Schrödinger.

## Capítulo 2

# Monotonía de los Sistemas Atómicos

La obtención de propiedades matemáticas rigurosas de las densidades electrónicas de carga y de momento,  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\gamma(\mathbf{p})$  respectivamente, es una tarea de gran interés físico por sí misma y por su incidencia en la implementación práctica de los modernos métodos funcionales de la densidad. En este capítulo se mostrarán las propiedades conocidas más interesantes de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\gamma(\mathbf{p})$ , así como la investigación llevada a cabo en este trabajo para obtener nuevas propiedades estructurales relevantes. Entre las primeras cabe citar los comportamientos asintóticos y entre las últimas las propiedades de monotonía.

Asimismo, el estudio de la estructura de la densidad electrónica de pares,  $I(\mathbf{u})$ , presenta una especial relevancia en el problema de la correlación electrón-electrón de los sistemas finitos multielectrónicos.

Diremos que una función  $f(r)$  es monótona de orden  $p$  si su derivada  $p$ -ésima verifica

$$(-1)^p f^{(p)}(r) \geq 0 \quad (2.1)$$

Con esta terminología, las funciones no-negativas son monótonas de orden 0, las funciones decrecientes (i.e.  $-f'(r) \geq 0$ ) son monótonas de orden 1, y las convexas (i.e.  $f''(r) \geq 0$ ) son monótonas de orden 2.

Cuando la propiedad (2.1) se verifica para cualquier entero  $p$ , diremos que la función  $f(r)$  es *completamente monótona* [W41a, B71b]. Es decir, las densidades completamente monótonas verifican que las sucesivas derivadas, en todo punto  $r$ , van alternando su signo.

En este capítulo se llevará a cabo un estudio de dichas propiedades de monotonía para las densidades atómicas de carga, de momento y de pares electrónicos.

## 2.1 Propiedades Conocidas de los Sistemas Atómicos

La descripción de los sistemas multifermiónicos en base a la densidad monoparticular, tanto en el espacio de posiciones como de momentos, ha sido un objetivo largamente perseguido desde los años veinte [T26a, F27a, H64a, L83b, P83a, O87a, K89a, M92a, P89a, D90a]. Es por ello que el conocimiento detallado de la estructura de las variables básicas usadas en este esquema (i.e.  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\gamma(\mathbf{p})$ ) se ha convertido en una tarea prioritaria. En esta sección, se hará una revisión de los progresos llevados a cabo hasta la fecha en dicha tarea.

### 2.1.1 Unimodalidad en el Núcleo

La densidad de carga esféricamente promediada,  $\rho(r) \equiv \frac{1}{4\pi} \int \rho(\mathbf{r}) d\Omega$ , ha sido objeto de intenso estudio tanto desde un punto de vista teórico (e.g. a partir de la ecuación de Schrödinger) como numérico (e.g. en base a modelos realistas). Un conocimiento más profundo de dicha magnitud puede aportar información muy valiosa acerca de la estructura atómica de capas [B76a, P76b, B77b].

Como fue discutido en la Sec. 1.1.1, las soluciones a la ecuación de Schrödinger para el caso atómico en la aproximación de masa nuclear infinita sólo son conocidas para  $N = 1$  (es decir, átomos de un solo electrón o átomos hidrogenoides). Las densidades electrónicas de carga esféricamente promediadas para los estados con  $(n, l) = (1, 0)$ ,  $(2, 0)$  y  $(2, 1)$  son, en este caso [G78a]:

$$\begin{aligned}\rho_{10}(r) &= \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} \\ \rho_{20}(r) &= \frac{Z^3}{32\pi} (2 - Zr)^2 e^{-Zr} \\ \rho_{21}(r) &= \frac{Z^5}{96\pi} r^2 e^{-Zr}\end{aligned}$$

siendo  $Z$  la carga nuclear.

Tan sólo  $\rho_{10}(r)$  (i.e. la densidad del estado fundamental) es una función monótonamente decreciente desde el origen, es decir, unimodal con máximo en el origen.

A pesar de los esfuerzos realizados por multitud de investigadores, dicha propiedad no ha podido ser generalizada para  $N > 1$  tomando como punto de partida el hamiltoniano del sistema atómico. Tan sólo se ha conseguido una demostración para regiones muy alejadas del núcleo [H77a], en la que se incluye también a los estados excitados.

Sin embargo, abundantes estudios numéricos realizados con diferentes modelos [S71a, S88a, M86a, P87a, A89a, M89a], revelan que la densidad atómica de carga esféricamente promediada,  $\rho(r)$ , es una función decreciente con la distancia al núcleo en el estado fundamental.

El más importante de estos estudios probablemente sea el llevado a cabo en 1971 por Sperber [S71a], corroborado por Weinstein, Politzer y Srebrenik [W75a] en 1975, para átomos con  $Z \leq 54$ , y extendido posteriormente a átomos más pesados [S88a]. Haciendo uso de una base de funciones hidrogenoides, se

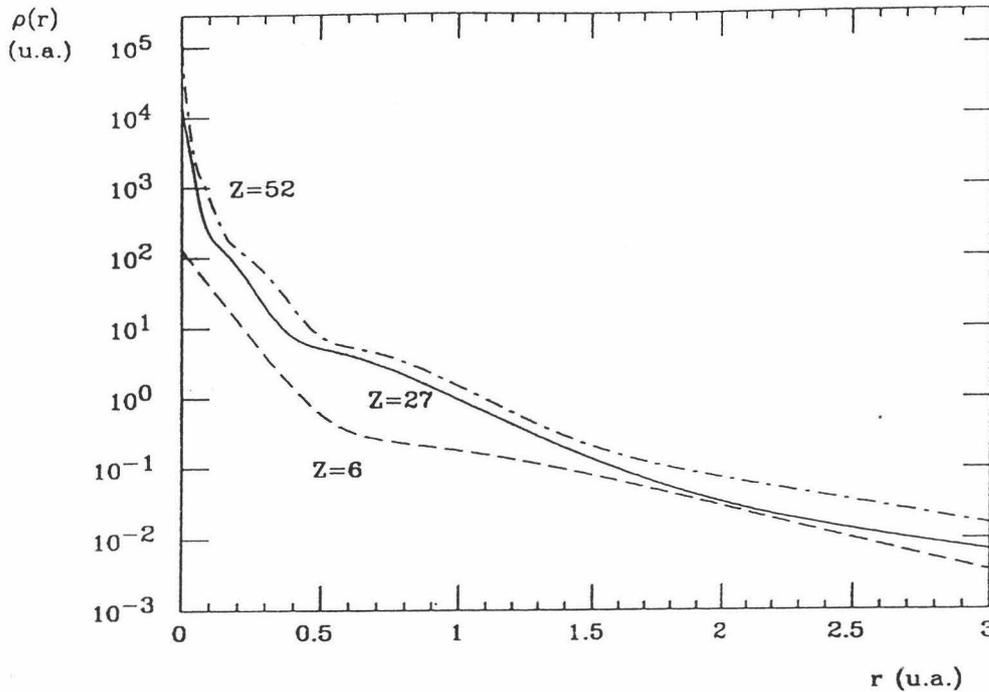


Figura 2.1: Densidades de carga Hartree-Fock para diversos átomos.

construye la densidad de carga  $\rho(r)$  para todos los átomos. Las densidades así obtenidas, para el estado fundamental, son monótonamente decrecientes.

Esta comprobación numérica es uno de los argumentos más fuertes que hacen suponer que la monotonía decreciente de la densidad de carga pueda ser una propiedad básica del estado fundamental en sistemas atómicos. Otros modelos atómicos menos sofisticados (e.g. Thomas-Fermi y Campo Coulombiano Desnudo para átomos de capa cerrada) corroboran dichos resultados [M86a, P87a, M89a]. Análogamente ocurre con soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger de tipo autoconsistente (e.g. programas computacionales de Froese-Fischer [F78b]).

En resumen, podemos afirmar que la monotonía decreciente de  $\rho(r)$  en el estado fundamental es una propiedad universalmente aceptada en base a numerosas evidencias, aunque todavía no ha podido ser formalmente probada.

En cuanto a la densidad de momento  $\gamma(p)$ , tan sólo ha podido ser probada su monotonía decreciente en el modelo de Campo Coulombiano Desnudo [S90a] aunque, como veremos en la Sec. 2.2.1, este no es el caso dentro de modelos más realistas [G83b, G85d, W85a], en los cuales sólo determinados átomos verifican dicha propiedad.

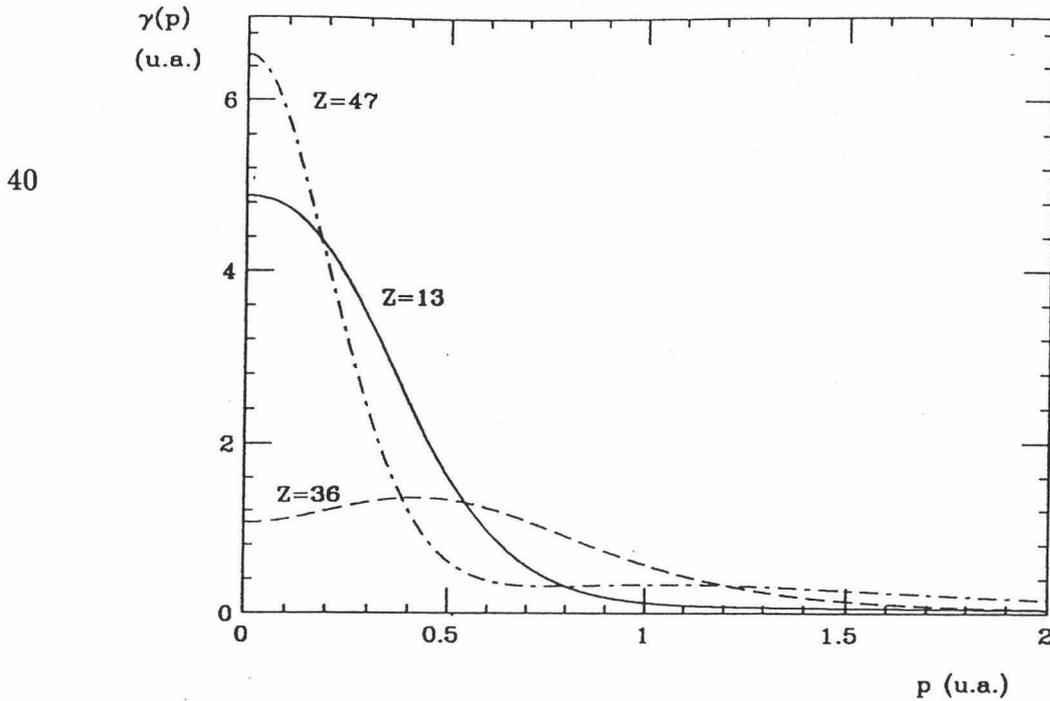


Figura 2.2: Densidades de momento Hartree-Fock para diversos átomos.

### 2.1.2 Condición de Cúspide

Como se comentó en la Sec. 1.2.5, la densidad electrónica en el núcleo,  $\rho(0)$ , así como algunas de sus derivadas, presentan una especial relevancia en el estudio de determinados procesos físicos. Por ello, cobra gran interés el conocimiento detallado de la distribución electrónica del átomo en la vecindad del núcleo.

Las especiales características del hamiltoniano electrostático en la aproximación de masa nuclear infinita permite encontrar una relación rigurosa entre los valores de la densidad electrónica y su derivada en el núcleo, relación conocida como *condición de cúspide*. Esto ya fue observado por Kato en 1957 [K57b] y por Steiner en 1963 [S63a]. La relación anteriormente mencionada es

$$\rho'(0) = -2Z\rho(0) \quad (2.2)$$

donde  $\rho'(0)$  representa el valor de la pendiente, en el origen, de la densidad de carga esféricamente promediada, y  $Z$  la carga nuclear. Una demostración más elegante de dicha relación se encuentra en [H78a].

En este trabajo, se intentará hacer una generalización de dicha propiedad a derivadas de orden más alto así como a posiciones más lejanas al núcleo. Ge-

neralizaciones de este tipo han sido llevadas ya a cabo para el Campo Coulombiano Desnudo en átomos de capa cerrada [M86a, M89a, P87a], y en forma de desigualdad para posiciones  $r \neq 0$  [G91a, P92a].

Hay que hacer notar que la condición de cúspide es verificada, con un grado razonable de exactitud [W86a], por las funciones de onda de Clementi y Roetti [C74a] (desarrolladas en una base de funciones de tipo Slater; ver Sec. 4.1.1). Análogamente ocurre para átomos más pesados (funciones de McLean y McLean [M81a]). Las desviaciones son usualmente inferiores a un 1%.

Por otra parte, otros modelos atómicos, como el de Campo Coulombiano Desnudo, verifican la relación (2.2) para átomos de capa cerrada.

Podemos decir, por tanto, que la condición de cúspide es uno de los resultados más relevantes obtenidos acerca de  $\rho(r)$  partiendo de la ecuación de Schrödinger.

### 2.1.3 Comportamientos Asintóticos

En la Sec. 2.1.2 hemos visto que el comportamiento de la densidad de carga en las inmediaciones del núcleo es de tipo exponencial:

$$\frac{\rho'(0)}{\rho(0)} = -2Z$$

Análogamente, es bien conocido [T87a] que

$$\gamma'(0) = 0$$

En esta sección, veremos que a partir de la ecuación de Schrödinger se puede obtener la forma funcional de la densidad de carga  $\rho(r)$  a distancias muy grandes del núcleo [H69a, B73b, M75b, A76a, H77a, H78b, T78a, A81a, S81c, T87a] así

como la de la densidad de momento  $\gamma(p)$  para valores altos del momento lineal  $p$  [B73b, T87a].

Aunque el decrecimiento exponencial de la densidad de carga  $\rho(r)$  a grandes distancias es conocido desde hace tiempo [H69a, B73b, M75b, A76a], en 1977 fue demostrado [H77a] que la solución asintótica de la ecuación asociada al hamiltoniano (A.2) proporcionaba una densidad monoparticular de la forma

$$\rho(r) \sim r^\beta e^{-\alpha r} \quad (2.3)$$

Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  están estrechamente ligados al potencial de ionización,  $\epsilon$ , del estado que describe  $\rho(r)$ . En un primer paso, se obtuvo

$$\alpha = \sqrt{8\epsilon}$$

mientras que para el parámetro  $\beta$  se conjeturó el valor

$$\beta = 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} - 1 \right)$$

En 1978, Y. Tal [T78a] mostró lo acertado de dicha conjetura de forma rigurosa.

En este sentido, un resultado riguroso de enorme interés fue el proporcionado en [H77a], donde se demuestra, a partir de la ecuación de Schrödinger, que la densidad de carga de cualquier estado (fundamental o excitado) es convexa (i.e. su derivada segunda es positiva) a partir de un radio relacionado con el potencial de ionización en dicho estado, a saber para

$$r \geq \frac{Z}{\epsilon} \equiv r_c$$

Dicho radio es muy grande en general, como se puede observar en la *Tabla 2.1*.

La densidad de carga es la suma de las contribuciones de todos los orbitales. La energía necesaria para extraer un electrón de un orbital depende de cada orbital. La más pequeña de dichas energías es el potencial de ionización  $\epsilon$ .

$Z$	$r_c$	$Z$	$r_c$	$Z$	$r_c$
1	2.0	19	119.1	37	240.8
2	2.2	20	89.0	38	181.7
3	15.1	21	87.1	39	166.3
4	11.7	22	87.6	40	159.1
5	16.4	23	92.8	41	162.1
6	14.5	24	96.6	42	160.2
7	13.1	25	91.5	43	161.8
8	16.0	26	89.5	44	162.4
9	14.1	27	93.4	45	164.1
10	12.6	28	99.8	46	150.2
11	58.2	29	102.2	47	168.9
12	42.7	30	86.9	48	145.2
13	59.1	31	140.5	49	230.2
14	46.7	32	110.5	50	185.5
15	38.7	33	91.5	51	160.6
16	42.0	34	94.9	52	157.0
17	35.5	35	80.4	53	138.1
18	31.1	36	69.9	54	121.1

Tabla 2.1: *Radio de convexidad en u.a. (ver detalles en texto). Se han usado los valores experimentales del potencial de ionización para llevar a cabo el cálculo.*

Sin embargo, en contra de lo que cabría esperar a priori, el comportamiento asintótico de cada orbital viene gobernado por  $\epsilon$  (i.e. el mínimo de las energías orbitales) y no por la energía específica de dicho orbital [M75b]. Ello se debe a los efectos a grandes distancias del operador de intercambio en las ecuaciones Hartree-Fock. Por tanto, el potencial de ionización  $\epsilon$  determina el comportamiento asintótico no sólo de la densidad total sino el de las densidades asociadas a cada orbital.

Es interesante hacer notar que, el hecho de que se verifique (2.3), permite la existencia de todos los valores esperados radiales (ver Sec. 1.2.1)  $\langle r^\alpha \rangle$  con  $\alpha > -3$ .

No ocurre lo mismo en el espacio de momentos. El comportamiento asintótico [B73b, K77a, T87a]

$$\gamma(p) \sim p^{-8} \quad (2.4)$$

restringe de manera importante el rango de valores de  $\alpha$  para los que se da la existencia de  $\langle p^\alpha \rangle$ . En este caso, la restricción es  $-3 < \alpha < 5$ . Este hecho tiene consecuencias importantes. Por ejemplo, sólo es posible calcular un número finito de valores esperados radiales de orden entero, a saber, desde  $\langle p^{-2} \rangle$  a  $\langle p^4 \rangle$  (i.e. siete valores esperados radiales de orden entero).

La expresión (2.4) surge de manera natural al considerar una función de onda en el espacio de posiciones de tipo exponencial, como de hecho ocurre en el caso atómico cerca del origen (debido a la condición de cúspide). Teniendo en cuenta que, debido a las propiedades de la transformada de Fourier, el comportamiento de  $\tilde{\Psi}(\mathbf{p})$  para  $p$  muy grande está estrechamente relacionado con el de  $\Psi(\mathbf{r})$  para  $r$  muy pequeño, se deduce la importancia de la *condición de cúspide* en el comportamiento asintótico  $\gamma(p) \sim p^{-8}$ .

Un tipo muy diferente de comportamiento asintótico cuyo estudio reviste especial interés es el de la dependencia de los valores esperados radiales con la carga nuclear  $Z$ .

Esto puede hacerse teniendo en cuenta que el modelo Thomas-Fermi, mostrando un tratamiento matemático muy asequible, proporciona resultados exactos para  $Z \rightarrow \infty$ , es decir, en nuestro caso para átomos (o, en general, sistemas multifermiónicos) muy pesados.

En [D82a] se separa la dependencia en  $Z$  para poder afirmar que se dan los siguientes comportamientos asintóticos con  $Z$  muy grande para los valores esperados radiales:

$\alpha$	$\langle r^\alpha \rangle$	$\langle p^\alpha \rangle$
$\alpha > 3$	$Z^0$	$Z^\alpha$
$\alpha = 3$	$\ln Z$	$Z^3 \ln Z$
$3 > \alpha > -3/2$	$Z^{1-\frac{\alpha}{3}}$	$Z^{1+\frac{2\alpha}{3}}$
$\alpha = -3/2$	$Z^{3/2} \ln Z$	$\ln Z$
$-3/2 > \alpha > -3$	$Z^{-\alpha}$	$Z^0$

(2.5)

En particular, son interesantes los casos

$\langle r^{-2} \rangle \sim Z^2$	$\langle p^{-2} \rangle \sim Z^0$
$\langle r^{-1} \rangle \sim Z^{4/3}$	$\langle p^{-1} \rangle \sim Z^{1/3}$
$\langle r \rangle \sim Z^{2/3}$	$\langle p \rangle \sim Z^{5/3}$
$\langle r^2 \rangle \sim Z^{1/3}$	$\langle p^2 \rangle \sim Z^{7/3}$
$\langle r^4 \rangle \sim Z^0$	$\langle p^4 \rangle \sim Z^4$

Estas expresiones serán de gran utilidad a la hora de estudiar la bondad de las diferentes relaciones obtenidas, a medida que trabajemos con sistemas más o menos pesados.

### 2.1.4 Cotas a la Densidad de Carga

La dificultad para llevar a cabo un cálculo exacto de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  en cualquier punto, ha hecho proliferar de forma notable la aparición de diferentes cotas a dicha densidad en términos de magnitudes conocidas o relevantes, tomando como punto de partida la ecuación de Schrödinger [H77a, T78a, A81a, K83b, K83c, K83d].

El proceso de obtención de dichas cotas suele ser harto complicado. Por este motivo, otros autores han preferido buscar, en forma no rigurosa, cotas a  $\rho(r)$  o relaciones interesantes [T80b, G91a, P92a] en las que aparece  $\rho(r)$ . Tal es el caso de la cota inferior [T80b]

$$\rho(r) \geq \rho(0)e^{-2Zr} \quad (2.6)$$

obtenida en base a estudios numéricos en el estado fundamental usando las funciones de onda de Clementi y Roetti [C74a] (ver Sec. 4.1.1). Asimismo, las interesantes relaciones [G91a, P92a]

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

$$\rho'(r) + 2Z\rho_s(r) \geq 0$$

obtenidas de forma numérica en el marco de trabajo anteriormente mencionado, constituyen una valiosa extensión de unos resultados rigurosos ya conocidos en el modelo de Campo Coulombiano Desnudo [M86a, M89a] ( $\rho_s(r)$  representa la aportación de los *electrones s* a la densidad de carga esféricamente promediada).

Las tres relaciones anteriormente mostradas presentan una característica común: son tanto más precisas cuanto más cerca del núcleo nos encontramos, transformándose en igualdades para  $r = 0$ .

Sin embargo, debido al comportamiento asintótico (2.3) que presenta  $\rho(r)$ , se observa un importante empeoramiento a grandes distancias. Afortunadamente,

es posible obtener notables resultados en el estudio de  $\rho(r)$  para  $r \rightarrow \infty$  haciendo uso de la ecuación de Schrödinger [A81a, H77a, T78a]. Es posible obtener cotas superiores a  $\rho(\mathbf{r})$  que presentan el mismo comportamiento exponencial  $e^{-\sqrt{8\epsilon}r}$ . Así, en [H77a] se demuestra que existe una constante  $k$  tal que, para  $r \geq Z/\epsilon$ , se verifica

$$\sqrt{\rho(\mathbf{r})} \leq kr^{\frac{Z}{\sqrt{2\epsilon}}-1} e^{-\sqrt{2\epsilon}r}$$

En este mismo trabajo, se conjetura que es posible reemplazar en la fórmula anterior la carga nuclear  $Z$  por una *carga efectiva*  $Z^* = Z - n + 1$ , siendo  $n$  el número total de electrones. De este modo,  $Z^*$  representa la carga nuclear efectiva que *vería* un electrón a grandes distancias del núcleo. En el caso particular de átomos neutros,  $Z^* = 1$ , con lo que la cota sería, también para  $r \geq Z/\epsilon$ ,

$$\sqrt{\rho(\mathbf{r})} \leq kr^{\frac{1}{\sqrt{2\epsilon}}-1} e^{-\sqrt{2\epsilon}r}$$

La conjetura acerca de  $Z^*$  fue formalmente probada un año después en [T78a].

En 1981, una importante mejora [A81a] respecto de estas cotas fue llevada a cabo. Dicha mejora consiste en la extensión de la validez de las cotas a todo el espacio. Así, es posible afirmar que

$$\sqrt{\rho(\mathbf{r})} \leq k(1+r)^{\frac{Z-n+1}{\sqrt{2\epsilon}}-1} e^{-\sqrt{2\epsilon}r}$$

para cualquier  $\mathbf{r}$ . De nuevo la cota presenta el comportamiento asintótico deseado. Recordemos que  $k$  es una constante y que, en átomos neutros,  $Z = n$ .

Por otra parte, hemos de recordar algunas de las cotas obtenidas usando las desigualdades de Block por King en 1983 para la densidad de carga Hartree-Fock [K83b, K83c, K83d], en términos de  $\langle r^{-2} \rangle$ ,  $\langle r^{-1} \rangle$  y  $T$  (energía cinética):

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

$$\rho(r) \leq \frac{1}{4\pi r(1 + 4\alpha^2)^{1/2}} \left[ \frac{2}{\alpha} T + \alpha N \langle r^{-2} \rangle \right]$$

$$\rho(r) \leq \frac{I_1(2\alpha r^{1/2})K_1(2\alpha r^{1/2})}{2\pi r} [2T + \alpha^2 N \langle r^{-1} \rangle]$$

siendo  $\alpha$  cualquier número mayor o igual que 0 e  $I_1$  y  $K_1$  funciones de Bessel modificadas de primera y segunda especie, respectivamente. La determinación del valor óptimo del parámetro  $\alpha$  puede ser llevada a cabo autoconsistentemente.

Finalmente, cabe subrayar que se han obtenido recientemente cotas superiores e inferiores a la densidad de carga  $\rho(r)$  en todo punto [A92d] en términos de valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  mediante desigualdades de Chebyshev.

Como caso particular, es necesario mencionar el interés que presenta la acotación de  $\rho(0)$ , tarea que ocupará buena parte del presente trabajo. A este respecto, hay que mencionar aquellas cotas obtenidas a partir de propiedades de monotonía y que normalmente involucran valores esperados radiales [G88a, G88c, A89a, G89a, A90a, A91a, A91b]. En las Secs. 3.4 y 4.3 centraremos nuestra atención, entre otras cosas, en este tipo de cotas.

La expresión (2.6) permite obtener el conjunto de cotas

$$\rho(0) \leq \frac{(2Z)^{3+\alpha}}{4\pi\Gamma(3+\alpha)} \langle r^\alpha \rangle \quad (2.7)$$

cuya característica más importante es que se produce la igualdad para  $\alpha \rightarrow -3$ .

Quizás la cota más conocida, obtenida de la manipulación de la ecuación de Schrödinger, sea [H78a]

$$\rho(0) \leq \frac{Z \langle r^{-2} \rangle}{2\pi} \quad (2.8)$$

Z	[H78a] (%)	[P92a] (%)	Z	[H78a] (%)	[P92a] (%)
2	94.2	94.2	30	89.6	99.2
6	96.2	97.5	34	89.1	99.2
10	93.9	98.3	38	88.6	99.2
12	93.1	98.4	42	88.2	99.3
14	92.6	98.6	46	87.9	99.3
18	91.5	98.8	48	87.7	99.4
22	90.8	98.9	50	87.6	99.4
26	90.2	99.1	54	87.3	99.4

Tabla 2.2: Cotas superiores a  $\rho(0)$ , dadas por las expresiones (2.8) y (2.9) para algunos átomos (refs. [H78a] y [P92a] respectivamente).

siendo de gran precisión para átomos en el estado fundamental, como se muestra en la *Tabla 2.2*. Nótese que esta expresión corresponde al caso  $\alpha = -2$  en (2.7).

Por contra, el estudio de determinadas funciones construidas a partir de la densidad de carga [G91a, P92a] permite, a partir de la positividad de las mismas, obtener diversas cotas, siendo de destacar la mejora producida, aunque no de forma rigurosa, a la anterior expresión, bien en forma de correcciones al miembro derecho [G91a] bien considerando tan sólo la contribución de determinados electrones [P92a]

$$\rho(0) \leq \frac{Z \langle r^{-2} \rangle_s}{2\pi} \quad (2.9)$$

siendo  $\langle r^{-2} \rangle_s$  la contribución a  $\langle r^{-2} \rangle$  de los *electrones s*. La mejora producida puede ser igualmente observada en la *Tabla 2.2*.

## 2.2 Nuevas Propiedades Estructurales

La base para la obtención de relaciones entre diversas magnitudes atómicas es el conocimiento de determinadas propiedades de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\gamma(\mathbf{p})$ . En esta sección se hará un análisis exhaustivo de la estructura atómica en los espacios de posiciones y de momentos. Debe hacerse especial hincapié en el estudio de las propiedades de monotonía de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos. En las Secs. 2.2.1 y 2.2.2 el interés está centrado en la monotonía de órdenes más bajos (i.e. monotonía decreciente y convexidad). En las Secs. 2.2.3, 2.2.4 y 2.2.5 se estudian propiedades más fuertes de la densidad, a saber, monotonía de orden superior, log-convexidad, completa monotonía y representabilidad integral de la densidad. La mayor parte de los cálculos han sido llevados a cabo en un marco de trabajo Hartree-Fock, haciendo uso de las funciones de onda de Clementi y Roetti [C74a] (ver Sec. 4.1.1). Algunos de estos resultados han sido contrastados usando los programas de cálculo autoconsistente de Froese-Fischer [F78b].

### 2.2.1 Monotonía, Máximos y Mínimos

Como vimos anteriormente, la densidad de carga  $\rho(r)$  se presenta como una función monótonamente decreciente en el estado fundamental, con comportamiento asintótico exponencial.

Esto significa que presenta un único máximo (i.e. es unimodal), situado en el origen, es decir

$$\rho_{max} = \rho(0)$$

y que el valor mínimo al que tiende (es decir, cero) se obtiene para  $r \rightarrow \infty$ .

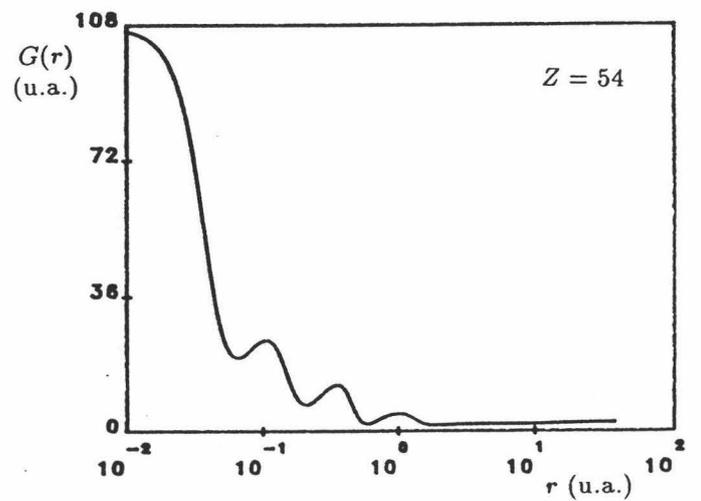
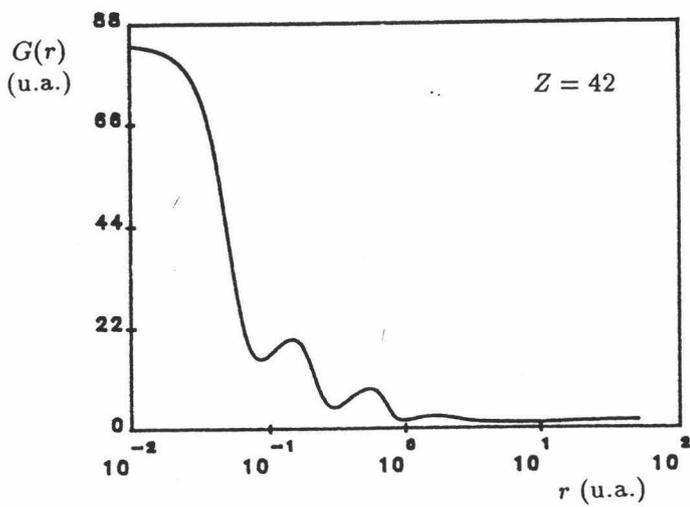
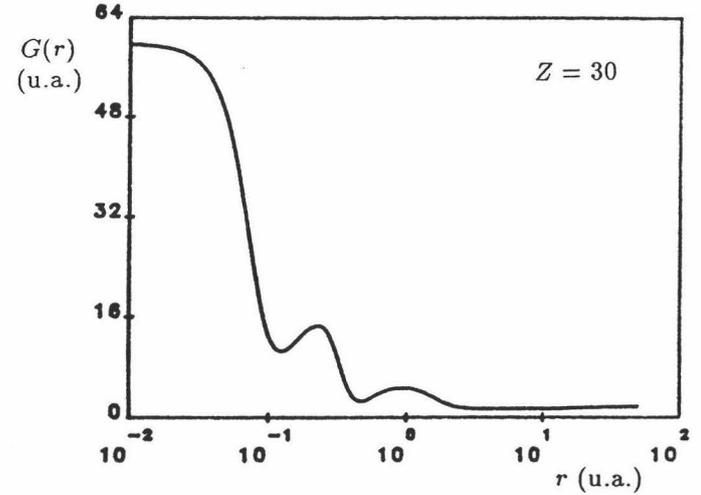
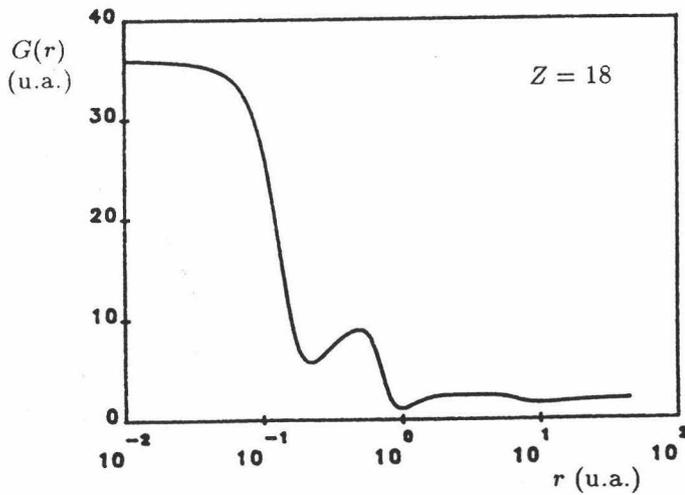
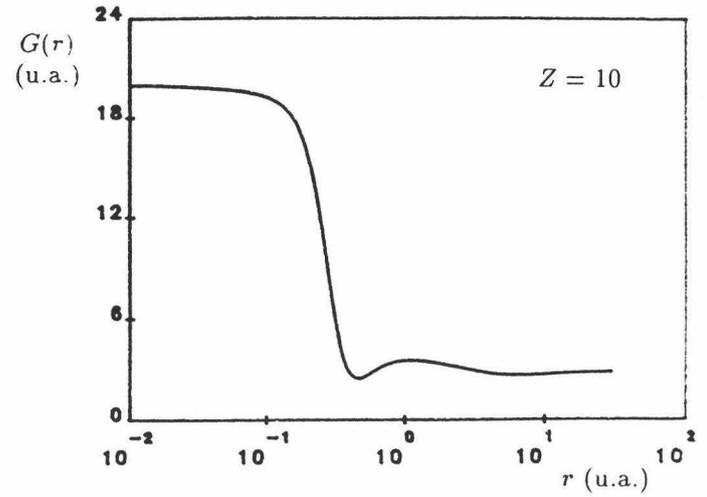
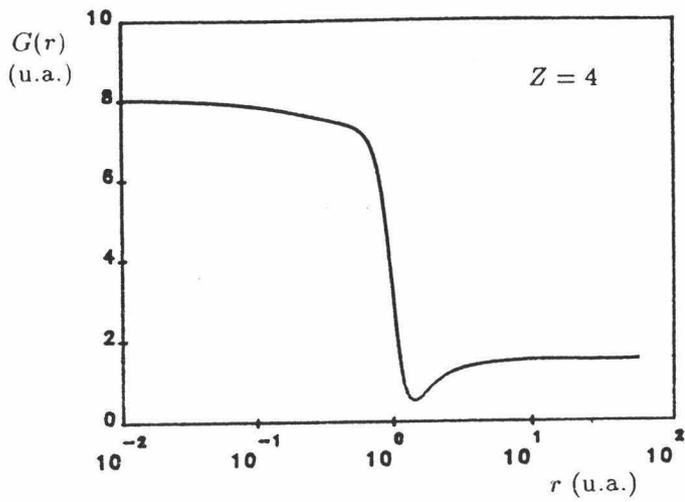


Figura 2.3: Derivada logarítmica  $G(r)$  para diversos átomos.

$Z$	$r_{min}$	$G_{min}$	$Z$	$r_{min}$	$G_{min}$	$Z$	$r_{min}$	$G_{min}$
1		2.000	19	4.53	0.583	37	5.03	0.574
2	$+\infty$	2.834	20	3.48	0.725	38	3.99	0.703
3	2.23	0.390	21	3.40	0.880	39	3.84	0.877
4	1.41	0.519	22	3.37	0.970	40	3.90	0.999
5	1.06	0.807	23	3.42	1.046	41	7.12	1.196
6	0.85	1.132	24	5.20	1.163	42	6.96	1.211
7	0.70	1.464	25	3.43	1.147	43	7.41	1.188
8	0.60	1.800	26	3.54	1.205	44	6.97	1.183
9	0.52	2.135	27	3.55	1.247	45	6.47	1.153
10	0.46	2.467	28	3.57	1.284	46	0.79	1.636
11	3.18	0.630	29	7.70	1.134	47	5.70	1.145
12	2.36	0.812	30	3.71	1.355	48	4.32	1.264
13	1.92	0.880	31	6.98	1.264	49	7.85	1.193
14	1.61	0.913	32	2.29	1.435	50	2.96	1.342
15	1.39	0.942	33	1.92	1.478	51	2.48	1.401
16	1.19	0.744	34	1.69	1.512	52	2.21	1.448
17	1.08	1.026	35	1.53	1.556	53	2.00	1.482
18	0.97	1.046	36	1.39	1.578	54	1.83	1.505

Tabla 2.3: Localización y valor del mínimo de la función  $G(r)$  para los átomos con  $Z \leq 54$  (en u.a.).

Esto puede ser observado en la *Figura 2.1*. En dicha figura se ha utilizado una escala logarítmica para  $\rho(r)$ . Una escala lineal no revela a simple vista ninguna estructura.

La derivada logarítmica de la densidad  $\rho(r)$

$$G(r) \equiv -\frac{d}{dr} \ln \rho(r) = -\frac{\rho'(r)}{\rho(r)} \quad (2.10)$$

presenta máximos y mínimos, como puede observarse en la *Figura 2.3*. Cabe recordar (ver Sec. 1.2.6) que dicha función alcanza el valor asintótico  $\sqrt{8\epsilon}$ , siendo  $\epsilon$  el potencial de ionización.

Comprobaciones numéricas muestran que la función  $G(r)$  anteriormente definida, aun sin ser monótonamente decreciente, presenta el máximo absoluto en  $r = 0$ . Hay que hacer notar que, debido a la *condición de cúspide*,  $G(0) = 2Z$ . Esto nos lleva a la interesante relación

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

que ya fué observada en [G91a] para todos los átomos con  $Z \leq 54$ .

Sin embargo,  $G(r)$  no alcanza el mínimo, en general, para  $r \rightarrow \infty$ . En la *Tabla 2.3* se recoge la localización y el valor del mínimo absoluto de  $G(r)$ .

La estructura de la densidad electrónica de momento,  $\gamma(p)$ , difiere notablemente de la de  $\rho(r)$ . En general,  $\gamma(p)$  no es una función monótonamente decreciente [G83b, G85d, W85a, A89a] (aunque sí lo es dentro de modelos simplificados, como el de Campo Coulombiano Desnudo [S90a]). Esto se comprueba claramente sin más que tener en cuenta que  $\gamma'(0) = 0$  pero que  $\gamma''(0)$  no tiene un signo definido. Distinguimos tres casos para  $Z \leq 54$ :

$Z$	$p_{max}$	$\gamma_{max}$	$Z$	$p_{max}$	$\gamma_{max}$	$Z$	$p_{max}$	$\gamma_{max}$
1	0.00	0.811	19	0.00	17.849	37	0.00	21.425
2	0.00	0.439	20	0.00	19.270	38	0.00	23.821
3	0.00	8.567	21	0.00	15.777	39	0.00	19.173
4	0.00	5.951	22	0.00	14.177	40	0.00	9.048
5	0.00	2.535	23	0.00	12.751	41	0.00	7.811
6	0.00	1.339	24	0.00	6.866	42	0.00	7.143
7	0.00	0.799	25	0.00	10.640	43	0.00	12.886
8	0.30	0.523	26	0.00	9.651	44	0.00	6.997
9	0.44	0.379	27	0.00	8.928	45	0.00	6.820
10	0.55	0.289	28	0.00	8.296	46	0.92	0.446
11	0.00	10.385	29	0.00	5.834	47	0.00	6.545
12	0.00	9.710	30	0.00	7.139	48	0.00	9.136
13	0.00	4.881	31	0.00	4.290	49	0.00	5.726
14	0.08	2.907	32	0.12	2.887	50	0.00	4.227
15	0.19	1.971	33	0.21	2.209	51	0.16	3.280
16	0.30	1.480	34	0.30	1.838	52	0.26	2.784
17	0.37	1.172	35	0.36	1.561	53	0.31	2.433
18	0.43	0.948	36	0.42	1.351	54	0.36	2.151

Tabla 2.4: Localización y valor del máximo absoluto de  $\gamma(p)$  para todos los átomos con  $Z \leq 54$  (en u.a.).

1. Algunos átomos ( $Z = 1-7, 11-13, 19-26, 31, 37-42$  y  $49-50$ ) presentan una  $\gamma(p)$  decreciente.
2. Otros átomos ( $Z = 27-30, 43-45$  y  $47-48$ ) alcanzan el máximo absoluto en el origen ( $p = 0$ ) aunque  $\gamma(p)$  presenta máximos locales adicionales.
3. Los átomos con  $Z = 8-10, 14-18, 32-36, 46$  y  $50-54$ , por contra, alcanza su valor máximo para  $p \neq 0$ .

En la *Tabla 2.4* se muestran la localización y el valor del máximo absoluto de  $\gamma(p)$  para todos los átomos con  $Z \leq 54$ . Se observa que, aunque no de forma completamente sistemática, la existencia y localización de máximos locales se encuentra estrechamente ligada al llenado de capas. Esto ya fué estudiado en [W85a] para átomos e iones desde el helio hasta el uranio. Como reglas generales, puede decirse que dichos comportamientos se deben a los orbitales de las dos capas más externas, principalmente de los tipos  $p$  y  $d$ .

### 2.2.2 Convexidad de Carga

El siguiente paso en el análisis de las propiedades de monotonía de la densidad atómica de carga debe ser el estudio del signo de su derivada segunda, es decir, de la posible convexidad de  $\rho(r)$  [R73a]. Dicho estudio no ha sido iniciado de forma sistemática para todos los átomos hasta hace pocos años [A90a]. A este respecto, cabe destacar que el laplaciano de la densidad de carga esféricamente promediada, i.e.

$$\nabla^2 \rho(r) = \rho''(r) + \frac{2}{r} \rho'(r)$$

ha mostrado ser una magnitud relevante para poner de manifiesto la estructura atómica de capas [S88b, S88c]. Sin embargo, en esta sección centraremos nuestra atención en  $\rho''(r)$ , no ya para explicar la estructura de capas, sino como

herramienta de gran utilidad en la obtención de relaciones importantes entre valores esperados radiales y valores locales de la densidad de carga.

Los átomos hidrogenoides verifican

$$\rho(r) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr}$$

en el estado fundamental. La derivada segunda es

$$\rho''(r) = \frac{4Z^5}{\pi} e^{-2Zr}$$

cuyo signo es claramente positivo. La siguiente pregunta es si dicha positividad es, al igual que ocurriera con la monotonía decreciente, una propiedad básica de los átomos en el estado fundamental.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio de  $\rho''(r)$  para todos los átomos con  $Z \leq 54$  usando las funciones de onda de Clementi y Roetti [C74a]. Las conclusiones más generales que se pueden sacar al respecto son:

- Algunos átomos ( $Z = 1-2, 7-15, 33-44$ ) poseen una densidad atómica de carga convexa. Otros átomos ( $Z = 3-6, 16-32, 45-54$ ), por el contrario, presentan alguna región de negatividad de  $\rho''(r)$ .
- Sin embargo, en los casos en los que la densidad no es convexa, dicha propiedad se viola muy débilmente (i.e en una región de pequeña anchura y con una intensidad muy baja).

En efecto, el cálculo de  $\rho''(r)$  revela que, en determinadas regiones de la tabla periódica, al menos para  $Z \leq 54$ , la convexidad de carga no se verifica, aunque la no-convexidad que aparece es muy pequeña comparada con el rango de valores que toma  $\rho''(r)$ .

$Z$	$r_0$	$-\rho''(r_0)$	$\Delta$	$Z$	$r_0$	$-\rho''(r_0)$	$\Delta$	$Z$	$r_0$	$-\rho''(r_0)$	$\Delta$
1				19	0.980	0.754	0.20	37			
2				20	0.895	1.376	0.19	38			
3	2.500	$4 \times 10^{-4}$	0.56	21	0.835	2.020	0.18	39			
4	1.590	0.010	0.44	22	0.780	2.741	0.15	40			
5	1.195	0.029	0.24	23	0.730	3.572	0.14	41			
6	0.960	0.014	0.07	24	0.695	3.746	0.12	42			
7				25	0.655	5.287	0.11	43			
8				26	0.620	6.026	0.10	44			
9				27	0.590	6.259	0.08	45	0.910	0.717	0.08
10				28	0.565	6.148	0.07	46	0.875	1.845	0.11
11				29	0.540	3.578	0.04	47	0.835	3.257	0.12
12				30	0.515	3.374	0.04	48	0.805	5.491	0.13
13				31	0.495	2.461	0.02	49	0.770	8.055	0.14
14				32	0.470	0.932	0.01	50	0.740	11.264	0.14
15				33				51	0.710	15.351	0.13
16	1.315	0.168	0.31	34				52	0.685	20.353	0.13
17	1.205	0.121	0.18	35				53	0.665	26.302	0.13
18	1.080	0.358	0.21	36				54	0.640	34.035	0.13

Tabla 2.5: Características de la región de negatividad (en u.a.) de  $\rho''(r)$  en átomos no-convexos. Se muestra  $r_0$  (el punto de mayor negatividad), el valor de  $-\rho''(r)$  en dicho punto, y  $\Delta$  (la anchura de la región).

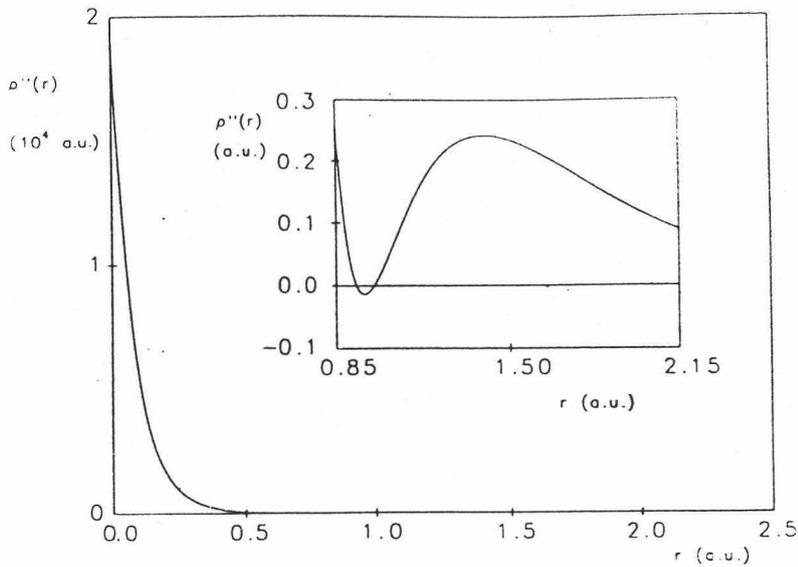


Figura 2.4: La función  $\rho''(r)$  para  $Z=6$ .

Esto puede ser observado en la *Tabla 2.5*. En ella aparecen los átomos cuya densidad de carga no es convexa. Hay que hacer notar que para  $Z \leq 54$  nunca ha aparecido más de una región de negatividad. Dicha tabla recoge, para los átomos mencionados (i.e.  $Z=3-6$ ,  $16-32$  y  $45-54$ ) el punto de mayor negatividad, el valor de  $\rho''(r)$  en dicho punto así como la anchura de la región de negatividad. A efectos de ilustración, en la *Figura 2.4* se representa gráficamente la función  $\rho''(r)$  del átomo de carbono, donde se aprecia la importancia relativa de la región de negatividad.

Estos resultados sugieren inmediatamente la posible influencia de los errores numéricos en la construcción de las funciones de onda. Para comprobar esto, se ha usado en algunos casos un programa de cálculo autoconsistente [F78b]. Como se observa en la *Tabla 2.6*, los resultados son bastante similares a los obtenidos con las funciones de onda de Clementi y Roetti.

Por otra parte, la *Tabla 2.7* y las *Figuras 2.5* y *2.6* muestran las significativas regularidades con  $Z$  de las posiciones de los máximos y mínimos de  $\rho''(r)$  así como de los valores de  $\rho''(r)$  en dichos máximos. Esto, unido al hecho de que los cálculos autoconsistentes realizados para  $Z > 54$  mantienen dichas regularidades, hace pensar que efectivamente la rotura de la convexidad de carga (i.e. la aparición de la región de negatividad y la existencia de máximos y mínimos

$Z$	Clementi-Roetti		Froese-Fischer	
	$r_0$	$\Delta$	$r_0$	$\Delta$
3	2.501	0.56	2.502	0.56
4	1.590	0.44	1.580	0.44
5	1.197	0.24	1.206	0.25

Tabla 2.6: Algunas características de  $\rho''(r)$  usando los resultados de Clementi-Roetti [C74a] y Froese-Fischer [F78b] (en u.a.).

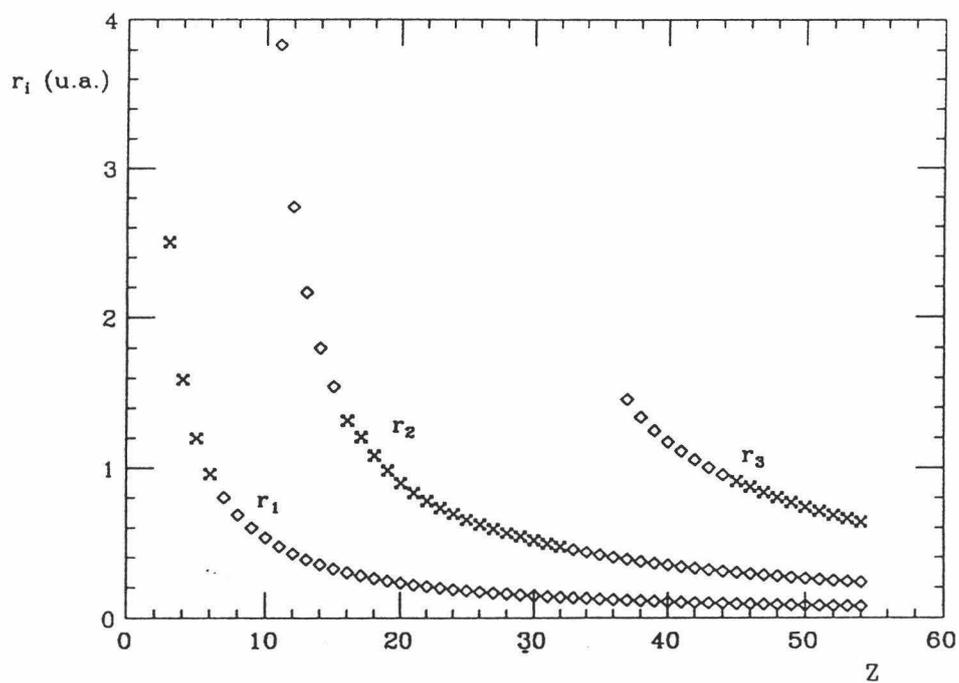


Figura 2.5: Localización (en u.a.) de los tres primeros mínimos ( $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$ ) de  $\rho''(r)$ . El símbolo  $\diamond$  denota que  $\rho''(r_i) > 0$  mientras que  $\times$  se usa cuando  $\rho''(r_i) < 0$ .

$Z$	$r_1$	$R_1$	$r_2$	$R_2$	$r_3$	$R_3$
1						
2						
3	2.501	3.805				
4	1.590	2.474				
5	1.197	1.811				
6	0.960	1.408				
7	0.801	1.143				
8	0.687	0.954				
9	0.600	0.815				
10	0.533	0.709				
11	0.473	0.627	3.831	3.903		
12	0.424	0.564	2.736	3.049		
13	0.384	0.511	2.164	2.652		
14	0.351	0.466	1.799	2.359		
15	0.323	0.429	1.542	2.106		
16	0.298	0.402	1.314	1.913		
17	0.278	0.368	1.204	1.707		
18	0.260	0.343	1.081	1.555		
19	0.244	0.322	0.981	1.414		
20	0.230	0.303	0.897	1.293		
21	0.217	0.286	0.833	1.199		
22	0.206	0.271	0.779	1.118		
23	0.196	0.257	0.732	1.049		
24	0.187	0.244	0.694	0.987		
25	0.179	0.233	0.654	0.932		
26	0.171	0.223	0.621	0.881		
27	0.164	0.214	0.591	0.835		
28	0.158	0.205	0.564	0.793		
29	0.152	0.197	0.541	0.755		
30	0.147	0.189	0.517	0.721		
31	0.141	0.183	0.493	0.687		
32	0.137	0.176	0.472	0.657		
33	0.132	0.170	0.452	0.629		
34	0.128	0.164	0.434	0.602		
35	0.124	0.159	0.417	0.579		
36	0.120	0.154	0.400	0.557		
37	0.116	0.149	0.387	0.537	1.452	1.635
38	0.113	0.145	0.372	0.518	1.335	1.544
39	0.110	0.141	0.360	0.499	1.244	1.484
40	0.107	0.137	0.348	0.481	1.170	1.428
41	0.104	0.133	0.336	0.465	1.109	1.390
42	0.101	0.130	0.326	0.450	1.051	1.344
43	0.0986	0.126	0.316	0.435	0.999	1.299
44	0.0962	0.123	0.307	0.422	0.952	1.255
45	0.0939	0.120	0.298	0.409	0.910	1.215
46	0.0917	0.117	0.290	0.397	0.873	1.181
47	0.0896	0.114	0.282	0.385	0.836	1.138
48	0.0875	0.112	0.275	0.374	0.803	1.099
49	0.0856	0.109	0.267	0.364	0.769	1.059
50	0.0837	0.107	0.260	0.354	0.739	1.020
51	0.0820	0.105	0.253	0.344	0.712	0.985
52	0.0803	0.102	0.247	0.335	0.687	0.950
53	0.0786	0.100	0.241	0.327	0.663	0.918
54	0.0770	0.098	0.235	0.319	0.640	0.888

Tabla 2.7: Localización de los tres primeros mínimos ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ) y los tres primeros máximos ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ) de la función  $\rho''(r)$  para los átomos con  $Z \leq 54$ .

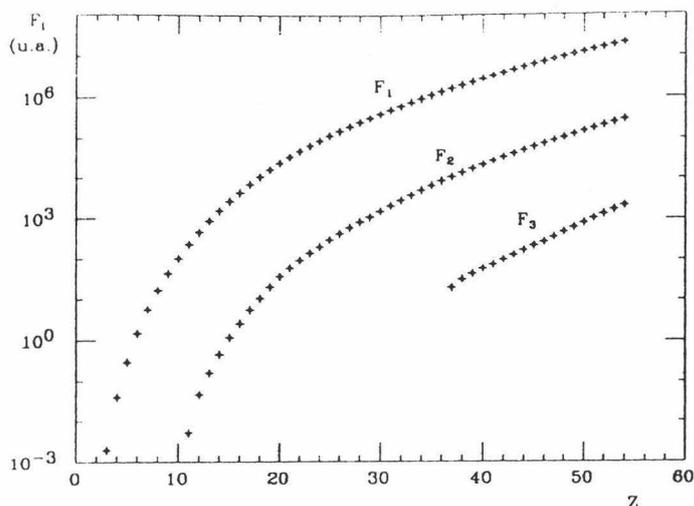


Figura 2.6: Valor (en u.a.) de  $\rho''(r)$  en sus tres primeros máximos ( $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$ ).

en  $\rho''(r)$  de ciertos átomos, lejos de tener una razón numérica, responde a motivaciones físicas aún no conocidas.

Es importante resaltar que cálculos autoconsistentes efectuados en átomos con  $Z > 54$  proporcionan más de una región de negatividad de  $\rho''(r)$ , lo cual acentúa el interés físico del fenómeno que acabamos de señalar.

Por último, hay que reseñar que para efectuar los cálculos de  $\rho''(r)$  se tuvo en cuenta que, como ya se hizo notar en la Sec. 2.1.3,  $\rho''(r)$  es positiva para  $r \geq Z/\epsilon$  [H77a]. Por tanto, el conocimiento teórico de la positividad de  $\rho''(r)$  a partir de dicho radio hace que tan sólo sea necesario estudiar si se verifica dicha propiedad para  $r < Z/\epsilon$ .

### 2.2.3 Completa Monotonía y Grado de Monotonía

Sería deseable realizar un estudio similar al llevado a cabo en la sección anterior, pero involucrando a derivadas de la densidad de carga atómica de orden superior al primero (monotonía decreciente) y segundo (convexidad). Se ha comprobado que mientras todos los átomos presentan una densidad  $\rho(r)$  monótonamente

decreciente, sólo un grupo de ellos ( $Z = 1-2, 7-15, 33-44$ ) poseen la convexidad de carga [A90a].

Un análisis similar llevado a cabo con la derivada tercera, i.e. con  $\rho'''(r)$ , revela que sólo los átomos con  $Z = 1, 2$  presentan una monotonía de carga de tercer orden, i.e. verifican [A91b, A92b]

$$\rho'''(r) \leq 0$$

Para  $Z \geq 3$ , la función  $\rho'''(r)$  no presenta un signo constante, al igual que ocurre con derivadas de orden superior. Sin embargo, la rotura de la monotonía de carga de tercer orden es muy débil, del mismo tamaño e intensidad que la de la convexidad de carga discutida con anterioridad.

Un análisis numérico Hartree-Fock de varias derivadas de la densidad de carga atómica llevado a cabo en este trabajo muestra que solamente los átomos con  $Z = 1, 2$  poseen propiedades de monotonía de orden superior al segundo. Por tanto, la monotonía completa de la carga atómica no se verifica para  $Z \geq 3$ . Sin embargo, la utilización de dicha propiedad en primera aproximación proporcionará resultados muy importantes [A91b], como se verá en las Secs. 3.2.6, 3.4.5, 4.2 y 4.3.

Cabe preguntarse si existen otras funciones relacionadas de forma sencilla con  $\rho(r)$  que tengan propiedades de monotonía similares o más fuertes. Se verá que tales funciones efectivamente existen. En particular, resulta físicamente interesante el estudio de las funciones de carga [A92b]

$$g_n(r; \alpha) = (-1)^n \frac{\rho^{(n)}(r)}{r^\alpha} \quad \text{para } \alpha \geq 0 \quad (2.11)$$

tanto desde un punto de vista analítico como numérico. Nótese que  $g_0(r; \alpha) = r^{-\alpha} \rho(r)$ ;  $g_1(r; 0) = -\rho'(r)$ ;  $g_2(r; 0) = \rho''(r)$ . El orden  $p$  de monotonía de la

función  $g_n(r; \alpha)$  depende fuertemente del parámetro  $\alpha$ . Dicha monotonía se expresa en la forma

$$G_{np}(r; \alpha) = (-1)^p g_n^{(p)}(r; \alpha) \geq 0 \quad (2.12)$$

Comprobaremos a continuación que existe un valor finito  $\alpha_{np}$  tal que la condición (2.12) se verifica para  $\alpha \geq \alpha_{np}$  para cada átomo en el estado fundamental.

Supongamos que se verifica (2.12). Calculando la derivada  $p$ -ésima de  $g_n(r; \alpha)$  se obtiene

$$G_{np}(r; \alpha) = (-1)^{p+n} \frac{p!}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=0}^p (-1)^k \frac{\Gamma(\alpha + k)}{k!(p-k)!} r^{-\alpha-k} \rho^{(n+p-k)}(r) \quad (2.13)$$

para cada  $n, p = 0, 1, 2, \dots$ . Obsérvese que en esta expresión aparecen las derivadas  $n$ -ésima a  $(n+p)$ -ésima de  $\rho(r)$ . Estudiemos detenidamente los casos  $n = 0, 1, 2$ :

1. Caso  $n=0$ . Haciendo uso de (2.12) y (2.13), uno observa que la condición

$$(-1)^p \frac{p!}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=0}^p (-1)^k \frac{\Gamma(\alpha + k)}{k!(p-k)!} r^{-\alpha-k} \rho^{p-k}(r) \geq 0 \quad (2.14)$$

define un valor  $\alpha_{0p}$  tal que para  $\alpha \geq \alpha_{0p}$  la función de carga  $r^{-\alpha} \rho(r)$  es monótona de orden  $p$ . Es interesante ver que la anterior desigualdad se transforma en:

$$\begin{aligned} p = 0, & \quad \rho(r) \geq 0 \\ p = 1, & \quad \alpha \rho(r) - r \rho'(r) \geq 0 \\ p = 2, & \quad r^2 \rho''(r) - 2\alpha r \rho'(r) + \alpha(\alpha + 1) \rho(r) \geq 0 \end{aligned}$$

y así sucesivamente. Estas expresiones muestran que

$$\alpha_{00} = 0, \quad \alpha_{01} = \max \left\{ \frac{r\rho'(r)}{\rho(r)} \right\}, \quad \alpha_{02} = \max \{q_0(r)\} \quad (2.15)$$

donde

$$q_0(r) = \begin{cases} \frac{1}{2\rho(r)} \left\{ 2r\rho'(r) - \rho(r) + \lambda_0^{\frac{1}{2}} \right\} & \text{si } \lambda_0 \geq 0 \\ 0 & \text{si } \lambda_0 < 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

y  $\lambda_0 \equiv [2r\rho'(r) - \rho(r)]^2 - 4r^2\rho(r)\rho''(r)$ . De este modo, uno obtiene dos importantes características de la densidad de carga  $\rho(r)$ :

- La función  $r^{-\alpha}\rho(r)$  con  $\alpha \geq \alpha_{01}$  es monótona de primer orden, i.e. monótonamente decreciente desde el origen.
- La función  $r^{-\alpha}\rho(r)$  con  $\alpha \geq \alpha_{02}$  es monótona de segundo orden, i.e. es convexa.

2. Caso n=1. La condición (2.13) se transforma en

$$(-1)^{p+1} \frac{p!}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=0}^p (-1)^k \frac{\Gamma(\alpha+k)}{k!(p-k)!} \frac{\rho^{(p-k+1)}(r)}{r^{\alpha+k}} \geq 0$$

que permite calcular el valor  $\alpha_{1p}$  tal que  $-r^{-\alpha}\rho'(r)$  es monótona de orden  $p$  para  $\alpha \geq \alpha_{1p}$ . Algunos casos interesantes son

$$\begin{aligned} p = 0, & \quad -\rho'(r) \geq 0 \\ p = 1, & \quad r\rho''(r) - \alpha\rho'(r) \geq 0 \\ p = 2, & \quad -r^2\rho'''(r) + 2\alpha r\rho''(r) - \alpha(\alpha+1)\rho'(r) \geq 0 \end{aligned}$$

y así sucesivamente. Estas expresiones muestran que

$$\alpha_{10} = 0, \quad \alpha_{11} = \max \left\{ -\frac{r\rho''(r)}{\rho'(r)} \right\}, \quad \alpha_{12} = \max \{q_1(r)\} \quad (2.17)$$

Z	$\alpha_{02}$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{12}$	$\alpha_{21}$	$\alpha_{22}$
1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.24820	0.76950	2.62566		
4	0.36165	1.22097	3.19750		
5	0.17110	0.52396	2.23153		
6	0.02016	0.05745	1.58678		
7	0.00000	0.00000	1.18589	8.35102	13.31590
8	0.00000	0.00000	0.91417	4.44487	7.85389
9	0.00000	0.00000	0.73114	3.01519	5.86426
10	0.00000	0.00000	0.59913	2.25093	4.78672
11	0.00000	0.00000	0.55849	2.04399	4.49240
12	0.00000	0.00000	0.57471	2.09190	4.53863
13	0.00000	0.00000	0.65869	2.12023	5.20914
14	0.00000	0.00000	1.26988	6.03374	10.54796
15	0.00000	0.00000	1.83298	26.23035	38.90220
16	0.49656	1.62042	4.12545		
17	0.18169	0.51373	2.58432		
18	0.28710	0.85423	3.02874		
19	0.34115	1.02885	3.28163		
20	0.37310	1.12608	3.43595		
21	0.35476	1.06745	3.35030		
22	0.32055	0.95563	3.19568		
23	0.28570	0.84317	3.03528		
24	0.21465	0.61551	2.71845		
25	0.21130	0.60288	2.69828		
26	0.17429	0.49506	2.53588		
27	0.13341	0.37334	2.36802		
28	0.09668	0.26645	2.22206		
29	0.04397	0.11944	2.01390		
30	0.03084	0.08273	1.96008		
31	0.01626	0.04366	1.91781		
32	0.00504	0.01343	1.87374		
33	0.00000	0.00000	1.85052	95.75753	159.56490
34	0.00000	0.00000	1.81100	33.97675	53.29167
35	0.00000	0.00000	1.84148	42.80330	70.13453
36	0.00000	0.00000	1.84652	46.24841	68.20616
37	0.00000	0.00000	1.77375	24.89784	34.87495
38	0.00000	0.00000	1.81469	27.90172	42.21412
39	0.00000	0.00000	1.77261	22.28058	33.03348
40	0.00000	0.00000	1.76633	20.52939	29.75565
41	0.00000	0.00000	1.73982	17.57648	25.95925
42	0.00000	0.00000	1.70677	15.25819	22.98737
43	0.00000	0.00000	1.93390	14.43761	22.50102
44	0.00000	0.00000	2.24874	78.33496	112.73189
45	0.08691	0.22837	2.55888		
46	0.17695	0.48156	2.86983		
47	0.24287	0.67307	3.12267		
48	0.31717	0.90145	3.44484		
49	0.36752	1.06153	3.64821		
50	0.40826	1.19324	3.83024		
51	0.44508	1.31973	4.00670		
52	0.47967	1.42030	4.16121		
53	0.50337	1.51612	4.28040		
54	0.53624	1.62106	4.43827		



Tabla 2.8: Valores de  $\alpha_{np}$  (en u.a.) para todos los átomos con  $Z \leq 54$ .

donde

$$q_1(r) = \begin{cases} \frac{1}{2\rho'(r)} \left\{ 2r\rho''(r) - \rho'(r) - \lambda_1^{\frac{1}{2}} \right\} & \text{si } \lambda_1 \geq 0 \\ 0 & \text{si } \lambda_1 < 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

y  $\lambda_1 \equiv [2r\rho''(r) - \rho'(r)]^2 - 4r^2\rho'(r)\rho'''(r)$ . Así, dos propiedades adicionales de  $\rho(r)$  son:

- la función  $-r^{-\alpha}\rho'(r)$  con  $\alpha \geq \alpha_{11}$  es monótonamente decreciente desde el origen, y
- la función  $-r^{-\alpha}\rho'(r)$  con  $\alpha \geq \alpha_{12}$  es convexa.

3. Caso n=2. Ahora, uno tiene que

$$(-1)^p \frac{p!}{\Gamma(\alpha)} \sum_{k=0}^p (-1)^k \frac{\Gamma(\alpha+k)}{k!(p-k)!} \frac{\rho^{(p-k+2)}(r)}{r^{\alpha+k}} \geq 0$$

que permite encontrar, para aquellos átomos con  $\rho(r)$  convexa, el valor  $\alpha_{2p}$  tal que para  $\alpha \geq \alpha_{2p}$  la función de carga  $r^{-\alpha}\rho''(r)$  es monótona de  $p$ -ésimo orden o  $p$ -monótona. Para algunos valores de  $p$  se obtiene:

$$\begin{aligned} p = 0, & \quad \rho''(r) \geq 0 \\ p = 1, & \quad \alpha\rho''(r) - r\rho'''(r) \geq 0 \\ p = 2, & \quad r^2\rho^{IV}(r) - 2\alpha r\rho'''(r) + \alpha(\alpha+1)\rho''(r) \geq 0 \end{aligned}$$

y así sucesivamente. Por tanto, para átomos convexos,

$$\alpha_{20} = 0, \quad \alpha_{21} = \max \left\{ \frac{r\rho'''(r)}{\rho''(r)} \right\}, \quad \alpha_{22} = \max \{q_2(r)\} \quad (2.19)$$

donde

$$q_2(r) = \begin{cases} \frac{1}{2\rho''(r)} \left\{ 2r\rho'''(r) - \rho''(r) - \lambda_2^{\frac{1}{2}} \right\} & \text{si } \lambda_2 \geq 0 \\ 0 & \text{si } \lambda_2 < 0 \end{cases} \quad (2.20)$$

y  $\lambda_2 \equiv [2r\rho'''(r) - \rho''(r)]^2 - 4r^2\rho''(r)\rho^{IV}(r)$ . Encontramos otras dos propiedades para la densidad de carga: la función  $r^{-\alpha}\rho''(r)$  es (i) monótonamente decreciente desde el origen para  $\alpha \geq \alpha_{21}$  y (ii) convexa para  $\alpha \geq \alpha_{22}$ .

La realización de cálculos numéricos basados en las funciones de onda Hartree-Fock de Clementi y Roetti [C74a] para todos los átomos con  $Z \leq 54$  permiten encontrar los valores de  $\alpha_{np}$ . Se observa que  $\alpha_{01} = \alpha_{10} = 0$  (como era de esperar, debido a la monotonía decreciente de  $\rho(r)$ ). Varios valores  $\alpha_{np}$  para  $Z \leq 54$  se muestran en la *Tabla 2.8*. Los datos mostrados para  $\alpha_{20}$ ,  $\alpha_{21}$  y  $\alpha_{22}$  corresponden a los átomos con  $\rho(r)$  convexa.

El interés de estos valores  $\alpha_{np}$  es tanto mayor cuanto que algunos de ellos pueden ser estudiados a partir de la ecuación de Schrödinger. Por ejemplo, puede demostrarse que en todos los átomos ha de verificarse

$$\alpha_{02} \leq \frac{\sqrt{1 + \frac{4Z^2}{\epsilon}} - 1}{2}$$

teniendo en cuenta que  $\rho(r)$  es decreciente en el estado fundamental.

En la Sec. 3.2.1 se hará uso de las propiedades de monotonía (y por tanto de los valores  $\alpha_{np}$ ) de las funciones de carga  $g_n(r; \alpha)$  para establecer relaciones, via desigualdades analíticas, entre diversas magnitudes atómicas que son muy difíciles de correlacionar de otro modo.

#### 2.2.4 Log-Convexidad de Carga

Una propiedad más fuerte que la de convexidad, aunque más débil que la de completa monotonía, es la convexidad del logaritmo de la densidad de carga, o más abreviadamente log-convexidad de carga [A91c]. Puesto que  $\rho(r)$  no es, universalmente, una función convexa, tampoco será log-convexa. Sin embargo, empleando un procedimiento análogo al de la sección anterior para estudiar

la  $p$ -monotonía de  $\rho(r)$ , analizaremos la log-convexidad de la función de carga  $g_\alpha(r) \equiv r^{-\alpha}\rho(r)$ ,  $\alpha \geq 0$ , i.e. la no-negatividad de la función

$$h(r) = \frac{d^2 \ln g_\alpha(r)}{dr^2} = \frac{d^2}{dr^2} \left( \ln \frac{\rho(r)}{r^\alpha} \right)$$

Desarrollando la expresión anterior, y a partir de la desigualdad  $h(r) \geq 0$ , uno observa que ha de verificarse

$$\frac{d^2 \ln \rho(r)}{dr^2} + \frac{\alpha}{r^2} \geq 0$$

lo que define directamente, para cada sistema atómico descrito por la densidad  $\rho(r)$ , un valor  $\alpha_0 \geq 0$  dado por

$$\alpha_0 = \max \left\{ -r^2 \frac{d^2 \ln \rho(r)}{dr^2} \right\} \quad (2.21)$$

tal que para cualquier  $\alpha \geq \alpha_0$  la función de carga  $g_\alpha(r)$  es log-convexa. Teniendo en cuenta el comportamiento asintótico (2.3), se verifica que  $\alpha_0 \geq \max\{\beta, 0\}$ , con  $\beta = 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} - 1 \right)$ .

Para tener una idea del valor de  $\alpha_0$ , éste ha sido calculado [A91c] por medio de las funciones atómicas de Clementi y Roetti [C74a] para todos los átomos neutros con  $Z \leq 54$ . Para hacer esto, se ha tenido en cuenta el comportamiento asintótico (2.3) predicho teóricamente. Los resultados se muestran en la *Tabla 2.9*. Se observa que:

- los únicos átomos con una  $\rho(r)$  log-convexa son hidrógeno (donde es riguroso) y helio,
- para el resto de los átomos,  $\alpha_0$  varía entre 1.39 (flúor) y 5.98 (xenon).

Como veremos en la Sec. 3.2.5, la propiedad de log-convexidad así como los valores calculados para  $\alpha_0$  permiten obtener [K61a, R73a] nuevas y más precisas relaciones entre diversas magnitudes atómicas, como son e.g. los valores esperados radiales de la densidad de carga,  $\langle r^\alpha \rangle$ .

$Z$	$\alpha_0$	$Z$	$\alpha_0$	$Z$	$\alpha_0$
1	0.0000	19	3.9494	37	3.4639
2	0.0000	20	4.2373	38	3.5684
3	2.7431	21	4.1098	39	3.6047
4	2.7084	22	3.9401	40	3.6571
5	2.2582	23	3.7982	41	3.7158
6	1.9327	24	3.4283	42	3.7468
7	1.7092	25	3.5365	43	3.9738
8	1.5254	26	3.4219	44	4.0046
9	1.3941	27	3.2938	45	4.1588
10	1.2965	28	3.1862	46	4.1865
11	2.4582	29	2.9448	47	4.4162
12	2.3795	30	2.9932	48	4.7968
13	2.4344	31	3.0288	49	4.9590
14	2.8070	32	3.0870	50	5.1682
15	3.1354	33	3.1617	51	5.3942
16	4.0266	34	3.2056	52	5.5969
17	3.4319	35	3.3330	53	5.7778
18	3.5745	36	3.4184	54	5.9802

Tabla 2.9: Valor de  $\alpha_0$  (en u.a.) para todos los átomos con  $Z \leq 54$ . Ver detalles en el texto.

### 2.2.5 Representabilidad Integral

El problema de la *representabilidad integral* de la densidad de carga atómica esféricamente promediada,  $\rho(r)$ , constituye un serio intento de obtener buenas aproximaciones a  $\rho(0)$  en términos de valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  así como derivadas en el origen  $\rho^{(q)}(0)$ , basadas en la teoría de los aproximantes de Baker-Gammel [G81d].

En [C89a] se propone la siguiente representación integral para  $\rho(r)$ :

$$\rho(r) = \int_0^{(8\epsilon)^{-1/2}} \frac{F(z)}{z} e^{-r/z} dz \quad (2.22)$$

siendo  $\epsilon$  el potencial de ionización del átomo. El límite superior ha sido escogido de forma tal que se reproduzca el comportamiento asintótico (2.2).

El interés primordial de esta representación es que permite calcular los momentos de  $F(z)$

$$\mu_k \equiv \int_0^{(8\epsilon)^{-1/2}} z^k F(z) dz$$

en términos de (i) valores esperados radiales de  $\rho(r)$  para  $k > -1$ :

$$\mu_k = \frac{\langle r^{k-2} \rangle}{4\pi\Gamma(k+1)} \quad (k > -1)$$

o bien (ii) sucesivas derivadas de  $\rho(r)$  en el origen para  $k = -1, -2, \dots$ :

$$\mu_k = (-1)^{k+1} \rho^{-k-1}(0) \quad (k = -1, -2, \dots)$$

Como se menciona en [C89a], sería deseable que  $F(z)$  fuese una función positiva para obtener relaciones rigurosas entre los  $\mu_k$ , usando el formalismo descrito en la Sec. 3.1. Sin embargo, esto no ocurre en los sistemas atómicos, como es fácil de entender sin más que tener en cuenta que la positividad de  $F(z)$  es una

propiedad al menos tan fuerte como la completa monotonía de  $\rho(r)$ . En efecto, derivando en (2.22):

$$(-1)^n \rho^{(n)}(r) = \int_0^{(8\epsilon)^{-1/2}} \frac{F(z)}{z^{n+1}} e^{-r/z} dz$$

Es claro que si  $F(z) \geq 0$ , entonces  $(-1)^n \rho^{(n)}(r) \geq 0$  para cualquier valor de  $n$ . No obstante, ya sabemos (ver Sec. 2.2.3) que, en general,  $\rho(r)$  no es una función completamente monótona.

La no-positividad de  $F(z)$  lleva a presentar las relaciones en [C89a] como aproximaciones en lugar de desigualdades rigurosas. En el presente trabajo, no pretendemos profundizar demasiado en el estudio de  $F(z)$ , puesto que los resultados obtenidos a partir de la completa monotonía de  $\rho(r)$  coinciden con los presentados en [C89a]. Tan sólo es necesario señalar que, basándose en la positividad de  $F(z)$ , los resultados de [C89a] constituyen únicamente un caso particular de los obtenidos al considerar el conjunto de funciones

$$F_n(z) \equiv nz^{n-1}F(z^n) \quad (n > 0)$$

En concreto, se obtiene  $F_1(z) = F(z)$ .

Es inmediato comprobar que, si  $F(z)$  es positiva en  $[0, (8\epsilon)^{-1/2}]$ , también lo es  $F_n(z)$  en  $[0, (8\epsilon)^{-1/2n}]$  para cualquier real  $n$ .

En base a este conjunto de funciones obtenemos, por tanto, un conjunto de representaciones integrales para  $\rho(r)$ :

$$\rho(r) = \int_0^{(8\epsilon)^{-1/2n}} \frac{F_n(z)}{z^n} e^{-r/z^n} dz$$

lo que significa que los momentos  $\langle r^\alpha \rangle$  y las derivadas en el origen  $\rho^{(q)}(0)$  están relacionados con los *momentos generalizados*  $\mu_k^{(n)}$  en la forma

$$\mu_k^{(n)} \equiv \int_0^{(8\epsilon)^{-1/2n}} z^k F_n(z) dz = \begin{cases} (-1)^{\frac{k}{n}+1} \rho^{(-\frac{k}{n}-1)}(0) & , k = -n, -2n, \dots \\ \frac{\langle r^{\frac{k}{n}-2} \rangle}{4\pi\Gamma(\frac{k}{n} + 1)} & , k > -n \end{cases}$$

siendo  $n > 0$ . El tratamiento de estos momentos  $\mu_k^{(n)}$ , a partir de la positividad de  $F_n(z)$ , da lugar a interesantes relaciones entre valores esperados  $\langle r^\alpha \rangle$  y derivadas en el origen  $\rho^{(q)}(0)$ , como veremos la Sec. 3.1.

## 2.3 La Densidad Electrónica de Pares

La densidad electrónica de pares,  $I(u)$ , es una magnitud atómica de creciente interés en los últimos años [G63a, B70a, B70b, S70a, S71c, R84a] aunque su importancia es bien conocida desde hace tiempo [B35a]. Habiendo sido mucho menos investigada que la densidad monoparticular,  $\rho(\mathbf{r})$ , recoge aspectos fundamentales en el tratamiento del problema de la correlación electrón-electrón [T74a, T76a, S84b]. Además, está relacionada con diversos observables y magnitudes experimentalmente medibles (e.g. secciones eficaces de scattering de rayos X [W66a, B74a], secciones eficaces en scattering de electrones a altas energías [B74a]) y es de gran utilidad en la definición del llamado *hueco de Coulomb* [T74a, T76a, S84b], en la interpretación de la primera regla de Hund para sistemas de pocos electrones [K72a, T87b] así como en la descripción de algunos funcionales de la energía en el marco de la Teoría Funcional de la Densidad [T87b, K90a].

En la Sec. 2.3.1 se mostrará el significado físico que contiene la densidad electrónica de pares, para llevar a cabo un estudio de la estructura, así como de diversas magnitudes relevantes asociadas a dicha función, en las Secs 2.3.2 y 2.3.3 respectivamente.

### 2.3.1 Definición y Significado Físico

Sea un sistema de  $N$  electrones caracterizado por la función de onda

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$$

Se define [T87b] el *operador densidad reducido de segundo orden* en el espacio de posiciones,  $\Gamma_2$ , por medio de la expresión

$$\begin{aligned} \Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \sigma'_1, \sigma'_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\sigma_3, \dots, \sigma_N = -1/2}^{+1/2} \int d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N \times \\ &\times \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma'_1, \sigma'_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N) \end{aligned}$$

y análogamente en el espacio de momentos el correspondiente operador  $\Pi_2$  se define por

$$\begin{aligned} \Pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \sigma_1, \sigma_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2; \sigma'_1, \sigma'_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\sigma_3, \dots, \sigma_N = -1/2}^{+1/2} \int d\mathbf{p}_3, \dots, d\mathbf{p}_N \times \\ &\times \tilde{\Psi}^*(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{p}_N; \sigma'_1, \sigma'_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N) \tilde{\Psi}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N) \end{aligned}$$

donde  $\tilde{\Psi}$  es la transformada de Fourier de  $\Psi$  dada por (A.3). Puede mostrarse que  $\Pi_2$  es la transformada de Fourier 12-dimensional de  $\Gamma_2$ .

Los elementos diagonales de las matrices  $\Gamma_2$  y  $\Pi_2$  son las densidades de probabilidad de pares electrónicos:

$$\Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) \equiv \Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \sigma_1, \sigma_2) \equiv \Pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \sigma_1, \sigma_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \sigma_1, \sigma_2)$$

Es importante hacer notar que estos elementos diagonales no están relacionados por una transformada de Fourier.

Normalmente, trabajaremos con los elementos independientes de spin, definidos por

$$\Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2 = -1/2}^{+1/2} \Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2 = -1/2}^{+1/2} \Pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \sigma_1, \sigma_2)$$

Es muy sencillo obtener, a partir de estas dos magnitudes, las funciones  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\gamma(\mathbf{p})$  y  $I(\mathbf{u})$ . En efecto, es inmediato comprobar que [T87b]

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2}{N-1} \int \Gamma_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

$$\gamma(\mathbf{p}) = \frac{2}{N-1} \int \Pi_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_2$$

Para obtener  $I(\mathbf{u})$ , consideremos en primer lugar el operador densidad reducido (en el espacio de posiciones) independiente de spin:

$$\Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \equiv \sum_{\sigma_1, \sigma_2 = -1/2}^{+1/2} \Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \sigma_1, \sigma_2)$$

Definiendo las variables

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$$

$$\mathbf{R}' \equiv \frac{\mathbf{r}'_1 + \mathbf{r}'_2}{2}$$

$$\mathbf{u} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

$$\mathbf{u}' \equiv \mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2$$

obtenemos una nueva representación para el operador densidad  $\Gamma_2$ :

$$\bar{\Gamma}_2(\mathbf{R}, \mathbf{u} | \mathbf{R}', \mathbf{u}') = \Gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$$

Se define la *densidad de pares* como [T87b]

$$I(\mathbf{u}) \equiv \int \bar{\Gamma}_2(\mathbf{R}, \mathbf{u} | \mathbf{R}, \mathbf{u}) d\mathbf{R}$$

y es la densidad de probabilidad asociada al vector  $\mathbf{u}$ , es decir,  $I(\mathbf{u})d\mathbf{u}$  está relacionado con la probabilidad de encontrar algún par de electrones separados por una distancia entre  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ .

Una magnitud mucho menos conocida es [T81c]

$$E(\mathbf{R}) \equiv \int \bar{\Gamma}_2(\mathbf{R}, \mathbf{u} | \mathbf{R}, \mathbf{u}) d\mathbf{u}$$

estando relacionada con la probabilidad de que algún par electrónico tenga localizado su centro de masas en torno a  $\mathbf{R}$  dentro de un elemento de volumen  $d\mathbf{R}$ .

En esta sección, centraremos nuestro interés en el estudio de la función  $I(\mathbf{u})$ , siendo en la mayoría de los casos tan sólo necesario trabajar con el promedio esférico [R84a, T87b]

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

### 2.3.2 Estructura de la Densidad Electrónica de Pares

Al igual que ocurriese con la densidad monoparticular, la obtención de propiedades rigurosas de la densidad de pares  $I(\mathbf{u})$  es muy complicada.

Incluso un tratamiento numérico en base a modelos más o menos realistas es generalmente muy dificultoso, siendo necesario citar el trabajo de Coulson y Nelson [C61a] sobre los sistemas helioides, como pionero en este aspecto. Por ello, la mayor parte de los cálculos realizados [C65a, B71a, B72a, T77b, T77c, T87c, K90b] se centran especialmente, aunque no exclusivamente, en sistemas de dos electrones. El desarrollo numérico llevado a cabo en el presente trabajo girará en torno a los átomos helioides y, más específicamente, los sistemas  $H^-$ ,  $He$ ,  $Li^+$ ,  $B^{3+}$  y  $Ne^{8+}$ . De todos modos, hay que hacer notar que la validez de los resultados aquí obtenidos se extiende a todos aquellos sistemas (atómicos o moleculares) cuya densidad de pares electrónicos  $h(u)$  presente determinadas características generales, en especial la unimodalidad [T77a]. Entre éstos se encuentran los sistemas helioides anteriormente mencionados.

Como propiedad rigurosa más importante, derivada directamente de la ecuación de Schrödinger, destaca la condición de cúspide electrón-electrón [T76a]:

$$h'(0) = h(0)$$

Esta igualdad, unida a los hechos de que  $h(u) \geq 0$  y  $\lim_{u \rightarrow \infty} h(u) = 0$ , revela que  $h(u)$  presenta, al menos, un máximo local,  $h_{max}$ , en  $u = u_{max} \neq 0$ . Por tanto,  $h(u)$  no presenta monotonía de orden superior a 0 (i.e. no es monótonamente decreciente, ni convexa,...).

En la *Tabla 2.10* mostramos la localización ( $u_{max}$ ) y la intensidad ( $h_{max}$ ) del único máximo que presentan los sistemas en estudio [D92a, D92b, D92c]. Dichos valores han sido calculados mediante funciones de onda de tipo Hylleraas con 20 términos [K91a, K92a].

$Z$	$u_{max}$	$h_{max}$	$\beta_1$	$\beta_2$
1	0.926347	0.00403015	0.132288	0.347517
2	0.191818	0.116518	0.0342107	0.194757
3	0.0819881	0.556017	0.0161001	0.154302
5	0.0290989	3.36256	0.00440319	0.119841
10	0.00702138	32.7686	0.00103482	0.102134

Tabla 2.10: Cálculo, mediante funciones de onda de tipo Hylleraas de  $M$  términos, de  $u_{max}$  y  $h_{max}$  ( $M = 20$ ), así como de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  ( $M = 6$ ), para átomos de dos electrones (en u.a.). Ver detalles en texto.

Siguiendo un procedimiento similar al llevado a cabo en la Sec. 2.2.3 para la densidad atómica de carga  $\rho(r)$ , hemos estudiado recientemente [D92a, D92b, D92c] algunas propiedades de monotonía de  $h(u)$ . Hemos obtenido, entre otros, los siguientes resultados:

- la función  $u^{-\beta}h(u)$  es monótonamente decreciente para cualquier valor  $\beta \geq \beta_1$ , donde  $\beta_1$  viene dado en la *Tabla 2.10*.
- la función  $u^{-\beta}h(u)$  es convexa para cualquier valor  $\beta \geq \beta_2$ , estando el valor de  $\beta_2$  también recogido en la misma tabla.
- la derivada logarítmica de  $h(u)$  alcanza el máximo absoluto en  $u = 0$ .

La tabla recoge los valores de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  correspondientes a las funciones de onda de tipo Hylleraas con 6 términos [K91a, K92a]. Se observa que  $\beta_2$  es sistemáticamente mayor que  $\beta_1$  en un factor que aumenta muy rápidamente al crecer  $Z$ .

Una expresión más *matemática* de las anteriores propiedades es:

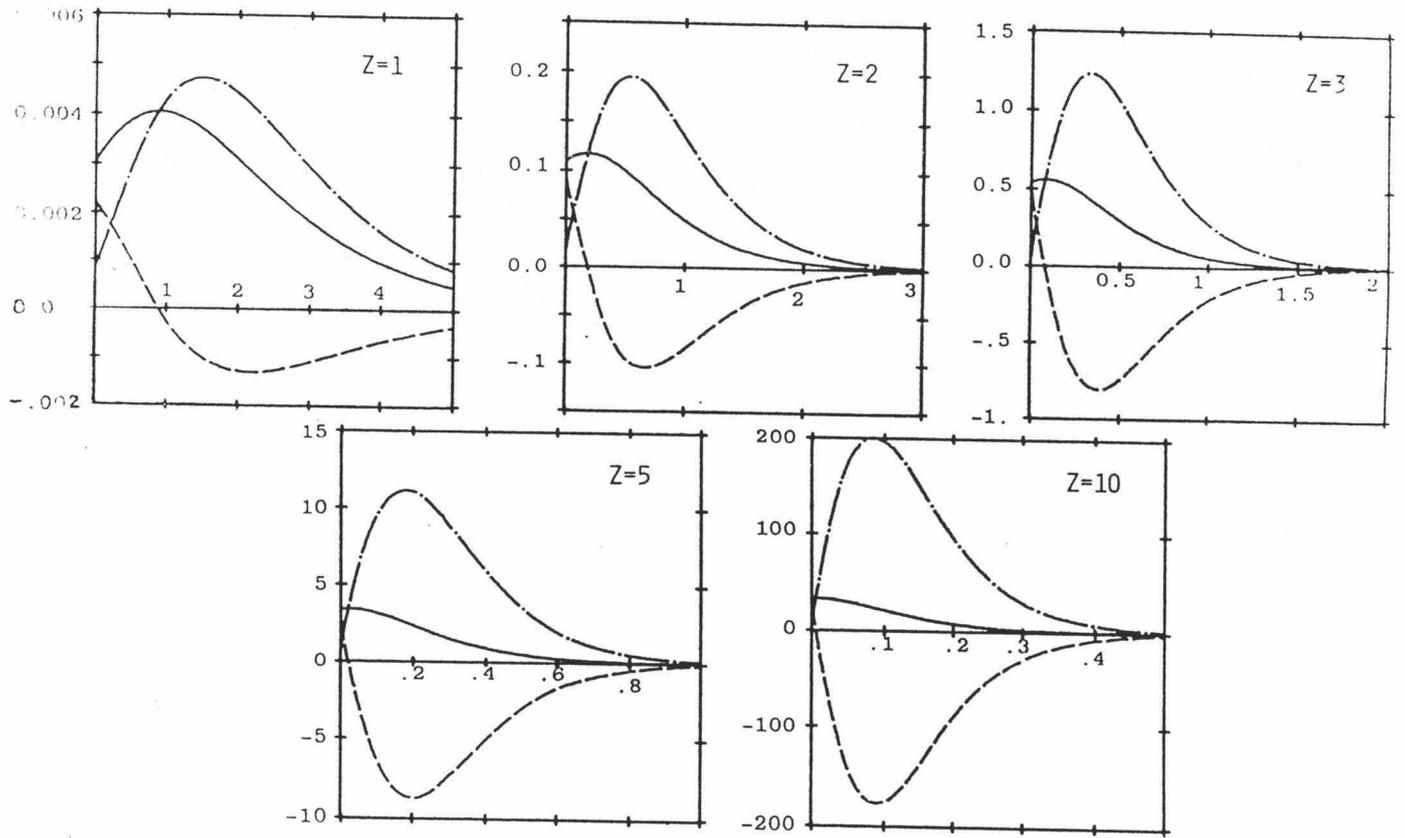


Figura 2.7: La densidad de pares  $h(u)$  (línea continua), su derivada  $h'(u)$  (línea de rayas) y la diferencia  $h(u) - h'(u)$  (línea de puntos y rayas) calculada por medio de las funciones de onda de tipo Hylleraas de 6 términos para átomos de dos electrones (en u.a.).

Z	h(0)	
	Hylleraas	Exacto
1	0.00282245	0.002740
2	0.106852	0.106352
3	0.535251	0.533808
5	3.31617	3.31478
10	32.6619	32.6432

Tabla 2.11: Comparación entre los valores de  $h(0)$  exactos [T77b] y los obtenidos con las funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos para átomos de dos electrones (en u.a.).

- $\beta h(u) - uh'(u) \geq 0$  para cualquier  $\beta \geq \beta_1$ .
- $u^2 h''(u) - 2\beta u h'(u) + \beta(\beta + 1)h(u) \geq 0$  para cualquier  $\beta \geq \beta_2$ .
- $h(u) - h'(u) \geq 0$ .

Nótese que esta última propiedad puede entenderse como una *extensión* para todo  $u$  de la condición de cúspide, expresada anteriormente como  $h(0) - h'(0) = 0$ . Es decir, hemos comprobado que la derivada logarítmica de  $h(u)$  no sólo vale 1 en  $u = 0$ , como es bien conocido [T76a], sino que dicho valor es una cota superior a la derivada logarítmica (ver *Figura 2.7*). La *Tabla 2.11* muestra los valores de  $h(0)$  calculados con funciones de onda de tipo Hylleraas con 20 términos [D92c] así como los valores *exactos* de dicha magnitud [T77b].

Como comprobaremos en la Sec. 3.7, estas propiedades constituyen un inmejorable punto de partida para obtener relaciones relevantes entre magnitudes interelectrónicas, además de aportar una mayor introspección en la estructura atómica a través de la distribución de pares electrónicos.

### 2.3.3 Momentos de la Densidad Electrónica de Pares y Algunos Valores Locales

Los momentos de la densidad electrónica de pares  $h(u)$ :

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

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  $h(u)$ .

En la Sec. 3.7 veremos que existe una estrecha relación entre los valores esperados  $\langle u^k \rangle$  y algunas características *locales* 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 [T87b]

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

así como  $k = 0$ , que representa el número total de pares electrónicos para el sistema de  $N$  electrones [T87b]

$$\langle u^0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2}$$

La *Tabla 2.12* muestra algunos de estos valores esperados así como otras características de  $h(u)$  para los átomos helioides con carga nuclear  $Z = 1, 2, 3, 5$  y 10.

En la Sec. 2.3.3, se puso de manifiesto que numerosos sistemas atómicos presentan una densidad de pares electrónicos unimodal, es decir, con un sólo máximo local. La localización,  $u_{max}$ , así como la intensidad,  $h_{max}$ , de dicho máximo será también objeto preferente de nuestro interés. En particular, veremos que  $h_{max}$  está relacionado con la energía de repulsión  $E_{ee}$  y que, dicha

	Z=1		Z=2		Z=3		Z=5		Z=10	
	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto
$-E$	0.527742	0.527751	2.903722	2.903724	7.279910	7.279913	22.030966	22.030970	93.906798	93.906802
$h(0)$	0.00282245	0.002740	0.106852	0.106352	0.535251	0.533808	3.31617	3.31478	32.6619	32.6432
$h_{max}$	0.00403015		0.116518		0.556017		3.36256		32.7686	
$u_{max}$	0.926347		0.191818		0.0819881		0.0290989		0.00702138	
$\langle u^{-5/2} \rangle$	0.159814		2.78610		10.2233		45.3992		299.350	
$\langle u^{-2} \rangle$	0.155344	0.155108	1.46510	1.46477	4.08291	4.08225	13.3080	13.3075	59.6975	59.6946
$\langle u^{-3/2} \rangle$	0.203191		1.08024		2.31488		5.58758		17.1603	
$\langle u^{-1} \rangle$	0.311136	0.311022	0.945819	0.945818	1.56772	1.56772	2.81471	2.81470	5.93725	5.93724
$\langle u^{-1/2} \rangle$	0.533101		0.930219		1.19646		1.60189		2.32514	
$\langle u^0 \rangle$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\langle u^{1/2} \rangle$	2.02757		1.15614		0.899952		0.672893		0.463964	
$\langle u \rangle$	4.40654	4.41269	1.42208	1.42207	0.862320	0.862315	0.482435	0.482436	0.229492	0.229492
$\langle u^{3/2} \rangle$	10.2039		1.84658		0.872666		0.365498		0.120002	
$\langle u^2 \rangle$	25.0595	25.2020	2.51649	2.51644	0.927083	0.927064	0.290790	0.290791	0.0659173	0.0659174
$\langle u^{5/2} \rangle$	65.0207		3.58263		1.02899		0.241769		0.0378482	
$\langle u^3 \rangle$	177.627	180.601	5.30840	5.30800	1.18864	1.18856	0.209239	0.209243	0.0226253	0.0226254
$\langle u^{7/2} \rangle$	509.244		8.16095		1.42449		0.187886		0.0140352	
$\langle u^4 \rangle$	1527.21	1590.0	12.9839	12.9812	1.76633	1.7660	0.174568	0.17458	0.00900984	0.0090100

Tabla 2.12: Comparación entre la energía total  $E$ , la densidad de pares electrónicos en el origen  $h(0)$ , la intensidad  $h_{max}$  y la localización  $u_{max}$  del máximo de  $h(u)$  así como varios momentos interelectrónicos  $\langle u^\alpha \rangle$  para algunos átomos helioides (en u.a.).

energía, junto con  $\langle u^{-2} \rangle$  y/o  $\langle u \rangle$ , proporciona una cota superior a la localización del máximo,  $u_{max}$ . El interés de la obtención de cotas en términos de  $E_{ee}$  es conocido desde hace tiempo [K57a, K59b, B73a].

Por último, mencionemos que  $h(0)$  constituye una medida de la *probabilidad de coalescencia electrón-electrón*. Puede mostrarse fácilmente que, en efecto,

$$h(0) = \langle \delta(\mathbf{u}) \rangle$$

Dicha magnitud juega un papel relevante en los cálculos de correcciones relativistas [B57a] y radiativas [K57c] a la energía del estado fundamental de átomos e iones.

La conocida relación de cúspide  $h'(0) = h(0)$  ha sido extendida en el presente trabajo en la forma  $h'(u) \leq h(u)$  [D92b]. Esta propiedad permitirá relacionar, como veremos en la Sec. 3.7.4, el valor  $h(0)$  con algunos momentos  $\langle u^k \rangle$  de  $h(u)$ , en forma de cotas inferiores, así como también con  $u_{max}$  en forma de cotas superiores. En particular, vale la pena destacar aquí que el valor  $h(0)$  de los sistemas atómicos con una densidad de pares unimodal cae dentro del intervalo [D92c]:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{E_{ee}^2 + \langle u^{-2} \rangle \left( \langle u^{-2} \rangle - \frac{N(N-1)}{2} \right)}{2E_{ee} + \frac{N(N-1)}{2}} \leq h(0) \leq \frac{1}{4\pi} \frac{\langle u^{-2} \rangle}{u_{max}}$$

Para más detalles, ver las Secs. 3.7.2 y 3.7.4.

## Capítulo 3

# Relaciones entre Diversas Magnitudes Atómicas

El principal objetivo de este trabajo es la obtención de un mayor grado de introspección en la estructura de sistemas multifermiónicos, especialmente átomos. El conocimiento de determinadas propiedades generales inherentes a dichos sistemas, como las que han sido estudiadas en el capítulo anterior, permite llegar a establecer relaciones, generalmente en forma de desigualdades matemáticamente rigurosas, que involucran magnitudes experimentalmente medibles, o bien con un significado físico importante. En este capítulo, serán descritas dichas relaciones y el modo en que se produce su obtención, para estudiar numéricamente su bondad en el Capítulo 4.

### 3.1 Metodología

A medida que conocemos más y más características de las magnitudes que describen a los sistemas multifermiónicos (e.g. las densidades monoparticulares), somos capaces, en base a resultados matemáticos rigurosos bien conocidos, de

conseguir una mayor información sobre magnitudes físicas relevantes de dichos sistemas. En esta sección, vamos a describir con detalle dicha metodología, que comprende técnicas muy variadas (e.g. técnicas variacionales, problemas de momentos, tratamiento de ecuaciones diferenciales,...).

### 3.1.1 Método Variacional: Multiplicadores de Lagrange

Sea la función  $\rho(\mathbf{r})$  una función densidad asociada a un sistema multifermiónico (e.g. la densidad electrónica de carga en átomos). El conocimiento de los valores  $\sigma_i$  de determinados observables físicos  $g_i(\mathbf{r})$  en el estado descrito por dicha función

$$\sigma_i \equiv \int g_i(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (i = 1, \dots, k) \quad (3.1)$$

permite acotar en determinados casos, como veremos a continuación, el valor de la funcional de la densidad

$$F = \int F[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$$

Para obtener dicha cota se hará uso, como suele ser habitual en este tipo de problemas, del método de los multiplicadores de Lagrange [D85a, G87a, D88a]. Sean  $\{\lambda_1 \dots \lambda_k\}$  dichos multiplicadores. Sea  $f(\mathbf{r})$  una función con iguales valores esperados  $\sigma_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ) a los de  $\rho(\mathbf{r})$ , que haga que la funcional  $F$  alcance un máximo o un mínimo. Entonces, si  $f(\mathbf{r})$  sufre una variación de primer orden, la condición de éxtremal impuesta a  $f(\mathbf{r})$  hace que se verifique

$$\delta \left( \int F[f(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^k \lambda_i \int g_i(\mathbf{r})f(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) = 0 \quad (3.2)$$

siendo  $\delta f(\mathbf{r})$  la variación de primer orden que sufre  $f(\mathbf{r})$ . Puesto que

$$\delta F[f] = F'[f]\delta f$$

se obtiene a partir de (3.2)

$$\int F'[f(\mathbf{r})]\delta f(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^k \lambda_i \int g_i(\mathbf{r})\delta f(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$$

Esto debe ser válido para cualquier  $\delta f(\mathbf{r})$  por alcanzar  $F$  un extremo en  $f$ . Por tanto,

$$F'[f(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^k \lambda_i g_i(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

De este modo, se obtiene una relación entre la función  $f$  en la cual  $F$  tiene un extremo y los observables  $g_i$  considerados de partida. Para calcular  $\int F[f(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$  habrá que *despejar*  $f$  de la anterior ecuación, cuando ello sea posible. Esto nos proporciona una expresión para  $f$  en la que aparecen los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_j$ , que pueden ser calculados resolviendo el sistema de ecuaciones

$$\sigma_i = \int g_i(\mathbf{r})f(\mathbf{r}; \lambda_1, \dots, \lambda_k)d\mathbf{r} \quad (i = 1, \dots, k)$$

Este proceso no siempre será posible llevarlo a cabo en forma analítica, dependiendo de la complejidad de las ecuaciones, según el número  $k$  de observables involucrados y la dificultad en despejar  $f$  de (3.3).

Si todas estas dificultades son superadas, la magnitud  $\int F[f(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ , que depende de los valores esperados  $\sigma_i$  de observables asociados a  $\rho(\mathbf{r})$ , constituye una cota superior o inferior a  $\int F[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ .

En el caso en que  $F''[f]$  tenga un signo bien definido, es posible determinar si se trata de una cota superior o inferior. Para ello, basta con hacer un desarrollo de Taylor de  $F[\rho]$  en torno a  $\rho = f$ :

$$F[\rho] = F[f] + F'[f](\rho - f) + \frac{1}{2}F''[f_1](\rho - f)^2$$

siendo  $f_1$  una función comprendida, en cada punto, entre  $f$  y  $\rho$ . Integrando en esta expresión, y teniendo en cuenta (3.1) y (3.3), se obtiene

$$\int F[\rho]d\mathbf{r} - \int F[f]d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int (\rho - f)^2 F''[f_1]d\mathbf{r}$$

La diferencia entre ambas integrales tiene un signo definido si también lo tiene  $F''[f_1]$ . Por tanto, en aquellos casos en que  $F''$  tenga signo positivo (negativo), podremos decir que  $\int F[f]d\mathbf{r}$  es una cota inferior (superior) a  $\int F[\rho]d\mathbf{r}$ .

En las Secs. 3.3, 3.4 y 3.7 se llevarán a cabo diversas aplicaciones de esta técnica para las densidades  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\gamma(\mathbf{p})$  e  $I(\mathbf{u})$  en el caso atómico.

### 3.1.2 Desigualdades Integrales Clásicas

Las condiciones de existencia de distribuciones de probabilidad permiten la obtención de desigualdades que involucran a algunos de sus momentos. En la literatura se han encontrado numerosos teoremas de existencia de este tipo.

Puesto que los momentos de las diferentes funciones densidad que utilizamos en el presente trabajo constituyen los elementos básicos de nuestro estudio, es necesario ante todo definirlos con toda claridad.

Consideremos la derivada  $n$ -ésima de la densidad de carga,  $\rho^{(n)}(r)$ . Se sabe que la función  $(-1)^n \rho^{(n)}(r)$  es no-negativa, i.e. que [A91b]

$$(-1)^n \rho^{(n)}(r) \geq 0 \quad (3.4)$$

en el sentido discutido en la Sec. 2.2.3. Los momentos  $\mu_\alpha^{(n)} \equiv (-1)^n \int_0^\infty r^\alpha \rho^{(n)}(r)dr$  de esta función son

$$\mu_{\alpha}^{(n)} = \begin{cases} \alpha!(-1)^{n-\alpha-1}\rho^{(n-\alpha-1)}(0) & , \alpha = 0, 1, \dots, n-1 \\ \frac{\Gamma(\alpha+1)}{4\pi\Gamma(\alpha-n+1)}\langle r^{\alpha-n-2} \rangle & , \alpha > n-1 \end{cases} \quad (3.5)$$

En particular, para  $n=0, 1$  y  $2$  se tiene

$$\mu_{\alpha}^{(0)} = \frac{\langle r^{\alpha-2} \rangle}{4\pi} \quad \text{con } \alpha > -1$$

$$\mu_{\alpha}^{(1)} = \begin{cases} \rho(0) & \text{si } \alpha = 0 \\ \frac{\alpha}{4\pi}\langle r^{\alpha-3} \rangle & \text{si } \alpha > 0 \end{cases}$$

$$\mu_{\alpha}^{(2)} = \begin{cases} -\rho'(0) & \text{si } \alpha = 0 \\ \rho(0) & \text{si } \alpha = 1 \\ \frac{\alpha(\alpha-1)}{4\pi}\langle r^{\alpha-4} \rangle & \text{si } \alpha > 1 \end{cases}$$

La no-negatividad de  $(-1)^n \rho^{(n)}(r)$  permite aplicar diferentes teoremas en base a los momentos  $\mu_{\alpha}^{(n)}$ . Así, podemos enumerar numerosas técnicas matemáticas (e.g. desigualdades de Hölder, teorema de Pólya, problema de momentos de Stieltjes, teorema de Dresher, desigualdades de Tchebycheff, desigualdad de Zagier,...) que proporcionan relaciones entre las magnitudes definidas por (3.5).

Otras técnicas (e.g. problema de momentos de Hausdorff) pueden análogamente hacer uso de los momentos asociados a otras funciones relacionadas con la densidad de carga  $\rho(r)$ . Tal es el caso de la función  $F(z)$ , definida sobre el intervalo  $[0, (8\epsilon)^{-1/2}]$ , que aparece en la expresión (2.18) de la Sec. 2.2.5. Los momentos de esta función (que de aquí en adelante denotaremos por  $\mu_{\alpha}^{(F)}$ ) son (ver Sec. 2.2.5):

$$\mu_{\alpha}^{(F)} = \begin{cases} \frac{\langle r^{\alpha-2} \rangle}{4\pi\Gamma(\alpha+1)} & \text{si } \alpha > -1 \\ (-1)^{\alpha+1} \rho^{(-\alpha-1)}(0) & \text{si } \alpha = -1, -2, \dots \end{cases} \quad (3.6)$$

Muchas de las relaciones obtenidas a partir de los diferentes teoremas mencionados con anterioridad son coincidentes. Es fácil demostrar, por ejemplo, que el teorema de Pólya es, desde este punto de vista, equivalente al problema de momentos de Stieltjes [A89a]. En esta sección centraremos nuestro estudio en una de las técnicas más conocidas, la *desigualdad de Hölder generalizada* [M79a]. Dicha desigualdad establece que

$$\left[ \int_a^b |h(r)g(r)|^m d\alpha(r) \right]^{1/m} \leq \left[ \int_a^b |h(r)|^p d\alpha(r) \right]^{1/p} \left[ \int_a^b |g(r)|^q d\alpha(r) \right]^{1/q}$$

teniendo en cuenta que

- $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{m}$  con  $p, q, m > 0$ .
- $\alpha(r)$  es una función no-decreciente y acotada en  $[a, b]$ .
- $h(r)$  y  $g(r)$  son dos funciones cualesquiera definidas en  $[a, b]$ .

Puesto que se verifica (3.4) podemos considerar el estudio con

$$d\alpha_n(r) = (-1)^n \rho^{(n)}(r) dr$$

en el intervalo  $[0, +\infty[$ ; asimismo, ya que  $F(z) \geq 0$ , es necesario estudiar también

$$d\alpha_F(z) = F(z) dz$$

en el intervalo  $[0, (8\epsilon)^{-1/2}]$ .

Las funciones

$$h(r) = r^\gamma$$

$$g(r) = r^\delta$$

proporcionan desigualdades entre momentos  $\mu_\alpha^{(n)}$ . En efecto:

$$\begin{aligned} \left[ \int_0^\infty r^{(\gamma+\delta)m} (-1)^n \rho^{(n)}(r) dr \right]^{1/m} &\leq \left[ \int_0^\infty r^{\gamma p} (-1)^n \rho^{(n)}(r) dr \right]^{1/p} \times \\ &\times \left[ \int_0^\infty r^{\delta q} (-1)^n \rho^{(n)}(r) dr \right]^{1/q} \end{aligned}$$

o bien

$$\left[ \mu_{(\gamma+\delta)m}^{(n)} \right]^{1/m} \leq \left[ \mu_{\gamma p}^{(n)} \right]^{1/p} \left[ \mu_{\delta q}^{(n)} \right]^{1/q}$$

Aunque en esta expresión aparecen 5 parámetros, se puede reescribir en términos de tan sólo 3 parámetros independientes:

$$\left[ \mu_\lambda^{(n)} \right]^{\omega-\phi} \leq \left[ \mu_\omega^{(n)} \right]^{\lambda-\phi} \left[ \mu_\phi^{(n)} \right]^{\omega-\lambda} \quad (3.7)$$

con la restricción  $0 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega$ .

Esta expresión puede ser igualmente utilizada cuando se toman en consideración los momentos de  $F(z)$ , sustituyendo los  $\mu^{(n)}$  por los  $\mu^{(F)}$ :

$$\left( \mu_\lambda^{(F)} \right)^{\omega-\phi} \leq \left( \mu_\omega^{(F)} \right)^{\lambda-\phi} \left( \mu_\phi^{(F)} \right)^{\omega-\lambda} \quad (3.8)$$

con  $\phi \leq \lambda \leq \omega$ . Es interesante subrayar que (3.8) proporciona los mismos resultados que (3.7) en el caso límite  $n \rightarrow \infty$ , es decir, para densidades completamente monótonas. Esto no es sorprendente, ya que, como se puso de manifiesto en la Sec. 2.2.5, la positividad de  $F(z)$  implica la completa monotonía de  $\rho(r)$ .

Atendiendo a (3.5) y (3.6), resulta interesante estudiar los siguientes casos:

1. Relaciones entre tres derivadas en el origen.
2. Relaciones entre dos derivadas en el origen y un valor esperado radial.
3. Relaciones entre una derivada en el origen y dos valores esperados radiales.
4. Relaciones entre tres valores esperados radiales.

Para mostrar los resultados que siguen a continuación, es necesario aclarar que se han efectuado algunos cambios sencillos de variables en (3.7) y (3.8).

- Caso 1.

Obtenemos relaciones entre tres derivadas a partir de (3.7):

$$\begin{aligned} [(n-1-\lambda)!(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)]^{\omega-\phi} &\leq [(n-1-\phi)!(-1)^\phi \rho^{(\phi)}(0)]^{\omega-\lambda} \times \\ &\times [(n-1-\omega)!(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)]^{\lambda-\phi} \end{aligned}$$

con  $0 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega \leq n-1$ , y a partir de (3.8):

$$[(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)]^{\omega-\phi} \leq [(-1)^\phi \rho^{(\phi)}(0)]^{\omega-\lambda} [(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)]^{\lambda-\phi}$$

con  $0 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega$ .

- Caso 2.

Aquí aparecen dos derivadas en el origen y un valor esperado radial, a partir de (3.7):

$$\begin{aligned} [(n-1-\lambda)!(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)]^{\omega-\phi} &\leq [(n-1-\omega)!(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)]^{\lambda-\phi} \times \\ &\times \left[ \frac{\Gamma(n-\phi)}{4\pi\Gamma(-\phi)} \langle r^{-\phi-3} \rangle \right]^{\omega-\lambda} \end{aligned}$$

con  $\phi < 0 \leq \lambda \leq \omega \leq n-1$ , y a partir de (3.8):

$$\left[(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)\right]^{\omega-\phi} \leq \left[(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)\right]^{\lambda-\phi} \left[\frac{\langle r^{-\phi-3} \rangle}{4\pi\Gamma(-\phi)}\right]^{\omega-\lambda}$$

con  $\phi < 0 \leq \lambda \leq \omega$ .

- Caso 3.

Tenemos ahora dos valores esperados radiales y una derivada en el origen.

Teniendo en cuenta (3.7):

$$\begin{aligned} \left[\frac{\Gamma(n-\lambda)}{4\pi\Gamma(-\lambda)} \langle r^{-\lambda-3} \rangle\right]^{\omega-\phi} &\leq \left[(n-1-\omega)!(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)\right]^{\lambda-\phi} \times \\ &\times \left[\frac{\Gamma(n-\phi)}{4\pi\Gamma(-\phi)} \langle r^{-\phi-3} \rangle\right]^{\omega-\lambda} \end{aligned}$$

con  $\phi \leq \lambda < 0 \leq \omega \leq n-1$ , y a partir de (3.8):

$$\left[\frac{\langle r^{-\lambda-3} \rangle}{4\pi\Gamma(-\lambda)}\right]^{\omega-\phi} \leq \left[(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)\right]^{\lambda-\phi} \left[\frac{\langle r^{-\phi-3} \rangle}{4\pi\Gamma(-\phi)}\right]^{\omega-\lambda}$$

con  $\phi \leq \lambda < 0 \leq \omega$ .

- Caso 4.

Las relaciones involucran, en este caso, a tres valores esperados radiales, tanto a partir de (3.7)

$$\left[\frac{\Gamma(n+\lambda)}{\Gamma(\lambda)} \langle r^{\lambda-3} \rangle\right]^{\omega-\phi} \leq \left[\frac{\Gamma(n+\phi)}{\Gamma(\phi)} \langle r^{\phi-3} \rangle\right]^{\omega-\lambda} \left[\frac{\Gamma(n+\omega)}{\Gamma(\omega)} \langle r^{\omega-3} \rangle\right]^{\lambda-\phi}$$

con  $0 < \phi \leq \lambda \leq \omega$  como considerando la expresión (3.8):

$$\left[\frac{\langle r^{\lambda-3} \rangle}{\Gamma(\lambda)}\right]^{\omega-\phi} \leq \left[\frac{\langle r^{\phi-3} \rangle}{\Gamma(\phi)}\right]^{\omega-\lambda} \left[\frac{\langle r^{\omega-3} \rangle}{\Gamma(\omega)}\right]^{\lambda-\phi}$$

con  $0 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ .

Todas estas relaciones serán debidamente utilizadas en el presente capítulo (ver Secs. 3.2, 3.4 y 3.7) para obtener información acerca de determinados observables físicos. No sólo haremos hincapié en los casos  $n = 0, 1, 2$  sino también en las relaciones asociadas a densidades completamente monótonas, i.e cuando  $n \rightarrow \infty$ .

### 3.1.3 Problema de Momentos de Stieltjes

La naturaleza de las desigualdades que van a ser estudiadas en la presente sección difiere notablemente de las mostradas con anterioridad, en el sentido de que permiten ir aumentando sucesivamente la precisión de las mismas a medida que adquirimos un mejor conocimiento de la función densidad en estudio a través de sus momentos.

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  $\nu_i$ . Este planteamiento constituye el llamado *problema de momentos de Stieltjes* [S43a].

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  $k = 0, 1, \dots, \left[ \frac{n-1}{2} \right]$  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 [S43a]

$$\Delta_k^0 \geq 0 \quad ; \quad \Delta_k^1 \geq 0 \quad \forall k = 0, 1, \dots, \left[ \frac{n-1}{2} \right] \quad (3.9)$$

Esto significa que, dada una función  $f(r) \geq 0$ , podremos obtener un conjunto de infinitas relaciones entre sus momentos sin más que hacer uso de la condición necesaria (3.9).

Es inmediato comprobar que la condición  $\Delta_k^0 \geq 0$  se puede transformar en la condición mucho más general (y que también implica  $\Delta_k^1 \geq 0$ )

$$\Delta_k^\alpha(t) \equiv \begin{vmatrix} \nu_\alpha & \nu_{\alpha+t} & \dots & \nu_{\alpha+kt} \\ \nu_{\alpha+t} & \nu_{\alpha+2t} & \dots & \nu_{\alpha+(k+1)t} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\alpha+kt} & \nu_{\alpha+(k+1)t} & \dots & \nu_{\alpha+2kt} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.10)$$

siendo  $\alpha$  y  $t$  parámetros cualesquiera ( $t > 0$ ) para los que existe el conjunto de momentos  $\{\nu_\alpha, \dots, \nu_{\alpha+2kt}\}$ . En efecto, definamos la función

$$g(r) = \frac{1}{t} r^{\frac{\alpha+1}{t}-1} f(r^{1/t})$$

Esta función es definida positiva si lo es  $f(r)$ . Los momentos de  $g(r)$  se pueden expresar en términos de los de  $f(r)$ :

$$\mu_p \equiv \int_0^\infty r^p g(r) dr = \frac{1}{t} \int_0^\infty r^{p+\frac{\alpha+1}{t}-1} f(r^{1/t}) dr = \nu_{\alpha+pt}$$

El determinante  $\Delta_k^0$  asociado a  $\{\mu_i\}$  es:

$$\Delta_k^0 = \begin{vmatrix} \mu_0 & \mu_1 & \cdots & \mu_k \\ \mu_1 & \mu_2 & \cdots & \mu_{k+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_k & \mu_{k+1} & \cdots & \mu_{2k} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \nu_\alpha & \nu_{\alpha+t} & \cdots & \nu_{\alpha+kt} \\ \nu_{\alpha+t} & \nu_{\alpha+2t} & \cdots & \nu_{\alpha+(k+1)t} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\alpha+kt} & \nu_{\alpha+(k+1)t} & \cdots & \nu_{\alpha+2kt} \end{vmatrix} = \Delta_k^\alpha(t)$$

con lo que se demuestra la desigualdad (3.10).

Puesto que  $\Delta_k^\alpha(t) \geq 0 \quad \forall t > 0$  y se verifica que

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \Delta_k^\alpha(t) = 0$$

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{d}{dt} \Delta_k^\alpha(t) = 0$$

entonces también es necesario que

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{d^m}{dt^m} \Delta_k^\alpha(t) > 0 \quad (3.11)$$

siendo  $m$  el orden más bajo de la derivada cuyo límite para  $t \rightarrow 0^+$  es un número distinto de 0.

Es interesante escribir en forma explícita el desarrollo de los determinantes  $\Delta_k^\alpha(t)$  para los casos  $k = 1, 2$  (en adelante no consideraremos el caso trivial  $k = 0$ ):

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

$$k = 2, \quad \nu_\alpha \nu_{\alpha+2t} \nu_{\alpha+4t} + 2\nu_{\alpha+t} \nu_{\alpha+2t} \nu_{\alpha+3t} - \nu_{\alpha+2t}^2 - \\ - \nu_{\alpha+t}^2 \nu_{\alpha+4t} - \nu_\alpha \nu_{\alpha+3t}^2 \geq 0$$

Un desarrollo por filas o columnas de  $\Delta_k^\alpha(t)$  permite expresar la condición (3.10) en forma de cota inferior a  $\nu_\alpha$  en términos de  $\{\nu_{\alpha+t}, \nu_{\alpha+2t}, \dots, \nu_{\alpha+2kt}\}$ . En efecto:

$$\nu_\alpha \begin{vmatrix} \nu_{\alpha+2t} & \cdots & \nu_{\alpha+kt} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\alpha+(k+1)t} & \cdots & \nu_{\alpha+2kt} \end{vmatrix} - \theta(\nu_{\alpha+t}, \dots, \nu_{\alpha+2kt}) \geq 0$$

o bien

$$\nu_\alpha \geq \frac{\theta(\nu_{\alpha+t}, \dots, \nu_{\alpha+2kt})}{\begin{vmatrix} \nu_{\alpha+2t} & \cdots & \nu_{\alpha+kt} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{\alpha+(k+1)t} & \cdots & \nu_{\alpha+2kt} \end{vmatrix}}$$

donde se ha hecho uso de la positividad del denominador, garantizada sin más que aplicar (3.10) en la forma

$$\Delta_{k-1}^{\alpha+2t}(t) \geq 0$$

La función  $\theta$  es el adjunto del elemento  $\nu_\alpha$  de la matriz cuyo determinante denotamos por  $\Delta_k^\alpha(t)$ .

La expresión (3.11) proporciona relaciones también entre valores esperados que contienen potencias del logaritmo de la variable de integración. Concretamente, para  $k = 1$ ,

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{d^2}{dt^2} \Delta_1^\alpha(t) > 0 \implies \nu_\alpha \nu_\alpha'' - \nu_\alpha'^2 \geq 0$$

donde se ha usado la notación

$$\begin{aligned} \nu_\alpha' &\equiv \int_0^\infty r^\alpha (\ln r) f(r) dr \\ \nu_\alpha'' &\equiv \int_0^\infty r^\alpha (\ln r)^2 f(r) dr \end{aligned}$$

En el próximo capítulo, todas las expresiones aquí mostradas servirán de base para la obtención de relaciones matemáticamente rigurosas entre diferentes propiedades atómicas, tomando como punto de partida la positividad de

determinadas funciones, como pueden ser la densidad atómica de carga  $\rho(r)$  y sus derivadas [A90a, A91a, A91b, A92b], la densidad de momento  $\gamma(p)$  [A91a], la densidad de pares electrónicos  $h(u)$  [D92a] y la función  $h(u) - h'(u)$  [D92c], etc. Normalmente haremos uso tan sólo de las expresiones con  $k = 1, 2$  (es decir, asociadas a los determinantes de órdenes 2 y 3 respectivamente), ya que la complejidad de las relaciones obtenidas para  $k \geq 3$  las hace poco manejables analíticamente. No obstante, hay que subrayar que la obtención de expresiones para  $k \geq 3$  es un método seguro de mejorar los resultados explícitamente mostrados, a partir del conocimiento de un mayor número de propiedades asociadas a la densidad correspondiente.

### 3.1.4 Problema de Momentos de Hausdorff

La condición necesaria de existencia de una función densidad bajo las hipótesis del problema de momentos de Stieltjes ha permitido en la sección previa la obtención de importantes relaciones entre magnitudes asociadas a dicha densidad.

Entre las hipótesis del problema hay que resaltar aquella que hace referencia al dominio de definición de la densidad. En el caso de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos, dicho dominio es el intervalo semiacotado  $[0, +\infty[$ . De no haber sido así, no hubiese sido posible efectuar el estudio por medio del teorema de Stieltjes.

No obstante, existen resultados similares para los casos en que el dominio no es semiacotado, así como para problemas relativos a densidades multidimensionales. Tal es el caso del llamado *problema de momentos de Hamburger* [S43a], cuya aplicabilidad se circunscribe a todas aquellas densidades definidas sobre toda la recta real.

En las secciones previas, no hemos mencionado en ningún caso funciones definidas en  $]-\infty, +\infty[$ . Sin embargo, la función  $F(z)$  introducida por Cioslowski

(ver Sec. 2.2.5) está definida sobre el intervalo  $[0, a]$ , siendo  $a$  un valor relacionado con el potencial atómico de ionización. La generalización llevada a cabo en la Sec. 2.2.5, que contiene a la función  $F(z)$  como un caso particular, define un conjunto de funciones  $F_n(z)$  siendo  $n$  un número real positivo, todas ellas definidas sobre intervalos acotados, que notaremos respectivamente por  $[0, a_n]$ .

Es importante hacer notar que la elección del límite superior  $a$  efectuada por Cioslowski viene motivada por el comportamiento asintótico de  $\rho(r)$  en forma exponencial (ver Sec. 2.1.3). Con esta elección, se pretende dar una descripción realista de la densidad  $\rho(r)$  en términos de  $F(z)$ . Como sabemos, la función  $F(z)$  (que, para cada átomo, viene determinada por la elección del límite superior  $a$ ) no es, en general, positiva. Este problema no se resuelve variando el límite superior de integración (es decir, el carácter positivo o no-positivo de  $F(z)$  es independiente del límite  $a$  empleado). Además, los momentos de las funciones  $F_n(z)$  también son independientes de  $a_n$ . Por todo esto, la elección  $a_n \rightarrow +\infty$  (i) no altera la validez o no de los resultados, (ii) no altera las relaciones obtenidas, puesto que los momentos no dependen de  $a_n$ , y (iii) permite la aplicación del problema de momentos de Stieltjes, puesto que en este caso  $F_n(z)$  estaría definida sobre toda la semirecta real positiva.

Como veremos en las próximas secciones, los resultados obtenidos planteando el problema de momentos de Stieltjes sobre  $F_n(z)$  coinciden plenamente con los que se derivan al considerar la propiedad de completa monotonía de  $\rho(r)$ . Sin embargo, la posibilidad de trabajar sobre un intervalo acotado abre nuevas posibilidades de obtención de relaciones entre magnitudes atómicas de interés haciendo uso de los teoremas de Hausdorff [S43a].

La existencia de alguna solución al problema de momentos de Hausdorff se plantea en los siguientes términos [S43a]: *Una condición necesaria y suficiente para que el problema de momentos de Hausdorff monodimensional*

$$\mu_\alpha = \int_0^1 t^\alpha d\phi, \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots$$

tenga una solución, es que las diferencias

$$\Delta^k \mu_\alpha \equiv \mu_\alpha - \binom{k}{1} \mu_{\alpha+1} + \binom{k}{2} \mu_{\alpha+2} + \dots + (-1)^k \mu_{\alpha+k}$$

con  $k, \alpha = 0, 1, 2, \dots$  sean todas positivas.

La aplicación de este teorema a las funciones atómicas  $F_n(z)$  con el límite superior que reproduce el comportamiento asintótico de la densidad de carga  $\rho(r)$ , es decir

$$a_n = (8\epsilon)^{-\frac{1}{2n}}$$

nos permite la obtención de relaciones que involucran al potencial de ionización,  $\epsilon$ , diversas derivadas de  $\rho(r)$  en el origen y/o diferentes valores esperados radiales de  $\rho(r)$ . La validez de dichas relaciones será tanto más rigurosa cuanto más realista sea la aproximación  $F(z) \geq 0$ .

Recordemos en este punto la expresión mostrada en la Sec. 2.2.5 para los momentos de  $F_n(z)$ :

$$\mu_\alpha^{(n)} \equiv \int_0^{(8\epsilon)^{-1/2n}} z^\alpha F_n(z) dz = \begin{cases} (-1)^{\frac{\alpha}{n}+1} \rho^{(-\frac{\alpha}{n}-1)}(0) & , \alpha = -n, -2n, \dots \\ \frac{\langle r^{\frac{\alpha}{n}-2} \rangle}{4\pi\Gamma(\frac{\alpha}{n}+1)} & , \alpha > -n \end{cases}$$

Un sencillo cambio de variable permite trabajar en el intervalo  $[0, 1]$ , lo que nos permite cumplir las hipótesis del problema de momentos de Hausdorff. Para ello, se define la función creciente  $\phi(t)$  en la forma

$$d\phi(t) = t^\beta F_n(a_n t) dt$$

Entonces, es sencillo comprobar que

$$\nu_{\alpha}^{(n)} \equiv \int_0^1 t^{\alpha} d\phi(t) = \frac{\mu_{\alpha+\beta}^{(n)}}{a_n^{\alpha+\beta+1}}$$

El teorema de Hausdorff permite, por tanto, afirmar que

$$\nu_{\alpha}^{(n)} - \binom{k}{1} \nu_{\alpha+1}^{(n)} + \binom{k}{2} \nu_{\alpha+2}^{(n)} + \dots + (-1)^k \nu_{\alpha+k}^{(n)} \geq 0$$

para todo  $k, \alpha = 0, 1, 2, \dots$  y para todo  $n > 0$ . Esta expresión contiene los momentos  $\{\nu_{\alpha}^{(n)}, \nu_{\alpha+1}^{(n)}, \dots, \nu_{\alpha+k}^{(n)}\}$ . Dependiendo de los valores que tomen los parámetros, se producen relaciones entre derivadas de la densidad en el origen, entre valores esperados radiales o entre ambos tipos de magnitudes. En próximas secciones se obtendrán diferentes resultados de interés por su aplicabilidad a sistemas físicos. En particular, destacar que para  $k = 1, 2$  las relaciones que aparecen son las siguientes:

$$\begin{aligned} k = 1, & \quad a_n \mu_{i+\beta}^{(n)} \geq \mu_{i+\beta+1}^{(n)} \\ k = 2, & \quad a_n^2 \mu_{i+\beta}^{(n)} + \mu_{i+\beta+2}^{(n)} \geq 2a_n \mu_{i+\beta+1}^{(n)} \end{aligned}$$

### 3.1.5 Desigualdades Integrales para Densidades Log-Convexas

En la Sec 2.2.4 se hizo notar que la propiedad de log-convexidad de una función (es decir, la positividad de la segunda derivada del logaritmo de dicha función) es más fuerte que la propiedad de convexidad.

Puesto que, en general, la densidad atómica de carga  $\rho(r)$  no es convexa (aunque la no-convexidad se manifiesta muy débilmente) tampoco será log-convexa. Este hecho fué mostrado en la Sec. 2.2.4, donde se pudo comprobar que sólo los átomos de hidrógeno y helio presentan una  $\rho(r)$  log-convexa.

Sin embargo, otras funciones relacionadas con  $\rho(r)$  sí que poseen la propiedad de log-convexidad. Tal es el caso de las funciones del tipo

$$f(r) = \frac{\rho(r)}{r^\alpha}$$

para todo  $\alpha \geq \alpha_0$ , siendo  $\alpha_0$  un valor fijo para cada átomo [A91c].

La existencia de teoremas relativos a los momentos de funciones log-convexas nos va a permitir, en la Sec. 3.2.5, obtener relaciones entre algunos valores esperados radiales de la densidad electrónica de carga y el valor  $\alpha_0$ .

Definimos la función

$$q(r) \equiv \frac{d^2}{dr^2} \ln f(r)$$

En la Sec. 2.2.4 se calcularon, para todos los átomos con  $Z \leq 54$ , los valores  $\alpha_0$  para los que se verificaba la condición

$$q(r) \geq 0 \quad \forall \alpha \geq \alpha_0$$

Hay que tener en cuenta que, debido al comportamiento asintótico (2.3), ha de ser  $\alpha_0 \geq \max\{\beta, 0\}$  con  $\beta = 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} - 1 \right)$  y siendo  $\epsilon$  el potencial de ionización.

La positividad de  $q(r)$  lleva consigo la log-convexidad, para  $p \geq 0$ , de los *momentos normalizados* [K61a, A91c]  $\lambda_p$ :

$$\lambda_p \equiv \frac{1}{\Gamma(p+1)} \int_0^\infty r^p f(r) dr$$

Estos momentos pueden ser expresados en términos de los valores esperados radiales de  $\rho(r)$ . En efecto:

$$\lambda_p = \frac{1}{\Gamma(p+1)} \int_0^\infty r^{p-\alpha} \rho(r) dr = \frac{\langle r^{p-\alpha-2} \rangle}{4\pi\Gamma(p+1)}$$

para  $p > \alpha - 1$ . La log-convexidad de  $\lambda_p$  para  $p \geq 0$  significa que se han de satisfacer las desigualdades [R73a, A91c]

$$\lambda_{ap+bq} \leq \lambda_p^a \lambda_q^b \quad (3.12)$$

para cualesquiera  $p, q \geq 0$  y  $a, b > 0$  con  $a + b = 1$ . Nótese que la igualdad se produce para  $p = q$ .

La expresión (3.12) se transforma en una relación entre valores esperados radiales. Para el caso óptimo  $\alpha = \alpha_0$ :

$$\frac{\langle r^{at+bu-2} \rangle}{\Gamma(at + bu + \alpha_0 + 1)} \leq \left[ \frac{\langle r^{t-2} \rangle}{\Gamma(t + \alpha_0 + 1)} \right]^a \left[ \frac{\langle r^{u-2} \rangle}{\Gamma(u + \alpha_0 + 1)} \right]^b$$

con  $u, t \geq 0$  y  $a + b = 1$ . Debido a la simetría de  $t$  y  $u$  en dicha relación, restringiremos nuestro estudio al caso  $t \geq u$ .

Antes de continuar adelante, hay que recordar que esta desigualdad, para el caso  $\alpha_0 = 0$  (es decir, para densidades log-convexas) fué obtenida en la Sec. 3.1.2 haciendo uso de la positividad de la función  $F(z)$  definida en (2.2.5) o bien de la completa monotonía de  $\rho(r)$ . Sin embargo, es necesario hacer algunas puntualizaciones. La propiedad de log-convexidad es más débil que la de completa monotonía. Por este motivo, las relaciones aquí obtenidas sólo coinciden con el *Caso 4* expuesto en la Sec. 3.1.2. La consideración de la completa monotonía proporciona adicionalmente los *Casos 1, 2 y 3* que no pueden ser obtenidos a partir de la log-convexidad de la densidad.

Los casos en que aparecen involucrados tan sólo valores esperados radiales de orden entero pueden ser descritos más cómodamente a través de los cambios

$$a = \frac{k}{n}$$

$$t - u = nm$$

siendo  $m, n, k, u$  números enteros ( $m, n > 0$ ;  $k = 0, 1, \dots, n$ ;  $u \geq 0$ ). Por tanto

$$\left[ \frac{\langle r^{km+u-2} \rangle}{\Gamma(km + u + \alpha_0 + 1)} \right]^n \leq \left[ \frac{\langle r^{nm+u-2} \rangle}{\Gamma(nm + u + \alpha_0 + 1)} \right]^k \left[ \frac{\langle r^{u-2} \rangle}{\Gamma(u + \alpha_0 + 1)} \right]^{n-k}$$

### 3.1.6 Tratamiento de la Ecuación de Schrödinger

En las secciones previas de este capítulo han sido mostradas diversas técnicas cuyo empleo sobre diferentes funciones densidad proporcionan resultados de gran valor. No obstante, la validez de su utilización se basa en la contrastación llevada a cabo, dentro de modelos realistas, de la existencia de determinadas propiedades que presentan los sistemas atómicos (especialmente en el estado fundamental), siendo tan sólo algunas de dichas relaciones rigurosamente ciertas, por serlo las propiedades de las que se derivan (e.g. la positividad de la densidad).

Sin embargo, en ningún momento se ha hecho uso de un hamiltoniano específico que describa el sistema en estudio. Esto significa que la validez de las relaciones mostradas en el marco de los sistemas atómicos puede ser extrapolada automáticamente a cualquier otro sistema físico (e.g núcleos, moléculas) cuya densidad característica (e.g. de carga, de momento,...) posea alguna de las propiedades a partir de las cuales se fundamentan los resultados.

Pero el conocimiento de las interacciones que gobiernan al sistema y, por tanto, de su hamiltoniano, proporciona una información adicional que debe ser explotada, en la medida de lo posible, para mejorar los resultados u obtener otros nuevos. Este proceso, en general, es complicado, ya que la ecuación de Schrödinger es, usualmente, de muy difícil tratamiento. Precisamente por ésto la Teoría Funcional de la Densidad pretende estudiar las propiedades de los sistemas físicos a través de la densidad monoparticular.

A pesar de las dificultades mencionadas, es posible obtener propiedades relevantes de la densidad monoparticular a partir de la ecuación de Schrödinger que verifica la función de onda del sistema. Entre dichas propiedades debemos destacar los comportamientos asintóticos de las densidades electrónicas de carga y de momento en átomos (ver Sec. 2.1.3).

En la Sec. 3.6, el potencial de ionización atómico podrá ser acotado en términos de valores esperados radiales y/o valores locales de la densidad de carga y sus derivadas. Algunas de estas cotas son rigurosas, en el sentido de que no presuponen ninguna propiedad de la densidad de carga, sino tan sólo que el sistema atómico viene descrito por un hamiltoniano electrostático en la aproximación de masa nuclear infinita, como el de la expresión (A.1).

En la Ref. [H77a] se muestra que el potencial de ionización en átomos,  $\epsilon$ , determina una region en la cual  $\rho(r)$  presenta algunas propiedades estructurales relevantes. La base de la demostración se encuentra en la ecuación (2.24) de dicha referencia:

$$-\frac{1}{2}u'' + \left(\epsilon - \frac{Z}{r}\right)u \leq 0$$

siendo  $u(r) \equiv r[\rho(r)]^{1/2}$ .

En [H77a] se demuestra que esta expresión es válida para cualquier átomo de carga nuclear  $Z$  cuya  $\rho(r)$  se obtiene de la ecuación de Schrödinger en la aproximación de masa nuclear infinita.

En términos de  $\rho(r)$ , la ecuación anterior se reescribe como [A92c]

$$\rho''(r) + \frac{2}{r}[\rho'(r) + 2Z\rho(r)] - 4\epsilon\rho(r) - \frac{1}{2} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \geq 0$$

o a partir de la derivada logarítmica (ver Sec. 2.2.1)

$$G(r) = -\frac{d}{dr} \ln \rho(r)$$

se obtiene

$$G^2(r) - \frac{4}{r}G(r) - 2G'(r) + \frac{8Z}{r} - 8\epsilon \geq 0$$

Teniendo en cuenta que  $G(0) = 2Z$  y que  $G(\infty) \equiv \lim_{r \rightarrow \infty} G(r) = (8\epsilon)^{1/2}$ , obtenemos una nueva inecuación diferencial:

$$\{G^2(r) - G^2(\infty)\} + \frac{4}{r} \{G(0) - G(r)\} - 2G'(r) \geq 0$$

En las Secs. 3.6.1, 3.6.2 y 3.6.3, un uso adecuado de todas estas ecuaciones proporcionará, de forma rigurosa, diversos resultados relevantes, válidos para cualquier sistema atómico cuyo hamiltoniano venga expresado por (A.1).

## 3.2 Valores Esperados Radiales y Logarítmicos

En las Secs. 1.2.1 y 1.2.4 se destacó el importante papel que juegan los valores esperados radiales y logarítmicos en el estudio de la distribución electrónica de los sistemas atómicos. En particular, varios de estos valores esperados no sólo tienen interés físico sino que además son experimentalmente medibles.

Diversos resultados en forma de desigualdades concernientes a valores esperados radiales son conocidos, algunos de ellos empíricos [P90a, G91a, P92a] y otros en base a propiedades de monotonía de la densidad [G79b, G81b, A91b, A91c, A92b].

Tomando como base las propiedades de los sistemas atómicos mostradas en el Capítulo 2, y haciendo uso de la metodología descrita en la sección precedente, procederemos a la obtención de diversas relaciones, matemáticamente rigurosas, entre diversos valores esperados radiales y/o logarítmicos. Aquellas relaciones en que aparezcan involucradas otras magnitudes (e.g. valores locales de la densidad, potencial de ionización,...) serán estudiadas en las Secs. 3.3 a 3.7.

Las expresiones que van a ser mostradas a continuación son muy generales en cuanto a las magnitudes que involucran. Algunos casos particulares de interés físico serán estudiados en el Capítulo 4; un examen de todos los casos

posibles sería demasiado extenso, habida cuenta de todas las magnitudes que pueden intervenir, la diversa metodología empleada y las diferentes propiedades a considerar de las densidades.

### 3.2.1 Relaciones Generales e Interpretación de los Resultados

Los momentos asociados a la función estudiada en la Sec. 2.2.3

$$G_{np}(r; \alpha) = (-1)^{n+p} \frac{d^p}{dr^p} \left[ \frac{(-1)^n \rho^{(n)}(r)}{r^\alpha} \right]$$

se expresan en términos de valores esperados radiales [A92b]:

$$\mu_q^{(np)}(\alpha) \equiv \int_0^\infty r^q G_{np}(r; \alpha) dr = \frac{p! \Gamma(n+t+3) \Gamma(n+p+\alpha+t+3)}{4\pi \Gamma(n+\alpha+t+3) \Gamma(t+3)} \langle r^t \rangle$$

para  $t > -3$ , donde  $t \equiv q - \alpha - p - n - 2$ .

El interés de llevar a cabo un estudio por medio de estos momentos es que se engloban gran cantidad de propiedades de la densidad, dependiendo de los valores particulares que tomen los parámetros que en ellos aparecen.

Así, cuando tomamos  $\alpha = 0$  estamos considerando que la densidad presenta monotonía de orden  $n+p$ . En particular, los casos  $n+p = 0, 1, 2$  corresponden, respectivamente, a las propiedades de positividad, monotonía decreciente y convexidad de la densidad. Cuando  $n+p \rightarrow \infty$  los resultados son válidos para una densidad completamente monótona.

Por contra, las expresiones con  $\alpha_{np} \neq 0$  (siendo  $\alpha_{np}$  la magnitud definida en la Sec. 2.2.3) recogen, de alguna manera, cuán lejos la función  $(-1)^n \rho^{(n)}(r)$  se encuentra de la monotonía de orden  $p$ .

La desigualdad de Hölder generalizada [M79a] establece, a partir de la positividad de  $G_{np}(r; \alpha)$ , una relación entre tres momentos  $\mu_q^{(np)}(\alpha)$ , que puede escribirse en la forma

$$\left[ F_{\lambda}^{(np)}(\alpha) \langle r^{\lambda} \rangle \right]^{\omega - \phi} \leq \left[ F_{\phi}^{(np)}(\alpha) \langle r^{\phi} \rangle \right]^{\omega - \lambda} \left[ F_{\omega}^{(np)}(\alpha) \langle r^{\omega} \rangle \right]^{\lambda - \phi}$$

con  $-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ , siendo

$$F_t^{(np)}(\alpha) \equiv \frac{\Gamma(n+t+3)\Gamma(n+p+\alpha+t+3)}{\Gamma(n+\alpha+t+3)\Gamma(t+3)}$$

En particular,

$$F_t^{(np)}(0) = \frac{\Gamma(n+p+t+3)}{\Gamma(t+3)}$$

Podemos obtener relaciones con mayor número de momentos haciendo uso del teorema de Stieltjes [S43a] con determinantes  $3 \times 3$  o superiores. Asimismo, teniendo en cuenta que

$$\frac{d}{dt} \langle r^t \rangle = \langle r^t \ln r \rangle$$

se obtiene la interesante relación

$$\begin{aligned} \langle r^t \rangle \langle r^t (\ln r)^2 \rangle &\geq \langle r^t \ln r \rangle^2 + [\Psi'(n+t+\alpha+3) - \\ &- \Psi'(n+p+t+\alpha+3) + \Psi'(t+3) - \Psi'(n+t+3)] \langle r^t \rangle^2 \end{aligned}$$

siendo  $\Psi'(x)$  la función trigamma

$$\Psi'(x) = \frac{d^2}{dx^2} \ln \Gamma(x)$$

Cuando  $\alpha = 0$  (i.e. para densidades  $(n+p)$ -monótonas):

$$\langle r^t \rangle \langle r^t (\ln r)^2 \rangle \geq \langle r^t \ln r \rangle^2 + [\Psi'(t+3) - \Psi'(n+p+t+3)] \langle r^t \rangle^2$$

Cuando  $n+p \rightarrow \infty$  (i.e. considerando la propiedad de completa monotonía):

$$\langle r^t \rangle \langle r^t (\ln r)^2 \rangle \geq \langle r^t \ln r \rangle^2 + \Psi'(t+3) \langle r^t \rangle^2$$

que, para el caso particular  $t = 0$ , se transforma en

$$N \langle (\ln r)^2 \rangle \geq \langle \ln r \rangle^2 + \left( \frac{\pi^2}{6} - \frac{5}{4} \right) N^2$$

### 3.2.2 Relaciones Universales

Entendemos por relaciones universales aquellas que son válidas para cualquier función densidad. Tomando  $n = p = 0$  en la Eq. (2.11) se está considerando tan sólo la propiedad de positividad de la densidad. En este caso,

$$\langle r^\lambda \rangle^{\omega-\phi} \leq \langle r^\phi \rangle^{\omega-\lambda} \langle r^\omega \rangle^{\lambda-\phi} \quad (-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega)$$

y análogamente en el espacio de momentos (con  $\omega < 5$ ).

Ejemplos:

$$N^3 \leq \langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

$$N^3 \leq \langle p^{-1} \rangle^2 \langle p^2 \rangle$$

$$N^5 \leq \langle p^{-1} \rangle^4 \langle p^4 \rangle$$

$$\langle p^2 \rangle^5 \leq \langle p^{-1} \rangle^2 \langle p^4 \rangle^3$$

$$\langle p^2 \rangle^2 \leq N \langle p^4 \rangle$$

Algunas de estas relaciones eran ya conocidas [G81b].

Por otra parte, el teorema de Stieltjes permite afirmar que

$$\begin{vmatrix} \langle r^\phi \rangle & \langle r^{\phi+t} \rangle & \langle r^{\phi+2t} \rangle \\ \langle r^{\phi+t} \rangle & \langle r^{\phi+2t} \rangle & \langle r^{\phi+3t} \rangle \\ \langle r^{\phi+2t} \rangle & \langle r^{\phi+3t} \rangle & \langle r^{\phi+4t} \rangle \end{vmatrix} \geq 0 \quad (t > 0, \phi > -3)$$

relación válida también con momentos de  $\gamma(p)$ .

Ejemplos:

$$N \langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle + 2N \langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \geq N^3 + \langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 + \langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

$$\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \langle r^3 \rangle + 2N \langle r \rangle \langle r^2 \rangle \geq \langle r \rangle^3 + \langle r^{-1} \rangle \langle r^2 \rangle^2 + N^2 \langle r^3 \rangle$$

$$N \langle p^{-2} \rangle \langle p^2 \rangle + 2N \langle p^{-1} \rangle \langle p \rangle \geq N^3 + \langle p^{-2} \rangle \langle p \rangle^2 + \langle p^{-1} \rangle^2 \langle p^2 \rangle$$

$$\begin{aligned}\langle p^{-1} \rangle \langle p \rangle \langle p^3 \rangle + 2N \langle p \rangle \langle p^2 \rangle &\geq \langle p \rangle^3 + \langle p^{-1} \rangle \langle p^2 \rangle^2 + N^2 \langle p^3 \rangle \\ N \langle p^2 \rangle \langle p^4 \rangle + 2 \langle p \rangle \langle p^2 \rangle \langle p^3 \rangle &\geq \langle p^2 \rangle^3 + N \langle p^3 \rangle^2 + \langle p \rangle^2 \langle p^4 \rangle\end{aligned}$$

Asimismo, los valores esperados logarítmicos verifican

$$\langle r^\phi \rangle \langle r^\phi (\ln r)^2 \rangle \geq \langle r^\phi \ln r \rangle^2 \quad (\phi > -3)$$

en particular

$$N \langle (\ln r)^2 \rangle \geq \langle \ln r \rangle^2$$

siendo válidas estas expresiones empleando las magnitudes complementarias en el espacio de momentos.

Otro tipo de relaciones universales entre valores esperados radiales son las que se obtienen haciendo uso de la cota [B75b]

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) \quad (3.13)$$

a la suma de entropías de información, y las cotas superiores a  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  [A92a] que se estudiarán en la Sec. 3.5.2. A partir de (3.23), (3.30) y (3.13) se llega a la siguiente relación [A89a]:

$$\langle r^{3/\alpha} \rangle^\alpha \langle p^{3/\beta} \rangle^\beta \geq \frac{9\pi}{16} \frac{\alpha^\alpha \beta^\beta e^{3-\alpha-\beta}}{\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1+\beta)} \quad (\alpha, \beta > 0)$$

Algunos casos particulares de interés son:

$$\begin{aligned}\langle r \rangle \langle p \rangle &\geq \frac{9\pi^{1/3}}{4e} N^2 \\ \langle r \rangle^2 \langle p^2 \rangle &\geq \frac{27\pi^{1/3}}{8e} N^3 \\ \langle r \rangle^4 \langle p^4 \rangle &\geq \frac{243\pi^{4/3}}{64e[\Gamma(3/4)]^{4/3}} N^5\end{aligned}$$

$$\langle r^2 \rangle \langle p \rangle^2 \geq \frac{27\pi^{1/3}}{8e} N^3$$

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

Se ha conseguido, como caso particular, la interesante relación  $\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq 9N^2/4$  obtenida por diversos autores [Y84a, G86c, A89a].

### 3.2.3 Densidades Monótonamente Decrecientes

Dada una función densidad  $\rho(r)$ , el conocimiento de propiedades de monotonía acerca de ella permite mejorar los resultados encontrados en la sección previa. En particular, si se conoce que  $\rho(r)$  es una función decreciente, es decir, si se verifica

$$\rho'(r) \leq 0$$

podemos afirmar que  $-\rho'(r)$  es una función positiva. Puesto que además tiene norma finita si  $\rho(0)$  es un valor finito, i.e.

$$\int_0^\infty [-\rho'(r)] dr = \rho(0)$$

entonces es posible considerar a  $-\rho'(r)$  como una función densidad.

La aplicación de los resultados encontrados previamente permite escribir la siguiente relación:

$$[(\lambda + 3)\langle r^\lambda \rangle]^{\omega - \phi} \leq [(\phi + 3)\langle r^\phi \rangle]^{\omega - \lambda} [(\omega + 3)\langle r^\omega \rangle]^{\lambda - \phi} \quad (-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega)$$

y análogamente en el espacio de momentos (con  $\omega < 5$ ) para aquellos sistemas para los que  $\gamma'(p) \leq 0$ .

Ejemplos:

$$27N^3 \leq 20\langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

$$27N^3 \leq 20\langle p^{-1} \rangle^2 \langle p^2 \rangle$$

$$243N^5 \leq 112\langle p^{-1} \rangle^4 \langle p^4 \rangle$$

$$3125\langle p^2 \rangle^5 \leq 1372\langle p^{-1} \rangle^2 \langle p^4 \rangle^3$$

$$25\langle p^2 \rangle^2 \leq 21N\langle p^4 \rangle$$

Estos resultados, así como los que se describen a continuación, generalizan ampliamente a los conocidos con anterioridad para densidades monótonamente decrecientes [G79b, A89a, A91a].

El teorema de Stieltjes permite afirmar que

$$\left| [\phi + (i+j)t + 3] \langle r^{\phi + (i+j)t} \rangle \right|_{i,j=0,1,2} \geq 0 \quad (t > 0, \phi > -3)$$

relación válida también con momentos de  $\gamma(p)$  cuando  $\gamma'(p) \leq 0$ .

Ejemplos:

$$15N\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle + 48N\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \geq 27N^3 + 16\langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 + 20\langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

$$48\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \langle r^3 \rangle + 120N\langle r \rangle \langle r^2 \rangle \geq 64\langle r \rangle^3 + 50\langle r^{-1} \rangle \langle r^2 \rangle^2 + 54N^2 \langle r^3 \rangle$$

$$15N\langle p^{-2} \rangle \langle p^2 \rangle + 48N\langle p^{-1} \rangle \langle p \rangle \geq 27N^3 + 16\langle p^{-2} \rangle \langle p \rangle^2 + 20\langle p^{-1} \rangle^2 \langle p^2 \rangle$$

$$48\langle p^{-1} \rangle \langle p \rangle \langle p^3 \rangle + 120N\langle p \rangle \langle p^2 \rangle \geq 64\langle p \rangle^3 + 50\langle p^{-1} \rangle \langle p^2 \rangle^2 + 54N^2 \langle p^3 \rangle$$

$$105N\langle p^2 \rangle \langle p^4 \rangle + 240\langle p \rangle \langle p^2 \rangle \langle p^3 \rangle \geq 125\langle p^2 \rangle^3 + 108N\langle p^3 \rangle^2 + 112\langle p \rangle^2 \langle p^4 \rangle$$

Asimismo, los valores esperados logarítmicos verifican

$$\langle r^\phi \rangle \langle r^\phi (\ln r)^2 \rangle \geq \langle r^\phi \ln r \rangle^2 + \left( \frac{\langle r^\phi \rangle}{\phi + 3} \right)^2 \quad (\phi > -3)$$

en particular

$$N\langle (\ln r)^2 \rangle \geq \langle \ln r \rangle^2 + \left( \frac{N}{3} \right)^2$$

y análogamente en el espacio de momentos cuando  $\gamma'(p) \leq 0$ .

### 3.2.4 Cotas Basadas en la Convexidad de Carga

Partiendo de la propiedad de convexidad (o monotonía de orden 2) de una función densidad (e.g. la densidad de carga para numerosos átomos en el estado fundamental), es decir [A90a],

$$\rho''(r) \geq 0$$

es posible incrementar la precisión de las cotas mostradas en secciones precedentes, donde sólo se consideró la monotonía de orden inferior a 2.

En este caso, la desigualdad a tres momentos estudiada previamente pasa a ser

$$[(\lambda + 3)(\lambda + 4)\langle r^\lambda \rangle]^{\omega - \phi} \leq [(\phi + 3)(\phi + 4)\langle r^\phi \rangle]^{\omega - \lambda} [(\omega + 3)(\omega + 4)\langle r^\omega \rangle]^{\lambda - \phi}$$

para  $-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ . Como ejemplo más interesante tenemos que, para  $\phi = -1$ ,  $\lambda = 0$  y  $\omega = 2$ :

$$8N^3 \leq 5\langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

que involucra al número de electrones, a la energía de atracción electrón-núcleo y a la susceptibilidad diamagnética.

El teorema de Stieltjes permite afirmar que

$$\left| [\phi + (i+j)t + 3][\phi + (i+j)t + 4] \langle r^{\phi + (i+j)t} \rangle \right|_{i,j=0,1,2} \geq 0$$

para todo  $t > 0$ ,  $\phi > -3$ . Ejemplos:

$$90N\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle + 360N\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \geq 216N^3 + 100\langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 + 135\langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

$$630\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \langle r^3 \rangle + 1800N\langle r \rangle \langle r^2 \rangle \geq 1000\langle r \rangle^3 + 675\langle r^{-1} \rangle \langle r^2 \rangle^2 + 756N^2 \langle r^3 \rangle$$

Asimismo, los valores esperados logarítmicos verifican

$$\langle r^\phi \rangle \langle r^\phi (\ln r)^2 \rangle \geq \langle r^\phi \ln r \rangle^2 + \left[ \frac{1}{(\phi+3)^2} + \frac{1}{(\phi+4)^2} \right] \langle r^\phi \rangle^2 \quad (\phi > -3)$$

en particular

$$N \langle (\ln r)^2 \rangle \geq \langle \ln r \rangle^2 + \left( \frac{5N}{12} \right)^2$$

### 3.2.5 Log-Convexidad de Carga

La propiedad de log-convexidad de una función  $f(r)$ , es decir [R73a],

$$\frac{d^2}{dr^2} \ln f(r) \geq 0$$

es más fuerte que la de convexidad, pero más débil que la de completa monotonía. Estudiaremos en esta sección las relaciones entre valores esperados radiales y logarítmicos que se obtienen cuando se considera la log-convexidad de la función  $\rho(r)/r^{\alpha_0}$  (ver Sec. 2.2.4). Como veremos, los resultados en el caso de que tratemos con densidades log-convexas (i.e. cuando  $\alpha_0 = 0$ ) son un caso particular de los que aparecen en la próxima sección, tomando como base la propiedad de completa monotonía.

Los momentos de la función  $f(r) = \rho(r)/r^{\alpha_0}$  son:

$$\lambda_j(\alpha_0) = \int_0^\infty r^j f(r) dr = \frac{1}{4\pi} \langle r^{j-\alpha_0} \rangle \quad (j > \alpha_0 - 3)$$

La log-convexidad de  $f(r)$  permite establecer la siguiente desigualdad entre valores esperados radiales [A91c] (ver Sec. 3.1.5):

$$\left[ \frac{\langle r^\lambda \rangle}{\Gamma(\lambda + \alpha_0 + 3)} \right]^{\omega - \phi} \leq \left[ \frac{\langle r^\phi \rangle}{\Gamma(\phi + \alpha_0 + 3)} \right]^{\omega - \lambda} \left[ \frac{\langle r^\omega \rangle}{\Gamma(\omega + \alpha_0 + 3)} \right]^{\lambda - \phi}$$

con  $-2 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega$ .

Un ejemplo de especial interés en sistemas atómicos corresponde a  $\phi = -1$ ,  $\lambda = 0$  y  $\omega = 2$ :

$$N^3 \leq \frac{(\alpha_0 + 2)^2}{(\alpha_0 + 3)(\alpha_0 + 4)} \langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

en el que aparecen relacionados el número de electrones del átomo ( $N$ ), la energía de atracción electrón-núcleo (esencialmente  $\langle r^{-1} \rangle$ ) y la susceptibilidad diamagnética (esencialmente  $\langle r^2 \rangle$ ).

### 3.2.6 Completa Monotonía de la Densidad

El estudio de las relaciones entre valores esperados radiales obtenidas partiendo de la monotonía de orden  $m$  de la densidad revela que lógicamente la precisión de las mismas aumenta al aumentar  $m$  [A91b]. Esto significa que las cotas son tanto más precisas cuanto más fuerte es la propiedad de la densidad a partir de la cual se obtienen los resultados.

El caso  $\alpha_{np} = 0$  proporciona relaciones válidas para magnitudes asociadas a densidades  $m$ -monótonas o monótonas de orden  $m$  [A91b, A92b] siendo  $m = n + p$ . La desigualdad de Hölder generalizada nos permite afirmar que, en este caso,

$$\left[ \frac{\Gamma(m + \lambda + 3)}{\Gamma(\lambda + 3)} \langle r^\lambda \rangle \right]^{\omega - \phi} \leq \left[ \frac{\Gamma(m + \phi + 3)}{\Gamma(\phi + 3)} \langle r^\phi \rangle \right]^{\omega - \lambda} \left[ \frac{\Gamma(m + \omega + 3)}{\Gamma(\omega + 3)} \langle r^\omega \rangle \right]^{\lambda - \phi}$$

con  $-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ . En el límite de completa monotonía [A91b], es decir, cuando  $m \rightarrow \infty$ , es fácil comprobar que la relación se transforma en

$$\left[ \frac{\langle r^\lambda \rangle}{\Gamma(\lambda + 3)} \right]^{\omega - \phi} \leq \left[ \frac{\langle r^\phi \rangle}{\Gamma(\phi + 3)} \right]^{\omega - \lambda} \left[ \frac{\langle r^\omega \rangle}{\Gamma(\omega + 3)} \right]^{\lambda - \phi}$$

con  $-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ . Se observa que esta expresión es la misma que se obtiene al considerar la desigualdad de Hölder en términos de los momentos

$\mu^{(F)}$  de la función  $F(z)$  (ver Sec. 3.1.2) así como la que se obtuvo en la sección precedente para densidades log-convexas (i.e. con  $\alpha_0 = 0$ ) con la salvedad de que la condición  $-2 \leq \phi$  que había que exigir entonces ha pasado a ser  $-3 < \phi$ . Esto es un reflejo del hecho de que la completa monotonía es una propiedad más fuerte que la de log-convexidad.

El cálculo de los determinantes de Hadamard  $3 \times 3$  asociados a los momentos de la densidad completamente monótona

$$\begin{vmatrix} \frac{\langle r^\phi \rangle}{\Gamma(\phi + 3)} & \frac{\langle r^{\phi+t} \rangle}{\Gamma(\phi + t + 3)} & \frac{\langle r^{\phi+2t} \rangle}{\Gamma(\phi + 2t + 3)} \\ \frac{\langle r^{\phi+t} \rangle}{\Gamma(\phi + t + 3)} & \frac{\langle r^{\phi+2t} \rangle}{\Gamma(\phi + 2t + 3)} & \frac{\langle r^{\phi+3t} \rangle}{\Gamma(\phi + 3t + 3)} \\ \frac{\langle r^{\phi+2t} \rangle}{\Gamma(\phi + 2t + 3)} & \frac{\langle r^{\phi+3t} \rangle}{\Gamma(\phi + 3t + 3)} & \frac{\langle r^{\phi+4t} \rangle}{\Gamma(\phi + 4t + 3)} \end{vmatrix} \geq 0$$

con  $t > 0, \phi > -3$ , proporciona un conjunto de expresiones, cuya característica más importante es que son óptimas, en el sentido de que mejoran a todas las relaciones similares obtenidas con anterioridad en este capítulo, partiendo de propiedades menos fuertes que la de completa monotonía. Ejemplos de interés son:

$$3\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle + 24N \langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \geq 18N^3 + 4\langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 + 6\langle r^{-1} \rangle^2 \langle r^2 \rangle$$

$$12\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle \langle r^3 \rangle + 60N \langle r \rangle \langle r^2 \rangle \geq 40\langle r \rangle^3 + 15\langle r^{-1} \rangle \langle r^2 \rangle^2 + 18N^2 \langle r^3 \rangle$$

Asimismo, los valores esperados logarítmicos verifican, para densidades completamente monótonas,

$$\langle r^\phi \rangle \langle r^\phi (\ln r)^2 \rangle \geq \langle r^\phi \ln r \rangle^2 + \Psi'(\phi + 3) \langle r^\phi \rangle^2$$

con  $\phi > -3$ . En particular, para  $\phi = 0$  se transforma en

$$N \langle (\ln r)^2 \rangle \geq \langle \ln r \rangle^2 + \left( \frac{\pi^2}{6} - \frac{5}{4} \right) N^2$$

### 3.3 Energías de Thomas-Fermi y Promedio de la Densidad

Los funcionales de la densidad denominados *momentos de frecuencia* (ver Sec. 1.2.2) están relacionados, en determinados casos, con magnitudes físicas de interés, como son las energías cinética y de intercambio dentro del modelo de Thomas-Fermi, así como con el promedio de las densidades de carga y de momento,  $\langle \rho \rangle$  y  $\langle \gamma \rangle$  respectivamente. Ciertos casos límite permiten también una interpretación física relevante.

Diversas cotas a los momentos de frecuencia son conocidas, especialmente en términos de uno [D85a, G87a, D88a], dos [D89a, D89b] o tres [G91b] valores esperados radiales de carga y de momento, así como en relación con otros momentos de frecuencia [S85c]. En esta sección, y tras una revisión de algunos resultados ya conocidos, haremos hincapié en las cotas en términos de los observables  $\langle \ln r \rangle$  y  $\langle \ln p \rangle$  así como las relaciones que, de forma muy sencilla, pueden derivarse en términos de varios momentos de frecuencia.

#### 3.3.1 Relación con Algunos Observables Físicos

La aplicación del método variacional descrito en la Sec. 3.1.1 a los funcionales del tipo

$$\omega_n \equiv \int [\rho(\mathbf{r})]^n d\mathbf{r}$$

permite la obtención de cotas analíticas rigurosas (válidas para cualquier densidad) en términos de dos valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  y  $\langle r^\beta \rangle$  [D89b]:

$$\int [\rho(\mathbf{r})]^n d\mathbf{r} \geq f(\alpha, \beta, n) \left[ \frac{\langle r^\beta \rangle^{n(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{n(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

para  $\alpha > \beta > 3(1 - n)/n$  y con

$$f(\alpha, \beta, n) = n^n (\alpha - \beta)^{2n-1} \left[ 4\pi B \left( \frac{n(\beta + 3) - 3}{(\alpha - \beta)(n - 1)}, \frac{2n - 1}{n - 1} \right) \right]^{-(n-1)} \times \\ \times \left( \frac{[n(\beta + 3) - 3]^{n(\beta+3)-3}}{[n(\alpha + 3) - 3]^{n(\alpha+3)-3}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad (3.14)$$

Como sabemos, los casos  $n = 4/3, 5/3, 2$  corresponden, respectivamente, a cotas a la energía de intercambio, a la energía cinética y al promedio de la densidad.

Puesto que no se hace uso de propiedades específicas de  $\rho(\mathbf{r})$ , las expresiones anteriormente mostradas pueden transcribirse al espacio de momentos sin más que sustituir  $\rho(\mathbf{r})$  por la densidad de momento  $\gamma(\mathbf{p})$ . Esto proporciona cotas inferiores a los funcionales  $\tau_n \equiv \int [\gamma(\mathbf{p})]^n d\mathbf{p}$  en términos de valores esperados radiales  $\langle p^\alpha \rangle$  y  $\langle p^\beta \rangle$ . Análogamente puede hacerse con la densidad de pares electrónicos  $I(\mathbf{u})$ .

También se conocen obtenidas cotas en términos de tres valores esperados, aunque mucho más restrictivas [G91b] (i.e. para un menor rango de valores de los parámetros). Para la energía cinética Thomas-Fermi se encuentra la única cota expresable analíticamente:

$$T_0 \geq \langle r^{-1} \rangle^2 \left( \frac{N \langle r^{-2} \rangle - \langle r^{-1} \rangle^2}{96 N^2 \langle r^{-2} \rangle} \right)^{1/3}$$

En esta sección vamos a añadir a estos resultados una expresión que proporciona una cota a todo funcional  $\omega_n$  con  $n \geq 1$  en términos del número de partículas  $N$  del sistema descrito por la densidad y del observable  $\langle \ln r \rangle$ . Dicha expresión es válida también en el espacio de momentos.

Seguiremos el esquema descrito en la Sec. 1.2.2. Los observables conocidos son

$$\sigma_1 \equiv \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

$$\sigma_2 \equiv \int (\ln r) \rho(r) dr = \langle \ln r \rangle$$

y la funcional de la densidad que queremos acotar es

$$F = \int F[\rho(r)] dr = \int [\rho(r)]^n dr \quad (n > 1)$$

Sean  $\lambda_1, \lambda_2$  los multiplicadores de Lagrange. Sea  $f(r)$  la función con iguales valores esperados  $\sigma_1, \sigma_2$  a los de  $\rho(r)$ , que haga que la funcional  $F$  alcance un máximo o un mínimo. Planteamos por tanto la ecuación variacional

$$\delta \left( \int [f(r)]^n dr - \lambda_1 \int f(r) dr - \lambda_2 \int \ln r f(r) dr \right) = 0$$

siendo  $\delta f(r)$  la variación de primer orden que sufre  $f(r)$ . Puesto que

$$\delta f^n = n f^{n-1} \delta f$$

se obtiene

$$\int n [f(r)]^{n-1} \delta f(r) dr - \lambda_1 \int \delta f(r) dr - \lambda_2 \int \ln r \delta f(r) dr = 0$$

Esto debe ser válido para cualquier  $\delta f(r)$  por alcanzar  $F$  un extremo en  $f$ . Por tanto,

$$n [f(r)]^{n-1} = \lambda_1 + \lambda_2 \ln r$$

o bien

$$f(r) = \left[ \frac{\lambda_1}{n} + \frac{\lambda_2}{n} \ln r \right]^{1/(n-1)} = f(r)$$

Supongamos  $\lambda_1 > 0$  y  $\lambda_2 < 0$ . Entonces, el intervalo soporte de la función  $f(r)$  es  $[0, a]$ , siendo

$$a \equiv \exp \left\{ -\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right\}$$

y, por tanto,

$$\sigma_1 = 4\pi \int_0^a r^2 \left[ \frac{\lambda_1}{n} + \frac{\lambda_2}{n} \ln r \right]^{1/(n-1)} dr$$

$$\sigma_2 = 4\pi \int_0^a r^2 \ln r \left[ \frac{\lambda_1}{n} + \frac{\lambda_2}{n} \ln r \right]^{1/(n-1)} dr$$

La integración proporciona el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\sigma_1 = 4\pi \Gamma \left( \frac{n}{n-1} \right) \exp \left\{ -3 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right\} \left[ \frac{-\lambda_2}{3^n n} \right]^{1/(n-1)}$$

$$\sigma_2 = -4\pi \Gamma \left( \frac{n}{n-1} \right) \left[ \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{n}{3(n-1)} \right] \exp \left\{ -3 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right\} \left[ \frac{-\lambda_2}{3^n n} \right]^{1/(n-1)}$$

y, teniendo en cuenta que  $\sigma_1 = N$  y  $\sigma_2 = \langle \ln r \rangle$ , determinamos completamente la función  $f(r)$ :

$$f(r) = \begin{cases} Aa^{-3} [\ln a - \ln r]^{1/(n-1)} & (0 \leq r \leq a) \\ 0 & (r > a) \end{cases}$$

donde

$$A = \frac{N 3^{n/(n-1)}}{4\pi \Gamma \left( \frac{n}{n-1} \right)}$$

$$a = \exp \left\{ \frac{\langle \ln r \rangle}{N} + \frac{n}{3(n-1)} \right\}$$

El momento de frecuencia  $\omega_n^* = \int [f(r)]^n dr$  es

$$\omega_n^* = N^n \frac{n}{n-1} \left\{ \frac{3}{4\pi \Gamma \left( \frac{n}{n-1} \right)} \exp \left[ -3 \frac{\langle \ln r \rangle}{N} - \frac{n}{n-1} \right] \right\}^{n-1}$$

que, como sabemos, constituye una cota inferior o superior a  $\omega_n$ . Puesto que  $F'''[f] = n(n-1)f^{n-2}$  tiene signo positivo para  $n > 1$ , se trata de una cota inferior (ver Sec. 1.2.2). Por tanto, ha sido demostrado que

$$\omega_n \geq N^n \frac{n}{n-1} \left\{ \frac{3}{4\pi\Gamma\left(\frac{n}{n-1}\right)} \exp\left[-3\frac{\langle \ln r \rangle}{N} - \frac{n}{n-1}\right] \right\}^{n-1} \quad (n \geq 1)$$

La condición  $n > 1$  se transforma en  $n \geq 1$  sin más que observar que para  $n = 1$  se tiene una igualdad trivial.

En las Secs. 4.4.2, 4.4.3 y 4.4.4 se hará un especial hincapié en los valores  $n = 4/3, 5/3$  y  $2$ , que responden a magnitudes físicas relevantes.

### 3.3.2 Conexión con Otros Momentos de Frecuencia

La propiedad  $F''[f] \geq 0$  señalada en la sección anterior (i.e. la convexidad de los momentos de frecuencia respecto del orden) permite obtener de manera sencilla la siguiente relación entre momentos de frecuencia:

$$\omega_{n\alpha+p(1-\alpha)} \leq \alpha\omega_n + (1-\alpha)\omega_p$$

para  $n, p > 0$  y siendo  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Asimismo, dicha convexidad permite afirmar también que

$$(p-n)\omega'_n \leq \omega_p - \omega_n$$

para  $n, p > 0$ . La cantidad  $\omega'_n$  se define como

$$\omega'_n \equiv \frac{d\omega_n}{dn} = \int [\rho(\mathbf{r})]^n \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Estas ecuaciones proporcionan un medio para conseguir relaciones entre momentos de frecuencia y, opcionalmente, derivadas respecto del orden. Como veremos en la Sec. 3.5.4, el valor  $\omega'_1$  está estrechamente relacionado con la entropía de información de la densidad.

### 3.4 Valores Locales de las Densidades Electrónicas de Carga y de Momento

La metodología utilizada en la obtención de expresiones en las secciones anteriores de este capítulo pueden ser, en gran medida, extendidas al estudio de determinados valores locales de las densidades electrónicas de carga y de momento,  $\rho(r)$  y  $\gamma(p)$  respectivamente.

En particular, es interesante el estudio de las densidades de carga y de momento, así como sus derivadas sucesivas, en el origen, es decir, de las magnitudes  $\rho^{(n)}(0)$  y  $\gamma^{(n)}(0)$  con  $n = 0, 1, \dots$ . Asimismo, resultados acerca del valor máximo  $\gamma_{max}$  de  $\gamma(p)$  para aquellos átomos que no presenten el máximo en el origen, podrán ser obtenidos en la presente sección. Todas estas relaciones contendrán, en general, una o varias derivadas en el origen de la densidad, valores esperados radiales y/o valores esperados logarítmicos. En la Sec. 3.6 se obtendrán relaciones que involucran a  $\rho(0)$ ,  $\rho''(0)$  y al potencial de ionización  $\epsilon$ .

Un examen numérico de los resultados conseguidos será llevado a cabo en el próximo capítulo, al menos en los casos de mayor interés.

#### 3.4.1 Relaciones Generales e Interpretación de los Resultados

Numerosos trabajos han sido llevados a cabo para acotar superior e inferiormente los valores locales  $\rho(0)$  y  $\gamma(0)$ . Entre ellos encontramos algunos basados en el tratamiento de la ecuación de Schrödinger [H78a, K84a], en propiedades de monotonía de la densidad [A89a, A90a, A91a, A91b] o en otro tipo de observaciones fenomenológicas acerca de la densidad [T80b, G88a, G88c, C89a, G89a, G91a, P92a].

El estudio de la función [A91b]

$$f_n(r) \equiv (-1)^n \rho^{(n)}(r)$$

cuya positividad expresa la monotonía de orden  $n$  de la densidad  $\rho(r)$ , permite un mayor conocimiento de la relación existente entre el comportamiento de la densidad de carga cerca del núcleo y algunos valores esperados radiales de dicha densidad.

Los momentos  $\mu_\alpha^{(n)} \equiv \int_0^\infty r^\alpha f_n(r) dr$  calculados en la Sec. 3.1.2,

$$\mu_\alpha^{(n)} = \begin{cases} \alpha! (-1)^{n-\alpha-1} \rho^{(n-\alpha-1)}(0) & , \alpha = 0, 1, \dots, n-1 \\ \frac{\Gamma(\alpha+1)}{4\pi\Gamma(\alpha-n+1)} \langle r^{\alpha-n-2} \rangle & , \alpha > n-1 \end{cases}$$

son proporcionales a derivadas de la densidad en el origen para  $\alpha = 0, 1, \dots, n-1$ . Esto permite, como ya se apuntó en los *Casos 1, 2 y 3* de la Sec. 3.1.2 en la que se hacía uso de la desigualdad de Hölder generalizada, así como a través de la utilización del teorema de Stieltjes, el establecimiento de desigualdades en las que se involucra, además de a estos valores locales, a valores esperados radiales de la densidad de carga. También será interesante recordar que la *condición de cúspide* establece una relación de proporcionalidad entre la densidad y su primera derivada en el origen.

El *Caso 1* corresponde a una relación entre tres derivadas en el origen:

$$\begin{aligned} [(n-1-\lambda)! (-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)]^{\omega-\phi} &\leq [(n-1-\phi)! (-1)^\phi \rho^{(\phi)}(0)]^{\omega-\lambda} \times \\ &\times [(n-1-\omega)! (-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)]^{\lambda-\phi} \end{aligned}$$

con  $0 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega \leq n-1$ . El caso particular  $\omega - \lambda = \lambda - \phi$  fué estudiado en [A91b]. Sólo se consiguen relaciones no triviales para  $n \geq 3$  (i.e. para densidades monótonas de orden 3 o superior). Como ejemplo, para una densidad monótona

de orden 3 (i.e. que verifica  $\rho'''(r) \leq 0$ ) se obtiene la siguiente relación (para  $\phi = 0$ ,  $\lambda = 1$  y  $\omega = 2$ ):

$$[\rho'(0)]^2 \leq 2\rho(0)\rho''(0)$$

o bien teniendo en cuenta la *condición de cúspide* (Sec. 2.1.2)

$$\rho''(0) \geq 2Z^2\rho(0)$$

El *Caso 2* involucra a dos derivadas en el origen y a un valor esperado radial:

$$\begin{aligned} [(n-1-\lambda)!(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)]^{\omega-\phi} &\leq [(n-1-\omega)!(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)]^{\lambda-\phi} \times \\ &\times \left[ \frac{\Gamma(n-\phi)}{4\pi\Gamma(-\phi)} \langle r^{-\phi-3} \rangle \right]^{\omega-\lambda} \end{aligned}$$

con  $\phi < 0 \leq \lambda \leq \omega \leq n-1$ . Las relaciones no triviales aparecen para  $n \geq 2$  (es decir, para densidades convexas o de monotonía de orden superior a 2). Un ejemplo para una densidad convexa (i.e. monótona de orden 2) es

$$[\rho(0)]^{1-\phi} \leq [-\rho'(0)]^{-\phi} \left[ \frac{\Gamma(2-\phi)}{4\pi\Gamma(-\phi)} \langle r^{-\phi-3} \rangle \right]$$

Por último, es posible conseguir una relación entre  $\rho^{(n)}(0)$  y dos valores esperados radiales (*Caso 3*), en la forma

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\Gamma(n-\lambda)}{4\pi\Gamma(-\lambda)} \langle r^{-\lambda-3} \rangle \right]^{\omega-\phi} &\leq [(n-1-\omega)!(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)]^{\lambda-\phi} \times \\ &\times \left[ \frac{\Gamma(n-\phi)}{4\pi\Gamma(-\phi)} \langle r^{-\phi-3} \rangle \right]^{\omega-\lambda} \end{aligned}$$

con  $\phi \leq \lambda < 0 \leq \omega \leq n - 1$ . Como ejemplo mostremos la siguiente desigualdad válida para cualquier densidad monótonamente decreciente:

$$\rho(0) \geq \frac{2}{9\pi} \frac{\langle r^{-1} \rangle^3}{N^2}$$

que se obtiene usando  $\phi = -3$ ,  $\lambda = -2$  y  $\omega = 0$ .

Es posible conseguir relaciones más sofisticadas teniendo en cuenta las expresiones que se obtienen al aplicar el teorema de Stieltjes con determinantes de orden superior a 2. Mostraremos en las Secs. 3.4.3 y 3.4.4 algunos ejemplos.

### 3.4.2 Valor Máximo de la Densidad

La densidad de carga atómica para el estado fundamental es una función cuyo máximo absoluto se encuentra en el núcleo, es decir,

$$\rho_{max} = \rho(0)$$

como ya han mostrado diversos autores. Asimismo, algunos átomos (ver Sec. 2.2.1) también presentan una densidad electrónica de momento cuyo valor máximo se alcanza en el origen, es decir

$$\gamma_{max} = \gamma(0)$$

Esto permite acotar el valor de la densidad en el origen en términos de los *momentos de frecuencia* de la densidad correspondiente, esféricamente promediada, en la forma

$$\omega_n = \int [\rho(r)]^n dr \leq \rho_{max}^{n-1} \int \rho(r) dr = N \rho_{max}^{n-1} = N[\rho(0)]^{n-1}$$

Cualquier cota inferior  $\omega_n^*$  a las funcionales  $\omega_n$  constituye una cota inferior a  $\rho(0)$ :

$$\rho(0) \geq \left\{ \frac{\omega_n^*}{N} \right\}^{1/(n-1)} \quad (3.15)$$

En general, el miembro derecho de esta ecuación es una cota inferior al máximo de cualquier densidad normalizada a  $N$ . Por tanto, es también aplicable al caso de  $\gamma(0)$  para aquellos átomos que presente el máximo de  $\gamma(p)$  en  $p = 0$ .

En la Sec. 3.3.1 se mostraron (i) cotas  $\omega_n^*$  en términos de dos valores esperados radiales, (ii) cotas  $\omega_{5/3}^*$  en términos de  $N$ ,  $\langle r^{-1} \rangle$  y  $\langle r^{-2} \rangle$ , y (iii) cotas  $\omega_n^*$  en términos del radio logarítmico medio  $\langle \ln r \rangle$ . Estos resultados proporcionarán tres tipos de cotas a  $\rho(0)$  y  $\gamma(0)$ .

- Cotas en términos de dos valores esperados radiales.

Puesto que (ver Sec. 3.3.1)

$$\omega_n^*(\alpha, \beta) = f(\alpha, \beta, n) \left[ \frac{\langle r^\beta \rangle^{n(\alpha+3)-3}}{\langle r^\alpha \rangle^{n(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

para  $\alpha > \beta > 3(1-n)/n$  y con

$$f(\alpha, \beta, n) = n^n (\alpha - \beta)^{2n-1} \left( \frac{[n(\beta+3) - 3]^{n(\beta+3)-3}}{[n(\alpha+3) - 3]^{n(\alpha+3)-3}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \times \\ \times \left[ 4\pi B \left( \frac{n(\beta+3) - 3}{(\alpha - \beta)(n-1)}, \frac{2n-1}{n-1} \right) \right]^{-(n-1)} \quad (3.16)$$

obtenemos, a partir de (3.15), una cota a  $\rho(0)$  y  $\gamma(0)$  que depende de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $n$ . Un estudio numérico de estas cotas muestra que, para  $\alpha$  y  $\beta$  fijos, la cota óptima se obtiene para  $n \rightarrow \infty$  [G88c], en cuyo caso las expresiones se simplifican notablemente:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{[(\beta+3)\langle r^\beta \rangle]^{\alpha+3}}{[(\alpha+3)\langle r^\alpha \rangle]^{\beta+3}} \right\}^{1/(\alpha-\beta)}$$

para  $\alpha > \beta > -3$ . Un análisis numérico de estas expresiones será llevado a cabo en la Sec. 4.3. Por el momento, baste mostrar un caso particular:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{\pi} \left( \frac{\langle r^{-1} \rangle^5}{50 \langle r^2 \rangle^2} \right)^{1/3}$$

- Cotas en términos de  $N$ ,  $\langle r^{-1} \rangle$  y  $\langle r^{-2} \rangle$ .

Obtenemos una cota a  $\rho(0)$  en términos de tres valores esperados:

$$\rho(0) \geq \frac{5\langle r^{-1} \rangle^3}{54\pi^2} \left( 5 \frac{N\langle r^{-2} \rangle - \langle r^{-1} \rangle^2}{N^5\langle r^{-2} \rangle} \right)^{1/2}$$

Es destacable que esta cota es la única de las obtenidas que involucra a más de dos valores esperados radiales sin hacer uso de monotonía de orden 1 o superior, sino tan sólo de la propiedad  $\rho_{max} = \rho(0)$ .

- Cotas en términos de  $N$  y  $\langle \ln r \rangle$ .

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito con anterioridad, es posible afirmar que

$$\rho(0) \geq \frac{3N}{4\pi} \exp \left\{ -1 - 3 \frac{\langle \ln r \rangle}{N} \right\}$$

Todas las expresiones obtenidas en la presente sección pueden ser extendidas al espacio de momentos para acotar  $\gamma(0)$  en aquellos casos en los que la densidad de momento alcance su valor máximo en el origen.

### 3.4.3 Densidades Monótonamente Decrecientes

La densidad de carga atómica,  $\rho(r)$ , es una función monótonamente decreciente con la distancia al núcleo [S71a, W75a, S88a, A89a]. También numerosos átomos poseen una densidad de momento decreciente [G83b, G85d, W85a]. Esta propiedad tiene importantes consecuencias en el estudio del valor de dichas densidades en el origen a través de los momentos de la densidad correspondiente [A91a].

A partir de la expresión (3.15), es posible afirmar que, para densidades monótonamente decrecientes,

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{[(\beta + 3)\langle r^\beta \rangle]^{\alpha+3}}{[(\alpha + 3)\langle r^\alpha \rangle]^{\beta+3}} \right\}^{1/(\alpha-\beta)}$$

con  $\alpha > \beta > -3$ . Nótese que esta expresión coincide con la obtenida en la sección precedente haciendo uso de una propiedad más débil que la de monotonía decreciente, a saber, la localización del máximo absoluto de la densidad en  $r = 0$ .

Sin embargo, se puede sacar un mayor partido de la propiedad de monotonía decreciente haciendo uso del teorema de Stieltjes concerniente a los determinantes  $3 \times 3$  construidos con los momentos de la densidad. Esto permite escribir la siguiente relación general:

$$\rho(0) \geq \frac{t}{\pi} \frac{2\langle r^{2t-3} \rangle^3 + \langle r^{t-3} \rangle^2 \langle r^{4t-3} \rangle - 3\langle r^{t-3} \rangle \langle r^{2t-3} \rangle \langle r^{3t-3} \rangle}{8\langle r^{2t-3} \rangle \langle r^{4t-3} \rangle - 9\langle r^{3t-3} \rangle^2}$$

válida para  $t > 0$ . Un caso particular es [A91a]

$$\rho(0) \geq \frac{1}{\pi} \frac{2\langle r^{-1} \rangle^3 + \langle r^{-2} \rangle^2 \langle r \rangle - 3N\langle r^{-2} \rangle \langle r^{-1} \rangle}{8\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle - 9N^2}$$

### 3.4.4 Cotas Basadas en la Convexidad de Carga

La densidad atómica de carga es, en buena aproximación, una función convexa de la distancia al núcleo [A90a] (ver Sec. 2.2.2). Esto permite, a través de los teoremas de Hölder y Stieltjes, conseguir relaciones en las que aparecen involucradas la densidad y su primera derivada en el origen, así como diferentes valores esperados radiales. Si a esto añadimos la relación de cúspide que relaciona proporcionalmente a  $\rho(0)$  con  $\rho'(0)$ , encontramos una rica variedad de resultados en el estudio de la densidad de carga en las inmediaciones del núcleo. Analizaremos, por tanto, las desigualdades entre (i)  $\rho(0)$  y varios valores esperados radiales, (ii)  $\rho'(0)$  y varios valores esperados radiales, y (iii)  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y uno o más valores esperados radiales.

- La desigualdad de Hölder permite escribir la siguiente relación, válida para densidades convexas o monótonas de orden 2:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{[(\beta + 3)(\beta + 4)\langle r^\beta \rangle]^{\alpha+3}}{[(\alpha + 3)(\alpha + 4)\langle r^\alpha \rangle]^{\beta+3}} \right\}^{1/(\alpha-\beta)}$$

con  $\alpha > \beta > -3$ . Como caso particular,

$$\rho(0) \geq \frac{3}{2\pi} \left( \frac{\langle r^{-1} \rangle^5}{25\langle r^2 \rangle^2} \right)^{1/3}$$

En cuanto al problema de momentos de Stieltjes, conseguimos relaciones de similar aspecto al de la sección anterior, aunque más precisas. En particular [A90a]

$$\rho(0) \geq \frac{1}{12\pi} \frac{27\langle r^{-1} \rangle^3 + 10\langle r^{-2} \rangle^2 \langle r \rangle - 36N\langle r^{-2} \rangle \langle r^{-1} \rangle}{5\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle - 6N^2}$$

- Las expresiones en las que la desigualdad de Hölder generalizada involucra a  $\rho'(0)$  pero no a  $\rho(0)$  son del tipo

$$-\rho'(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{[(\beta + 3)(\beta + 4)\langle r^\beta \rangle]^{\alpha+4}}{[(\alpha + 3)(\alpha + 4)\langle r^\alpha \rangle]^{\beta+4}} \right\}^{1/(\alpha-\beta)}$$

con  $\alpha > \beta > -3$ , y con la *condición de cúspide*

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi Z} \left\{ \frac{[(\beta + 3)(\beta + 4)\langle r^\beta \rangle]^{\alpha+4}}{[(\alpha + 3)(\alpha + 4)\langle r^\alpha \rangle]^{\beta+4}} \right\}^{1/(\alpha-\beta)}$$

con  $\alpha > \beta > -3$ . En particular, se tiene que

$$\rho(0) \geq \frac{3}{20\pi Z} \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{\langle r^2 \rangle}$$

La aplicación del teorema de Stieltjes no es tan interesante en este caso, ya que las relaciones que involucran a  $\rho'(0)$  pero no a  $\rho(0)$ , en términos de valores esperados radiales de orden entero, contienen a  $\langle r^4 \rangle$ .

- Es posible relacionar simultáneamente  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y  $\langle r^\omega \rangle$  para cualquier  $\omega > -3$ :

$$[\rho(0)]^{\omega+4} \leq [-\rho'(0)]^{\omega+3} \frac{(\omega+3)(\omega+4)}{4\pi} \langle r^\omega \rangle$$

y con la *condición de cúspide*

$$\rho(0) \leq (2Z)^{\omega+3} \frac{(\omega+3)(\omega+4)}{4\pi} \langle r^\omega \rangle$$

Como caso particular, podemos escribir

$$\rho(0) \leq \frac{Z}{\pi} \langle r^{-2} \rangle$$

La aplicación del problema de momentos de Stieltjes lleva a la interesante desigualdad:

$$\rho(0) \leq b + (b^2 - c)^{1/2}$$

con

$$b = \frac{1}{4\pi N} [2ZN \langle r^{-2} \rangle - 3Z \langle r^{-1} \rangle^2 + \langle r^{-2} \rangle \langle r^{-1} \rangle]$$

$$c = \frac{\langle r^{-2} \rangle^3}{24\pi^2 N}$$

que mejora a la anteriormente obtenida en términos tan sólo de  $Z$  y  $\langle r^{-2} \rangle$ .

### 3.4.5 Completa Monotonía de la Densidad

La propiedad de completa monotonía, al englobar en sí la monotonía de cualquier orden, proporciona gran variedad de relaciones entre derivadas de la densidad en el origen, entre valores esperados radiales o entre una mezcla de ambos tipos de magnitudes [A91b].

Siguiendo el esquema marcado en las secciones previas, obtenemos los siguientes casos de interés para densidades completamente monótonas [A91b]:

- Caso 1.

$$\left[(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)\right]^{\omega-\phi} \leq \left[(-1)^\phi \rho^{(\phi)}(0)\right]^{\omega-\lambda} \left[(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)\right]^{\lambda-\phi}$$

con  $0 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega$ . Caso particular:

$$[\rho'(0)]^2 \leq \rho(0)\rho''(0)$$

o bien

$$4Z^2\rho(0) \leq \rho''(0)$$

- Caso 2.

$$\left[(-1)^\lambda \rho^{(\lambda)}(0)\right]^{\omega-\phi} \leq \left[(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)\right]^{\lambda-\phi} \left[\frac{\langle r^{-\phi-3} \rangle}{4\pi\Gamma(-\phi)}\right]^{\omega-\lambda}$$

con  $\phi < 0 \leq \lambda \leq \omega$ . Caso particular:

$$[\rho(0)]^3 \leq [\rho'(0)]^2 \frac{\langle r^{-1} \rangle}{4\pi}$$

o bien

$$[\rho(0)] \leq Z^2 \frac{\langle r^{-1} \rangle}{\pi}$$

- Caso 3.

$$\left[\frac{\langle r^{-\lambda-3} \rangle}{4\pi\Gamma(-\lambda)}\right]^{\omega-\phi} \leq \left[(-1)^\omega \rho^{(\omega)}(0)\right]^{\lambda-\phi} \left[\frac{\langle r^{-\phi-3} \rangle}{4\pi\Gamma(-\phi)}\right]^{\omega-\lambda}$$

con  $\phi \leq \lambda < 0 \leq \omega$ . Caso particular:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{\pi} \left[ \frac{36\langle r^{-1} \rangle^5}{\langle r^2 \rangle^2} \right]^{1/3}$$

### 3.4.6 Cotas Basadas en la Ecuación de Schrödinger

Mencionamos a continuación muy brevemente una interesante relación entre  $\rho(0)$  y  $\rho''(0)$  válida para cualquier densidad de carga atómica  $\rho(r)$  derivada de la ecuación de Schrödinger en la aproximación de masa nuclear infinita. Dicha relación es [A92c]

$$\frac{\rho''(0)}{\rho(0)} \geq \frac{10Z^2 + 4\epsilon}{3}$$

siendo  $\epsilon$  el potencial atómico de ionización. Cabe recordar aquí que, para una función  $p$ -monótona, se verifica [A91b]

$$\frac{\rho''(0)}{\rho(0)} \geq \frac{p-2}{p-1} 4Z^2$$

lo que significa que se ha de considerar al menos la monotonía de orden 7 para aspirar a mejorar la precisión de la relación entre  $\rho(0)$  y  $\rho''(0)$  obtenida del tratamiento de la ecuación de Schrödinger, ya que el potencial de ionización no varía más allá de un orden de magnitud a lo largo de la tabla periódica.

La descripción del procedimiento llevado a cabo para llegar a la relación entre  $\rho(0)$ ,  $\rho''(0)$  y  $\epsilon$  se encuentra detallado en la Sec. 3.6.1. Asimismo, el estudio numérico correspondiente se efectuará en la Sec. 4.5.2.

## 3.5 Entropías de Información Atómicas

El funcional de la densidad denominado *entropía de información* es una medida del grado de estructura (i.e. de cuán lejos se encuentra dicha densidad de la uniformidad) cuyo estudio se encuentra ampliamente extendido en casi todas las ramas científicas. Nuestro trabajo se va a centrar en las entropías de información  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  de las densidades atómicas de carga y de momento, respectivamente

[A72a, B75b, G79a, S81b, G87b, A92a]. En esta sección obtendremos cotas inferiores y superiores a dichas magnitudes en términos de valores esperados radiales y/o logarítmicos, así como en términos de momentos de frecuencia.

Puesto que la entropía de información es un concepto básicamente probabilístico, será interesante trabajar en esta sección con las densidades normalizadas a la unidad (y no al número de partículas  $N$ ). Por tanto, aunque se utilice la misma notación que se ha seguido hasta ahora, es muy importante hacer notar que en todo lo concerniente a entropías de información trabajaremos con la normalización

$$\langle r^0 \rangle = \omega_1 = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$$

### 3.5.1 Entropía Relativa

La entropía de información en el espacio de posiciones se define como

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

y análogamente se define  $S_\gamma$ . Algunos autores [G84a, G85a] han llevado a cabo diversos cálculos de estas magnitudes dentro de modelos simples (e.g. Thomas-Fermi, oscilador armónico, átomo hidrogenoide) y para algunos átomos con el modelo Hartree-Fock. Por otra parte, se conocen diversas cotas superiores rigurosas a  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  en términos de  $\langle r^2 \rangle$  y  $\langle p^2 \rangle$  respectivamente, obtenidas variacionalmente [G87b, A92a].

En esta sección, las cotas anteriormente mencionadas surgirán como un caso particular de una expresión obtenida sin más que hacer uso de la positividad de la llamada *entropía relativa* [K51a, K59a]. Aunque no es posible conseguir cotas expresables analíticamente en términos de cualquier número de valores esperados, sí es posible hacerlo en determinados casos. Así, procederemos al

cálculo de cotas superiores en términos de uno o dos valores esperados radiales y/o un valor esperado logarítmico. Especialmente interesante es un caso límite, que proporciona cotas en términos de dos valores esperados logarítmicos [A92a].

La existencia de una solución al problema de la maximización de entropía sujeta a un determinado número de restricciones no siempre es posible [L79a, M84a]. Se conocen condiciones necesarias y suficientes de existencia en el caso monodimensional sobre intervalo finito. Para intervalos no finitos sólo se conocen bien los problemas con dos o tres restricciones correspondientes a los valores esperados radiales de orden más bajo [W70a, D73a, W73a, C77a, E77a, M84a, K86c].

Dado el par de funciones  $\{f(\mathbf{r}), g(\mathbf{r})\}$  se define la *entropía relativa* como [K51a, K59a]

$$S(f|g) \equiv \int f(\mathbf{r}) \ln \frac{f(\mathbf{r})}{g(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

supuesto que  $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ . La convexidad de la función  $x \ln x$  permite establecer la positividad de la *entropía relativa*. En efecto:

$$f \ln f \geq g \ln g + (1 + \ln g)(f - g) = f \ln g + f - g$$

La integración de esta expresión, teniendo en cuenta que  $f$  y  $g$  están igualmente normalizadas, proporciona el resultado deseado. Dicha positividad se puede expresar también en la forma

$$S_f \leq - \int f(\mathbf{r}) \ln g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

En particular, se verifica [A92a]

$$S_f \leq - \int f(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

donde  $f(r)$  es el promedio esférico de  $f(\mathbf{r})$ .

Nuestro interés se centra ahora en la aplicación de esta herramienta a los casos  $f(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \gamma(\mathbf{p})$ . Hay que resaltar el hecho de que todos estos resultados son válidos para cualquier densidad, independientemente del sistema al que represente o las propiedades que verifique. Por tanto, su aplicabilidad al estudio de cualquier sistema mecano-cuántico es bien patente.

### 3.5.2 Cotas Variacionales Superiores

La utilización de la desigualdad

$$S_\rho \leq - \int \rho(\mathbf{r}) \ln f(\mathbf{r}; \alpha_1, \dots, \alpha_n) d\mathbf{r} = - \langle \ln f(\mathbf{r}; \alpha_1, \dots, \alpha_n) \rangle \quad (3.17)$$

permite obtener cotas a  $S_\rho$  en términos de una función que depende de  $n$  parámetros  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ . La posterior optimización respecto de dichos parámetros proporciona la mejor cota superior a  $S_\rho$ . Una elección adecuada de  $f(\mathbf{r})$  permite expresar la magnitud  $\langle f(\mathbf{r}; \alpha_1, \dots, \alpha_n) \rangle$  en términos de magnitudes de interés físico asociadas a  $\rho(\mathbf{r})$ . La principal dificultad estriba en normalizar la función  $f(\mathbf{r}; \alpha_1, \dots, \alpha_n)$  en términos de los parámetros que contiene.

Esto es posible hacerlo sólo en determinados casos. En concreto, consideraremos las siguientes funciones [A92a]:

$$f_1(\mathbf{r}) = Ar^m \exp(-ar^\alpha) \quad \text{para } a > 0, (m+3)\alpha > 0 \quad (3.18)$$

$$f_2(\mathbf{r}) = Ar^m \exp(-\beta r^\alpha - \frac{\nu}{r^\alpha}) \quad \text{para } \beta > 0, \nu > 0 \quad (3.19)$$

$$f_3(\mathbf{r}) = Ar^m \exp(-\beta r^{2\alpha} - \nu r^\alpha) \quad \text{para } \beta > 0, (m+3)\alpha > 0 \quad (3.20)$$

donde  $A$  es una constante que ha de ser determinada, en cada caso, por medio de la condición de normalización, y  $\{m, \alpha, \beta, \nu\}$  son parámetros a calcular en el proceso de maximización. Estudiemos estos tres casos por separado.

**Primero:** Si  $\alpha > -3$  y  $(m+3)\alpha > 0$ , entonces [A92a]

$$S_\rho \leq S_\rho(\alpha, m) \equiv \ln \left[ A_{m,\alpha} \langle r^\alpha \rangle^{\frac{m+3}{\alpha}} \right] - m \langle \ln r \rangle \quad (3.21)$$

con el parámetro

$$A_{m,\alpha} \equiv \frac{4\pi \Gamma\left(\frac{m+3}{\alpha}\right)}{|\alpha| \left(\frac{m+3}{e\alpha}\right)^{\frac{m+3}{\alpha}}} \quad (3.22)$$

donde  $e = 2.71828$ . En particular, para  $m = 0$

$$S_\rho(\alpha, 0) = \ln \left[ A_\alpha \langle r^\alpha \rangle^{\frac{3}{\alpha}} \right] \quad \text{para } 0 < \alpha < \infty \quad (3.23)$$

donde  $A_\alpha \equiv A_{0,\alpha}$ . Algunos casos particulares son:

$$S_\rho(1, 0) = \ln \left[ \frac{8\pi}{27} e^3 \langle r \rangle^3 \right] \quad (3.24)$$

$$S_\rho(2, 0) = \ln \left[ \frac{2\pi e}{3} \langle r^2 \rangle \right]^{\frac{3}{2}} \quad (3.25)$$

Además, la Eq. (3.21) proporciona para  $\alpha = -2, -1, 1$  y  $2$  las siguientes cotas [A92a]:

$$S_\rho(-2, m) = \ln \left[ \frac{A_{m,-2}}{\langle r^{-2} \rangle^{\frac{m+3}{2}}} \right] - m \langle \ln r \rangle, \quad \text{para } m < -3 \quad (3.26)$$

$$S_\rho(-1, m) = \ln \left[ \frac{A_{m,-1}}{\langle r^{-1} \rangle^{m+3}} \right] - m \langle \ln r \rangle, \quad \text{para } m < -3 \quad (3.27)$$

$$S_\rho(1, m) = \ln \left[ A_{m,1} \langle r \rangle^{m+3} \right] - m \langle \ln r \rangle, \quad \text{para } m > -3 \quad (3.28)$$

$$S_\rho(2, m) = \ln \left[ A_{m,2} \langle r^2 \rangle^{\frac{m+3}{2}} \right] - m \langle \ln r \rangle, \quad \text{para } m > -3 \quad (3.29)$$

respectivamente. La optimización de (3.26)–(3.29) permite encontrar el valor de  $m$  que proporciona las mejores cotas a  $S_\rho$ , aunque dicha optimización ha de ser llevada a cabo numéricamente [A92a].

La expresión (3.21) ha sido obtenida haciendo uso de la función  $f_1(\mathbf{r})$  dada por (3.18). El cálculo de la constante de normalización se ha hecho teniendo en cuenta que [G80a]

$$\int_0^\infty x^{\nu-1} e^{-\mu x^p} dx = \frac{1}{|p|} \mu^{-\nu/p} \Gamma(\nu/p), \text{ para } \mu, p\nu > 0$$

La optimización con respecto al parámetro  $a$  proporciona directamente (3.21).

De forma análoga, obtenemos cotas superiores a  $S_\gamma$  en términos de valores esperados  $\langle p^\alpha \rangle$  y el momento logarítmico medio  $\langle \ln p \rangle$ . Las expresiones correspondientes son similares a (3.21)–(3.29), aunque en este caso es necesario recordar que los únicos valores  $\langle p^\alpha \rangle$  que existen son aquellos con  $-3 < \alpha < 5$ :

$$S_\gamma \leq S_\gamma(\alpha, m) \equiv \ln \left[ A_{m,\alpha} \langle p^\alpha \rangle^{\frac{m+3}{\alpha}} \right] - m \langle \ln p \rangle \quad (3.30)$$

para  $-3 < \alpha < 5$  y  $(m+3)\alpha > 0$ . Como casos particulares:

$$S_\gamma(-2, m) = \ln \left[ \frac{A_{m,-2}}{\langle p^{-1} \rangle^{\frac{m+3}{2}}} \right] - m \langle \ln p \rangle, \text{ para } m < -3$$

$$S_\gamma(-1, m) = \ln \left[ \frac{A_{m,-1}}{\langle p^{-1} \rangle^{m+3}} \right] - m \langle \ln p \rangle, \text{ para } m < -3$$

$$S_\gamma(1, m) = \ln \left[ A_{m,1} \langle p \rangle^{m+3} \right] - m \langle \ln p \rangle, \text{ para } m > -3$$

$$S_\gamma(2, m) = \ln \left[ A_{m,2} \langle p^2 \rangle^{\frac{m+3}{2}} \right] - m \langle \ln p \rangle, \text{ para } m > -3$$

Puesto que la energía cinética es  $T = N\langle p^2 \rangle / 2$  y teniendo en cuenta (3.5.2), podemos afirmar que

$$S_\gamma \leq \frac{3}{2} \left[ 1 + \ln \frac{4\pi T}{3N} \right]$$

relación ya conocida [G87b].

**Segundo:** Si  $\alpha > -3$ , pero  $\alpha \neq 0$ , entonces [A92a]

$$S_\rho \leq S_\rho^*(\alpha) \equiv \ln \left[ \sqrt{\frac{32\pi^3 e}{\alpha^2}} \left[ \langle r^{-\alpha} \rangle - \langle r^\alpha \rangle^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} \right] + \left( 3 + \frac{\alpha}{2} \right) \langle \ln r \rangle \quad (3.31)$$

$$S_\rho \leq S_\rho^{**}(\alpha) \equiv \frac{1}{2} \ln 8\pi^3 \frac{[4\langle r^{-\alpha} \rangle \langle r^\alpha \rangle - 3]^{\frac{1}{2}} - 1}{\alpha^2 \langle r^{-\alpha} \rangle^3} + \left( 3 - \frac{3}{2}\alpha \right) \langle \ln r \rangle + \frac{1}{2} [4\langle r^{-\alpha} \rangle \langle r^\alpha \rangle - 3]^{\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

Algunos casos particulares de (3.31) y (3.32) son

$$S_\rho^*(1) = \ln \sqrt{32\pi^3 e} + \ln \left[ \langle r^{-1} \rangle - \langle r \rangle^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{7}{2} \langle \ln r \rangle \quad (3.33)$$

$$S_\rho^*(2) = \ln \sqrt{8\pi^3 e} + \ln \left[ \langle r^{-2} \rangle - \langle r^2 \rangle^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} + 4 \langle \ln r \rangle \quad (3.34)$$

así como

$$S_\rho^{**}(1) = \frac{1}{2} [4\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle - 3]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \ln 8\pi^3 \frac{[4\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle - 3]^{\frac{1}{2}} - 1}{\langle r^{-1} \rangle^3} + \frac{3}{2} \langle \ln r \rangle \quad (3.35)$$

$$S_\rho^{**}(2) = \frac{1}{2} [4\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle - 3]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \ln 2\pi^3 \frac{[4\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle - 3]^{\frac{1}{2}} - 1}{\langle r^{-2} \rangle^3} \quad (3.36)$$

19 ENE. 1993

La mejor cota superior que se deriva de  $S_\rho^*(\alpha)$  y  $S_\rho^{**}(\alpha)$  se obtiene optimizando numéricamente las expresiones (3.31) y (3.32) respectivamente.

El caso límite  $\alpha \rightarrow 0$  de las expresiones (3.31) y (3.32) proporciona una nueva cota superior para  $S_\rho$  en términos del radio logarítmico medio  $\langle \ln r \rangle$  y del radio cuadrático logarítmico medio  $\langle (\ln r)^2 \rangle$  en la forma [A92a]

$$S_\rho \leq S'_\rho \equiv \frac{1}{2} \ln \left\{ 32\pi^3 e \left[ \langle (\ln r)^2 \rangle - \langle \ln r \rangle^2 \right] \right\} + 3 \langle \ln r \rangle \quad (3.37)$$

La obtención de (3.31) y (3.32) se ha llevado a cabo por medio de la Eq. (3.17) y la función  $f_2(r)$  dada por (3.19), normalizada a la unidad. De este modo [A92a]:

$$S_\rho \leq -\ln A + \beta \langle r^\alpha \rangle + \nu \langle r^{-\alpha} \rangle - m \langle \ln r \rangle$$

con

$$A = \frac{|\alpha| (\beta/\nu)^{\frac{m+3}{2\alpha}}}{8\pi K_{\frac{m+3}{\alpha}}(2\sqrt{\beta\nu})}$$

donde la función  $K$  es la función modificada de Bessel de tercera especie o función de Basset  $K_\xi(x)$ . La elección de  $\frac{m+3}{\alpha} = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$  y la optimización con respecto a  $\beta$  y  $\nu$  nos lleva a (3.31) y (3.32), respectivamente.

De forma análoga, se obtienen cotas superiores a  $S_\gamma$  similares a (3.31)–(3.37) en términos de  $\langle p^\alpha \rangle$ ,  $\langle p^{-\alpha} \rangle$  y  $\langle \ln p \rangle$ .

**Tercero:** Si  $z$  es un número real y  $p = \frac{m+3}{\alpha}$  es positivo, entonces [A92a]

$$S_\rho \leq S_\rho(\alpha, p, z) \equiv \ln \left[ \frac{4\pi\Gamma(p)}{|\alpha|} D_{-p}(z) \right] + \frac{z^2}{4} + p \ln x + \\ + (3 - p\alpha) \langle \ln r \rangle + \frac{\langle r^{2\alpha} \rangle}{2x^2} + \frac{z \langle r^\alpha \rangle}{x}$$

con

$$x = \frac{1}{2p} \left[ z \langle r^\alpha \rangle + \left[ z^2 \langle r^\alpha \rangle^2 + 4p \langle r^{2\alpha} \rangle \right]^{\frac{1}{2}} \right]$$

y donde  $D_{-p}(z)$  es la función cilindro parabólico de orden  $-p$  [G80a].

Un caso particular es

$$S_\rho(\alpha, 1, z) \equiv \frac{z^2}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{8\pi^3}{\alpha^2} \left[ 1 - \phi(z/\sqrt{2}) \right]^2 x^2 + \\ + (3 - \alpha) \langle \ln r \rangle + \frac{\langle r^{2\alpha} \rangle}{2x^2} + \frac{z \langle r^\alpha \rangle}{x}$$

para cualquier  $z$  real (donde  $\phi(x)$  es la *función error*).

No es posible llevar a cabo una optimización analítica respecto de los parámetros  $\alpha$ ,  $p$  y  $z$ , aunque se pueden estudiar determinados casos particulares.

La obtención de la familia de cotas (3.38) proviene del uso de la Eq. (3.17) así como de la función  $f_3(\mathbf{r})$  dada por (3.20), normalizada a la unidad:

$$S_\rho \leq -\ln A + \beta \langle r^{2\alpha} \rangle + \nu \langle r^\alpha \rangle - m \langle \ln r \rangle$$

con

$$A = \frac{|\alpha| (2\beta)^{\frac{m+3}{2\alpha}} e^{-\frac{\nu^2}{8\beta}}}{4\pi \Gamma\left(\frac{m+3}{\alpha}\right) D_{-\frac{m+3}{\alpha}}(\nu/\sqrt{2\beta})}$$

Las notaciones  $p \equiv (m+3)/\alpha$  y  $z \equiv \nu/\sqrt{2\beta}$  junto con la minimización con respecto a  $\beta$ , proporciona (3.38). La obtención de la constante de normalización  $A$  se ha hecho teniendo en cuenta que [G80a]

$$\int_0^\infty x^{\mu-1} e^{-\beta x^2 - \nu x} dx = (2\beta)^{-\mu/2} \Gamma(\mu) e^{\nu^2/8\beta} D_{-\mu}(\nu/\sqrt{2\beta})$$

para  $\beta, \mu > 0$ . Análogamente se obtienen cotas superiores  $S_\gamma(\alpha, p, z)$  a la entropía  $S_\gamma$  similares a (3.38)–(3.38), pero en términos de  $\langle p^\alpha \rangle$ ,  $\langle p^{2\alpha} \rangle$  y  $\langle \ln p \rangle$ .

### 3.5.3 Cotas Variacionales Inferiores

Las cotas superiores obtenidas en la sección anterior, junto con la desigualdad [B75b]

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) \quad (3.38)$$

permiten acotar inferiormente la entropía de información asociada a la densidad en un espacio en términos de magnitudes del espacio complementario [A92a]. Presentamos a continuación tan sólo algunas de ellas.

**Primero:** Si  $-3 < \alpha < 5$  y  $\alpha(m+3) > 0$ , entonces las expresiones (3.38) y (3.30) dan:

$$S_\rho \geq 3(1 + \ln \pi) - S_\gamma(\alpha, m) = 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ A_{m,\alpha} \langle p^\alpha \rangle^{\frac{m+3}{\alpha}} \right] + m \langle \ln p \rangle$$

donde el parámetro  $A_{m,\alpha}$  viene dado por (3.22). Algunos casos particulares:

1. Para  $m = 0$ ,

$$S_\rho \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ A_\alpha \langle p^\alpha \rangle^{\frac{3}{\alpha}} \right] \quad ; \quad 0 < \alpha < 5$$

2. Para  $\alpha = 2$ ,

$$S_\rho \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ A_{m,2} \langle p^2 \rangle^{\frac{m+3}{2}} \right] + m \langle \ln p \rangle \quad ; \quad m > -3/4$$

3. Para  $m = 0$  y  $\alpha = 2$ ,

$$S_\rho \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ \frac{2\pi e}{3} \langle p^2 \rangle \right]^{\frac{3}{2}}$$

La última expresión junto con la igualdad  $T = N\langle p^2 \rangle / 2$  permite relacionar  $S_\rho$  y la energía cinética mecano-cuántica  $T$ :

$$S_\rho \geq \frac{3N}{2}(1 + \ln \pi) + \frac{1}{2}N \ln N - \frac{3}{2}N \ln \frac{4T}{3}$$

como ya fué señalado por Gadre y Bendale [G87b] en 1987.

Adicionalmente, las desigualdades (3.38) y (3.21) proporcionan una nueva cota inferior. Si  $\alpha > -3$  y  $\alpha(m+3) > 0$ , entonces [A92a]:

$$S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) - S_\rho(\alpha, m) = 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ A_{m,\alpha} \langle r^\alpha \rangle^{\frac{m+3}{\alpha}} \right] + m \langle \ln r \rangle$$

Algunos casos particulares:

1. Para  $m = 0$ ,

$$S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ A_\alpha \langle r^\alpha \rangle^{\frac{3}{\alpha}} \right] \quad ; \quad 0 < \alpha < \infty$$

2. Para  $m = 0$  y  $\alpha = 2$ ,

$$S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ \frac{2\pi e}{3} \langle r^2 \rangle \right]^{\frac{3}{2}}$$

resultado ya conocido [G87b].

3. Para  $\alpha = -1$ ,

$$S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \frac{A_{m,-1}}{\langle r^{-1} \rangle^m + 3} + m \langle \ln r \rangle \quad ; \quad m < -3$$

4. Para  $\alpha = 1$ ,

$$S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln [A_{m,1} \langle r \rangle^m + 3] + m \langle \ln r \rangle \quad ; \quad m > -3$$

5. Para  $\alpha = 2$ ,

$$S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) - \ln \left[ A_{m,2} \langle r^2 \rangle^{\frac{m+3}{2}} \right] + m \langle \ln r \rangle \quad ; \quad m > -3/4$$

La optimización con respecto al parámetro  $m$  para un  $\alpha$  fijo ha de ser llevada a cabo numéricamente.

Segundo: A partir de (3.38) y (3.37), tenemos

$$S_\gamma \geq \frac{5}{2}(1 - \ln 2) + \frac{3}{2} \ln \pi - \ln \left[ \langle (\ln r)^2 \rangle - \langle \ln r \rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 3 \langle \ln r \rangle$$

Un resultado similar para  $S_\rho$  puede expresarse en términos de  $\langle \ln p \rangle$  y  $\langle (\ln p)^2 \rangle$ .

### 3.5.4 Cotas en Términos de Momentos de Frecuencia

Como fué señalado en la Sec. 3.3.2, la convexidad de los momentos de frecuencia respecto del orden permite obtener relaciones entre momentos de frecuencia  $\omega_n$  y derivadas respecto al orden  $\omega'_n$ , en la forma

$$\omega'_\alpha \leq \frac{\omega_\gamma - \omega_\beta}{\gamma - \beta} \quad (\beta, \gamma \geq \alpha)$$

$$\omega'_\alpha \geq \frac{\omega_\gamma - \omega_\beta}{\gamma - \beta} \quad (\beta, \gamma \leq \alpha)$$

siendo

$$\omega'_n \equiv \frac{d\omega_n}{dn} = \int [\rho(\mathbf{r})]^n \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Hay que hacer notar que, en aquella sección, la norma de la densidad era  $N$  (número de partículas). Teniendo en cuenta este hecho, es posible relacionar la entropía  $\hat{S}_\rho$  y  $\omega'_1$  en la forma

$$\omega'_1 = N(\ln N - S_\rho)$$

de modo que podemos decir que la magnitud

$$\hat{S}_\rho \equiv \ln N - \frac{\omega_\beta - \omega_\gamma}{N(\beta - \gamma)}$$

es

- una cota inferior a  $S_\rho$  si  $\beta \geq 1$  y  $\gamma \geq 1$
- una cota superior a  $S_\rho$  si  $0 < \beta \leq 1$  y  $0 < \gamma \leq 1$

Los casos en que  $\beta$  y  $\gamma$  toman sus valores del conjunto  $\{1, 4/3, 5/3, 2\}$  (que corresponden a cotas inferiores a  $S_\rho$ ) tienen una especial relevancia física:

$$S_\rho \geq 3 + \ln N - \frac{3\omega_{4/3}}{N}$$

$$S_\rho \geq \frac{3}{2} + \ln N - \frac{3\omega_{5/3}}{2N}$$

$$S_\rho \geq 1 + \ln N - \frac{\omega_2}{N}$$

$$S_\rho \geq \ln N - \frac{3}{N}(\omega_{5/3} - \omega_{4/3})$$

$$S_\rho \geq \ln N - \frac{3}{2N}(\omega_2 - \omega_{4/3})$$

$$S_\rho \geq \ln N - \frac{3}{N}(\omega_2 - \omega_{5/3})$$

### 3.5.5 Relaciones de Incertidumbre

Las cotas superiores a  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  [A92a] encontradas en la Sec 3.5.2

$$S_\rho \leq S_\rho(\alpha, m) \text{ con } \alpha > -3 \text{ y } \alpha(m+3) > 0$$

$$S_\gamma \leq S_\gamma(\beta, n) \text{ con } \beta > -3 \text{ y } \beta(n+3) > 0$$

unidas a la cota inferior a la suma de entropías

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi)$$

permiten, a través del encadenamiento de ambas expresiones, obtener relaciones rigurosas en las que aparecen  $\langle r^\alpha \rangle$ ,  $\langle p^\beta \rangle$  y/o los valores esperados logarítmicos  $\langle \ln r \rangle$  y  $\langle \ln p \rangle$ . Dicho proceso lleva a la siguiente expresión:

$$\langle r^\alpha \rangle^{(m+3)/\alpha} \langle p^\beta \rangle^{(n+3)/\beta} \geq \frac{\pi |\alpha\beta| \left(\frac{m+3}{\alpha}\right)^{(m+3)/\alpha} \left(\frac{n+3}{\beta}\right)^{(n+3)/\beta}}{16 \Gamma\left(\frac{m+3}{\alpha}\right) \Gamma\left(\frac{n+3}{\beta}\right)} \times \\ \times \exp \left\{ 3 + m \langle \ln r \rangle + n \langle \ln p \rangle - \frac{m+3}{\alpha} - \frac{n+3}{\beta} \right\}$$

con  $\alpha(m+3), \beta(n+3) > 0$ . Para el caso particular  $m = n = 0$ , la relación involucra tan sólo a los valores esperados  $\langle r^\alpha \rangle$  y  $\langle p^\beta \rangle$ :

$$\langle r^\alpha \rangle^{3/\alpha} \langle p^\beta \rangle^{3/\beta} \geq \frac{\pi \alpha\beta \left(\frac{3}{\alpha}\right)^{3/\alpha} \left(\frac{3}{\beta}\right)^{3/\beta}}{16 \Gamma\left(\frac{3}{\alpha}\right) \Gamma\left(\frac{3}{\beta}\right)} \exp \left\{ 3 - \frac{3}{\alpha} - \frac{3}{\beta} \right\} \quad (\alpha, \beta > 0)$$

Algunos casos particulares de esta última expresión fueron ya mostrados en la Sec. 3.2.1. Vemos, sin embargo, que para determinados valores de  $m$  y  $n$ , es posible considerar también la inclusión de valores esperados radiales de orden negativo, aunque al precio de tener que conocer los valores esperados logarítmicos. Sin embargo, para el estudio de determinados sistemas esto es posible. Por ejemplo, la magnitud  $\langle \ln r \rangle$  tiene un especial significado en determinados procesos nucleares. Los defasajes mostrados en la Sec. 1.2.4 [L71a, F72a]

$$\eta_j \sim \gamma \left( 1 - \langle \ln r \rangle - \ln 2k - \frac{(j + \frac{1}{2})^2}{4k^2} \langle r^{-2} \rangle \right) + O(1/k^3)$$

proporcionan información, a partir de experimentos a muy alta energía, sobre los observables  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle \ln r \rangle$ . Las desigualdades mostradas anteriormente permiten afirmar que

$$\langle p^\beta \rangle^{3/\beta} \geq \frac{\pi 2\beta m^m \left(\frac{3}{\beta}\right)^{3/\beta}}{16 \Gamma(m) \Gamma\left(\frac{3}{\beta}\right)} \exp \left\{ 3 - (2m+3) \langle \ln r \rangle - m - \frac{3}{\beta} \right\} \langle r^{-2} \rangle^{-m}$$

con  $m, \beta > 0$ . Es decir, el conocimiento de  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle \ln r \rangle$  de la distribución nuclear (que puede ser obtenido experimentalmente) proporciona cotas a valores esperados  $\langle p^\beta \rangle$  de orden positivo. Los casos  $\beta = 2$  y  $\beta = 4$  corresponden,

respectivamente, a la energía cinética nuclear y a la corrección relativista a dicha energía. A modo de ejemplo, señalar que

$$\langle p^2 \rangle \geq \left[ \frac{27\pi m^{2m}}{32[\Gamma(m)]^2 \langle r^{-2} \rangle^{2m}} \exp \{3 - (4m + 6)\langle \ln r \rangle - 2m\} \right]^{1/3}$$

para todo  $m > 0$ .

### 3.6 El Potencial de Ionización

A partir de la ecuación de Schrödinger para sistemas atómicos en la aproximación de masa nuclear infinita, es posible obtener cotas superiores al potencial de ionización atómico  $\epsilon$  en términos de valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  y/o la densidad de carga y su segunda derivada en el núcleo,  $\rho(0)$  y  $\rho''(0)$  respectivamente [A92c]. El punto de partida en esta sección lo constituye la expresión obtenida en la Ref. [H77a]

$$-\frac{1}{2}u'' + \left(\epsilon - \frac{Z}{r}\right)u \leq 0 \quad (3.39)$$

que es válida para cualquier átomo de carga nuclear  $Z$  cuya densidad  $\rho(r)$  proviene de la ecuación de Schrödinger anteriormente mencionada. Aquí,  $u(r) \equiv r[\rho(r)]^{1/2}$ .

Asimismo, relaciones entre el potencial de ionización y diversos valores esperados radiales podrán ser obtenidas por medio del problema de momentos de Hausdorff a partir de la representabilidad integral de la densidad de carga  $\rho(r)$  en términos de una función positiva  $F(z)$  (ver Secs. 2.2.5 y 3.1.4).

#### 3.6.1 Relación con la Densidad de Carga en el Núcleo

Reescribimos (3.39) en términos de  $\rho(r)$ :

$$\rho''(r) + \frac{2}{r} [\rho'(r) + 2Z\rho(r)] - 4\epsilon\rho(r) - \frac{1}{2} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \geq 0 \quad (3.40)$$

Para  $r = 0$ , y teniendo en cuenta la *condición de cúspide*  $\rho'(0) = -2Z\rho(0)$  (ver Sec. 2.1.2), la ecuación se transforma en

$$\epsilon \leq \frac{3\rho''(0)}{4\rho(0)} - \frac{5Z^2}{2}$$

Un análisis numérico de dicha cota superior será llevado a cabo en la Sec. 3.6.1.

### 3.6.2 Cotas Universales en Términos de Momentos

Otro modo de obtener relaciones en las que aparezca  $\epsilon$  es multiplicar (3.40) por  $r^{\alpha+1}$ , de forma que

$$r^{\alpha+1}\rho''(r) + 2r^\alpha\rho'(r) + 4Zr^\alpha\rho(r) - 4\epsilon r^{\alpha+1}\rho(r) - \frac{1}{2}r^{\alpha+1}\frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \geq 0 \quad (3.41)$$

Hay que hacer notar que esta expresión se convierte en una identidad para la densidad del átomo de hidrógeno en el estado fundamental, i.e. cuando  $\rho(r) = \pi^{-1}e^{-2r}$  y  $\epsilon = 1/2$ .

Teniendo en cuenta la negatividad del último término, es decir

$$\frac{1}{2}r^{\alpha+1}\frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} \geq 0$$

podemos suprimirlo de la Ec. (3.41). A continuación, integramos (3.41) desde  $r = 0$  hasta  $+\infty$  (lo cual es posible sólo para  $\alpha > -1$ ), y de esta forma obtenemos relaciones rigurosas que involucran a  $\epsilon$ ,  $\rho(0)$  y varios valores esperados radiales [A92c]:

- Para  $\alpha = 0$ , 
$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-2} \rangle - \pi\rho(0)}{\langle r^{-1} \rangle} \equiv \epsilon_0(Z)$$

- Para  $\alpha > 0$ , 
$$\epsilon \leq \frac{\alpha(\alpha-1)\langle r^{\alpha-3} \rangle + 4Z\langle r^{\alpha-2} \rangle}{4\langle r^{\alpha-1} \rangle} \equiv \epsilon_\alpha(Z)$$

Algunos casos particulares:

- Para  $\alpha = 1$ , 
$$\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} = \epsilon_1(Z)$$

Esta cota es especialmente interesante, porque sólo involucra los valores  $Z$  (carga nuclear),  $N$  (número de electrones) y  $\langle r^{-1} \rangle$  (basicamente la energía de atracción electron-núcleo).

- Para  $\alpha = 2$ , 
$$\epsilon \leq \frac{\langle r^{-1} \rangle + 2ZN}{2\langle r \rangle} = \epsilon_2(Z)$$

- Para  $\alpha = 3$ , 
$$\epsilon \leq \frac{3N + 2Z\langle r \rangle}{2\langle r^2 \rangle} = \epsilon_3(Z)$$

donde  $N = \langle r^0 \rangle$  es el número de electrones del átomo.

### 3.6.3 Mejoras a partir de la Monotonía Decreciente de la Densidad

Usando la *desigualdad de Hölder generalizada* (ver Sec. 3.1.2) es posible acotar la contribución del término

$$\frac{1}{2} r^{\alpha+1} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)}$$

en (3.41). Cuando  $\rho(r)$  es monótonamente decreciente (lo cual es cierto para los átomos en el estado fundamental) se verifica la siguiente desigualdad [A92c]:

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty r^{\alpha+1} \frac{[\rho'(r)]^2}{\rho(r)} dr \geq \frac{1}{32\pi} \frac{(\alpha + \beta)^2 \langle r^{\frac{\alpha+\beta}{2}-3} \rangle^2}{\langle r^{\beta-3} \rangle} \quad (3.42)$$

para  $\alpha, \beta \geq 0$ .

Integrando de nuevo (3.41) desde  $r = 0$  hasta  $+\infty$  (para  $\alpha > -1$ ) y teniendo en cuenta (3.42), obtenemos

- Para  $\alpha = 0$ ,  $\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-2} \rangle - \pi\rho(0)}{\langle r^{-1} \rangle} - \frac{\beta^2 \langle r^{\frac{\beta}{2}-3} \rangle^2}{32\langle r^{-1} \rangle \langle r^{\beta-3} \rangle} \equiv \epsilon_{0,\beta}(Z)$
- Para  $\alpha > 0$ ,  $\epsilon \leq \frac{\alpha(\alpha-1)\langle r^{\alpha-3} \rangle + 4Z\langle r^{\alpha-2} \rangle}{4\langle r^{\alpha-1} \rangle} - \frac{(\alpha+\beta)^2 \langle r^{\frac{\alpha+\beta}{2}-3} \rangle^2}{32\langle r^{\alpha-1} \rangle \langle r^{\beta-3} \rangle} \equiv \epsilon_{\alpha,\beta}(Z)$

Como caso particular tenemos que para  $\beta = \alpha > 0$

$$\epsilon \leq \frac{\alpha(\alpha-2)\langle r^{\alpha-3} \rangle + 8Z\langle r^{\alpha-2} \rangle}{8\langle r^{\alpha-1} \rangle} \equiv \epsilon_{\alpha,\alpha}(Z)$$

y, como subcasos más interesantes

- Para  $\alpha = 0$  y  $\beta = 2$ ,  $\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-2} \rangle - \pi\rho(0)}{\langle r^{-1} \rangle} - \frac{\langle r^{-2} \rangle^2}{8\langle r^{-1} \rangle^2} = \epsilon_{0,2}(Z)$
- Para  $\alpha = 0$  y  $\beta = 4$ ,  $\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-2} \rangle - \pi\rho(0)}{\langle r^{-1} \rangle} - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{2\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle} = \epsilon_{0,4}(Z)$
- Para  $\alpha = 1$  y  $\beta = 1$ ,  $\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} - \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8N} = \epsilon_{1,1}(Z)$
- Para  $\alpha = 1$  y  $\beta = 3$ ,  $\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} - \frac{\langle r^{-1} \rangle^2}{2N^2} = \epsilon_{1,3}(Z)$

Aquí sólo aparecen  $N$ ,  $Z$  and  $\langle r^{-1} \rangle$ , al igual que ocurriese en uno de los casos particulares mostrados en la sección anterior.

- Para  $\alpha = 1$  y  $\beta = 5$ ,  $\epsilon \leq \frac{Z\langle r^{-1} \rangle}{N} - \frac{9N}{8\langle r^2 \rangle} = \epsilon_{1,5}(Z)$

Aquí, también la susceptibilidad diamagnética, proporcional a  $\langle r^2 \rangle$ , contribuye a la cota al potencial de ionización.

- Para  $\alpha = 2$  y  $\beta = 2$ ,  $\epsilon \leq \frac{ZN}{\langle r \rangle} = \epsilon_{2,2}(Z)$
- Para  $\alpha = 2$  y  $\beta = 4$ ,  $\epsilon \leq \frac{4\langle r^{-1} \rangle \langle r \rangle + 8ZN - 9N^2}{8\langle r \rangle^2} = \epsilon_{2,4}(Z)$
- Para  $\alpha = 3$  y  $\beta = 1$ ,  $\epsilon \leq \frac{3N\langle r^{-2} \rangle + 2Z\langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle - \langle r^{-1} \rangle^2}{2\langle r^{-2} \rangle \langle r^2 \rangle} = \epsilon_{3,1}(Z)$
- Para  $\alpha = 3$  y  $\beta = 3$ ,  $\epsilon \leq \frac{3N + 8Z\langle r \rangle}{8\langle r^2 \rangle} = \epsilon_{3,3}(Z)$
- Para  $\alpha = 3$  y  $\beta = 5$ ,  $\epsilon \leq \frac{3N\langle r^2 \rangle + 2Z\langle r \rangle - 4\langle r \rangle^2}{2\langle r^2 \rangle^2} = \epsilon_{3,5}(Z)$

Recordemos que  $N = \langle r^0 \rangle$  es el número de electrones del átomo.

### 3.6.4 Representabilidad Integral de la Densidad

La cuestión de la representabilidad de la densidad de carga en términos de la integral de una función positiva sobre un intervalo acotado fué abordada en la Sec. 3.1.4. Para las densidades representables de esta manera, se obtuvieron relaciones entre el potencial de ionización y (i) derivadas de la densidad en el origen, (ii) valores esperados radiales, o bien (iii) una mezcla de ambos tipos de magnitudes.

Nos limitaremos en esta sección al estudio de la desigualdad

$$\epsilon \leq \frac{1}{8} \left[ \frac{\mu_{\alpha}^{(n)}}{\mu_{\alpha+1}^{(n)}} \right]^{2n}$$

siendo

$$\mu_{\alpha}^{(n)} = \begin{cases} (-1)^{\frac{\alpha}{n}+1} \rho^{(-\frac{\alpha}{n}-1)}(0) & , \alpha = -n, -2n, \dots \\ \frac{\langle r^{\frac{\alpha}{n}-2} \rangle}{4\pi\Gamma(\frac{\alpha}{n}+1)} & , \alpha > -n \end{cases}$$

Distinguimos tres casos:

- Caso 1.

Tenemos una cota en términos de dos derivadas en el origen de la densidad de carga:

$$\epsilon \leq \frac{1}{8} \left[ \frac{\rho^{(n+p-1)}(0)}{\rho^{(n-1)}(0)} \right]^{2/p} \quad (n, p = 1, 2, \dots)$$

Ejemplo:

$$\epsilon \leq \frac{1}{8} \frac{\rho''(0)}{\rho(0)}$$

- Caso 2.

La cota contiene una derivada de la densidad en el origen y un valor esperado radial:

$$\epsilon \leq \frac{1}{8} \left[ 4\pi\Gamma(\alpha + 3) \frac{(-1)^p \rho^{(p)}(0)}{\langle r^\alpha \rangle} \right]^{2/(\alpha+p+3)} \quad (\alpha > -3; p = 0, 1, \dots)$$

Ejemplo:

$$\epsilon \leq \frac{\pi \rho(0)}{2 \langle r^{-1} \rangle}$$

- Caso 3.

Podemos acotar  $\epsilon$  en términos de dos valores esperados radiales cualesquiera:

$$\epsilon \leq \frac{1}{8} \left[ \frac{\Gamma(\beta + 3) \langle r^\alpha \rangle}{\Gamma(\alpha + 3) \langle r^\beta \rangle} \right]^{2/(\beta-\alpha)} \quad (\beta > \alpha > -3)$$

Ejemplo:

$$\epsilon \leq \frac{1}{2} \left[ \frac{3 \langle r^{-1} \rangle}{\langle r^2 \rangle} \right]^{2/3}$$

### 3.7 Magnitudes Asociadas a la Densidad de Pares

Las técnicas empleadas hasta ahora en el estudio de las densidades monoparticulares  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\gamma(\mathbf{p})$  tiene como punto de partida común, en general, la positividad de alguna función asociada a dichas densidades (e.g. la propia densidad, algunas de sus derivadas,...). Cabe recordar que la sólo propiedad de positividad permite obtener diversas relaciones entre los momentos de la densidad.

Las propiedades de analiticidad que presenta la densidad electrónica de pares esféricamente promediada,  $h(u)$ , son diferentes a las de  $\rho(r)$  y  $\gamma(p)$ . Así, aunque

generalmente los sistemas atómicos no poseen una densidad de pares electrónicos con monotonía de orden superior a 0, se ha llevado a cabo un estudio sobre el grado de monotonía de  $h(u)$  [D92a, D92b, D92c, K92b, K92c], análogo al efectuado en la Sec. 2.2.3 para  $\rho(r)$ . Asimismo, el bien conocido carácter unimodal de  $h(u)$  [T77a] permitirá acotar la localización e intensidad del máximo de la densidad  $h(u)$  en términos de valores esperados  $\langle u^\alpha \rangle$  [D92a, D92b].

Por otra parte, estudios recientes [D92b] muestran que la derivada logarítmica de  $h(u)$  presenta el máximo absoluto en el origen, lo que permite igualmente un estudio de la llamada *coalescencia electrón-electrón* a través del valor de  $h(u)$  en el origen, es decir,  $h(0)$  [D92c, K92b].

A partir de estas tres propiedades de  $h(u)$  (es decir, grado de monotonía, unimodalidad y máximo en el origen de la derivada logarítmica) obtendremos a continuación las relaciones anteriormente mencionadas.

### 3.7.1 Monotonía y Momentos Interelectrónicos

Algunas propiedades de monotonía de  $h(u)$  han sido estudiadas a través de funciones de onda de tipo Hylleraas de  $M$  términos, con  $M = 1, 2, 3, 6, 10, 20$  (ver Sec. 4.1.2). En particular, los valores  $\beta_1$  y  $\beta_2$  definidos en la Sec. 2.3.2 han sido calculados para la densidad de pares  $h(u)$  de diversos átomos helioides. Por otra parte, la positividad de  $h(u)$  se pone de manifiesto a través de la igualdad  $\beta_0 = 0$ , que permite obtener relaciones rigurosas entre momentos interelectrónicos. Teniendo en cuenta que

$$\beta_0 = 0, \quad \beta_1 = \max \left\{ \frac{uh'(u)}{h(u)} \right\}, \quad \beta_2 = \max \{ f(u) \}, \quad \beta' = \max \left\{ -u^2 \frac{d^2 \ln h(u)}{du^2} \right\}$$

donde

$$f(u) = \frac{1}{2h(u)} \left\{ 2uh'(u) - h(u) + \left[ (h(u) - 2uh'(u))^2 - 4u^2 h(u) h''(u) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$Z$	$\beta'$
1	16.83023250
2	16.00000000
3	14.04886247
5	19.68047701
10	16.37568417

Tabla 3.1: Valor del parámetro  $\beta'$  para el cual la función  $h(u)/u^\beta$  es log-convexa para todo  $\beta \geq \beta'$ , calculado para los átomos helioides de carga nuclear  $Z = 1, 2, 3, 5$  y 10 con funciones de onda de Hylleraas de veinte términos.

se observan las siguientes propiedades, aparte de la ya conocida no-negatividad de  $h(u)$  [D92a, K92c]:

1.  $h(u)/u^\beta$  es monótonamente decreciente desde el origen para todo  $\beta \geq \beta_1$ , donde  $\beta_1$  aparece en la tabla *Tabla 2.10*.
2.  $h(u)/u^\beta$  es convexa para todo  $\beta \geq \beta_2$ , donde los valores de  $\beta_2$  aparecen también en la *Tabla 2.10*.
3.  $h(u)/u^\beta$  es log-convexa para todo  $\beta \geq \beta'$ , donde los valores de  $\beta'$  se recogen en la *Tabla 3.1*.

Esto significa que las funciones

$$H_p(u) \equiv (-1)^p \frac{d^p}{du^p} \frac{h(u)}{u^{\beta_p}}$$

son positivas para  $p = 0, 1, 2$  y que, por tanto, la metodología descrita en la Sec. 3.1 es aplicable a los momentos de las funciones  $H_p(u)$ . Asimismo, la función

$$H_{lc}(u) \equiv \frac{d^2}{du^2} \ln \frac{h(u)}{u^{\beta'}}$$

es positiva, lo que permite considerar los resultados obtenidos en la Sec. 3.1.5 para densidades log-convexas. Recordemos que la normalización de  $h(u)$  se expresa en la forma

$$\langle u^0 \rangle = \frac{1}{2} N(N-1)$$

Consideremos a continuación los cuatro casos (i.e. monotonía de orden  $p = 0, 1, 2$  y log-convexidad) por separado.

• **Positividad ( $p = 0$ )**

La positividad de  $h(u)$ , reflejada en el valor  $\beta_0 = 0$ , permite obtener relaciones universales entre momentos interelectrónicos. Estas relaciones son idénticas a las obtenidas en la Sec. 3.2.2 sin más que reemplazar los valores  $\langle r^\alpha \rangle$  por  $\langle u^\alpha \rangle$ . Por ejemplo:

$$\langle u^\lambda \rangle^{\omega-\phi} \leq \langle u^\phi \rangle^{\omega-\lambda} \langle u^\omega \rangle^{\lambda-\phi} \quad (-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega)$$

Asimismo, la aplicación del teorema de Stieltjes proporciona las desigualdades

$$\begin{vmatrix} \langle u^\phi \rangle & \langle u^{\phi+t} \rangle & \langle u^{\phi+2t} \rangle \\ \langle u^{\phi+t} \rangle & \langle u^{\phi+2t} \rangle & \langle u^{\phi+3t} \rangle \\ \langle u^{\phi+2t} \rangle & \langle u^{\phi+3t} \rangle & \langle u^{\phi+4t} \rangle \end{vmatrix} \geq 0 \quad (t > 0, \phi > -3)$$

También los valores esperados logarítmicos verifican

$$\langle u^\phi \rangle \langle u^\phi (\ln u)^2 \rangle \geq \langle u^\phi \ln u \rangle^2 \quad (\phi > -3)$$

(ver Sec. 3.2.2). En particular, cuando  $\phi = 0$  se tiene

$$\frac{1}{2}N(N-1)\langle(\ln u)^2\rangle \geq \langle\ln u\rangle^2$$

• **Monotonía Decreciente** ( $p = 1$ )

La monotonía decreciente de  $h(u)/u^{\beta_1}$  permite escribir la siguiente relación:

$$\left[(\lambda + \beta_1 + 3)\langle r^\lambda \rangle\right]^{\omega - \phi} \leq \left[(\phi + \beta_1 + 3)\langle r^\phi \rangle\right]^{\omega - \lambda} \left[(\omega + \beta_1 + 3)\langle r^\omega \rangle\right]^{\lambda - \phi}$$

con  $-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ .

El teorema de Stieltjes permite afirmar que

$$\left|[\phi + (i+j)t + \beta_1 + 3]\langle r^{\phi+(i+j)t} \rangle\right|_{i,j=0,1,2} \geq 0 \quad (t > 0, \phi > -3)$$

Asimismo, los valores esperados logarítmicos verifican

$$\langle u^\phi \rangle \langle u^\phi (\ln u)^2 \rangle \geq \langle u^\phi \ln u \rangle^2 + \left(\frac{\langle u^\phi \rangle}{\phi + \beta_1 + 3}\right)^2 \quad (\phi > -3)$$

En particular, cuando  $\phi = 0$  se tiene:

$$\frac{1}{2}N(N-1)\langle(\ln r)^2\rangle \geq \langle\ln r\rangle^2 + \left(\frac{N(N-1)/2}{\beta_1 + 3}\right)^2$$

• **Convexidad** ( $p = 2$ )

La convexidad de  $h(u)/u^{\beta_2}$  permite escribir la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \left[(\lambda + \beta_2 + 3)(\lambda + \beta_2 + 4)\langle r^\lambda \rangle\right]^{\omega - \phi} &\leq \left[(\phi + \beta_2 + 3)(\phi + \beta_2 + 4)\langle r^\phi \rangle\right]^{\omega - \lambda} \times \\ &\times \left[(\omega + \beta_2 + 3)(\omega + \beta_2 + 4)\langle r^\omega \rangle\right]^{\lambda - \phi} \end{aligned}$$

con  $-3 < \phi \leq \lambda \leq \omega$ .

El teorema de Stieltjes permite afirmar que

$$\left| [\phi + (i+j)t + \beta_2 + 3][\phi + (i+j)t + \beta_2 + 4] \langle r^{\phi+(i+j)t} \rangle \right|_{i,j=0,1,2} \geq 0$$

con  $t > 0$ ,  $\phi > -3$ . Asimismo, los valores esperados logarítmicos verifican

$$\langle u^\phi \rangle \langle u^\phi (\ln u)^2 \rangle \geq \langle u^\phi \ln u \rangle^2 + \left[ \frac{1}{(\phi + \beta_2 + 3)^2} + \frac{1}{(\phi + \beta_2 + 4)^2} \right] \langle u^\phi \rangle^2$$

con  $\phi > -3$ ; en particular, si  $\phi = 0$  se obtiene

$$\frac{1}{2} N(N-1) \langle (\ln u)^2 \rangle \geq \langle \ln u \rangle^2 + \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{(\beta_2 + 3)^2} + \frac{1}{(\beta_2 + 4)^2} \right] N^2(N-1)^2$$

### • Log-Convexidad

La log-convexidad de  $h(u)/u^{\beta'}$  permite escribir la siguiente relación:

$$\frac{\langle u^{ax+by-2} \rangle}{\Gamma(ax+by+\beta'+1)} \leq \left[ \frac{\langle u^{x-2} \rangle}{\Gamma(x+\beta'+1)} \right]^a \left[ \frac{\langle u^{y-2} \rangle}{\Gamma(y+\beta'+1)} \right]^b$$

con  $x, y \geq 0$  y  $a + b = 1$ . Algunos casos particulares son:

$$\langle u^{-1} \rangle^2 \leq \frac{1}{2} \frac{\beta' + 1}{\beta' + 2} N(N-1) \langle u^{-2} \rangle$$

$$N^2(N-1)^2 \leq 4 \frac{\beta' + 2}{\beta' + 3} \langle u^{-1} \rangle \langle u \rangle$$

### 3.7.2 Localización del Máximo de la Densidad de Pares

La conocida unimodalidad de la densidad de pares  $h(u)$  de numerosos átomos helioides en su estado fundamental [T77a] permite definir la función positiva [D92a]

$$\phi_x(u) = (u_{max}^x - u^x)h'(u) \quad (x > 0)$$

siendo  $u_{max}$  la localización del máximo de  $h(u)$ . Los momentos de esta función viene dados por

$$\xi_j(x) = \int_0^\infty u^j \phi_x(u) du = \begin{cases} \frac{x}{4\pi} \langle u^{x-3} \rangle - h(0)u_{max}^x & \text{si } j = 0 \\ \frac{j+x}{4\pi} \langle u^{j+x-3} \rangle - \frac{j}{4\pi} \langle u^{j-3} \rangle u_{max}^x & \text{si } j > 0 \end{cases}$$

Vemos que  $\xi_0(x)$  contiene a  $h(0)$  que, como sabemos, es una medida de la coalescencia electrón-electrón.

La aplicación de las diferentes técnicas descritas en la Sec. 3.1 al conjunto de momentos  $\{\xi_j(x)\}$  proporciona relaciones entre varios valores esperados interelectrónicos y la localización  $u_{max}$  del máximo de  $h(u)$ .

No obstante, la sola consideración de la positividad de los momentos  $\xi_j(x)$  proporciona cotas superiores a  $u_{max}$ . En efecto:

$$u_{max} \leq \left[ \frac{x \langle u^{x-3} \rangle}{4\pi h(0)} \right]^{1/x} \quad (x > 0)$$

$$u_{max} \leq \left[ \frac{(j+x) \langle u^{j+x-3} \rangle}{j \langle u^{j-3} \rangle} \right]^{1/x} \quad (j, x > 0)$$

Casos particulares de interés:

$$u_{max} \leq \left[ \frac{\langle u^{-1} \rangle}{2\pi h(0)} \right]^{1/2}$$

$$u_{max} \leq \left[ \frac{3N(N-1)}{8\pi h(0)} \right]^{1/3}$$

$$u_{max} \leq \frac{3N(N-1)}{4\langle u^{-1} \rangle}$$

Asimismo, tomando el límite  $x \rightarrow 0$  se llega a la desigualdad

$$u_{max} \leq \exp \left\{ \frac{1}{j} + \frac{\langle u^{j-3} \ln u \rangle}{\langle u^{j-3} \rangle} \right\}$$

siendo especialmente interesante el caso  $j = 3$ :

$$u_{max} \leq \exp \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2\langle \ln u \rangle}{N(N-1)} \right\}$$

La aplicación de la desigualdad de Hölder generalizada produce resultados de los que es difícil extraer la dependencia explícita de  $u_{max}$ , salvo en determinados casos particulares. También en algunos casos es posible despejar un valor esperado radial en términos de  $u_{max}$ , otros valores esperados radiales y/o la densidad de pares en el origen  $h(0)$ . Téngase en cuenta que la desigualdad

$$[\xi_\lambda(x)]^{\omega-\phi} \leq [\xi_\phi(x)]^{\omega-\lambda} [\xi_\omega(x)]^{\lambda-\phi} \quad (0 \leq \phi \leq \lambda \leq \omega, x > 0)$$

se escribiría en la forma

$$\left[ \frac{\lambda+x}{4\pi} \langle u^{\lambda+x-3} \rangle - \frac{\lambda}{4\pi} \langle u^{\lambda-3} \rangle u_{max}^x \right]^{\omega-\phi} \leq \left[ \frac{\phi+x}{4\pi} \langle u^{\phi+x-3} \rangle - \frac{\phi}{4\pi} \langle u^{\phi-3} \rangle u_{max}^x \right]^{\omega-\lambda} \times$$

$$\times \left[ \frac{\omega+x}{4\pi} \langle u^{\omega+x-3} \rangle - \frac{\omega}{4\pi} \langle u^{\omega-3} \rangle u_{max}^x \right]^{\lambda-\phi}$$

con  $0 < \phi \leq \lambda \leq \omega$  y  $x > 0$ , y cuando  $\phi = 0$ :

$$\left[ \frac{\lambda+x}{4\pi} \langle u^{\lambda+x-3} \rangle - \frac{\lambda}{4\pi} \langle u^{\lambda-3} \rangle u_{max}^x \right]^\omega \leq \left[ \frac{x}{4\pi} \langle u^{x-3} \rangle - h(0) u_{max}^x \right]^{\omega-\lambda} \times$$

$$\times \left[ \frac{\omega+x}{4\pi} \langle u^{\omega+x-3} \rangle - \frac{\omega}{4\pi} \langle u^{\omega-3} \rangle u_{max}^x \right]^\lambda$$

con  $0 < \lambda \leq \omega$  y  $x > 0$ . Todas estas relaciones dan lugar a infinidad de casos particulares cuyo estudio exhaustivo sería demasiado extenso.

Sí es interesante analizar en mayor profundidad el desarrollo de los determinantes de Hadamard  $2 \times 2$  (que coincide con la desigualdad de Hölder generalizada cuando  $\omega - \lambda = \lambda - \phi$ ). En general, la condición

$$\Delta_k^{(\alpha)}(x; t) = \begin{vmatrix} \xi_\alpha(x) & \xi_{\alpha+t}(x) & \dots & \xi_{\alpha+kt}(x) \\ \xi_{\alpha+t}(x) & \xi_{\alpha+2t}(x) & \dots & \xi_{\alpha+(k+1)t}(x) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi_{\alpha+kt}(x) & \xi_{\alpha+(k+1)t}(x) & \dots & \xi_{\alpha+2kt}(x) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.43)$$

para  $k = 0, 1, \dots$  puede reescribirse, para el caso particular  $x = t$ , y teniendo en cuenta las propiedades de los determinantes, en la forma

$$\begin{vmatrix} 1 & u_{max}^x & \dots & u_{max}^{(k+1)x} \\ \alpha\mu_{\alpha-1} & (\alpha+x)\mu_{\alpha+x-1} & \dots & (\alpha+(k+1)x)\mu_{\alpha+(k+1)x-1} \\ (\alpha+x)\mu_{\alpha+x-1} & (\alpha+2x)\mu_{\alpha+2x-1} & \dots & (\alpha+(k+2)x)\mu_{\alpha+(k+2)x-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\alpha+kx)\mu_{\alpha+kx-1} & (\alpha+kx+1)\mu_{\alpha+kx} & \dots & (\alpha+(2k+1)x)\mu_{\alpha+(2k+1)x-1} \end{vmatrix} \geq 0$$

El desarrollo de (3.43) para  $k = 1$  proporciona una inecuación de segundo grado en  $u_{max}^x$ . Para el caso particular  $x = t = 1$  tenemos

$$\begin{aligned} & [(\alpha+1)(\alpha+3)\langle u^{\alpha-2} \rangle \langle u^\alpha \rangle - (\alpha+2)^2 \langle u^{\alpha-1} \rangle^2] - \\ & - u_{max} [\alpha(\alpha+3)\langle u^{\alpha-3} \rangle \langle u^\alpha \rangle - (\alpha+1)(\alpha+2)\langle u^{\alpha-2} \rangle \langle u^{\alpha-1} \rangle] + \\ & + u_{max}^2 [\alpha(\alpha+2)\langle u^{\alpha-3} \rangle \langle u^{\alpha-1} \rangle - (\alpha+1)^2 \langle u^{\alpha-2} \rangle^2] \geq 0 \end{aligned}$$

y para los subcasos  $\alpha = 0, 1$

$$[3\langle u^{-2} \rangle \langle u^0 \rangle - 4\langle u^{-1} \rangle^2] - u_{max}[12\pi h(0)\langle u^0 \rangle - 2\langle u^{-2} \rangle \langle u^{-1} \rangle] + \\ + u_{max}^2[\pi h(0)\langle u^{-1} \rangle - \langle u^{-2} \rangle^2] \geq 0$$

$$[8\langle u^{-1} \rangle \langle u \rangle - 9\langle u^0 \rangle^2] - u_{max}[4\langle u^{-2} \rangle \langle u \rangle - 6\langle u^{-1} \rangle \langle u^0 \rangle] + \\ + u_{max}^2[3\langle u^{-2} \rangle \langle u^0 \rangle - 4\langle u^{-1} \rangle^2] \geq 0$$

El estudio puede extenderse mucho más allá teniendo en cuenta que en  $x = 0$  se produce una igualdad, por lo que la derivada respecto de  $x$  de la anterior expresión en  $x = 0$  ha de ser también positiva, obteniéndose así una complicada inecuación de segundo grado en  $\ln u_{max}$  cuyos coeficientes dependen de valores esperados radiales y logarítmicos.

### 3.7.3 Intensidad del Máximo de la Densidad de Pares

El valor  $h_{max}$  de  $h(u)$  en  $u_{max}$ , es decir, el valor máximo de  $h(u)$ , puede ser acotado de forma rigurosa en términos de valores esperados radiales por medio de resultados mostrados previamente en la Sec. 3.4.2 [D92a, K92b].

En efecto, las cotas a los momentos de frecuencia de  $h(u)$  (ver Sec. 3.3.1)

$$\int [h(u)]^n du \geq f(\alpha, \beta, n) \langle u^0 \rangle^n \left[ \frac{\langle u^\beta \rangle^{n(\alpha+3)-3}}{\langle u^\alpha \rangle^{n(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

para  $\alpha > \beta > 3(1-n)/n$  y con

$$f(\alpha, \beta, n) = n^n (\alpha - \beta)^{2n-1} \left[ 4\pi B \left( \frac{n(\beta+3)-3}{(\alpha-\beta)(n-1)}, \frac{2n-1}{n-1} \right) \right]^{-(n-1)} \times \\ \times \left( \frac{[n(\beta+3)-3]^{n(\beta+3)-3}}{[n(\alpha+3)-3]^{n(\alpha+3)-3}} \right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

unido a la sencilla relación

$$h_{max} \geq \left[ \frac{1}{\langle u^0 \rangle} \int [h(u)]^{q+1} du \right]^{\frac{1}{q}} \equiv \left( \frac{\omega_{q+1}}{\langle u^0 \rangle} \right)^{\frac{1}{q}}$$

proporciona un conjunto de cotas inferiores a  $h_{max}$  en términos de dos valores esperados radiales de  $h(u)$ . Uno puede comprobar fácilmente que las cotas son tanto más precisas cuanto mayor es  $q$ . Para  $q \rightarrow \infty$  se obtiene

$$h_{max} \geq h(s, t) \equiv C(s, t) \left( \frac{\langle u^t \rangle^{s+3}}{\langle u^s \rangle^{t+3}} \right)^{\frac{1}{s-t}}$$

donde  $s$  y  $t$  son números reales,  $s > t$ , y

$$C(s, t) = \frac{1}{4\pi} \left[ \frac{(t+3)^{s+3}}{(s+3)^{t+3}} \right]^{\frac{1}{s-t}}$$

Algunos casos particulares son:

$$h(-1, -2) = \frac{1}{8\pi} \frac{\langle u^{-2} \rangle^2}{\langle u^{-1} \rangle}$$

$$h(0, -2) = \frac{1}{4\sqrt{3}\pi} \left( \frac{\langle u^{-2} \rangle^3}{\langle u^0 \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{2\langle u^{-2} \rangle^3}{3N(N-1)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$h(0, -1) = \frac{2}{9\pi} \frac{\langle u^{-1} \rangle^3}{\langle u^0 \rangle^2} = \frac{8}{9\pi} \frac{\langle u^{-1} \rangle^3}{[N(N-1)]^2}$$

Esta última cota es especialmente interesante, ya que puede entenderse como una cota superior a la energía total de repulsión electrón-electrón  $E_{ee} = \langle u^{-1} \rangle$  en términos de  $h_{max}$  como

$$E_{ee} \leq \left[ \frac{9\pi}{8} N^2 (N-1)^2 h_{max} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Asimismo, podemos acotar igualmente  $h_{max}$  en términos de  $\langle u^{-2} \rangle$ ,  $\langle u^{-1} \rangle$  y  $\langle u^0 \rangle$

$$h_{max} \geq \frac{5\langle u^{-1} \rangle^3}{54\pi^2} \left( \frac{5\langle u^0 \rangle \langle u^{-2} \rangle - \langle u^{-1} \rangle^2}{\langle u^0 \rangle^5 \langle u^{-2} \rangle} \right)^{1/2}$$

así como en términos de  $\langle u^0 \rangle$  y  $\langle \ln u \rangle$

$$h_{max} \geq \frac{3\langle u^0 \rangle}{4\pi} \exp \left\{ -1 - 3 \frac{\langle \ln u \rangle}{\langle u^0 \rangle} \right\}$$

Hay que resaltar que en la Ref. [K92b] se comprueba de forma empírica que todas las cotas inferiores a  $h_{max}$  son también cotas inferiores al valor  $h(0)$ , que es una medida de la coalescencia electrón-electrón (ver Sec. 3.7.4).

### 3.7.4 Coalescencia Electrón-Electrón

En la Sec. 3.7.2 han aparecido diversas relaciones rigurosas en las que está involucrada la magnitud  $h(0)$ . Estas expresiones constituyen una serie de cotas superiores a  $h(0)$  en las que, además, interviene la localización  $u_{max}$  del máximo de  $h(u)$ . En concreto se obtuvo

$$h(0) \leq \frac{1}{4\pi u_{max}^x} x \langle u^{x-3} \rangle \quad (x > 0)$$

partiendo de la positividad del momento  $\xi_0(x)$  (ver Sec. 3.7.2), así como

$$h(0) \leq \frac{1}{4\pi u_{max}^x} \left\{ x \langle u^{x-3} \rangle - \frac{[(t+x) \langle u^{t+x-3} \rangle - t \langle u^{t-3} \rangle u_{max}^x]^2}{(2t+x) \langle u^{2t+x-3} \rangle - 2t \langle u^{2t-3} \rangle u_{max}^x} \right\} \quad (t, x > 0)$$

partiendo de la positividad del determinante  $\Delta_1^{(0)}(x; t)$  (ver Sec. 3.7.2). Algunos casos particulares son

$$h(0) \leq \frac{1}{2\pi u_{max}^2} \langle u^{-1} \rangle$$

$$h(0) \leq \frac{3}{8\pi u_{max}^3} N(N-1)$$

$$h(0) \leq \frac{1}{4\pi u_{max}} \left\{ \langle u^{-2} \rangle - \frac{2[2\langle u^{-1} \rangle - \langle u^{-2} \rangle u_{max}]^2}{3N(N-1) - 4\langle u^{-1} \rangle u_{max}} \right\}$$

$$h(0) \leq \frac{1}{4\pi u_{max}^2} \left\{ 2\langle u^{-1} \rangle - \frac{[3N(N-1) - 2\langle u^{-2} \rangle u_{max}^2]^2}{16\langle u \rangle - 8\langle u^{-1} \rangle u_{max}^2} \right\}$$

En esta sección, cotas inferiores a  $h(0)$  van a ser obtenidas a partir del estudio de la derivada logarítmica de  $h(u)$ . Dicho estudio ha revelado que el máximo absoluto de la derivada logarítmica de  $h(u)$ , es decir, de la función  $h'(u)/h(u)$ , se encuentra en el origen [D92b, D92c]. Esto significa que

$$\frac{h'(u)}{h(u)} \leq \frac{h'(0)}{h(0)}$$

Teniendo en cuenta la llamada *condición de cúspide* relativa a la densidad de pares electrónicas, y que se expresa mediante la igualdad [T76a]

$$h'(0) = h(0)$$

se llega a la conclusión de que la *condición de cúspide* puede ser generalizada en la forma [D92b, D92c]

$$h'(u) \leq h(u)$$

Esto permite definir la función positiva

$$g(u) \equiv h(u) - h'(u)$$

cuyos momentos pueden ser estudiados a través de las técnicas descritas con anterioridad en este capítulo. Dichos momentos son [D92c]

$$\nu_\alpha = \int_0^\infty u^\alpha g(u) du = \begin{cases} h(0) + \frac{1}{4\pi} \langle u^{-2} \rangle & \text{si } \alpha = 0 \\ \frac{1}{4\pi} [\langle u^{\alpha-2} \rangle + \alpha \langle u^{\alpha-3} \rangle] & \text{si } \alpha > 0 \end{cases}$$

Por tanto, cualquier relación en la que aparezca  $\nu_0$  contendrá a  $h(0)$ . En particular, la desigualdad de Hölder generalizada proporciona el siguiente resultado:

$$h(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{[\langle u^{\lambda-2} \rangle + \lambda \langle u^{\lambda-3} \rangle]^\omega}{[\langle u^{\omega-2} \rangle + \omega \langle u^{\omega-3} \rangle]^\lambda} \right\}^{1/(\omega-\lambda)} - \frac{\langle u^{-2} \rangle}{4\pi} \quad (0 \leq \lambda \leq \omega)$$

Un caso particular es

$$h(0) \geq \frac{1}{4\pi} \frac{2\langle u^{-1} \rangle^2 + 2\langle u^{-2} \rangle^2 - N(N-1)\langle u^{-2} \rangle}{N(N-1) + 4\langle u^{-1} \rangle}$$

Es importante recordar que el uso de determinantes de Hadamard de orden superior a 2 es un medio de incrementar la precisión de algunas cotas obtenidas por medio de la desigualdad de Hölder generalizada.

## Capítulo 4

### Estudio Numérico

Los resultados obtenidos en el Capítulo 3 confirman que las propiedades de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos en sistemas atómicos permiten conseguir una mayor introspección física en dichos sistemas por medio de magnitudes de interés físico, a menudo experimentalmente medibles, definidas en términos matemáticos a partir de las densidades mencionadas.

Un estudio numérico de la bondad de las desigualdades conseguidas presenta un interés adicional, sobre todo si se lleva a cabo dentro de modelos más o menos realistas. En la Sec. 4.1 se describen someramente las principales características de los modelos utilizados en este trabajo, es decir, las funciones de onda tipo Hartree-Fock así como las funciones de onda de tipo Hylleraas. En la Sec. 4.2 se estudia numéricamente la precisión de las relaciones concernientes a magnitudes físicas expresables en términos de valores esperados radiales. El análisis numérico de las características locales de las densidades mencionadas en este trabajo se lleva a cabo en la Sec. 4.3. En la Sec. 4.4 se estudia la precisión de las relaciones concernientes a funcionales de la densidad, para terminar en la Sec. 4.5 con el estudio numérico de las cotas al potencial de ionización.

## 4.1 Marco de Trabajo

Para llevar a cabo los cálculos del presente capítulo así como algunos otros presentados con anterioridad, se ha hecho uso de funciones de onda de contrastada validez. La recopilación más completa de funciones de onda atómicas tipo Hartree-Fock se debe a Clementi y Roetti [C74a], quienes calcularon dichas funciones para todos los átomos neutros en el estado fundamental con  $Z \leq 54$  así como para numerosos estados excitados e iones. Este trabajo fué extendido posteriormente [MS1a] a la región  $55 \leq Z \leq 92$ , aunque en el presente estudio no se ha hecho uso de tales funciones.

En cuanto a la densidad de pares electrónicos, los cálculos se han realizado mediante funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos optimizadas, cuyo desarrollo se ha llevado a cabo muy recientemente [K93a].

### 4.1.1 Funciones de Onda Tipo Hartree-Fock

La función de onda total  $\Phi$  en un marco de trabajo Hartree-Fock es un determinante de Slater construido con las funciones de onda monoeléctricas  $\phi_i$ :

$$\Phi = \begin{vmatrix} \phi_1(\alpha_1) & \phi_2(\alpha_1) & \dots & \phi_n(\alpha_1) \\ \phi_1(\alpha_2) & \phi_2(\alpha_2) & \dots & \phi_n(\alpha_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\alpha_n) & \phi_2(\alpha_n) & \dots & \phi_n(\alpha_n) \end{vmatrix}$$

donde  $\alpha_i$  engloba a todas las variables espaciales y de spin del electrón  $i$ -ésimo. En la Ref. [C74a] se efectúa un desarrollo de las funciones de onda monoeléctricas en una base de funciones de tipo Slater.

Cada orbital se desarrolla en la base de orbitales de Slater

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} \chi_k$$

siendo

$$\chi_k(r, \theta, \varphi) = R_k(r)Y_k(\theta, \varphi)$$

La función  $R_k(r) \equiv R_{nl}(r)$  está caracterizada por los números cuánticos  $n$  y  $l$  del orbital  $i$ -ésimo, mientras que  $Y_k(\theta, \varphi) \equiv Y_{lm}(\theta, \varphi)$  es un armónico esférico también caracterizado por los números cuánticos  $l$  y  $m$  del orbital  $i$ -ésimo. Recordemos que hay degeneración en spin, debido a la forma del hamiltoniano electrostático.

En la Ref. [C74a] se presenta una recopilación de los coeficientes  $C_{ik}$  para cada orbital atómico, que permiten construir la función de onda total. El cálculo ha sido llevado a cabo autoconsistentemente.

#### 4.1.2 Funciones de Onda Tipo Hylleraas

Para llevar a efecto los cálculos en los que aparece involucrada la densidad de pares electrónicos  $h(u)$  en átomos de dos electrones, se han utilizado funciones de onda tipo Hylleraas, compuestas de 20 términos, combinados de forma *óptima* [K93a], en el sentido que explicaremos en esta sección.

Dichas funciones de onda,  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , viene expresadas en términos de las coordenadas de Hylleraas

$$s = r_1 + r_2 \quad ; \quad t = r_1 - r_2 \quad ; \quad u = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \equiv r_{12}$$

Para los átomos de dos electrones, se propone el siguiente ansatz a la función de onda espacial:

$$\Psi = \exp(-\zeta s) \sum_{i=1}^N c_i s^{l_i} t^{m_i} u^{n_i}$$

siendo  $\{\zeta, c_i, l_i, m_i, n_i\}$  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  $\{l_i, m_i, n_i\}$  se conocen valores de  $\zeta$  y  $c_i$  para los cuales se reproduce de forma muy precisa el valor experimental de la energía (el cociente entre energía 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 [K93a] 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 ó 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 (i.e. tomando subconjuntos de  $N - 1$  términos de entre  $M - 1$  términos) hasta fijar los  $N$  términos. En [K93a] se considera el caso  $N = 20$  y  $M = 70$ .

Usando las coordenadas de Hylleraas, la densidad de pares electrónicos se expresa en la forma

$$h(u) = \frac{\pi}{2u} \int_0^u dt \int_u^\infty (s^2 - t^2) \Psi^2 ds$$

lo que proporciona una expresión muy compacta para  $h(u)$  en el caso en que  $\Psi$  corresponda a una función de onda tipo Hylleraas:

$$h(u) = \exp(-2\zeta u) \sum_{i=0}^K d_i u^i$$

donde el límite superior  $K$  depende de la forma funcional de  $\Psi$ . En [K93a] se recopilan los coeficientes  $\zeta$  y  $d_i$  para los átomos de dos electrones con  $Z = 1, 2, 3, 5$  y  $10$ .

## 4.2 Observables Físicos

Algunos observables físicos de interés se encuentran estrechamente relacionados con los momentos de alguna de las densidades mencionadas con anterioridad,

i.e.  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\gamma(\mathbf{p})$  y  $h(\mathbf{u})$ .

Centraremos el estudio numérico en las siguientes magnitudes (todas ellas expresadas en valor absoluto):

MAGNITUD (en valor absoluto)	DEFINICION
Energía de Atracción Electrón-Núcleo	$E_{eN} = Z \langle r^{-1} \rangle$
Altura del Pico del Perfil de Compton	$J(0) = \frac{\langle p^{-1} \rangle}{2}$
Susceptibilidad Diamagnética	$\chi = \frac{\alpha^2}{6} \langle r^2 \rangle$
Energía Cinética	$T = \frac{\langle p^2 \rangle}{2}$
Corrección Relativista a la Energía Cinética	$T_{rel} = \frac{\alpha^2}{8} \langle p^4 \rangle$
Energía de Repulsión Interelectrónica	$E_{ee} = \langle u^{-1} \rangle$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina y  $Z$  la carga nuclear.

#### 4.2.1 Energía de Atracción Electrón-Núcleo

La energía total de atracción entre la nube de electrones y el núcleo atómico  $E_{eN}$  viene expresada, en valor absoluto, por [F68a, M75a]

$$E_{eN} = Z \langle r^{-1} \rangle$$

siendo  $Z$  la carga nuclear. Esto significa que cualquier cota al valor esperado  $\langle r^{-1} \rangle$  es una cota a  $E_{eN}$ . El estudio numérico de las relaciones que involucran a  $E_{eN}$  se centrará, en la presente sección, en (i) cotas superiores a  $E_{eN}$  en términos de  $\langle r^{-2} \rangle$ , el número de electrones  $N$  y la carga nuclear  $Z$ , (ii) cotas superiores a  $E_{eN}$  en términos de  $\langle r^{-2} \rangle$ , la susceptibilidad diamagnética  $\chi$  y la carga nuclear  $Z$ , y (iii) cotas inferiores a  $E_{eN}$  en términos del número de electrones  $N$ , la susceptibilidad diamagnética  $\chi$  y la carga nuclear  $Z$ .

PROPIEDAD DE $\rho(r)$	COTA SUPERIOR	$E_{eN} \leq f(N, Z, \langle r^{-2} \rangle)$ (en %)				
		Z	p = 0	p = 1	p = 2	p = $\infty$
Positividad	$E_{eN} \leq Z[N\langle r^{-2} \rangle]^{1/2}$	1	70.7	81.6	86.6	100.0
Monot. Decrec.	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{3}{4} N \langle r^{-2} \rangle \right]^{1/2}$	6	50.9	58.8	62.3	72.0
Convexidad	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{2}{3} N \langle r^{-2} \rangle \right]^{1/2}$	11	47.3	54.6	58.0	66.9
Completa Mon.	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{1}{2} N \langle r^{-2} \rangle \right]^{1/2}$	21	41.5	47.9	50.8	58.6
		31	39.3	45.4	48.1	55.5
		36	38.3	44.2	46.9	54.2
		49	36.2	41.8	44.4	51.2
		54	35.5	41.0	43.5	50.3

Tabla 4.1: Cotas superiores a la energía de atracción electrón-núcleo  $E_{eN}$  en términos de  $\langle r^{-2} \rangle$ ,  $Z$  y  $N$ . La precisión ha sido calculada en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

• Cotas superiores  $E_{eN} \leq f(N, Z, \langle r^{-2} \rangle)$

A partir de la desigualdad de Hölder (ver Sec. 3.2) obtenemos las relaciones mostradas en la *Tabla 4.1* para monotonía de ordenes  $p = 0, 1, 2$  e  $\infty$  (i.e. positividad, monotonía decreciente, convexidad y completa monotonía de  $\rho(r)$ , respectivamente). A la derecha se muestra porcentualmente la bondad de estas cotas para diversos átomos dentro del modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. Cabe recordar aquí los comportamientos con la carga nuclear  $Z$  para grandes valores de  $Z$ , descritos en la Sec. 2.1.3. Se observa que  $E_{eN} \sim Z^{7/3}$  mientras que las cotas superiores crecen como  $\sim Z^{5/2}$ , lo que predice un decrecimiento de la precisión como  $Z^{-1/6}$ . Era de esperar, por tanto, una leve disminución de la precisión de la cota al aumentar el número atómico, como se observa en el cuadro anterior.

PROPIEDAD DE $\rho(r)$	COTA SUPERIOR	$E_{eN} \leq f(\chi, \langle r^{-2} \rangle)$ (en %)				
		Z	p = 0	p = 1	p = 2	p = $\infty$
Positividad	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{6\chi \langle r^{-2} \rangle^3}{\alpha^2} \right]^{1/4}$	1	45.2	60.4	68.9	100.0
		5	18.9	25.3	28.9	41.9
Monot. Decrec.	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{15\chi \langle r^{-2} \rangle^3}{8\alpha^2} \right]^{1/4}$	11	14.5	19.4	22.1	32.0
		18	13.0	17.4	19.9	28.9
Convexidad	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{10\chi \langle r^{-2} \rangle^3}{9\alpha^2} \right]^{1/4}$	26	10.8	14.4	16.4	23.8
		35	10.3	13.7	15.7	22.7
Completa Mon.	$E_{eN} \leq Z \left[ \frac{1\chi \langle r^{-2} \rangle^3}{4\alpha^2} \right]^{1/4}$	45	9.1	12.2	13.9	20.2
		54	8.4	11.3	12.8	18.6

Tabla 4.2: Cotas superiores a la energía de atracción electrón-núcleo  $E_{eN}$  en términos de  $\langle r^{-2} \rangle$ ,  $Z$  y  $\chi$ . La precisión ha sido calculada en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

• Cotas superiores  $E_{eN} \leq f(Z, \chi, \langle r^{-2} \rangle)$

Al igual que se hizo en el punto anterior, se obtienen cotas superiores a  $E_{eN}$  cuya precisión depende del grado de monotonía de  $\rho(r)$  considerado, como se observa en la *Tabla 4.2*. La bondad numérica en el modelo Hartree-Fock [C74a] queda reflejada en el cuadro derecho de la tabla para algunos átomos. El comportamiento  $E_{eN} \sim Z^{7/3}$  contrasta con el de las cotas obtenidas (i.e.  $\sim Z^{31/12}$ ), lo que hace que la precisión disminuya a un ritmo  $Z^{-1/4}$ , es decir, algo más rápidamente de lo que lo hacían las cotas superiores mostradas en el punto anterior.

• Cotas inferiores  $E_{eN} \geq f(N, Z, \chi)$

A partir de la desigualdad de Hölder (ver Sec. 3.2) obtenemos las relaciones

PROPIEDAD DE $\rho(r)$	COTA INFERIOR	$E_{eN} \geq f(N, \chi)$ (en %)				
		$Z$	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = \infty$
Positividad	$E_{eN} \geq Z \left[ \frac{1}{6} \frac{\alpha^2 N^3}{\chi} \right]^{1/2}$	1	57.7	67.1	73.0	100.0
Monot. Decrec.	$E_{eN} \geq Z \left[ \frac{9}{40} \frac{\alpha^2 N^3}{\chi} \right]^{1/2}$	3	21.1	24.5	26.6	36.5
Convexidad	$E_{eN} \geq Z \left[ \frac{4}{15} \frac{\alpha^2 N^3}{\chi} \right]^{1/2}$	10	33.2	38.6	42.0	57.5
Completa Mon.	$E_{eN} \geq Z \left[ \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 N^3}{\chi} \right]^{1/2}$	17	20.7	24.1	26.2	35.9
		24	18.5	21.5	23.4	32.1
		33	18.3	21.2	23.1	31.6
		45	16.8	19.5	21.2	29.0
		54	15.8	18.3	20.0	27.3

Tabla 4.3: Cotas inferiores a la energía de atracción electrón-núcleo  $E_{eN}$  en términos de  $N$ ,  $Z$  y  $\chi$ . La precisión ha sido calculada en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

de la Tabla 4.3. Un estudio numérico Hartree-Fock [C74a] proporciona los resultados porcentuales mostrados en el cuadro derecho de la tabla. Puesto que  $E_{eN} \sim Z^{7/3}$  al igual que ocurre con la cota, la precisión se mantiene bastante estable para grandes valores de  $Z$ .

En general, observamos que las cotas a  $E_{eN}$ , tanto superiores como inferiores, adquieren mayor precisión a medida que se considera mayor orden de monotonía de la densidad de carga  $\rho(r)$ , siendo óptimas para densidades completamente monótonas. Además, dicha precisión disminuye rápidamente en el caso de las cotas superiores al aumentar el número atómico, siendo menos acusado este hecho para la cota inferior anteriormente estudiada.

### 4.2.2 Pico del Perfil de Compton

La altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$  verifica la relación [E73a, W79b, T81a]

$$J(0) = \frac{1}{2} \langle p^{-1} \rangle$$

La obtención de cualquier cota sobre el valor esperado  $\langle p^{-1} \rangle$  proporciona información acerca de  $J(0)$ . El estudio numérico de las relaciones que involucran a  $J(0)$  se centrará, en la presente sección, en (i) cotas superiores a  $J(0)$  en términos de  $\langle p^{-2} \rangle$  y el número de electrones  $N$ , (ii) cotas superiores a  $J(0)$  en términos de  $\langle p^{-2} \rangle$  y la energía cinética  $T$ , (iii) cotas superiores a  $J(0)$  en términos de  $\langle p^{-2} \rangle$  y la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ , (iv) cotas inferiores a  $J(0)$  en términos del número de electrones  $N$  y la energía cinética  $T$ , (v) cotas inferiores a  $J(0)$  en términos del número de electrones  $N$  y la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ , y (vi) cotas inferiores a  $J(0)$  en términos de la energía cinética  $T$  y la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ .

#### • Cotas superiores a $J(0)$

A partir de la desigualdad de Hölder (ver Sec. 3.2) obtenemos las cotas superiores recogidas en la *Tabla 4.4*.

En la *Tabla 4.5* se muestra porcentualmente la bondad de todas estas cotas superiores (tanto en base a la propiedad de positividad como de monotonía decreciente de la densidad de momento) a la altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$  de diversos átomos, haciendo uso del modelo Hartree-Fock de Clementi y Roetti [C74a]. Todos los átomos aquí mostrados presentan una densidad de momento  $\gamma(p)$  monótonamente decreciente.

Las pautas de comportamiento de la precisión de las cotas con el número atómico no son tan claras como las observadas en la sección anterior para el

Magnitudes involucradas	POSITIVIDAD	MONOTONIA DECRECIENTE
$N, \langle p^{-2} \rangle$	$J(0) \leq \frac{1}{2} [N \langle p^{-2} \rangle]^{1/2}$	$J(0) \leq \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{4} N \langle p^{-2} \rangle \right]^{1/2}$
$T, \langle p^{-2} \rangle$	$J(0) \leq \frac{1}{2} [2T \langle p^{-2} \rangle^3]^{1/4}$	$J(0) \leq \frac{1}{2} \left[ \frac{5}{8} T \langle p^{-2} \rangle^3 \right]^{1/4}$
$T_{rel}, \langle p^{-2} \rangle$	$J(0) \leq \frac{1}{2} \left[ \frac{8}{\alpha^2} T_{rel} \langle p^{-2} \rangle^5 \right]^{1/6}$	$J(0) \leq \frac{1}{2} \left[ \frac{7}{8\alpha^2} T_{rel} \langle p^{-2} \rangle^5 \right]^{1/6}$

Tabla 4.4: Cotas superiores a la altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$  haciendo uso de las propiedades de positividad y, en su caso, de monotonía decreciente de la densidad de momento  $\gamma(p)$ .

Z	$J(0) \leq f(N, \langle p^{-2} \rangle)$		$J(0) \leq f(T, \langle p^{-2} \rangle)$		$J(0) \leq f(T_{rel}, \langle p^{-2} \rangle)$	
	$\gamma(p) \geq 0$	$\gamma'(p) \leq 0$	$\gamma(p) \geq 0$	$\gamma'(p) \leq 0$	$\gamma(p) \geq 0$	$\gamma'(p) \leq 0$
1	75.9	87.7	50.8	67.9	34.0	49.1
4	62.8	72.5	24.1	32.2	11.9	17.2
19	44.5	51.4	12.4	16.6	5.0	7.2
23	45.2	52.2	12.6	16.8	5.0	7.2
26	44.6	51.5	12.9	17.2	5.1	7.4
31	47.7	55.1	14.8	19.8	6.0	8.6
40	40.7	47.0	10.1	13.6	3.7	5.4
49	45.6	52.6	12.7	17.0	4.8	6.9

Tabla 4.5: Precisión (en %) de las cotas superiores a  $J(0)$  descritas en la tabla anterior.

Magnitudes involucradas	POSITIVIDAD	MONOTONIA DECRECIENTE
$N, T$	$J(0) \geq \left[ \frac{1}{8} \frac{N^3}{T} \right]^{1/2}$	$J(0) \geq \left[ \frac{27}{160} \frac{N^3}{T} \right]^{1/2}$
$N, T_{rel}$	$J(0) \geq \frac{1}{2} \left[ \alpha^2 \frac{N^5}{8T_{rel}} \right]^{1/4}$	$J(0) \geq \frac{1}{2} \left[ \frac{243}{112} \alpha^2 \frac{N^5}{8T_{rel}} \right]^{1/4}$
$T, T_{rel}$	$J(0) \geq \frac{\alpha^3}{8} \left[ \frac{T^5}{T_{rel}^3} \right]^{1/2}$	$J(0) \geq \frac{\alpha^3}{8} \left[ \frac{3125T^5}{1372T_{rel}^3} \right]^{1/2}$

Tabla 4.6: *Cotas inferiores a la altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$  haciendo uso de las propiedades de positividad y, en su caso, de monotonía decreciente de la densidad de momento  $\gamma(p)$ .*

caso de la energía de atracción electrón-núcleo. En general, las cotas superiores que dependen de  $N$  son de mayor precisión que las que dependen de  $T$ , y éstas a su vez superan en precisión a las que se expresan en términos de la corrección relativista  $T_{rel}$ . En cualquier caso, la consideración de la propiedad  $\gamma'(p) \leq 0$  mejora los resultados que se consiguen partiendo tan sólo de la positividad de la densidad de momento  $\gamma(p)$ . Cabe recordar que los comportamientos esperados con  $Z$  de  $J(0)$  y las cotas superiores mostradas en la tabla anterior son, respectivamente,  $\sim Z^{1/3}$ ,  $\sim Z^{1/2}$ ,  $\sim Z^{7/12}$  y  $\sim Z^{2/3}$ . Esto indica que la primera de ellas (i.e. la que depende de  $\langle p^{-2} \rangle$  y  $N$ ) es la que menos disminuye en precisión para átomos pesados, como se observa en la *Tabla 4.5*.

#### • Cotas inferiores $J(0)$

A partir de la desigualdad de Hölder (ver Sec. 3.2) obtenemos las cotas inferiores recogidas en la *Tabla 4.6*.

En la *Tabla 4.7* se muestra porcentualmente la bondad de todas estas cotas inferiores (tanto en base a la propiedad de positividad como de monotonía decreciente de la densidad de momento) al pico del perfil de Compton  $J(0)$  de

Z	$J(0) \geq f(N, T)$		$J(0) \geq f(N, T_{rel})$		$J(0) \geq f(T, T_{rel})$	
	$\gamma(p) \geq 0$	$\gamma'(p) \leq 0$	$\gamma(p) \geq 0$	$\gamma'(p) \leq 0$	$\gamma(p) \geq 0$	$\gamma'(p) \leq 0$
1	58.9	68.4	39.4	47.8	5.3	8.0
2	55.2	64.2	34.7	42.1	3.4	5.1
7	31.7	36.9	16.6	20.1	0.7	1.0
11	23.3	27.0	11.8	14.3	0.4	0.6
20	15.4	17.9	7.4	8.9	0.2	0.3
37	16.0	18.6	7.3	8.8	0.1	0.2
42	18.2	21.1	8.1	9.9	0.1	0.2
50	16.9	19.6	7.5	9.0	0.1	0.2

Tabla 4.7: Precisión (en %) de las cotas inferiores a  $J(0)$  descritas en la tabla anterior.

diversos átomos, haciendo uso del modelo Hartree-Fock de Clementi y Roetti [C74a]. Todos los átomos aquí mostrados presentan una densidad de momento  $\gamma(p)$  monótonamente decreciente.

Nuevamente se observa que el conocimiento de propiedades de monotonía de la densidad  $\gamma(p)$  proporciona información adicional que permite obtener cotas más ajustadas. Hay que señalar que los comportamientos esperados con  $Z$  de  $J(0)$  y las cotas inferiores mostradas en la tabla anterior son, respectivamente,  $\sim Z^{1/3}$ ,  $\sim Z^{1/3}$ ,  $\sim Z^{1/4}$  y  $\sim Z^{-1/6}$ . Esto indica que la primera de las cotas (i.e. la que depende de  $N$  y  $T$ ) estabiliza su precisión para átomos pesados, mientras que las otras dos empeoran manifiestamente para altos valores de  $Z$ , especialmente la que no depende de  $N$ .

### 4.2.3 Susceptibilidad Diamagnética

La susceptibilidad diamagnética de Langevin-Pauli,  $\chi$ , viene expresada, en valor absoluto, por [F68a, M75a, P82c, Z87a]

$$\chi = \frac{\alpha^2}{6} \langle r^2 \rangle$$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina

$$\alpha = 7.29735308 \times 10^{-3}$$

y  $Z$  la carga nuclear. Esto significa que cualquier cota al valor esperado  $\langle r^2 \rangle$  es una cota a  $\chi$ . Las cotas inferiores a la energía de atracción electrón-núcleo  $E_{eN}$  en términos de la susceptibilidad diamagnética  $\chi$  y el número de electrones  $N$ , obtenidas en la Sec. 4.2.1, pueden ser transformadas de forma sencilla en cotas inferiores a  $\chi$ . El análisis numérico de la precisión fué realizado en esa misma sección. Adicionalmente se han obtenido en este trabajo otras cotas que analizaremos a continuación.

El estudio numérico de las relaciones que involucran a  $\chi$  se centrará, en la presente sección, en cotas inferiores a  $\chi$  en términos de (i) el número de electrones  $N$ , la carga nuclear  $Z$ , la energía de atracción electrón-núcleo  $E_{eN}$  y los valores esperados radiales  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle r \rangle$ , (ii) el número de electrones  $N$  y la energía cinética  $T$ , y (iii) el número de electrones  $N$  y la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ .

Todos los casos mencionados corresponden a cotas inferiores. Es posible obtener también cotas superiores, aunque en ellas intervienen valores esperados  $\langle r^\phi \rangle$  con  $\phi > 2$ , cuya interpretación física es mucho menos transparente.

• Cotas inferiores  $\chi \geq f(N, Z, E_{eN}, \langle r^{-2} \rangle, \langle r \rangle)$

Partiendo de las desigualdades determinantaes de Stieltjes de orden 3 (ver Sec. 3.1.3), obtenemos un conjunto de cotas inferiores a la susceptibilidad diamagnética  $\chi$ , cuya precisión depende del grado de monotonía de  $\rho(r)$  considerado, como se observa en la *Tabla 4.8*. La bondad numérica en el modelo Hartree-Fock [C74a] queda reflejada en la *Tabla 4.9* para algunos átomos.

PROPIEDAD DE $\rho(r)$	COTA SUPERIOR
Positividad	$\chi \geq \frac{\alpha^2 Z Z N^3 + Z \langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 - 2N \langle r \rangle E_{eN}}{6 Z^2 N \langle r^{-2} \rangle - E_{eN}^2}$
Monot. Decrec.	$\chi \geq \frac{\alpha^2 Z 27 Z N^3 + 16 Z \langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 - 48 N \langle r \rangle E_{eN}}{30 3 Z^2 N \langle r^{-2} \rangle - 4 E_{eN}^2}$
Convexidad	$\chi \geq \frac{2 \alpha^2 Z 54 Z N^3 + 25 Z \langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 - 90 N \langle r \rangle E_{eN}}{135 2 Z^2 N \langle r^{-2} \rangle - 3 E_{eN}^2}$
Completa Mon.	$\chi \geq \frac{\alpha^2 Z 9 Z N^3 + 2 Z \langle r^{-2} \rangle \langle r \rangle^2 - 12 N \langle r \rangle E_{eN}}{9 Z^2 N \langle r^{-2} \rangle - 2 E_{eN}^2}$

Tabla 4.8: Cotas inferiores a la susceptibilidad diamagnética  $\chi$  en términos de  $N$ ,  $Z$ ,  $E_{eN}$ ,  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle r \rangle$ .

$Z$	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = \infty$
1	83.3	90.0	93.3	100.0
2	81.1	88.0	91.5	99.9
7	72.4	79.9	84.4	102.6
13	49.2	54.6	57.8	71.8
21	46.3	51.1	54.0	66.9
30	50.4	55.1	57.9	70.5
51	46.7	51.0	53.7	65.6

Tabla 4.9: Precisión (en %) de las cotas inferiores a la susceptibilidad diamagnética  $\chi$  en términos de  $N$ ,  $Z$ ,  $E_{eN}$ ,  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle r \rangle$ . Los cálculos se han realizado con el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

$$\chi \geq \frac{9\alpha^2 N^2}{48T}$$

$$\chi \geq \frac{3^{1/2} e^{1/2} \pi^{1/3} \alpha^3}{2^{9/2} [\Gamma(3/4)]^{2/3}} \left\{ \frac{N^3}{T_{rel}} \right\}^{1/2}$$

$Z$	$\chi \geq f(N, T)$	$\chi \geq f(N, T_{rel})$
1	75.0	87.6
2	66.4	68.2
5	7.2	5.6
8	8.6	6.0
11	3.1	2.1
18	2.7	1.6
29	1.8	1.0

Tabla 4.10: Cotas a la susceptibilidad diamagnética en términos de  $N$ ,  $T$  y  $T_{rel}$  y valor porcentual de las mismas en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

Los valores superiores a 100% merecen un comentario. Hay que recordar aquí que la propiedad de completa monotonía de  $\rho(\mathbf{r})$  es tan sólo una aproximación. Es por ello por lo que en algunos átomos (i.e.  $3 \leq Z \leq 10$ ) se produce una saturación, ya que el ajuste entre la cota y el valor acotado es muy notable.

El comportamiento  $\chi \sim Z^{1/3}$  es el mismo que presentan las cotas determinantes, lo que hace que su precisión no disminuya drásticamente al aumentar el número atómico  $Z$ .

• Cotas inferiores  $\chi \geq f(N, T)$  y  $\chi \geq f(N, T_{rel})$

Mencionemos por último que las relaciones de incertidumbre mostradas en la Secs. 3.2.2 y 3.5.5 permiten, sin hacer uso de ninguna propiedad de monotonía, acotar inferiormente la susceptibilidad diamagnética  $\chi$  en términos de (i) la energía cinética  $T$ , y (ii) la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ , como se muestra en la *Tabla 4.10*.

El comportamiento de la primera cota es del tipo  $\sim Z^{-1/3}$  y el de la se-

gunda  $\sim Z^{-1/2}$ . Si recordamos que  $\chi \sim Z^{1/3}$  es de esperar que ambas cotas (especialmente la segunda) disminuyan en precisión muy rápidamente al aumentar el número atómico. Esto puede ser observado en la *Tabla 4.10*, donde se revela con claridad que las expresiones anteriores sólo proporcionan resultados razonablemente precisos para átomos muy ligeros (H, He).

#### 4.2.4 Energía Cinética

La energía cinética del sistema,  $T$ , viene expresada por [E73a, P86b]

$$T = \frac{1}{2} \langle p^2 \rangle$$

Por tanto, cualquier cota al valor esperado  $\langle p^2 \rangle$  es una cota a  $T$ . Las cotas a la altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$  en términos de la energía cinética  $T$  obtenidas en la Sec. 4.2.2 pueden ser transformadas de forma sencilla en cotas a  $T$ . Asimismo, se puede acotar  $T$  en términos de otras magnitudes, como el número de electrones  $N$ , la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ , los valores esperados  $\langle p^{-2} \rangle$  y  $\langle p \rangle$  y la susceptibilidad diamagnética  $\chi$ .

El estudio numérico de las relaciones que involucran a  $T$  se centrará, en la presente sección, en (i) cotas superiores a  $T$  en términos del número de electrones  $N$  y la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$ , y (ii) cotas inferiores a  $T$  en términos de  $N$ , la altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$  y los valores esperados radiales  $\langle p^{-2} \rangle$  y  $\langle p \rangle$ . Hay que señalar que del estudio efectuado en las secciones previas pueden derivarse también cotas en términos de  $J(0)$  y de la susceptibilidad diamagnética, cuyo estudio numérico fué llevado a cabo en dichas secciones.

##### • Cotas superiores $T \leq f(N, T_{rel})$

A partir de la desigualdad de Hölder (ver Sec. 3.2) obtenemos las relaciones mostradas en la *Tabla 4.11* para monotonía de ordenes  $p = 0$  y 1 (i.e. positividad

PROPIEDAD DE $\gamma(p)$	COTA SUPERIOR	$Z$	Posit.	M. Dec.
Positividad	$T \leq \frac{[2NT_{rel}]^{1/2}}{\alpha}$	1	44.7	48.8
		3	34.4	37.5
Monot. Decrec.	$T \leq \frac{[42NT_{rel}]^{1/2}}{5\alpha}$	13	24.7	27.0
		19	23.0	25.1
		31	21.1	23.0
		40	20.2	22.1
		50	19.5	21.2

Tabla 4.11: Precisión (en %) de las cotas superiores a la energía cinética  $T$  en términos de  $N$  y  $T_{rel}$ , calculada en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

y monotonía decreciente de  $\gamma(p)$ , respectivamente). A la derecha se muestra porcentualmente la bondad de estas cotas para diversos átomos con  $\gamma'(p) \leq 0$  dentro del modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

Recordemos que los comportamientos con la carga nuclear  $Z$  para grandes valores de  $Z$ , descritos en la Sec. 2.1.3. son  $\sim Z^{7/3}$  para  $T$  y  $\sim Z^{5/2}$  para las cotas superiores, lo que explica que las cotas sean tanto menos precisas (ver *Tabla 4.11*) cuanto más alto es el número atómico.

• Cotas inferiores  $T \geq f(N, J(0), \langle p^{-2} \rangle, \langle p \rangle)$

Otra expresión interesante en la que aparece la corrección relativista a la energía cinética es la que se obtiene al aplicar el teorema de Stieltjes en términos de determinantes de Hadamard  $3 \times 3$  (ver Sec. 3.1.3). Las cotas que aparecen se recogen en la *Tabla 4.12*.

En la *Tabla 4.13* se muestra porcentualmente la bondad de estas cotas para diversos átomos con  $\gamma'(p) \leq 0$  dentro del modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

Estas cotas son las de mayor precisión que han aparecido en la presente

PROPIEDAD DE $\gamma(p)$	COTA INFERIOR
Positividad	$T \geq \frac{N^3 + \langle p^{-2} \rangle \langle p \rangle^2 - 4N \langle p \rangle J(0)}{2N \langle p^{-2} \rangle - 8J(0)^2}$
Monotonía Decreciente	$T \geq \frac{27N^3 + 16 \langle p^{-2} \rangle \langle p \rangle^2 - 96N \langle p \rangle J(0)}{30N \langle p^{-2} \rangle - 160J(0)^2}$

Tabla 4.12: *Cotas inferiores a la energía cinética  $T$  en términos de  $N$ ,  $J(0)$ ,  $\langle p^{-2} \rangle$  y  $\langle p \rangle$ .*

$Z$	Posit.	M. Dec.
1	81.2	89.1
6	59.4	71.1
11	52.1	57.2
25	45.3	50.1
31	46.6	51.6
37	43.6	47.8
49	43.6	48.3

Tabla 4.13: *Precisión (en %) de las cotas inferiores a la energía cinética  $T$  en términos de  $N$ ,  $J(0)$ ,  $\langle p^{-2} \rangle$  y  $\langle p \rangle$ , calculada en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].*

sección. Hay que resaltar que el comportamiento de las cotas con  $Z$  es igual que el de  $T$ , es decir,  $\sim Z^{7/3}$ , lo que hace que la precisión se mantenga más o menos estable para átomos pesados.

#### 4.2.5 Corrección Relativista a la Energía Cinética

La corrección relativista a la energía cinética del sistema,  $T_{rel}$ , viene expresada, en valor absoluto, por [E73a, P86b]

$$T_{rel} = \frac{\alpha^2}{8} \langle p^4 \rangle$$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina. Por tanto, cualquier cota al valor esperado  $\langle p^4 \rangle$  es una cota a  $T_{rel}$ . Las cotas en términos de  $T_{rel}$  obtenidas en las secciones previas pueden ser transformadas de forma sencilla en cotas inferiores a  $T_{rel}$ . Esto da lugar a relaciones con la altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$ , la energía cinética  $T$  y la susceptibilidad diamagnética  $\chi$ , cuyo estudio numérico fué llevado a cabo con anterioridad.

El estudio numérico de las relaciones que involucran a  $T_{rel}$  se centrará, en la presente sección, en cotas inferiores a  $T_{rel}$  en términos de  $N$ ,  $T$  y los valores esperados radiales  $\langle p \rangle$  y  $\langle p^3 \rangle$ . Las cotas que aparecen se recogen en la *Tabla 4.14*.

En la *Tabla 4.15* se muestra porcentualmente la bondad de estas cotas para diversos átomos con  $\gamma'(p) \leq 0$  dentro del modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

Vemos que, en cualquier caso, las cotas son superiores al 50%. La consideración de la monotonía decreciente no mejora apreciablemente los resultados. Este es un fenómeno común cuando se trabaja con momentos de orden alto. De todos modos, para ambas cotas la precisión se mantiene más o menos al mismo nivel incluso para átomos pesados.

PROPIEDAD DE $\gamma(p)$	COTA INFERIOR
Positividad	$T_{rel} \geq \alpha^2 \frac{8T^3 + N\langle p^3 \rangle^2 - 4\langle p \rangle \langle p^3 \rangle T}{16NT - 8\langle p \rangle^2}$
Monotonía Decreciente	$T_{rel} \geq \alpha^2 \frac{250T^3 + 27N\langle p^3 \rangle^2 - 120\langle p \rangle \langle p^3 \rangle T}{420NT - 224\langle p \rangle^2}$

Tabla 4.14: *Cotas inferiores a la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$  en términos de  $N$ ,  $T$ ,  $\langle p \rangle$  y  $\langle p^3 \rangle$ .*

$Z$	Posit.	M. Dec.
1	71.6	74.4
4	62.0	63.6
7	61.9	63.8
13	59.0	60.9
26	56.7	58.5
37	55.3	57.1
49	54.0	55.8

Tabla 4.15: *Precisión (en %) de las cotas inferiores a la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$  en términos de  $N$ ,  $T$ ,  $\langle p \rangle$  y  $\langle p^3 \rangle$ , calculada en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].*

### 4.2.6 Energía de Repulsión Interelectrónica

Para concluir esta sección, mostraremos algunas cotas a la energía de repulsión interelectrónica  $E_{ee}$  basadas en el conocimiento de algunas propiedades estructurales de la densidad de pares electrónicos  $h(u)$ . Cotaciones adicionales podrán derivarse de las expresiones obtenidas en las Secs. 4.3.4 y 4.3.5 concernientes a la localización e intensidad del máximo de  $h(u)$ .

La energía de repulsión interelectrónica viene dada por

$$E_{ee} = \langle u^{-1} \rangle$$

lo que significa que la acotación de  $\langle u^{-1} \rangle$  revierte en una acotación sobre  $E_{ee}$ . El estudio estará centrado en las siguientes relaciones: (i) cotas superiores a  $E_{ee}$  en términos del número de electrones  $N$  y el valor esperado  $\langle u^{-2} \rangle$ , (ii) cotas inferiores a  $E_{ee}$  en términos de  $N$  y  $\langle u \rangle$ , y (iii) una cota superior a  $E_{ee}$  en términos de  $N$  y el valor máximo  $h_{max}$  de  $h(u)$ . Recuérdese que la normalización es

$$\langle u^0 \rangle = \frac{1}{2}N(N-1)$$

- Cotas superiores  $E_{ee} \leq f(N, \langle u^{-2} \rangle)$

Teniendo en cuenta los valores  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta'$  calculados en la Sec. 2.3.2 (para los cuales  $h(u)/u^\beta$  es monótonamente decreciente, convexa y log-convexa respectivamente), y haciendo uso de los resultados obtenidos en la Sec. 3.2, se establecen los siguientes resultados [D92a, D92b, K92c]:

PROPIEDAD DE $h(u)$	COTA SUPERIOR
(A) Positividad de $h(u)$	$E_{ee} \leq \left[ \frac{1}{2} N(N-1) \langle u^{-2} \rangle \right]^{1/2}$
(B) Monot. Dec. de $h(u)/u^{\beta_1}$	$E_{ee} \leq \left[ \frac{(\beta_1 + 2)^2 - 1}{2(\beta_1 + 2)^2} N(N-1) \langle u^{-2} \rangle \right]^{1/2}$
(C) Convexidad de $h(u)/u^{\beta_2}$	$E_{ee} \leq \left[ \frac{(\beta_2 + 2)(\beta_2 + 3) - 2}{2(\beta_2 + 2)(\beta_2 + 3)} N(N-1) \langle u^{-2} \rangle \right]^{1/2}$
(D) Log-Convex. de $h(u)/u^{\beta'}$	$E_{ee} \leq \left[ \frac{\beta' + 1}{2(\beta' + 2)} N(N-1) \langle u^{-2} \rangle \right]^{1/2}$

Un análisis numérico de estas relaciones se ha efectuado en base a funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos para los átomos de dos electrones con  $Z = 1, 2, 3, 5$  y  $10$  [D92a, D92b, K92c]. Los resultados porcentuales se muestran en la siguiente tabla:

$Z$	$E_{ee} \leq f(N, \langle u^{-2} \rangle)$			
	(A)	(B)	(C)	(D)
1	78.9	89.0	91.0	81.1
2	78.1	89.6	92.2	80.4
3	77.6	89.3	92.3	80.1
5	77.2	89.0	92.2	79.0
10	76.8	88.7	92.2	79.0

La precisión de las diferentes cotas es bastante independiente de la carga nuclear  $Z$ , aunque muestra una ligera tendencia descendente al aumentar  $Z$ . Además, se aprecia que la propiedad de convexidad de  $h(u)/u^{\beta_2}$  es la que proporciona cotas más ajustadas a  $E_{ee}$ .

• Cotas inferiores  $E_{ee} \geq f(N, \langle u \rangle)$

Al igual que antes, la expresión de la cota a  $E_{ee}$  depende del grado de monotonía considerado [D92a, D92b, K92c]:

PROPIEDAD DE $h(u)$	COTA INFERIOR
Positividad de $h(u)$	$E_{ee} \geq \frac{N^2(N-1)^2}{4\langle u \rangle}$
Monot. Dec. de $h(u)/u^{\beta_1}$	$E_{ee} \geq \frac{[(\beta_1 + 3)N(N-1)]^2}{4[(\beta_1 + 3)^2 - 1]\langle u \rangle}$
Convexidad de $h(u)/u^{\beta_2}$	$E_{ee} \geq \frac{(\beta_2 + 3)(\beta_2 + 4)N^2(N-1)^2}{4[(\beta_2 + 3)(\beta_2 + 4) - 2]\langle u \rangle}$
Log-Convex. de $h(u)/u^{\beta'}$	$E_{ee} \geq \frac{(\beta' + 3)N^2(N-1)^2}{4(\beta' + 2)\langle u \rangle}$

Como se hizo con anterioridad, el estudio numérico de estas relaciones se ha realizado por medio de las funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos para los átomos de dos electrones con  $Z = 1, 2, 3, 5$  y  $10$  [D92a, D92b, K92c]. Los resultados porcentuales se muestran en la siguiente tabla:

$Z$	$E_{ee} \leq f(N, \langle u^{-2} \rangle)$			
	(A)	(B)	(C)	(D)
1	72.9	81.0	84.3	76.8
2	74.4	83.9	87.3	78.5
3	74.0	83.1	87.2	78.6
5	73.6	82.8	87.1	77.0
10	73.4	82.6	87.0	77.4

También en esta tabla se observa la escasa influencia de la carga nuclear en la precisión de las cotas a  $E_{ee}$ . Al igual que ocurriese con las cotas superiores, las inferiores disminuyen ligeramente en precisión al aumentar  $Z$  y, en cualquier caso, la convexidad de  $h(u)/u^{\beta_2}$  proporciona los mejores resultados.

• Cota superior  $E_{ee} \leq f(N, h_{max})$

Mencionemos en este punto una cota superior a  $E_{ee}$  obtenida a partir de un método variacional. Dicha cota se expresa en términos del número de electrones  $N$  así como del valor máximo de la densidad de pares electrónicos  $h_{max}$  [D92a]

$$E_{ee} \leq \left[ \frac{9\pi}{8} N^2 (N-1)^2 h_{max} \right]^{1/3}$$

cuya derivación se llevará a cabo en la Sec. 4.3.5. La precisión porcentual de esta relación evaluada con funciones de tipo Hylleraas de 6 términos es la que aparece a continuación [D92a]:

Z	COTA (en %)
1	81.0
2	79.9
3	78.7
5	77.5
10	76.6

La precisión de la cota oscila en torno al 80% para todos los átomos estudiados. Otro tipo de cotas, que examinaremos en próximas secciones, pueden mejorar aún más este resultado.

### 4.3 Magnitudes Locales

Las propiedades de monotonía de las densidades  $\rho(r)$ ,  $\gamma(p)$  y  $h(u)$  permiten relacionar determinadas magnitudes *locales* de dichas densidades con magnitudes *globales* (e.g. valores esperados radiales) y/o con otras magnitudes locales. En particular, propiedades relevantes de este tipo son: (i) grado de monotonía de  $\rho(r)$ ,  $\gamma(p)$  y  $h(u)$ , (ii) unimodalidad en el origen de las densidades monoparticulares  $\rho(r)$  y  $\gamma(p)$ , y (iii) unimodalidad de la densidad de pares electrónicos  $h(u)$ .

Estas propiedades, junto con la metodología descrita en el Capítulo 3, han llevado a la obtención de cotas a diversas magnitudes locales. Centraremos el

estudio numérico de esta sección en:  $\rho(0)$ ,  $\rho''(0)$ ,  $\gamma(0)$ ,  $h(0)$ ,  $h_{max}$  y  $u_{max}$ . Las magnitudes asociadas a las densidades de carga y de momento serán analizadas en un marco Hartree-Fock (ver Sec. 4.1.1), mientras que los cálculos relativos a la densidad de pares serán llevados a cabo por medio de funciones de onda de tipo Hylleraas (ver Sec. 4.1.2).

### 4.3.1 La Densidad de Carga en el Núcleo

La desigualdad de Hölder generalizada así como el problema de momentos de Stieltjes proporcionaron diversas cotas a  $\rho(0)$  en términos de valores esperados radiales y/o derivadas de la densidad de carga en el núcleo [A89a, A90a, A91a, A91b]. Puesto que las cotas obtenidas a partir de la propiedad  $\rho_{max} = \rho(0)$  coinciden con las que proporciona la desigualdad de Hölder generalizada en base a la propiedad de monotonía decreciente, nos referiremos en lo sucesivo a estas últimas para englobar a ambas. Tan sólo hay una excepción: la cota inferior a  $\rho(0)$  en términos de  $N$ ,  $Z$ ,  $E_{eN}$  y  $\langle r^{-2} \rangle$  obtenida en la Sec. 3.4.2 en base al método variacional:

$$\rho(0) \geq \frac{5E_{eN}^3}{54\pi^2 Z^4} \left[ 5 \frac{NZ^2 \langle r^{-2} \rangle - E_{eN}^2}{N^5 \langle r^{-2} \rangle} \right]^{1/2}$$

cuya bondad es inferior al 5% para todos los átomos con  $Z \leq 54$ . Esto se debe a que en la acotación se ha utilizado el funcional  $\omega_{5/3}$  en lugar de  $\omega_n$  con  $n \rightarrow \infty$  cómo se ha hecho en las restantes cotas variacionales.

Centremos ahora nuestra atención sobre las siguientes expresiones:

$$\rho(0) \geq R_1(n) \equiv \frac{n}{n+1} \frac{Z \langle r^{-2} \rangle^2}{4\pi E_{eN}}$$

$$\rho(0) \geq R_2(n) \equiv \frac{n(n+1)}{(n+2)^2} \frac{E_{eN}^3}{\pi N^2 Z^3}$$

		$Z = 2$	$Z = 6$	$Z = 10$	$Z = 14$	$Z = 27$	$Z = 36$	$Z = 48$	$Z = 54$
$R_1$	$n = 1$	47.1	40.9	35.5	33.5	29.1	27.1	25.4	24.7
(en	$n = 2$	62.8	54.5	47.3	44.7	38.8	36.1	33.8	33.0
%)	$n = \infty$	94.3	81.8	71.0	67.1	58.2	54.1	50.7	49.4
$R_2$	$n = 1$	18.9	4.9	3.4	2.4	1.3	1.0	0.8	0.7
(en	$n = 2$	31.9	8.2	5.8	4.1	2.2	1.7	1.3	1.2
%)	$n = \infty$	85.0	22.0	15.5	11.0	5.9	4.7	3.5	3.2
$R_3$	$n = 1$	63.4	51.9	49.7	41.6	37.1	34.7	32.1	30.9
(en	$n = 2$	80.0	68.8	66.4	55.4	49.7	46.6	43.1	41.5
%)	$n = \infty$	99.8	101.9	102.7	83.8	76.9	72.5	67.2	64.5

Tabla 4.16: Cotas inferiores, expresadas porcentualmente, a  $\rho(0)$  en términos de dos valores esperados radiales. El cálculo se ha realizado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

$$\rho(0) \geq R_3(n) \equiv \frac{n}{2\pi(n+1)(n+2)} \times$$

$$\times \frac{6(n+1)^2 E_{eN}^3 + (n+2)(n+3)Z^3 \langle r^{-2} \rangle^2 \langle r \rangle - 6(n+1)(n+2)NZ^2 E_{eN} \langle r^{-2} \rangle}{2(n+3)E_{eN} \langle r \rangle - 3(n+2)N^2 Z}$$

Las cotas  $R_1(n)$  y  $R_2(n)$  se obtiene al considerar el *Caso 3* de la Sec. 3.4.1 con  $\{\phi, \lambda, \omega\} = \{-2, -1, 0\}$  y  $\{-3, -2, 0\}$ , respectivamente. La cota  $R_3(n)$  aparece al considerar la positividad del determinante de Hadamard de orden 3, construido con los momentos  $\mu_{n-1}^{(n)}, \mu_n^{(n)}, \dots, \mu_{n+3}^{(n)}$  definidos en la Sec. 3.4.1. En la *Tabla 4.16* se muestra la precisión de estas cotas para diversos átomos, haciendo uso de la propiedad de monotonía de orden  $n$  de la densidad  $\rho(r)$ , para los casos  $n = 1$  (i.e. monotonía decreciente),  $n = 2$  (i.e. convexidad) y  $n \rightarrow \infty$  (i.e. completa monotonía).

Los comportamientos con  $Z$  son los siguientes:  $\rho(0) \sim Z^3$ ,  $R_1 \sim Z^{8/3}$ ,

$R_2 \sim Z^2$  y  $R_3 \sim Z^{8/3}$ . Los valores por encima del 100% han de ser explicados teniendo en cuenta que la propiedad de completa monotonía es tan sólo una aproximación, aunque funciona bastante bien especialmente para la determinación de magnitudes macroscópicas [A91b].

Otra familia de cotas a  $\rho(0)$  es la que se obtiene al estudiar las expresiones que contienen a  $\rho'(0)$  para monotonía de orden mayor o igual que 2, y además haciendo uso de la *condición de cúspide*. Analizaremos la cota superior siguiente, obtenida para densidades convexas:

$$\rho(0) \leq \frac{6}{\pi} Z E_{eN} \equiv A_2$$

así como la análoga para densidades completamente monótonas

$$\rho(0) \leq \frac{1}{\pi} Z E_{eN} \equiv A_\infty$$

En la *Tabla 4.17* se muestra la precisión de estas cotas en un marco Hartree-Fock [C74a]. Un examen de dicha tabla revela que (i) las cotas aumentan enormemente en precisión al considerar la propiedad de completa monotonía, y (ii) dicha precisión disminuye apreciablemente al aumentar el número atómico, como predicen los comportamientos  $\rho(0) \sim Z^3$  y  $A_2, A_\infty \sim Z^{10/3}$ .

Para finalizar esta sección, cabe mencionar una relación rigurosa, mostrada en la Sec. 3.4.6, entre el potencial de ionización  $\epsilon$  y los valores de la densidad de carga y su derivada segunda en el núcleo,  $\rho(0)$  y  $\rho''(0)$  respectivamente. Se puede escribir como [A92c]

$$\frac{\rho''(0)}{4Z^2\rho(0)} \geq \frac{5}{6} + \frac{\epsilon}{3Z^2}$$

Es interesante comparar esta relación rigurosa con la que proporciona la consideración de la monotonía de orden  $n \geq 3$  [A91b]

$Z$	$A_2$	$A_\infty$
2	14.0	83.7
5	13.2	79.5
13	9.8	58.6
24	8.2	49.1
32	7.4	44.4
49	6.5	38.8
54	6.3	37.7

Tabla 4.17: Cotas superiores a  $\rho(0)$  para diversos átomos, basadas en las propiedades de convexidad ( $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ ) y de completa monotonía ( $B_1$ ,  $B_2$  y  $B_3$ ).

$$\frac{\rho''(0)}{4Z^2\rho(0)} \geq 1 - \frac{1}{n-1}$$

así como con el comportamiento empírico [A91b]

$$\frac{\rho''(0)}{4Z^2\rho(0)} \approx 1$$

En la *Tabla 4.18* se compara la precisión de la relación rigurosa que involucra al potencial de ionización con las asociadas a densidades monótonas de orden  $n$ .

Es necesario hacer algunos comentarios a esta tabla. En primer lugar, la precisión de las cotas permanece casi constante a lo largo de toda la tabla periódica. En segundo lugar, la precisión de la cota rigurosa dependiente del potencial de ionización es equivalente aproximadamente a la que se obtiene a partir de la monotonía de orden 7 u 8. Por último, cabe señalar que la influencia

$Z$	$n = 3$	$n = 4$	$n = \infty$	Rigurosa
2	47.0	62.7	94.0	85.4
6	48.4	64.5	96.8	81.1
10	49.0	65.3	98.0	82.0
14	49.3	65.8	98.7	82.3
18	49.5	65.9	98.9	82.5
27	49.6	66.1	99.2	82.7
36	49.8	66.5	99.7	83.1
45	50.0	66.7	100.0	83.3
54	50.0	66.7	100.0	83.3

Tabla 4.18: Valor porcentual de las cotas al cociente  $\rho''(0)/4Z^2\rho(0)$  en términos del grado de monotonía ( $n = 3, 4, \infty$ ) y de la cota rigurosa dependiente del potencial de ionización  $\epsilon$ .

del valor del potencial de ionización sobre la cota es bastante pequeña, estando dominada la precisión principalmente por el valor de la carga nuclear  $Z$ .

### 4.3.2 La Densidad de Momento en el Origen

Numerosos átomos con  $Z \leq 54$  en el estado fundamental presentan una densidad de momento  $\gamma(p)$  cuyo máximo absoluto se encuentra en  $p = 0$ . Algunos de estos átomos (i.e. aquellos con  $Z = 1-7, 11-13, 19-26, 31, 37-42$  y  $49-50$ ), adicionalmente, poseen una densidad de momento monótonamente decreciente. A partir de estas dos propiedades, es decir

$$\gamma_{max} = \gamma(0)$$

$$\gamma'(p) \leq 0$$

podemos obtener cotas a la densidad de momento en el origen  $\gamma(0)$ , en término de valores esperados radiales  $\langle p^q \rangle$  [G88a, G89a, A91a]. Recordemos que la

$Z$	$A$	$B$	$C$
1	72.3	42.7	86.1
4	67.7	18.7	77.1
12	54.4	5.5	67.3
21	47.8	3.7	57.8
25	44.2	3.1	55.6
38	42.9	1.8	52.4
42	33.6	2.7	42.0
50	50.2	4.6	61.0

Tabla 4.19: Cotas a la densidad de momento en el origen  $\gamma(0)$  en términos de  $2$  ( $A$  y  $B$ ) y  $5$  momentos ( $C$ ), evaluada según el modelo Hartree-Fock de [C74a] para diversos átomos que verifican  $\gamma'(p) \leq 0$ .

altura del pico del perfil de Compton  $J(0)$ , el número de electrones  $N$ , la energía cinética  $T$  y la corrección relativista a la energía cinética  $T_{rel}$  se pueden expresar en términos de dichos valores  $\langle p^q \rangle$ .

A modo de ejemplo, mostraremos en la *Tabla 4.19* la precisión de las cotas

$$\gamma(0) \geq \frac{\langle p^{-2} \rangle^2}{16\pi J(0)} \equiv A$$

$$\gamma(0) \geq \frac{16J(0)^3}{9\pi N^2} \equiv B$$

válidas para aquellos átomos con  $\gamma_{max} = \gamma(0)$ , así como

$$\gamma(0) \geq \frac{1}{\pi} \frac{16J(0)^3 + \langle p^{-2} \rangle^2 \langle p \rangle - 6NJ(0) \langle p^{-2} \rangle}{16J(0) \langle p \rangle - 9N^2} \equiv C$$

válida para aquellos átomos con  $\gamma'(p) \leq 0$ .

La lectura de la tabla revela que la desigualdad que contiene 5 momentos es la más precisa de las estudiadas. Se comprueba que de aquellas cotas que se expresan en términos de dos momentos, las que contienen los de orden más bajo son en general las más precisas, al igual que ocurriese con las cotas a  $\rho(0)$ .

### 4.3.3 Coalescencia Electrón-Electrón

En la Sec. 3.7.4 se obtuvieron diversas cotas a la densidad de pares electrónicos en el origen,  $h(0) = \langle \delta(\mathbf{u}) \rangle$  (ver Sec. 2.3.4), en términos de momentos interelectrónicos  $\langle u^q \rangle$  y/o la localización  $u_{max}$  del máximo de  $h(u)$ . Algunas de estas relaciones están basadas en propiedades de monotonía (e.g unimodalidad) y otras son puramente empíricas (i.e. aquellas que son cotas rigurosas a  $h_{max}$  pero se observa que también lo son a  $h(0)$  para los sistemas estudiados).

Estudiaremos dos tipos de cotas a  $h(0)$ :

- Cotas superiores basadas en la unimodalidad de  $h(u)$ .
- Cotas inferiores basadas en el valor máximo de la derivada logarítmica de  $h(u)$ .

Analizaremos numéricamente la bondad de diferentes casos particulares de los dos tipos de cotas anteriormente mencionados.

- **Cotas basadas en la unimodalidad de  $h(u)$**

En la *Tabla 4.20* se muestra la precisión de las siguientes cotas haciendo uso de funciones de onda tipo Hylleraas de 20 términos [D92c]:

$$h(0) \leq \frac{\langle u^{-2} \rangle}{4\pi u_{max}} \equiv H_1$$

$Z$	$H_1$ (%)	$H_2$ (%)	$H_3$ (%)
1	21.2	4.9	53.9
2	17.6	2.6	53.5
3	13.5	1.4	45.1
5	9.1	0.6	33.5
10	4.8	0.2	19.6

Tabla 4.20: Valor porcentual de las cotas superiores  $H_1$ ,  $H_2$  y  $H_3$  a  $h(0)$ , calculado con las funciones de onda óptimas de tipo Hylleraas con 20 términos, para diversos átomos helioides.

$$h(0) \leq \frac{1}{2\pi u_{max}^2} E_{ee} \equiv H_2$$

$$h(0) \leq \frac{1}{4\pi u_{max}} \left\{ \langle u^{-2} \rangle - \frac{2[2E_{ee} - \langle u^{-2} \rangle u_{max}]^2}{3N(N-1) - 4E_{ee}u_{max}} \right\} \equiv H_3$$

siendo  $E_{ee}$  la energía de repulsión interelectrónica.

Se observa que los mejores resultados son, con mucho, los que proporciona la relación que contiene simultáneamente a  $\langle u^{-2} \rangle$ ,  $E_{ee}$  y  $N$ . No obstante, la precisión de todas estas cotas disminuye apreciablemente al aumentar la carga nuclear  $Z$ .

Asimismo, en la Tabla 4.21 se observa la mejora experimentada al considerar la positividad de los determinantes de Hadamard construidos en la Sec. 3.7.2 para densidades unimodales. Las cotas superiores  $U_k$  son las que se obtienen al considerar la positividad de los determinantes de Hadamard de orden  $k+1$ , i.e.

$$h(0) \leq U_k \equiv \frac{1}{u_{max}} \left[ \frac{1}{4\pi} \langle u^{-2} \rangle + \frac{1}{A_0} \sum_{j=1}^k \xi_j A_j \right]$$

para todo  $k = 0, 1, 2, \dots$  y donde  $\{A_j, j = 0, 1, 2, \dots\}$  es  $(-1)^j$  veces el determinante que resulta de la eliminación de la primera fila y la  $(j+1)$ -ésima columna. Nótese que  $U_0 = H_1$  y  $U_1 = H_3$ .

$Z$	$U_0$	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$h(0)$
1	0.0133448	0.00523348	0.00400761	0.00364258	0.00282245
2	0.607810	0.199731	0.137794	0.121650	0.106852
3	3.96286	1.18728	0.745156	0.625189	0.535251
5	36.3937	9.89647	5.48605	4.23563	3.31617
10	676.587	166.666	78.7120	52.8601	32.6619

Tabla 4.21: Valores de  $h(0)$  y las cuatro primeras cotas superiores  $U_k$ ,  $0 \leq k \leq 3$ , calculados con las funciones de onda óptimas de 20 términos para los sistemas helioides con  $Z = 1, 2, 3, 5$  y 10.

- **Cotas basadas en la propiedad  $h'(u) \leq h(u)$**

En la Sec. 3.7.4 se mostró una familia de cotas inferiores a  $h(0)$  tomando como punto de partida una importante característica de la densidad de pares  $h(u)$ : la localización del máximo de la derivada logarítmica en el origen. Esto, unido a la *condición de cúspide* que verifica  $h(u)$  proporcionó, entre otras, la siguiente relación [D92c]:

$$h(0) \geq \frac{1}{4\pi} \frac{2E_{ee}^2 + 2\langle u^{-2} \rangle^2 - N(N-1)\langle u^{-2} \rangle}{N(N-1) + 4E_{ee}} \equiv H_{inf}$$

La precisión puede ser contemplada en la *Tabla 4.22* para varios átomos helioides.

Al contrario que ocurriese con las cotas superiores, éstas mejoran en precisión a medida que aumenta la carga nuclear. Para el ion  $H^-$  (i.e.  $Z = 1$ ) la cota incluso tiene signo negativo. Esto se explica porque, en realidad, lo que se obtiene es una cota inferior al primer momento de  $h(u) - h'(u)$ , es decir, a  $h(0) + \frac{1}{4\pi}\langle u^{-2} \rangle$ . Dicha cota sí presenta signo positivo.

$Z$	$H_{inf}$ (%)
1	-59.8
2	40.6
3	54.1
5	62.2
10	67.0

Tabla 4.22: Valor porcentual de la cota inferior  $H_{inf}$  a  $h(0)$ , calculado con las funciones de onda óptimas de tipo Hylleraas con 20 términos, para diversos átomos helioides.

Un medio de mejorar los resultados es haciendo uso de las desigualdades determinantaes de Stieltjes de orden superior a 2. En la *Tabla 4.23* se muestra la mejora que experimentan las cotas inferiores  $L_k$  obtenidas a partir de la positividad del determinante construido con los momentos de orden  $0, 1, 2, \dots, 2k$  de la función  $h(u) - h'(u)$ , i.e.

$$h(0) \geq L_k \equiv - \left( \mu_0 + A_0^{-1} \sum_{j=1}^k \nu_j A_j \right), \quad k \geq 1$$

donde  $\{A_j, j = 0, 1, 2, \dots\}$  es  $(-1)^j$  veces el determinante que resulta de la eliminación de la primera fila y la  $(j+1)$ -ésima columna. Nótese que  $L_1 = H_{inf}$ .

#### 4.3.4 Localización del Máximo de la Densidad de Pares

En la Sec. 3.7.2 se obtuvieron diversas cotas superiores a la localización  $u_{max}$  del máximo de la densidad de pares electrónicos  $h(u)$ . Nos centraremos en la presente sección en el estudio de las cotas superiores a  $u_{max}$  en términos de dos y cuatro momentos interelectrónicos. En particular, los casos más interesantes son [D92a, D92b]:

$Z$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$h(0)$
1	-0.00168775	0.000622328	0.00151348	0.00282245
2	0.0433711	0.0782688	0.0908888	0.106852
3	0.289508	0.424443	0.473470	0.535251
5	2.06124	2.74981	3.00078	3.31617
10	21.8767	27.7769	29.9342	32.6619

Tabla 4.23: Valores de  $h(0)$  y las tres primeras cotas inferiores  $L_k$ ,  $k = 1, 2$  y  $3$ , calculadas con las funciones de onda óptimas de 20 términos en sistemas helioides con  $Z = 1, 2, 3, 5$  y  $10$ .

$$u_{max} \leq \frac{3N(N-1)}{4E_{ee}} \equiv U_0$$

$$u_{max} \leq \frac{2E_{ee}}{\langle u^{-2} \rangle} \equiv U_1$$

$$u_{max} \leq \frac{2\langle u^{-2} \rangle \langle u \rangle - \frac{3}{2}N(N-1)\langle u^{-1} \rangle - A}{\frac{3}{2}N(N-1)\langle u^{-2} \rangle - 4\langle u^{-1} \rangle^2} \equiv U_2$$

siendo

$$A = \left[ -\frac{27}{4}N^2(N-1)^2\langle u^{-1} \rangle^2 + 4\langle u^{-2} \rangle^2 \langle u \rangle^2 - 18N(N-1)\langle u^{-2} \rangle \langle u^{-1} \rangle \langle u \rangle + \right. \\ \left. + 32\langle u^{-1} \rangle^3 \langle u \rangle + \frac{27}{8}N^3(N-1)^3 \langle u^{-2} \rangle \right]^{\frac{1}{2}}$$

y  $E_{ee}$  la energía de repulsión interelectrónica. La cota  $U_2$  corresponde a la solución de la inequación de segundo grado que aparece como última expresión de la Sec. 3.7.2.

En la *Tabla 4.24* aparecen los valores porcentuales de estas cotas. Se observa que la precisión de estas cotas superiores disminuye muy rápidamente al incrementar la carga nuclear  $Z$ . De las cotas en términos de dos momentos, la más

Z	$U_0$ (%)	$U_1$ (%)	$U_2$ (%)
1	19.2	23.1	29.3
2	12.1	14.9	20.7
3	8.6	10.7	15.3
5	5.5	6.9	10.0
10	2.8	3.5	5.2

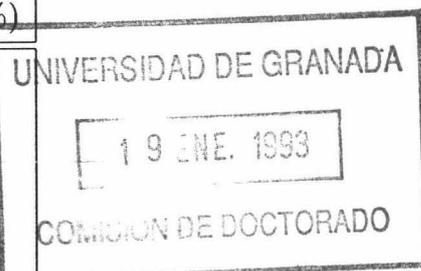


Tabla 4.24: Valor porcentual de las cotas superiores  $U_0$ ,  $U_1$  y  $U_2$  a  $u_{max}$ , calculado con las funciones de onda óptimas de tipo Hylleraas con 20 términos, para diversos átomos helioides.

precisa de las estudiadas es la que contiene los momentos de orden más bajo, experimentándose una ligera mejoría al incluir mayor número de momentos en las cotas.

#### 4.3.5 Valor Máximo de la Densidad de Pares

Diversas cotas inferiores rigurosas al valor máximo de la densidad de pares electrónicos,  $h_{max}$ , fueron obtenidas en la Sec. 3.7.3 haciendo uso de un procedimiento variacional. Destaquemos por su interés físico los siguientes casos [D92a, D92b]:

$$h_{max} \geq \frac{1}{8\pi} \frac{\langle u^{-2} \rangle^2}{E_{ee}} \equiv M_1$$

$$h_{max} \geq \frac{1}{4\pi} \left( \frac{2\langle u^{-2} \rangle^3}{3N(N-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \equiv M_2$$

$$h_{max} \geq \frac{8}{9\pi} \frac{E_{ee}^3}{[N(N-1)]^2}$$

$$h_{max} \geq \frac{10E_{ee}^3}{27\pi^2} \left( 5 \frac{N(N-1)\langle u^{-2} \rangle - 2E_{ee}^2}{N^5(N-1)^5\langle u^{-2} \rangle} \right)^{1/2}$$

$Z$	$M_1$ (%)	$M_2$ (%)
1	76.6	69.8
2	77.5	69.9
3	76.1	68.2
5	74.5	66.3
10	72.9	64.7

Tabla 4.25: Valor porcentual de las cotas inferiores  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  a  $h_{max}$ , calculado con las funciones de onda óptimas de tipo Hylleraas con 20 términos, para diversos átomos helioides.

Recordemos en este punto que la precisión de la tercera desigualdad ya fué analizada en la Sec. 4.2.6, expresada como cota superior a la energía de repulsión interelectrónica  $E_{ee}$ . En cuanto a la última cota, la precisión que se alcanza oscila tan sólo en torno a un 10%.

En la *Tabla 4.25* aparecen evaluadas porcentualmente las otras dos relaciones mostradas,  $M_1$  y  $M_2$ . Se observa que la cota dependiente de  $E_{ee}$  y  $\langle u^{-2} \rangle$  oscila en torno a un 75%, mientras que la cota expresada en términos de  $N$  y  $\langle u^{-2} \rangle$  se aproxima al 70% de precisión. En ambos casos, el mejor resultado se produce para el átomo neutro de Helio, mientras que para valores mayores de  $Z$  la precisión disminuye ligeramente.

## 4.4 Funcionales de la Densidad

El estudio numérico de los funcionales de la densidad descritos en los capítulos anteriores será llevado a cabo por medio de las funciones de onda tipo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. Dicho estudio comprende (i) un análisis exhaustivo de

las cotas a las entropías de información atómicas  $S_\rho$  y  $S_\gamma$ , y (ii) una descripción de la bondad de las cotas a los momentos de frecuencia  $\omega_n$  y  $\tau_n$  por medio del número de electrones  $N$  y el radio logarítmico medio  $\langle \ln r \rangle$ . Algunas de estas cotas mejoran o generalizan a las anteriormente conocidas.

#### 4.4.1 Entropías de Información Atómicas

En la presente sección, consideraremos la normalización

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = 1$$

como hemos venido haciendo hasta ahora en todo lo concerniente a entropías de información. Esto significa que  $\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = 1$ . Asimismo, debemos aclarar que los valores calculados para  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  corresponden a las densidades esféricamente promediadas.

Mostraremos aquí la precisión de las cotas a las entropías de información atómicas  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  obtenidas en la Sec. 3.5. Para ello nos centraremos en las cotas variacionales superiores

$$S_\rho(\alpha, m) \text{ con } \alpha = -2, -1, 1, 2 \text{ y } m = 0, m_{opt}$$

descritas en la Sec. 3.5.2 que dependen de  $\{\langle \ln r \rangle, \langle (\ln r)^2 \rangle\}$  y  $\{\langle \ln p \rangle, \langle (\ln p)^2 \rangle\}$ , respectivamente, y las análogas  $S_\gamma(\alpha, m)$  del espacio de momentos. Recordemos que el símbolo  $m_{opt}$  se refiere al valor de  $m$  que proporciona la mejor cota para un  $\alpha$  dado. Cabe recordar aquí que  $S_\rho(\alpha, m = 0) \equiv S_\rho(\alpha)$  sólo depende de  $\langle r^\alpha \rangle$  mientras que  $S_\rho(\alpha, m \neq 0)$  depende además de  $\langle \ln r \rangle$ , y análogamente para  $S_\gamma(\alpha, m)$  en el espacio de momentos. Por otra parte, es interesante analizar también las cotas superiores  $S'_\rho$  y  $S'_\gamma$  dadas en la Sec. 3.5.2.

Los resultados se muestran en las *Tablas 4.26 y 4.27* así como en las *Figuras 4.1 a 4.8*. En las *Figuras 4.1 y 4.2* se comparan las cotas dependientes de un

sólo valor esperado radial  $S_\rho(\alpha)$  y  $S_\gamma(\alpha)$ , para los casos  $\alpha = 1, 2$ , con los valores Hartree-Fock de la entropía correspondiente [A92a]. Se observa que (i) las cotas con  $\alpha = 1$  son apreciablemente mejores que las de  $\alpha = 2$ , tanto en espacio de posiciones como de momentos, y (ii) las cotas  $S_\rho(\alpha)$ , que dependen de  $\langle r^\alpha \rangle$ , muestran la misma estructura que la entropía  $S_\rho$ ; no ocurre lo mismo en el espacio de momentos, aunque la forma general de las curvas trazadas es muy similar.

En las *Tablas 4.26 y 4.27* se comparan las cotas superiores  $S_\rho(\alpha, m_{opt})$  y  $S_\gamma(\alpha, m_{opt})$  con las entropías  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  respectivamente. Se observa que las cotas son muy precisas para todos los átomos estudiados, siendo nuevamente las mejores aquellas calculadas para  $\alpha = 1$ , i.e.  $S_\rho(1, m_{opt})$  y  $S_\gamma(1, m_{opt})$ .

En las *Figuras 4.3 y 4.4* se comparan las cotas  $S_\rho(\alpha, 0) \equiv S_\rho(\alpha)$  y  $S_\rho(1, m_{opt})$  con el valor de la entropía, y análogamente en espacio de momentos. Se observa la importancia de considerar el radio logarítmico medio en ambos casos. Cabe destacar que la cota  $S_\gamma(1, m_{opt})$  sí muestra, al contrario que  $S_\gamma(1, 0)$ , la misma estructura que el valor Hartree-Fock de  $S_\gamma$ .

En las *Figuras 4.5 y 4.6* analizamos la precisión de las cotas  $S'_\rho$  y  $S'_\gamma$ , respectivamente. Se comprueba que dichas cotas son extremadamente precisas para todos los átomos estudiados.

Señalemos que, tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos, el valor óptimo  $m_{opt}$  permanece casi constante para todos los átomos con  $3 \leq Z \leq 54$ , como se muestra en las *Tablas 4.26 y 4.27* y las *Figuras 4.7 y 4.8*. Las pequeñas desviaciones que se producen respecto de este comportamiento general aparecen en los casos en que la capa electrónica más externa del átomo considerado se llena [A92a].

En cuanto a las cotas inferiores dadas en la Sec. 3.5.3, hay que decir que la precisión es considerablemente menor, especialmente para átomos pesados, debido a que están basadas en la conocida relación [B75b]

Z	m	$S_p(-2, m)$	m	$S_p(-1, m)$	m	$S_p(1, m)$	m	$S_p(2, m)$
1	-4.09	91.7	-5.33	96.7	0.00	100.0	-1.17	99.6
2	-4.01	87.9	-5.13	95.2	-0.28	100.0	-1.34	99.0
3	-3.63	92.4	-4.02	95.9	-2.02	95.2	-2.32	93.8
4	-3.56	89.9	-3.91	93.7	-1.92	96.5	-2.21	96.2
5	-3.54	87.8	-3.89	92.2	-1.80	97.2	-2.12	97.3
6	-3.53	85.5	-3.91	90.7	-1.68	97.6	-2.04	97.9
7	-3.53	83.3	-3.93	89.3	-1.57	97.8	-1.97	98.3
8	-3.53	81.4	-3.96	88.3	-1.49	98.0	-1.92	98.5
9	-3.54	79.3	-3.98	87.0	-1.41	98.1	-1.88	98.6
10	-3.54	77.0	-4.01	85.7	-1.34	98.2	-1.84	98.6
11	-3.51	82.6	-3.91	90.6	-1.90	95.1	-2.31	90.2
12	-3.49	83.7	-3.87	91.5	-1.95	95.9	-2.31	92.4
13	-3.48	84.2	-3.83	91.8	-2.00	96.2	-2.32	93.3
14	-3.47	83.7	-3.81	91.3	-1.98	96.7	-2.29	94.5
15	-3.46	82.7	-3.81	90.5	-1.95	97.0	-2.26	95.3
16	-3.46	81.6	-3.80	89.6	-1.93	96.7	-2.24	95.4
17	-3.46	80.8	-3.80	88.9	-1.89	97.3	-2.21	96.4
18	-3.45	79.5	-3.80	87.9	-1.86	97.3	-2.18	96.7
19	-3.44	82.8	-3.76	90.9	-2.05	96.6	-2.37	92.6
20	-3.43	83.6	-3.74	91.5	-2.08	97.0	-2.37	93.6
21	-3.43	82.9	-3.74	91.1	-2.06	97.3	-2.36	94.1
22	-3.43	82.0	-3.74	90.5	-2.03	97.5	-2.34	94.2
23	-3.43	81.0	-3.75	89.9	-2.01	97.6	-2.33	94.2
24	-3.43	78.5	-3.77	88.1	-1.92	97.9	-2.27	94.6
25	-3.43	78.9	-3.76	88.6	-1.96	97.6	-2.30	93.8
26	-3.43	77.9	-3.77	87.9	-1.94	97.6	-2.29	93.7
27	-3.43	76.8	-3.77	87.2	-1.92	97.6	-2.28	93.5
28	-3.43	75.7	-3.78	86.5	-1.90	97.5	-2.27	93.2
29	-3.44	72.9	-3.80	84.4	-1.82	97.6	-2.23	92.9
30	-3.43	73.2	-3.80	84.9	-1.86	97.3	-2.25	92.5
31	-3.43	73.9	-3.79	85.6	-1.92	96.7	-2.29	91.3
32	-3.43	74.0	-3.78	85.8	-1.93	96.8	-2.29	91.8
33	-3.43	73.7	-3.77	85.6	-1.93	96.9	-2.28	92.5
34	-3.42	73.5	-3.77	85.5	-1.93	97.0	-2.28	93.0
35	-3.42	73.1	-3.77	85.2	-1.93	97.2	-2.27	93.5
36	-3.42	72.5	-3.77	84.7	-1.92	97.3	-2.25	93.9
37	-3.41	75.2	-3.75	87.2	-2.06	95.5	-2.39	88.4
38	-3.41	76.2	-3.73	88.1	-2.10	95.3	-2.41	88.9
39	-3.41	76.1	-3.73	88.0	-2.09	95.8	-2.40	89.8
40	-3.41	75.8	-3.73	87.8	-2.08	96.2	-2.39	90.5
41	-3.41	74.3	-3.73	86.5	-2.03	97.0	-2.34	92.1
42	-3.41	73.6	-3.73	86.0	-2.01	97.2	-2.33	92.5
43	-3.40	73.0	-3.73	85.5	-2.00	97.3	-2.32	92.7
44	-3.40	72.3	-3.73	85.0	-1.99	97.4	-2.31	92.7
45	-3.40	71.5	-3.73	84.4	-1.98	97.4	-2.30	92.7
46	-3.41	68.9	-3.74	82.0	-1.91	97.7	-2.23	95.0
47	-3.40	69.9	-3.73	83.1	-1.95	97.4	-2.29	92.6
48	-3.40	70.4	-3.73	83.6	-1.98	97.3	-2.31	92.2
49	-3.40	71.0	-3.72	84.3	-2.01	96.8	-2.33	91.2
50	-3.40	71.2	-3.72	84.5	-2.02	96.9	-2.34	91.5
51	-3.39	71.2	-3.71	84.5	-2.02	97.0	-2.33	92.0
52	-3.39	71.2	-3.71	84.4	-2.03	97.1	-2.33	92.4
53	-3.39	71.0	-3.71	84.3	-2.03	97.2	-2.33	92.8
54	-3.39	70.7	-3.71	84.0	-2.02	97.2	-2.32	93.2

Tabla 4.26: Valor porcentual de la cota superior  $S_p(\alpha, m)$  a la entropía en espacio de posiciones  $S_p$  con  $\alpha = -2, -1, 1$  y  $2$ , y  $m = m_{opt}$  para todos los átomos con  $Z \leq 54$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

$Z$	$m$	$S_{\gamma}(-2, m)$	$m$	$S_{\gamma}(-1, m)$	$m$	$S_{\gamma}(1, m)$	$m$	$S_{\gamma}(2, m)$
1	-4.30	89.5	-5.71	96.4	0.11	99.4	-1.24	96.9
2	-4.22	93.6	-5.50	98.0	-0.22	99.5	-1.43	97.5
3	-3.61	91.4	-3.99	94.9	-1.77	98.0	-2.15	97.1
4	-3.67	93.8	-4.05	96.4	-1.92	96.8	-2.26	95.4
5	-3.77	95.7	-4.24	98.1	-1.82	97.4	-2.24	95.7
6	-3.84	96.5	-4.40	98.8	-1.72	97.8	-2.20	95.8
7	-3.90	97.0	-4.53	99.1	-1.63	98.0	-2.17	95.9
8	-3.96	97.3	-4.63	99.3	-1.56	98.0	-2.15	96.0
9	-4.00	97.5	-4.72	99.4	-1.49	98.2	-2.12	96.1
10	-4.04	97.7	-4.80	99.5	-1.43	98.3	-2.10	96.2
11	-3.51	92.5	-3.93	96.2	-1.74	99.0	-2.21	97.5
12	-3.50	93.4	-3.85	96.3	-1.87	99.0	-2.26	97.7
13	-3.55	94.8	-3.91	97.2	-1.91	99.0	-2.28	97.7
14	-3.60	95.7	-3.96	97.9	-1.92	99.0	-2.29	97.6
15	-3.64	96.4	-4.02	98.3	-1.92	98.9	-2.29	97.5
16	-3.66	96.5	-4.02	98.1	-1.88	98.9	-2.29	97.4
17	-3.70	97.2	-4.10	98.8	-1.92	98.6	-2.30	97.1
18	-3.73	97.5	-4.15	98.9	-1.91	98.5	-2.30	97.0
19	-3.47	94.2	-3.82	97.4	-2.00	99.1	-2.34	97.8
20	-3.45	94.4	-3.76	97.2	-2.06	99.2	-2.37	97.9
21	-3.46	94.5	-3.78	97.3	-2.04	99.2	-2.36	97.9
22	-3.47	94.5	-3.80	97.4	-2.02	99.1	-2.35	97.8
23	-3.47	94.5	-3.82	97.4	-2.00	99.1	-2.34	97.8
24	-3.53	94.8	-3.98	98.0	-1.90	98.9	-2.31	97.4
25	-3.48	94.4	-3.84	97.4	-1.96	99.1	-2.33	97.7
26	-3.48	94.4	-3.86	97.4	-1.94	99.1	-2.32	97.7
27	-3.54	95.5	-4.09	99.2	-1.93	99.0	-2.31	97.7
28	-3.48	94.3	-3.88	97.4	-1.90	99.1	-2.30	97.6
29	-3.52	94.4	-4.03	97.9	-1.81	98.9	-2.27	97.4
30	-3.49	94.2	-3.90	97.3	-1.86	99.1	-2.29	97.6
31	-3.51	94.9	-3.90	97.6	-1.89	99.2	-2.30	97.7
32	-3.53	95.5	-3.92	97.9	-1.90	99.2	-2.31	97.8
33	-3.55	95.9	-3.93	98.1	-1.92	99.2	-2.31	97.9
34	-3.57	96.2	-3.94	98.2	-1.93	99.2	-2.32	97.9
35	-3.58	96.5	-3.95	98.4	-1.94	99.2	-2.32	97.9
36	-3.60	96.8	-3.96	98.5	-1.94	99.2	-2.32	97.8
37	-3.42	94.3	-3.75	97.3	-2.00	99.4	-2.35	98.2
38	-3.41	94.3	-3.70	97.0	-2.04	99.5	-2.36	98.3
39	-3.42	94.5	-3.72	97.3	-2.03	99.5	-2.36	98.3
40	-3.43	94.7	-3.74	97.4	-2.03	99.5	-2.36	98.3
41	-3.49	95.4	-3.86	98.1	-1.99	99.3	-2.35	98.0
42	-3.49	95.5	-3.88	98.2	-1.99	99.3	-2.35	98.0
43	-3.49	95.5	-3.89	98.2	-1.98	99.2	-2.34	97.9
44	-3.50	95.5	-3.90	98.3	-1.98	99.2	-2.34	97.9
45	-3.50	95.5	-3.91	98.3	-1.97	99.2	-2.34	97.9
46	-3.75	98.3	-4.15	99.3	-1.93	98.8	-2.33	97.4
47	-3.50	95.4	-3.93	98.3	-1.96	99.1	-2.34	97.8
48	-3.46	95.1	-3.83	97.9	-1.99	99.2	-2.35	97.9
49	-3.48	95.6	-3.83	98.0	-2.01	99.3	-2.36	98.0
50	-3.49	95.9	-3.83	98.2	-2.02	99.3	-2.36	98.1
51	-3.51	96.2	-3.84	98.3	-2.03	99.3	-2.37	98.1
52	-3.52	96.4	-3.84	98.4	-2.04	99.3	-2.37	98.1
53	-3.53	96.7	-3.85	98.5	-2.04	99.3	-2.37	98.1
54	-3.54	96.8	-3.85	98.5	-2.05	99.3	-2.38	98.1

Tabla 4.27: Valor porcentual de la cota superior  $S_{\gamma}(\alpha, m)$  a la entropía en espacio de momentos  $S_{\gamma}$  con  $\alpha = -2, -1, 1$  y  $2$ , y  $m = m_{opt}$  para todos los átomos con  $Z \leq 54$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

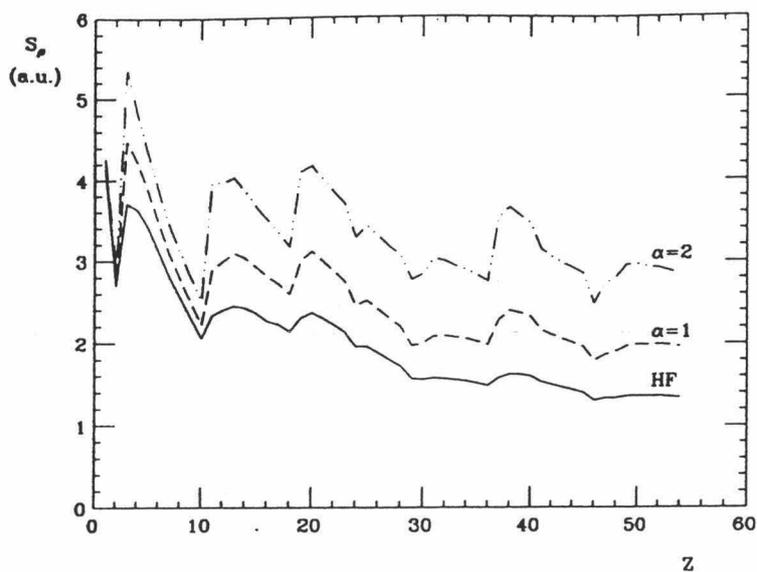


Figura 4.1: Comparación entre la entropía de información  $S_\rho$  y las cotas superiores  $S_\rho(\alpha, m = 0)$  con  $\alpha = 1, 2$  para todos los átomos con  $1 \leq Z \leq 54$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

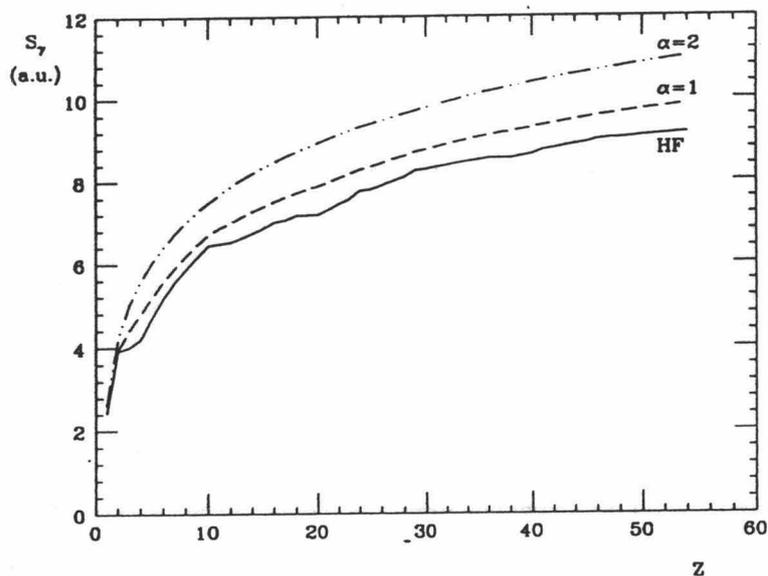


Figura 4.2: Comparación entre la entropía de información  $S_\gamma$  y las cotas superiores  $S_\gamma(\alpha, m = 0)$  con  $\alpha = 1, 2$  para todos los átomos con  $1 \leq Z \leq 54$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

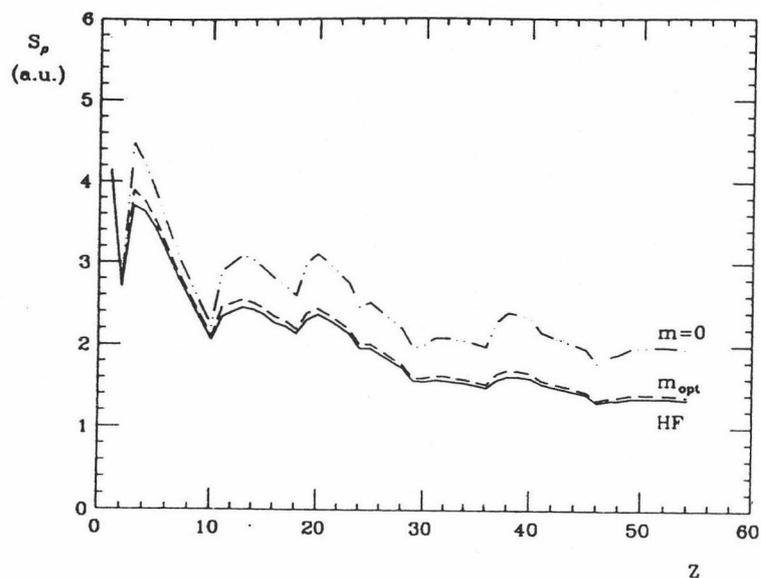


Figura 4.3: Comparación entre las cotas superiores  $S_\rho(1, m)$  con  $m = 0$  y  $m_{opt}$  para todos los átomos con  $1 \leq Z \leq 54$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

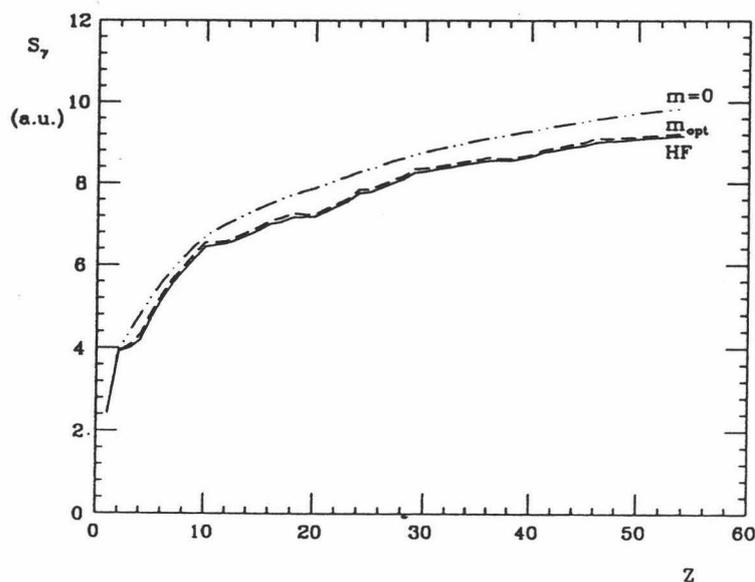


Figura 4.4: Comparación entre las cotas superiores  $S_\gamma(1, m)$  con  $m = 0$  y  $m_{opt}$  para todos los átomos con  $1 \leq Z \leq 54$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

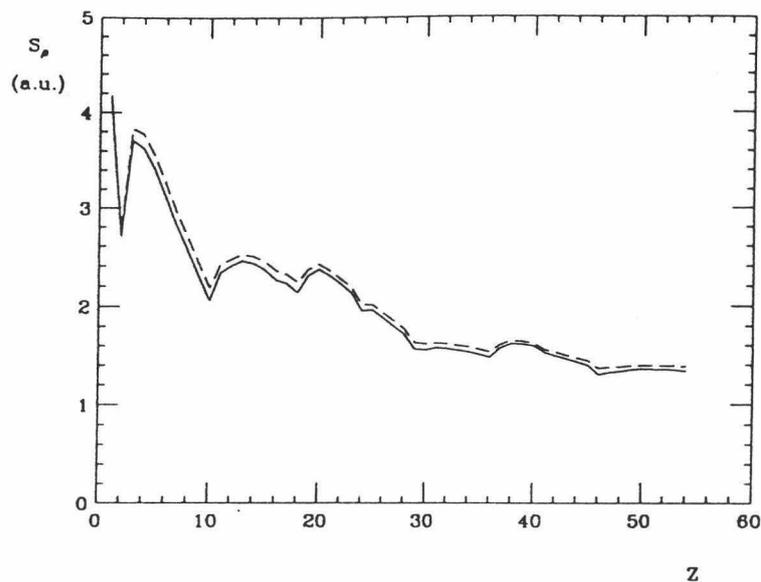


Figura 4.5: Cota superior  $S'_\rho$  a la entropía de información en el espacio de posiciones  $S_\rho$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

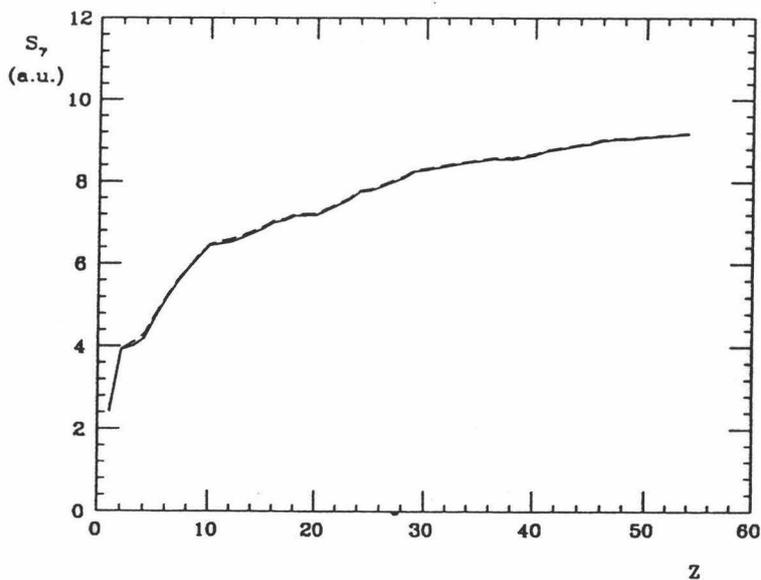


Figura 4.6: Cota superior  $S'_\gamma$  a la entropía de información en el espacio de momentos  $S_\gamma$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

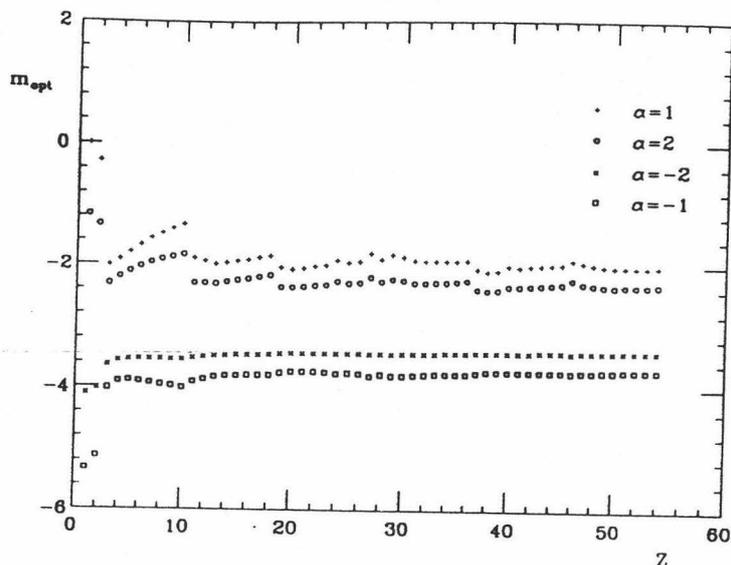


Figura 4.7: Dependencia con la carga nuclear  $Z$  del parámetro  $m_{opt}$  de la cota superior  $S_\rho(\alpha, m)$  a la entropía de información en el espacio de posiciones  $S_\rho$ , para  $\alpha = -2, -1, 1$  y  $2$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

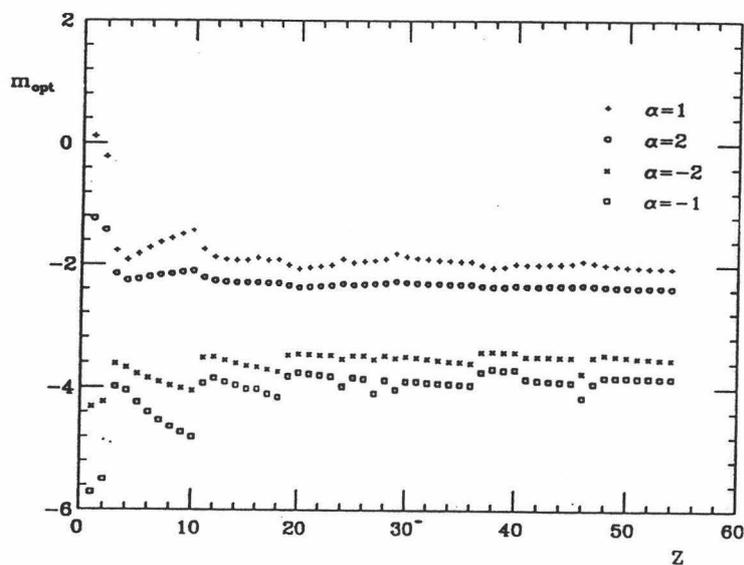


Figura 4.8: Dependencia con la carga nuclear  $Z$  del parámetro  $m_{opt}$  de la cota superior  $S_\gamma(\alpha, m)$  a la entropía de información en el espacio de momentos  $S_\gamma$ , para  $\alpha = -2, -1, 1$  y  $2$ . El cálculo se ha efectuado con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi)$$

cuya bondad disminuye apreciablemente al aumentar el número atómico.

#### 4.4.2 Energía Cinética Thomas-Fermi

Las cotas a los funcionales  $\omega_n \equiv \int [\rho(\mathbf{r})]^n d\mathbf{r}$  en términos del número de partículas  $N$  y del radio logarítmico medio  $\langle \ln r \rangle$ , válidas para cualquier función densidad, presentan un especial interés en el estudio del funcional con  $n = 5/3$ , que corresponde, esencialmente, a la energía cinética Thomas-Fermi  $T_0$ :

$$T_0 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \omega_{5/3}$$

La cota mostrada en la Sec. 3.3.1 puede ser reescrita, por tanto, en la forma

$$T_0 \geq \frac{3^{5/3} \pi^{1/3} N^{5/3}}{4} \exp \left\{ -2 \frac{\langle \ln r \rangle}{N} - \frac{5}{3} \right\} \equiv T_0^*$$

En la *Tabla 4.28* se muestra la precisión de esta cota en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. El cálculo del momento de frecuencia  $\omega_{5/3}$  ha sido efectuado usando la densidad de carga esféricamente promediada.

La precisión disminuye considerablemente al aumentar el número atómico, especialmente cuando comienza a llenarse una nueva capa. Para  $Z \geq 10$  los resultados porcentuales no varían drásticamente. Es necesario recordar que tanto  $T_0$  como la cota presenta un comportamiento  $\sim Z^{7/3}$  para altos valores de  $Z$ .

$Z$	$T_0^*$ (en %)	$Z$	$T_0^*$ (en %)
1	94.3	18	36.9
3	47.2	27	35.6
6	41.9	36	35.4
9	50.0	45	32.7
10	52.8	54	30.4

Tabla 4.28: Cota inferior a la energía cinética Thomas-Fermi  $T_0$  en términos del número de electrones  $N$  y del radio logarítmico medio  $\langle \ln r \rangle$ .

#### 4.4.3 Energía de Intercambio Thomas-Fermi

La energía de intercambio en el modelo Thomas-Fermi es proporcional al momento de frecuencia de orden  $4/3$  de la densidad de carga:

$$K_0 = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \omega_{4/3}$$

lo que permite escribir, en base a los resultados mostrados en la Sec. 3.3.1, la siguiente relación:

$$|K_0| \geq \frac{3^{4/3} N^{4/3}}{2\pi^{2/3}} \exp \left\{ -\frac{\langle \ln r \rangle}{N} - \frac{4}{3} \right\} \equiv K_0^*$$

En la *Tabla 4.29* se muestra la precisión de esta cota en el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. El cálculo del momento de frecuencia  $\omega_{4/3}$  ha sido efectuado usando la densidad de carga esféricamente promediada.

Las cotas obtenidas en esta sección son bastante mejores en precisión con respecto a las análogas obtenidas para la energía cinética anteriormente. También aquí el comportamiento para altos valores de  $Z$  es el mismo para  $K_0$  y para la cota, es decir,  $\sim Z^{5/3}$ . Los átomos estudiados presentan una precisión de la cota del 80%-90%.

$Z$	$K_0^*$ (en %)	$Z$	$K_0^*$ (en %)
1	99.3	18	82.8
3	81.9	27	83.0
6	84.6	36	83.0
9	90.1	45	81.2
10	91.5	54	79.6

Tabla 4.29: Cota inferior a la energía de intercambio Thomas-Fermi  $K_0$  en términos del número de electrones  $N$  y del radio logarítmico medio  $\langle \ln r \rangle$ .

#### 4.4.4 Promedio de la Densidad

Las magnitudes  $\langle \rho \rangle$  y  $\langle \gamma \rangle$  reflejan el valor promedio de las densidades de carga y de momento, respectivamente. Puesto que (ver Sec. 1.2.2)

$$\omega_2 = \langle \rho \rangle, \quad \tau_2 = \langle \gamma \rangle$$

las expresiones obtenidas en la Sec. 3.3.1 permiten mostrar los siguientes resultados:

$$\langle \rho \rangle \geq \frac{3N^2}{2\pi} \exp \left\{ -3 \frac{\langle \ln r \rangle}{N} - 2 \right\} \equiv \langle \rho \rangle^*$$

$$\langle \gamma \rangle \geq \frac{3N^2}{2\pi} \exp \left\{ -3 \frac{\langle \ln p \rangle}{N} - 2 \right\} \equiv \langle \gamma \rangle^*$$

siendo  $\langle \ln p \rangle$  el momento logarítmico medio. En la *Tabla 4.30* se observa cuán ajustadas son estas desigualdades en un marco de trabajo Hartree-Fock [C74a]. El cálculo de los promedios de  $\rho$  y  $\gamma$  se ha llevado a cabo para las densidades esféricamente promediadas. Se observa una gran pérdida de precisión en el ajuste de las cotas a los promedios de la densidad. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta la predicción del comportamiento para altos valores de  $Z$ ,

$Z$	$\langle \rho \rangle^*$ (en %)	$\langle \gamma \rangle^*$ (en %)
1	81.5	84.1
3	23.5	18.6
6	15.5	39.2
9	19.1	51.7
10	20.8	54.3
18	10.8	25.4
27	9.5	13.0
36	9.1	16.9
45	7.8	17.3
54	6.9	12.5

Tabla 4.30: *Cotas inferiores a los promedios  $\langle \rho \rangle$  y  $\langle \gamma \rangle$  en términos del número de electrones  $N$  y de los valores esperados logarítmicos  $\langle \ln r \rangle$  y  $\langle \ln p \rangle$  respectivamente.*

que para ambas densidades implica que el cociente entre el promedio correspondiente y su cota inferior crece, en ambos casos, como  $\ln Z$ .

## 4.5 El Potencial de Ionización

El potencial atómico de ionización  $\epsilon$  juega un importante papel en el estudio de la estructura atómica [P89a], en parte porque es fundamental en la descripción del comportamiento a largas distancias de la densidad de carga esféricamente promediada  $\rho(r)$  [H77a, T78a], en parte debido a que es una magnitud experimentalmente medible de gran importancia [P89a].

En las dos próximas secciones serán analizadas en un marco de trabajo Hartree-Fock algunas de las diferentes cotas superiores a dicha magnitud obtenidas en la Sec 3.6.

### 4.5.1 Relación con la Densidad de Carga en el Núcleo

En la Sec. 3.6.1 se obtuvo la siguiente cota superior al potencial de ionización  $\epsilon$  en términos de magnitudes físicas relevantes en la descripción del núcleo atómico y su vecindad, como son la carga nuclear  $Z$  y la densidad electrónica y su segunda derivada en el núcleo,  $\rho(0)$  y  $\rho''(0)$  respectivamente:

$$\epsilon \leq \frac{3\rho''(0)}{4\rho(0)} - \frac{5}{2}Z^2 \equiv \epsilon^*$$

Teniendo en cuenta el bien conocido comportamiento [A91b]

$$\frac{\rho''(0)}{4Z^2\rho(0)} \approx 1$$

comprobamos que

$$\epsilon^* \approx \frac{Z^2}{2}$$

Esto significa que la cota crece muy rápidamente con  $Z$ . En el siguiente cuadro se muestra el valor experimental de  $\epsilon$  así como el de la cota superior  $\epsilon^*$  evaluado con las funciones de onda tipo Hartree-Fock de la Ref. [C74a] para diversos átomos:

$Z$	$\epsilon$	$\epsilon^*$	%
1	0.5000	0.5000	100.0
2	0.9037	2.7702	32.6
6	0.4140	21.5240	1.9
10	0.7926	55.9623	1.4
18	0.5794	172.7613	0.3

Como era de esperar, los resultados tiene una precisión aceptable tan sólo para átomos muy ligeros. Sin embargo, la interpretación del resultado anterior como una cota inferior a  $\rho''(0)$  en términos de  $\rho(0)$ ,  $Z$  y  $\epsilon$  es mucho más interesante, como ya se puso de manifiesto en la Sec. 4.3.1.

### 4.5.2 Relaciones con Valores Esperados Radiales

En las Secs. 3.6.2 y 3.6.3 se obtuvieron cotas superiores al potencial de ionización  $\epsilon$  en términos de valores esperados radiales  $\langle r^p \rangle$ , la carga nuclear  $Z$  y/o la densidad electrónica en el núcleo  $\rho(0)$ . Algunas expresiones son válidas siempre y cuando  $\rho'(r) \leq 0$ , mientras que las restantes no hacen uso de dicha propiedad de la densidad.

En particular, aparecerán las siguientes magnitudes: el número de electrones  $N$ , la energía de atracción electrón-núcleo  $E_{eN}$  y la susceptibilidad diamagnética  $\chi$ , así como  $\langle r^{-2} \rangle$  y  $\langle r \rangle$ .

#### • Cotas universales

El estudio numérico de las cotas obtenidas sin considerar propiedad de monotonía alguna de  $\rho(r)$  se centrará en las siguientes expresiones (ver Sec. 3.6.2):

$$\bullet \epsilon \leq Z \frac{Z \langle r^{-2} \rangle - \pi \rho(0)}{E_{eN}} \equiv \epsilon_0(\rho(0), Z, E_{eN}, \langle r^{-2} \rangle)$$

$$\bullet \epsilon \leq \frac{E_{eN}}{N} = \epsilon_1(N, E_{eN})$$

$$\bullet \epsilon \leq \frac{E_{eN} + 2Z^2N}{2Z \langle r \rangle} = \epsilon_2(Z, N, E_{eN}, \langle r \rangle)$$

$$\bullet \epsilon \leq \alpha^2 \frac{3N + 2Z \langle r \rangle}{12\chi} = \epsilon_3(N, Z, \chi, \langle r \rangle)$$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina.

En la *Tabla 4.31*, los valores de estas cotas superiores se muestran para diversos átomos con  $Z \leq 54$ . Los valores de  $\epsilon$  que aparecen son experimentales, mientras que  $\rho(0)$  y los valores esperados  $\langle r^p \rangle$  han sido calculados por medio de las funciones de onda tipo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

$Z$	$\epsilon_0$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\epsilon$
2	3.76	3.37	3.07	2.83	0.9037
6	29.40	14.69	6.07	3.76	0.4140
10	70.73	31.11	14.64	10.02	0.7926
14	130.78	49.24	15.24	6.94	0.2996
18	205.17	69.73	22.33	12.15	0.5794
27	420.37	122.05	36.06	16.04	0.2890
36	692.65	182.85	52.88	25.27	0.5147
45	1027.86	248.05	66.01	29.10	0.2743
54	1418.67	317.87	78.72	34.97	0.4460

Tabla 4.31: Cotas  $\epsilon_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) al potencial de ionización  $\epsilon$ .

La precisión de las cotas a  $\epsilon$  disminuyen rápidamente al aumentar  $Z$ . Por tanto, estos resultados son razonablemente buenos sólo para átomos muy ligeros. Por otra parte, dicha precisión aumenta apreciablemente al aumentar el orden  $p$  de los momentos involucrados (ya que se está aportando información sobre la región más alejada del núcleo que, como sabemos, gobierna esencialmente el potencial de ionización). Esto queda reflejado en el hecho de que la cota más precisa de las mostradas (i.e.  $\epsilon_3$ ) es aquella que contiene a la susceptibilidad diamagnética  $\chi$ . Es necesario puntualizar que el valor límite de la cota cuando se consideran valores esperados de orden muy alto es justamente  $\epsilon/2$ , como puede comprobarse sin más que tener en cuenta el comportamiento asintótico de  $\rho(r)$  (ver Sec. 2.1.3).

- Cotas basadas en la monotonía decreciente de  $\rho(r)$

Las expresiones más relevantes mostradas en la Sec. 3.6.3 para las cotas al potencial de ionización  $\epsilon$  partiendo de la monotonía decreciente de  $\rho(r)$  se

pueden escribir en la forma:

- $\epsilon \leq Z \frac{Z\langle r^{-2} \rangle - \pi\rho(0)}{E_{eN}} - Z^2 \frac{\langle r^{-2} \rangle^2}{8E_{eN}^2} = \epsilon_{0,2}(Z, \rho(0), E_{eN}, \langle r^{-2} \rangle)$
- $\epsilon \leq Z \frac{Z\langle r^{-2} \rangle - \pi\rho(0)}{E_{eN}} - \frac{E_{eN}}{2Z\langle r \rangle} = \epsilon_{0,4}(Z, \rho(0), E_{eN}, \langle r^{-2} \rangle, \langle r \rangle)$
- $\epsilon \leq \frac{E_{eN}}{N} - \frac{\langle r^{-2} \rangle}{8N} = \epsilon_{1,1}(N, E_{eN}, \langle r^{-2} \rangle)$
- $\epsilon \leq \frac{E_{eN}}{N} - \frac{E_{eN}^2}{2N^2Z^2} = \epsilon_{1,3}(N, Z, E_{eN})$
- $\epsilon \leq \frac{E_{eN}}{N} - \alpha^2 \frac{9N}{48\chi} = \epsilon_{1,5}(N, E_{eN}, \chi)$
- $\epsilon \leq \frac{ZN}{\langle r \rangle} = \epsilon_{2,2}(N, Z, \langle r \rangle)$
- $\epsilon \leq \frac{4E_{eN}\langle r \rangle + 8Z^2N - 9ZN^2}{8Z\langle r \rangle^2} = \epsilon_{2,4}(N, Z, E_{eN}, \langle r \rangle)$
- $\epsilon \leq \alpha^2 \frac{3NZ^2\langle r^{-2} \rangle + 2Z^3\langle r^{-2} \rangle\langle r \rangle - E_{eN}^2}{12Z^2\langle r^{-2} \rangle\chi} = \epsilon_{3,1}(N, Z, E_{eN}, \chi, \langle r^{-2} \rangle, \langle r \rangle)$
- $\epsilon \leq \alpha^2 \frac{3N + 8Z\langle r \rangle}{48\chi} = \epsilon_{3,3}(N, Z, \chi, \langle r \rangle)$
- $\epsilon \leq \alpha^2 \frac{18N\chi + 2\alpha^2Z\langle r \rangle - 4\alpha^2\langle r \rangle^2}{72\chi^2} = \epsilon_{3,5}(Z)$

siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina.

Un estudio numérico similar al llevado a cabo en el punto anterior se muestra en la *Tabla 4.32* para algunas de estas cotas. Los mismos comentarios que se hicieron para la tabla anterior pueden ser aplicados en este caso. Adicionalmente, cabe decir que la consideración de la propiedad de monotonía decreciente de  $\rho(r)$  supone una mejora muy leve en la precisión de las desigualdades estudiadas. Sin embargo, lo más interesante es que en el caso límite en el que los momentos en base a los cuales se calculan las cotas son de orden muy alto, dichas cotas alcanzan exactamente el valor  $\epsilon$ , como puede comprobarse fácilmente sin más que considerar el comportamiento asintótico de la densidad de carga  $\rho(r)$  a muy largas distancias (ver Sec. 2.1.3).

$Z$	$\epsilon_0$	$\epsilon_{0,4}$	$\epsilon_1$	$\epsilon_{1,5}$	$\epsilon_2$	$\epsilon_{2,4}$	$\epsilon_3$	$\epsilon_{3,5}$	$\epsilon$
2	3.76	2.46	3.37	2.42	3.07	1.76	2.83	1.60	0.9037
6	29.40	28.37	14.69	14.20	6.07	5.28	3.76	3.22	0.4140
10	70.73	68.76	31.11	29.91	14.64	12.83	10.02	8.60	0.7926
14	130.78	129.08	49.24	48.75	15.24	14.19	6.94	6.54	0.2996
18	205.17	203.00	69.73	68.95	22.33	20.92	12.15	11.39	0.5794
27	420.37	417.58	122.05	121.28	36.06	34.35	16.04	15.42	0.2890
36	692.65	689.17	182.85	181.83	52.88	50.76	25.27	24.39	0.5147
45	1027.86	1024.05	248.05	247.09	66.01	63.86	29.10	28.34	0.2743
54	1418.67	1414.60	317.87	316.90	78.72	76.57	34.97	34.19	0.4460

Tabla 4.32: Comparación entre las cotas universales  $\epsilon_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) al potencial de ionización, y las cotas  $\epsilon_{i,j}$  con  $(i, j) = (0, 4), (1, 5), (2, 4)$  y  $(3, 5)$  obtenidas en base a la propiedad de monotonía decreciente de  $\rho(r)$ . Las cotas han sido calculados usando funciones de onda Hartree-Fock [C74a] mientras que el valor de  $\epsilon$  es experimental.

# Resumen

Algunos de los resultados que han sido presentados en esta Memoria se encuentran publicados, aceptados o enviados a las siguientes revistas internacionales:

- *Improved lower bounds for the atomic charge density at the nucleus* (F.J. Gálvez, I. Porras, J.C. Angulo y J.S. Dehesa).

Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys. 21(1988)L271–L274.

Se obtienen cotas inferiores a la densidad atómica de carga en el núcleo  $\rho(0)$  en términos de dos valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  y  $\langle r^\beta \rangle$  a partir de la propiedad  $\rho_{max} = \rho(0)$ .

- *Atomic-charge convexity and the electron density at the nucleus* (J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F.J. Gálvez).

Physical Review A 42(1990)641–644; erratum 43(1991)4069–4070.

Se muestra en un marco teórico Hartree-Fock que los átomos de carga nuclear  $Z = 1-2, 7-15$  y  $33-44$  presentan una densidad de carga convexa. Esta propiedad es utilizada para obtener cotas inferiores a la densidad atómica de carga en el núcleo  $\rho(0)$ .

- *New bounds for the atomic charge and momentum densities at the origin* (J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F.J. Gálvez).

Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters 18(1991)127–130.

Se obtienen cotas inferiores a las densidades atómicas de carga y de momento en el origen,  $\rho(0)$  y  $\gamma(0)$  respectivamente, en términos de dos o más valores esperados radiales, haciendo uso de la propiedad de monotonía de orden 1 de la densidad correspondiente y empleando la técnica determinantal de Stieltjes.

- *Atomic systems with a completely monotonic electron density* (J.C. Angulo y J.S. Dehesa).

Physical Review A 44(1991)1516–1522.

Se estudia la monotonía de orden  $n$  de la densidad atómica de carga  $\rho(r)$  y, como caso límite, la completa monotonía (i.e.  $n \rightarrow \infty$ ). Dicha propiedad permite la obtención de cotas inferiores muy precisas a  $\rho(0)$  en términos de dos o más valores esperados radiales por medio de las desigualdades de Stieltjes.

- *Atomic-charge log-convexity and radial expectation values* (J.C. Angulo y J.S. Dehesa).

Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys. 24(1991)L299-L306.

Se obtienen relaciones entre valores esperados radiales de la densidad atómica de carga  $\rho(r)$  haciendo uso de la propiedad de log-convexidad de algunas funciones radiales relacionadas de forma sencilla con  $\rho(r)$ .

- *Tight rigorous bounds to atomic information entropies* (J.C. Angulo y J.S. Dehesa).

Aceptado en Journal of Chemical Physics (1992).

Mediante un procedimiento variacional, se acota superior e inferiormente, de forma muy precisa, la entropía de información atómica, tanto en espacio de posiciones como de momentos, en términos de uno ó dos valores esperados radiales y/o valores esperados logarítmicos.

- *The electron-pair density of atomic systems. Rigorous bounds and application to Helium* (J.S. Dehesa, J.C. Angulo y T. Koga).

Aceptado en Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters (1992).

La conocida unimodalidad de la densidad de pares electrónicos  $h(u)$  en sistemas atómicos helioides permite acotar las características del máximo de dicha densidad, en términos de momentos interelectrónicos.

- *Study of some interelectronic properties in Helium-like atoms* (J.S. Dehesa, J.C. Angulo, T. Koga y K. Matsui).

Aceptado en Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters (1992).

Se estudian determinadas propiedades de monotonía de la densidad de pares electrónicos en diversos átomos helioides en un marco de trabajo tipo Hylleraas. Un importante resultado es la extensión de la llamada *condición de cúspide interelectrónica* a todo punto.

- *Bounds to the central electron-pair density with applications to two-electron atoms* (J.S. Dehesa, J.C. Angulo, T. Koga y K. Matsui).

Aceptado en Physical Review A (1992).

El valor central de la densidad de pares electrónicos  $h(u)$  es acotado en términos de momentos interelectrónicos a partir de la unimodalidad de  $h(u)$  y de la *condición de cúspide interelectrónica extendida*.

- *Charge monotonicity of atomic systems and radial expectation values* (J.C. Angulo y J.S. Dehesa).

Aceptado en Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters (1992).

Se obtienen relaciones entre valores esperados radiales de la densidad atómica de carga  $\rho(r)$  a partir de diversas propiedades de monotonía de

funciones relacionadas de forma sencilla con  $\rho(r)$ .

- *Rigorous bounds to the atomic ionization potential* (J.C. Angulo, J. Antolín y A. Zarzo).

Aceptado en Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys. (1992).

Se acota superiormente el potencial atómico de ionización, de forma rigurosa, en términos de (i) características locales de la densidad atómica de carga en la vecindad del núcleo, y (ii) valores esperados radiales de dicha densidad.

- *Electron-pair log-convexity and interelectronic moments in atoms and molecules* (T. Koga, Y. Kasai, J.S. Dehesa y J.C. Angulo).

Enviado a Physical Review A (1992).

Se estudia la propiedad de log-convexidad de la densidad electrónica de pares en átomos helioides por medio de funciones de onda de tipo Hylleraas, y se obtienen relaciones entre momentos interelectrónicos a partir de dicho estudio. En particular, se obtienen cotas superiores e inferiores a la energía de repulsión interelectrónica de tales átomos.

- *On the interelectronic moments of atomic systems* (J.S. Dehesa, J.C. Angulo, T. Koga y Y. Kasai).

Enviado a Physical Review A (1992).

Diversas relaciones entre momentos interelectrónicos son obtenidas a partir de la *condición de cúspide interelectrónica extendida*. Entre ellas, merecen ser destacadas las cotas superiores e inferiores a la energía de repulsión electrón-electrón en términos de los primeros momentos interelectrónicos.

- *Rigorous upper and lower bounds on the electron density in atoms* (J.A. Antolín, A. Zarzo y J.C. Angulo).

Enviado a Physical Review A (1992).

La densidad atómica de carga  $\rho(r)$  es acotada rigurosamente en todo punto  $r$ , tanto inferior como superiormente. Las cotas se obtienen a partir los valores esperados radiales de orden más bajo de  $\rho(r)$ . También se acotan otras funciones de naturaleza similar, entre ellas la derivada  $\rho'(r)$  y la carga  $Q(r)$  acumulada hasta un radio  $r$ .

## Conclusiones

Este trabajo, cuyo objetivo general era la profundización en el conocimiento de los sistemas atómicos por medio del estudio de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos, ha permitido (i) la obtención de nuevas propiedades estructurales de dichas densidades, estrechamente conectadas al concepto de *monotonía*, y (ii) la consecución de múltiples relaciones rigurosas, via desigualdades, entre magnitudes fundamentales de tales sistemas.

Los trabajos previos en este campo ya apuntaban la importancia de los resultados de este tipo, que permiten evitar enfrentarse directamente con la resolución de la ecuación de Schrödinger y más bien estimulan la intuición física al tratar con magnitudes en muchos casos experimentalmente medibles.

Podemos decir, como conclusión más general, que las relativamente sencillas técnicas matemáticas empleadas en este trabajo han mostrado ser de gran utilidad en el estudio de las densidades atómicas de carga, de momento y de pares electrónicos. Las mismas técnicas pueden, de hecho, ser utilizadas en otros sistemas multifermiónicos (e.g. núcleos, moléculas, clusters) con un grado de complejidad similar.

Dichas técnicas son muy variadas, y generalmente también muy conocidas, como la desigualdad de Hölder, los problemas de momentos de Stieltjes y de Hausdorff y los resultados concernientes a densidades log-convexas. Esta variedad posibilita también que las relaciones que involucran a una magnitud particular puedan ser de muy diferente naturaleza, conteniendo tanto a magnitudes

asociadas a los espacios de posiciones como de momentos, densidades a uno o a dos cuerpos así como valores globales y locales. Adicionalmente, la técnica de Stieltjes proporciona un método de mejorar la precisión de las relaciones tanto como se desee.

En este trabajo se ha presentado un amplio estudio de las propiedades de monotonía de las densidades mencionadas anteriormente, yendo más allá de la conocida unimodalidad [S71a, S88a, G83b, W85a, T77a]. Como consecuencia de este estudio, se ha puesto en evidencia que las relaciones entre diversas magnitudes atómicas relevantes (e.g. energías cinética, de intercambio, de atracción electrón-núcleo, de ionización y de repulsión interelectrónica, perfil de Compton, susceptibilidad diamagnética o entropía de información), mostradas en este trabajo, se ven afectadas de forma importante por las propiedades de monotonía de dichas densidades.

Se ha demostrado la relevancia que presentan los valores esperados logarítmicos de carga y de momento, variables escasamente utilizadas en el análisis de la dinámica de los sistemas fermiónicos. Especialmente importante es su influencia en el estudio de la estructura atómica via la entropía de información, así como en la acotación de las energías de Thomas-Fermi y los promedios de las densidades de carga y de momento. Las cotas superiores a la entropía de información son las más precisas encontradas hasta la fecha, generalizando ampliamente a todas las anteriormente conocidas en términos de valores esperados radiales. Asimismo, las cotas a los momentos de frecuencia en términos del radio (o del momento) logarítmico medio son las primeras conocidas de tal naturaleza.

Por otra parte, la obtención de relaciones en las que aparecen valores locales de la densidad cobra especial importancia a raíz del importante papel que juegan en la explicación de determinados fenómenos físicos (estructura fina, desplazamiento isotópico,...). Este es el caso de los valores de la densidad de carga electrónica en el núcleo y de las densidades centrales de momento y de

pares electrónicos, sin olvidar los parámetros característicos (intensidad y localización) del máximo de la densidad de pares electrónicos en sistemas atómicos.

El estudio de la complicada ecuación de Schrödinger de los sistemas atómicos también permite adquirir conocimiento acerca de una magnitud de tanta importancia como es el potencial de ionización. Se ha puesto de manifiesto la estrecha relación que existe entre dicho potencial (habitualmente relacionado con el comportamiento a largas distancias de la densidad de carga) y la densidad de carga en las inmediaciones del núcleo. Esta es, por tanto, la primera vez que se conectan de una forma tan directa los comportamientos de la densidad de carga a cortas y a largas distancias del núcleo atómico. También presentan especial interés las cotas en términos de valores esperados radiales, que muestran la característica de ser exactas en un caso límite.

Podemos resumir diciendo que (i) se ha conseguido una mayor introspección física en la estructura de los sistemas atómicos a partir de algunos valores esperados radiales y logarítmicos de carga y/o de momento, (ii) se ha empleado una amplia gama de técnicas matemáticas cuya explotación no acaba en este trabajo, puesto que otras propiedades de monotonía servirían de continuación de este estudio, y (iii) se ha obtenido una enorme cantidad de relaciones, via desigualdades rigurosas, que en muchos casos generalizan y mejoran a las conocidas hasta la fecha. La puerta queda abierta para la utilización de las técnicas aquí descritas en otros sistemas finitos multifermiónicos, tales como los núcleos, las moléculas y los clusters o aglomerados atómicos.

Quiero expresar, finalmente, mi esperanza de que esta memoria constituya una manifestación más de la potencia y versatilidad de las desigualdades en la descripción mecano-cuántica de la estructura intrínseca no sólo de los sistemas atómicos sino también de los sistemas moleculares y nucleares.

# Apéndice A

## Método de Thomas-Fermi

La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$H\Psi = E\Psi$$

es, hoy por hoy, un problema inabordable desde un punto de vista analítico, incluso para sistemas físicos y hamiltonianos relativamente sencillos. Un tratamiento numérico es, también con cierta frecuencia, poco viable para sistemas más o menos complejos.

Ciñéndonos al caso molecular y, como caso particular, a sistemas atómicos aislados, el hamiltoniano electrónico del sistema adquiere la siguiente expresión en el límite de masa nuclear infinita y en la aproximación no-relativista de Born-Oppenheimer [S72a] (es decir, suponiendo separable la función de onda total en una parte *nuclear*  $\Psi_N$  y una *electrónica*  $\Psi_e$ ):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

siendo  $\hbar$  la constante de Planck,  $m$  la masa del electrón,  $N$  el número de electrones del sistema,  $-e$  la carga del electrón,  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones

$i$ -ésimo y  $j$ -ésimo y  $v(\mathbf{r}_i)$  el potencial que actúa sobre el  $i$ -ésimo electron debido a las cargas nucleares

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

$Z_{\alpha}$  es la carga del núcleo  $\alpha$ -ésimo y  $r_{i\alpha}$  la distancia del  $i$ -ésimo electrón al  $\alpha$ -ésimo núcleo.

Usando el sistema de unidades atómicas (u.a.) de Hartree, en el que

$$\hbar = m = |e| = 1$$

las expresiones para el hamiltoniano y el potencial nuclear son

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.1})$$

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

Cuando el sistema considerado es un átomo aislado, el hamiltoniano se escribe como

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

que corresponde al caso más sencillo de sistema físico y de interacción que podemos encontrar en la Física de Sistemas Multifermiónicos. Sin embargo, como veremos más adelante, la ecuación de Schrödinger asociada sólo es exactamente resoluble para el caso  $N = 1$  (átomo hidrogenoide), lo que da una idea de la complejidad matemática que encontraremos a la hora de estudiar las propiedades de cualquier sistema físico partiendo de bases microscópicas.

El módulo cuadrado de la función de onda que describe el estado en que se encuentra el sistema,  $|\Psi|^2$ , representa una distribución de probabilidad [B26a, B26b]. Para un sistema de  $N$  electrones, la función

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$$

dependiente de  $3N$  coordenadas espaciales,  $\mathbf{r}_i$ , y  $N$  coordenadas de spin,  $\sigma_i$ , proporciona la probabilidad de encontrar el sistema con determinadas coordenadas espaciales y de spin. Dicha probabilidad viene dada por

$$|\Psi(\mathbf{r}^N; \sigma^N)|^2 d\mathbf{r}^N$$

donde  $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  y  $\sigma^N \equiv (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ .

Puesto que el hamiltoniano (A.1) no tiene dependencia en spin, podremos separar la función de onda total  $\Psi(\mathbf{r}^N; \sigma^N)$  como producto de una función de onda orbital  $\Psi(\mathbf{r}^N)$  y una función de spin  $\chi(\sigma^N)$ :

$$\Psi(\mathbf{r}^N; \sigma^N) = \Psi(\mathbf{r}^N)\chi(\sigma^N)$$

En muchos caso sólo se considera el estudio de la función de onda orbital  $\Psi(\mathbf{r}^N)$ , ya que el spin tan sólo interviene en conexión con el principio de Pauli y simetrías de permutación.

Una descripción equivalente del sistema físico puede ser llevada a cabo en el espacio de momentos, sin más que trabajar con la transformada de Fourier  $3N$ -dimensional de la función orbital [T87b]:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{p}^N; \sigma^N) \equiv \frac{1}{(2\pi)^{3N/2}} \int e^{-i\mathbf{p}^N \cdot \mathbf{r}^N} \Psi(\mathbf{r}^N; \sigma^N) d\mathbf{r}^N \quad (\text{A.3})$$

Como hemos mencionado anteriormente, no es posible resolver la ecuación de Schrödinger (es decir, encontrar el conjunto de pares  $\{\Psi, E\}$  que satisfacen

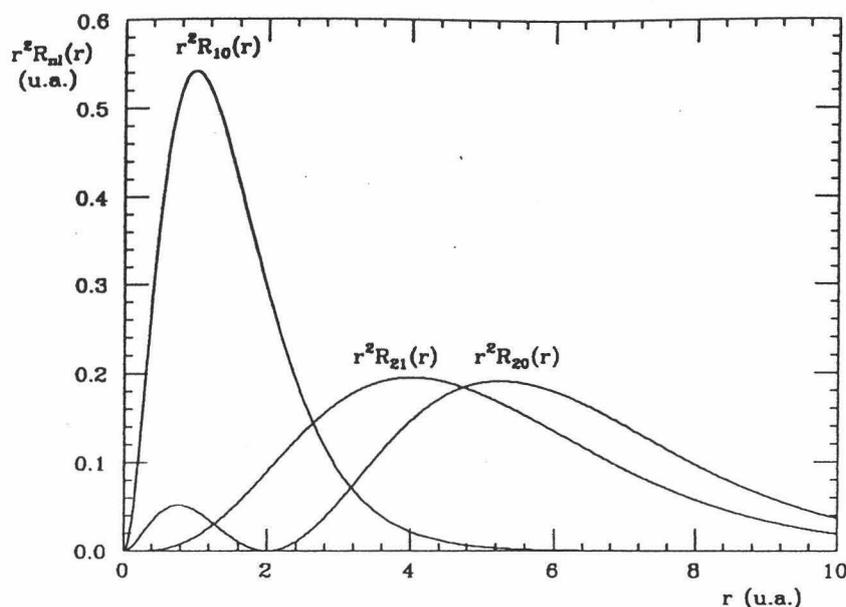


Figura A.1: Funciones de onda radiales del átomo de hidrógeno.

dicha ecuación) sometida a ciertas condiciones de contorno, incluso en el caso en que el hamiltoniano  $H$  sea perfectamente conocido. En el caso atómico (A.2), tan sólo son conocidas las soluciones para  $N = 1$  (átomo hidrogenoide) [G78a]:

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega)$$

$$R_{nl}(r) \equiv \frac{2Z^{3/2}}{n^2} \left[ \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!} \right]^{1/2} u^l e^{-u/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(u)$$

$$E_{nlm} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

siendo  $u \equiv 2Zr/n$ . La función  $L_j^k$  es un polinomio generalizado de Laguerre, e  $Y_{lm}(\Omega)$  es un armónico esférico. La terna de números enteros  $\{nlm\}$  ("números cuánticos") caracteriza los diferentes estados orbitales. Análogamente es posible obtener las funciones de onda para cada orbital del átomo de hidrógeno en el espacio de momentos [P29a].

La función de onda orbital depende de  $3N$  coordenadas. La Teoría Funcional de la Densidad (TFD) [S89b] permite sustituir el complicado problema de la resolución de la ecuación de Schrödinger para  $3N$  coordenadas por el mucho más

sencillo tratamiento de un problema en 3 coordenadas, de las cuales depende la llamada *densidad electrónica*,  $\rho(\mathbf{r})$  [T26a, F27a, H64a, L83b, P83a, K89a, M92a, P89a, D90a]. Dicha función se define a partir de la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}^N; \sigma^N)$  en la forma

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{\sigma_i = -1/2}^{+1/2} \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

y representa el número de electrones por unidad de volumen en la posición  $\mathbf{r}_1$  [B26a, B26b]. Esta función está normalizada al número de electrones:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

Asimismo, la correspondiente densidad en el espacio de momentos [T87b]

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

representa el número de electrones por unidad de volumen del espacio de momentos, con momento  $\mathbf{p}_1$ . La normalización es

$$\int \gamma(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = N$$

El punto de partida para la TFD lo constituye la aparición del modelo atómico de Thomas-Fermi en los años 20 [T26a, F27a, M75a, P89a]. En dicho modelo, se considera a la nube electrónica uniformemente distribuida en el espacio fásico.

La distribución se realiza del siguiente modo: dividimos el espacio fásico en celdillas cúbicas de volumen  $h^3$  y situamos dos electrones (con spines opuestos) en cada celdilla. Dicha distribución, junto con la carga nuclear, genera un potencial efectivo. A partir de aquí, es posible describir un procedimiento para obtener la distribución electrónica en el espacio ordinario. Para ello, basta recordar la expresión de la distribución de niveles de energía para un electrón encerrado en un pozo infinito tridimensional de lado  $l$  (en u.a.):

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2}{2l^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

donde hemos supuesto comportamiento libre de los electrones.

El número total de niveles con energía menor que  $\epsilon$  es, aproximadamente,

$$\Phi(\epsilon) = \frac{2^{1/2}}{3\pi^2} l^3 \epsilon^{3/2}$$

y por tanto, el número de niveles comprendidos entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  será

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{2^{1/2}\pi^2} l^3 \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

Los niveles de energía por debajo de cierta  $\epsilon_F$  (llamada *energía de Fermi*) estarán ocupados, mientras que los niveles superiores estarán vacíos. La energía total de los electrones en la celda es, teniendo en cuenta que cada nivel contiene dos electrones con spines opuestos,

$$\Delta E = 2 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} l^3 \epsilon_F^{5/2}$$

El número total de electrones en la celda es

$$\Delta N = 2 \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} l^3 \epsilon_F^{3/2}$$

De las dos últimas expresiones obtenemos

$$\Delta E = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} l^3 \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}$$

En el límite  $l \rightarrow 0$ , el cociente  $\frac{\Delta N}{l^3}$  representa la densidad de electrones en la posición  $\mathbf{r}$ :

$$dE = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

e integrando a todo el espacio conseguimos una expresión de la energía cinética total en términos de la densidad de electrones:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad C_F \equiv \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{A.4})$$

La ecuación (A.4) para la energía cinética nos permite utilizar otra expresión para la energía total del átomo, en términos exclusivamente de la densidad [M75a]:

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A.5})$$

Supongamos que la densidad de carga del estado fundamental minimiza al funcional  $E_{TF}[\rho]$  bajo la restricción

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.6})$$

Entonces, haciendo uso del método de los multiplicadores de Lagrange, hemos de plantear la ecuación [P89a]

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0$$

siendo  $\mu_{TF}$  el correspondiente multiplicador de Lagrange. De aquí se obtiene

$$\mu_{TF} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A.7})$$

Para calcular la energía, basta resolver (A.7) con la restricción (A.6) y llevar el resultado a (A.5).

La importancia de este método para calcular la energía proviene de la aparición de los llamados *Teoremas de Hohenberg y Kohn* [H64a, K86a, K86b]. Dichos teoremas establecen que la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  determina todas

las propiedades electrónicas del sistema en su estado fundamental, entre ellas la energía. Esto significa que existe un funcional universal de la densidad para la energía del estado fundamental,  $E[\rho]$ , cuya forma desconocemos. La cantidad  $E_{TF}[\rho]$  es una aproximación a dicho funcional [R80a, B81a, L81a, G82a, L83a, A85b, B85b, D85b, E86a, M87a, G88b].

Por tanto, los teoremas de Hohenberg y Kohn proporcionan un interés especial al estudio, no sólo de la densidad de carga en sí misma, sino también a diferentes funcionales de la densidad que describen propiedades físicas del sistema atómico.

La densidad  $\rho(\mathbf{r})$  del estado fundamental del sistema no es la única variable de trabajo en la TFD. Extensiones de dicha teoría para posibilitar el estudio de los estados excitados han sido realizadas en numerosas ocasiones [G76a, T78b, K86a, K86b, T89a]. Asimismo, la densidad de momento  $\gamma(\mathbf{p})$  [L79b, H81a, P82a, D88b] así como la densidad electrónica de pares  $I(\mathbf{u})$  [T87b] son también variables muy útiles para describir los sistemas físicos en el marco de la TFD.

## Apéndice B

# Valores Hartree-Fock y Potencial de Ionización

Las magnitudes calculadas en el marco de trabajo Hartree-Fock por medio de las funciones de onda de Clementi y Roetti [C74a], y que han sido mencionadas a lo largo de todo este trabajo, se muestran en las próximas tablas.

La *Tabla B.1* recoge los valores esperados radiales  $\langle r^\alpha \rangle$  con  $\alpha = -2, -1, 1, 2, 3$  y  $4$ , mientras que en la *Tabla B.2* se muestran los valores esperados radiales  $\langle p^\alpha \rangle$  para el mismo rango de  $\alpha$ . Debemos recordar que la normalización utilizada es  $\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = N$ , siendo  $N$  el número de electrones.

En la *Tabla B.3* aparecen los radios logarítmico medio y cuadrático logarítmico medio,  $\langle \ln r \rangle$  y  $\langle (\ln r)^2 \rangle$  respectivamente, así como los momentos logarítmico medio y cuadrático logarítmico medio,  $\langle \ln p \rangle$  y  $\langle (\ln p)^2 \rangle$  respectivamente. La normalización usada en este caso es  $\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = 1$ , debido a que su utilización más importante se lleva a cabo en relación con el problema de la entropía de información en el que, como sabemos, interesa más pensar en términos de *probabilidades* más que de distribuciones de carga o de momento. No obstante, cabe resaltar que la normalización cuando se trata con otro tipo de magnitudes es la usual.

La *Tabla B.4* recoge los valores de las densidades de carga y de momento en el origen,  $\rho(0)$  y  $\gamma(0)$  respectivamente, así como las primeras derivadas de la densidad de carga también en  $r = 0$ .

En la *Tabla B.5* se muestran los valores de las energías cinética y de intercambio en el modelo Thomas-Fermi,  $T_0$  y  $K_0$  respectivamente, así como los promedios de las densidades de carga y de momento,  $\langle\rho\rangle$  y  $\langle\gamma\rangle$  respectivamente. Recordemos que estas magnitudes son proporcionales a momentos de frecuencia de la densidad correspondiente. Por ello, también se muestran los valores de  $\omega_{4/3}$  y  $\omega_{5/3}$ , siendo  $\omega_1 = N$ .

La *Tabla B.6* contiene los valores de las entropías de información  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  así como la suma de ambas. Aquí también la normalización considerada es a la unidad.

Por último, el potencial de ionización experimental  $\epsilon$  aparece en la *Tabla B.7* para todos los átomos neutros con  $Z \leq 54$ .

Z	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^3 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$
1	2.0000D+00	1.0000D+00	1.5000D+00	3.0000D+00	7.5000D+00	2.2500D+01
2	1.1992D+01	3.3747D+00	1.8545D+00	2.3693D+00	3.8796D+00	7.7677D+00
3	3.0217D+01	5.7155D+00	5.0198D+00	1.8631D+01	9.4760D+01	5.6709D+02
4	5.7624D+01	8.4087D+00	6.1288D+00	1.7319D+01	6.3149D+01	2.7062D+02
5	9.3663D+01	1.1380D+01	6.8105D+00	1.5850D+01	4.7374D+01	1.6929D+02
6	1.3877D+02	1.4689D+01	7.1446D+00	1.3792D+01	3.4000D+01	1.0065D+02
7	1.9322D+02	1.8336D+01	7.3499D+00	1.2081D+01	2.5281D+01	6.3695D+01
8	2.5726D+02	2.2260D+01	7.6102D+00	1.1173D+01	2.1077D+01	4.8562D+01
9	3.3107D+02	2.6519D+01	7.7778D+00	1.0237D+01	1.7393D+01	3.6360D+01
10	4.1490D+02	3.1113D+01	7.8915D+00	9.3757D+00	1.4409D+01	2.7339D+01
11	5.0949D+02	3.5430D+01	1.0843D+01	2.7150D+01	1.2477D+02	7.5895D+02
12	6.1482D+02	3.9920D+01	1.2255D+01	2.9569D+01	1.1384D+02	5.5037D+02
13	7.3035D+02	4.4500D+01	1.3715D+01	3.3449D+01	1.2435D+02	5.7326D+02
14	8.5623D+02	4.9244D+01	1.4478D+01	3.2251D+01	1.0383D+02	4.1080D+02
15	9.9256D+02	5.4148D+01	1.4971D+01	3.0262D+01	8.5152D+01	2.9050D+02
16	1.1409D+03	5.9497D+01	1.5360D+01	2.8979D+01	7.4890D+01	2.3384D+02
17	1.2967D+03	6.4372D+01	1.5823D+01	2.7636D+01	6.4960D+01	1.8426D+02
18	1.4650D+03	6.9725D+01	1.6071D+01	2.6035D+01	5.6007D+01	1.4509D+02
19	1.6442D+03	7.4894D+01	1.9451D+01	5.1194D+01	2.4898D+02	1.6875D+03
20	1.8344D+03	8.0159D+01	2.1246D+01	5.6583D+01	2.4962D+02	1.4365D+03
21	2.0343D+03	8.5709D+01	2.1476D+01	5.3154D+01	2.1627D+02	1.1528D+03
22	2.2446D+03	9.1420D+01	2.1595D+01	5.0177D+01	1.9292D+02	9.8439D+02
23	2.4655D+03	9.7273D+01	2.1681D+01	4.7517D+01	1.7343D+02	8.4818D+02
24	2.6960D+03	1.0346D+02	2.0480D+01	3.7619D+01	1.1801D+02	5.3052D+02
25	2.9391D+03	1.0941D+02	2.1788D+01	4.3078D+01	1.4444D+02	6.6157D+02
26	3.1922D+03	1.1565D+02	2.1860D+01	4.1143D+01	1.3185D+02	5.8151D+02
27	3.4560D+03	1.2205D+02	2.1910D+01	3.9408D+01	1.2149D+02	5.2002D+02
28	3.7305D+03	1.2858D+02	2.1949D+01	3.7803D+01	1.1237D+02	4.6767D+02
29	4.0144D+03	1.3548D+02	2.1064D+01	3.2283D+01	9.0406D+01	3.8816D+02
30	4.3120D+03	1.4206D+02	2.2002D+01	3.4992D+01	9.7436D+01	3.8482D+02
31	4.6200D+03	1.4865D+02	2.3395D+01	4.0909D+01	1.2687D+02	5.4895D+02
32	4.9396D+03	1.5533D+02	2.4197D+01	4.1569D+01	1.1922D+02	4.5612D+02
33	5.2704D+03	1.6209D+02	2.4780D+01	4.1050D+01	1.0835D+02	3.7141D+02
34	5.6128D+03	1.6892D+02	2.5402D+01	4.1150D+01	1.0339D+02	3.3254D+02
35	5.9662D+03	1.7584D+02	2.5869D+01	4.0499D+01	9.5838D+01	2.8701D+02
36	6.3305D+03	1.8285D+02	2.6239D+01	3.9522D+01	8.7947D+01	2.4517D+02
37	6.7057D+03	1.8967D+02	2.9799D+01	6.8180D+01	3.2156D+02	2.2298D+03
38	7.0936D+03	1.9657D+02	3.1812D+01	7.6039D+01	3.3721D+02	2.0266D+03
39	7.4917D+03	2.0362D+02	3.2349D+01	7.3212D+01	2.9597D+02	1.6138D+03
40	7.9011D+03	2.1111D+02	3.0688D+01	5.6475D+01	1.8070D+02	8.2402D+02
41	8.3206D+03	2.1817D+02	3.1695D+01	5.8487D+01	1.8325D+02	8.0094D+02
42	8.7521D+03	2.2552D+02	3.1853D+01	5.6132D+01	1.6654D+02	6.9640D+02
43	9.1945D+03	2.3295D+02	3.2134D+01	5.4984D+01	1.5867D+02	6.5540D+02
44	9.6488D+03	2.4046D+02	3.2373D+01	5.3881D+01	1.5204D+02	6.2278D+02
45	1.0114D+04	2.4805D+02	3.2557D+01	5.2666D+01	1.4540D+02	5.9095D+02
46	1.0589D+04	2.5589D+02	3.1373D+01	4.2078D+01	8.1995D+01	2.0619D+02
47	1.1078D+04	2.6350D+02	3.2875D+01	5.0433D+01	1.3403D+02	5.3782D+02
48	1.1579D+04	2.7111D+02	3.3992D+01	5.4334D+01	1.4949D+02	5.9264D+02
49	1.2090D+04	2.7880D+02	3.5510D+01	6.1424D+01	1.8819D+02	8.2507D+02
50	1.2612D+04	2.8651D+02	3.6471D+01	6.3030D+01	1.8448D+02	7.3877D+02
51	1.3146D+04	2.9427D+02	3.7197D+01	6.3057D+01	1.7377D+02	6.3465D+02
52	1.3692D+04	3.0208D+02	3.7964D+01	6.3748D+01	1.7015D+02	5.9303D+02
53	1.4250D+04	3.0995D+02	3.8566D+01	6.3446D+01	1.6196D+02	5.3200D+02
54	1.4818D+04	3.1787D+02	3.9059D+01	6.2637D+01	1.5235D+02	4.7049D+02

Tabla B.1: Valores esperados radiales de la densidad de carga  $\rho(r)$ , calculados con el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. La normalización es  $\langle r^0 \rangle = N$ .

Z	$\langle p^{-2} \rangle$	$\langle p^{-1} \rangle$	$\langle p \rangle$	$\langle p^2 \rangle$	$\langle p^3 \rangle$	$\langle p^4 \rangle$
1	5.0000D+00	1.6977D+00	8.4883D-01	1.0000D+00	1.6977D+00	5.0000D+00
2	4.0894D+00	2.1406D+00	2.7990D+00	5.7234D+00	1.7992D+01	1.0568D+02
3	2.6556D+01	5.1858D+00	4.9056D+00	1.4865D+01	7.0995D+01	6.2367D+02
4	2.5291D+01	6.3184D+00	7.4340D+00	2.9146D+01	1.8559D+02	2.1609D+03
5	1.6262D+01	5.9795D+00	1.0649D+01	4.9058D+01	3.8370D+02	5.5420D+03
6	1.1758D+01	5.7546D+00	1.4462D+01	7.5378D+01	6.9150D+02	1.1878D+04
7	9.1021D+00	5.5975D+00	1.8863D+01	1.0880D+02	1.1363D+03	2.2550D+04
8	7.5015D+00	5.5528D+00	2.3721D+01	1.4962D+02	1.7466D+03	3.9251D+04
9	6.3460D+00	5.5033D+00	2.9166D+01	1.9882D+02	2.5522D+03	6.3873D+04
10	5.4796D+00	5.4558D+00	3.5197D+01	2.5709D+02	3.5843D+03	9.8595D+04
11	3.2337D+01	8.7112D+00	4.0732D+01	3.2371D+02	4.8925D+03	1.4664D+05
12	3.6958D+01	1.0294D+01	4.6530D+01	3.9922D+02	6.5050D+03	2.1094D+05
13	2.7849D+01	1.0298D+01	5.2724D+01	4.8374D+02	8.4477D+03	2.9455D+05
14	2.2350D+01	1.0216D+01	5.9280D+01	5.7770D+02	1.0755D+04	4.0109D+05
15	1.8728D+01	1.0135D+01	6.6185D+01	6.8144D+02	1.3464D+04	5.3435D+05
16	1.6611D+01	1.0214D+01	7.3301D+01	7.9486D+02	1.6608D+04	6.9894D+05
17	1.4614D+01	1.0156D+01	8.0849D+01	9.1893D+02	2.0222D+04	8.9820D+05
18	1.3107D+01	1.0128D+01	8.8700D+01	1.0536D+03	2.4350D+04	1.1393D+06
19	5.0380D+01	1.3769D+01	9.6222D+01	1.1983D+03	2.9034D+04	1.4260D+06
20	6.0820D+01	1.5749D+01	1.0393D+02	1.3535D+03	3.4306D+04	1.7654D+06
21	5.3865D+01	1.5323D+01	1.1273D+02	1.5195D+03	4.0152D+04	2.1609D+06
22	4.9997D+01	1.5040D+01	1.2198D+02	1.6968D+03	4.6631D+04	2.6180D+06
23	4.6524D+01	1.4775D+01	1.3162D+02	1.8858D+03	5.3788D+04	3.1453D+06
24	2.7708D+01	1.2253D+01	1.4251D+02	2.0867D+03	6.1603D+04	3.7454D+06
25	4.1195D+01	1.4342D+01	1.5207D+02	2.2997D+03	7.0260D+04	4.4325D+06
26	3.8633D+01	1.4142D+01	1.6276D+02	2.5248D+03	7.9667D+04	5.2109D+06
27	3.6611D+01	1.3970D+01	1.7386D+02	2.7628D+03	8.9892D+04	6.0861D+06
28	3.4801D+01	1.3812D+01	1.8533D+02	3.0139D+03	1.0097D+05	7.0650D+06
29	2.3855D+01	1.1888D+01	1.9818D+02	3.2779D+03	1.1286D+05	8.1539D+06
30	3.1569D+01	1.3523D+01	2.0940D+02	3.5556D+03	1.2585D+05	9.3759D+06
31	2.7167D+01	1.3855D+01	2.2089D+02	3.8465D+03	1.3982D+05	1.0723D+07
32	2.3800D+01	1.3995D+01	2.3260D+02	4.1507D+03	1.5485D+05	1.2221D+07
33	2.1512D+01	1.4101D+01	2.4452D+02	4.4685D+03	1.7098D+05	1.3871D+07
34	2.0089D+01	1.4288D+01	2.5658D+02	4.7998D+03	1.8823D+05	1.5692D+07
35	1.8667D+01	1.4396D+01	2.6888D+02	5.1447D+03	2.0665D+05	1.7682D+07
36	1.7478D+01	1.4474D+01	2.8141D+02	5.5040D+03	2.2628D+05	1.9852D+07
37	5.9367D+01	1.8321D+01	2.9361D+02	5.8763D+03	2.4711D+05	2.2199D+07
38	7.2531D+01	2.0490D+01	3.0597D+02	6.2632D+03	2.6932D+05	2.4781D+07
39	6.3695D+01	2.0043D+01	3.1905D+02	6.6632D+03	2.9279D+05	2.7578D+07
40	5.8848D+01	1.9762D+01	3.3248D+02	7.0776D+03	3.1761D+05	3.0605D+07
41	3.3794D+01	1.6975D+01	3.4681D+02	7.5071D+03	3.4378D+05	3.3872D+07
42	3.1825D+01	1.6811D+01	3.6084D+02	7.9506D+03	3.7143D+05	3.7399D+07
43	3.1238D+01	1.6778D+01	3.7506D+02	8.4091D+03	4.0055D+05	4.1188D+07
44	3.0609D+01	1.6740D+01	3.8956D+02	8.8827D+03	4.3123D+05	4.5276D+07
45	2.9952D+01	1.6693D+01	4.0433D+02	9.3717D+03	4.6346D+05	4.9653D+07
46	9.5128D+00	1.4073D+01	4.2008D+02	9.8753D+03	4.9721D+05	5.4335D+07
47	2.8781D+01	1.6602D+01	4.3463D+02	1.0395D+04	5.3275D+05	5.9352D+07
48	3.9384D+01	1.8434D+01	4.4914D+02	1.0928D+04	5.7014D+05	6.4747D+07
49	3.4828D+01	1.8826D+01	4.6420D+02	1.1480D+04	6.0912D+05	7.0477D+07
50	3.1879D+01	1.9071D+01	4.7928D+02	1.2046D+04	6.4995D+05	7.6550D+07
51	2.9381D+01	1.9226D+01	4.9453D+02	1.2627D+04	6.9263D+05	8.3033D+07
52	2.7812D+01	1.9468D+01	5.0989D+02	1.3223D+04	7.3720D+05	8.9929D+07
53	2.6355D+01	1.9638D+01	5.2543D+02	1.3836D+04	7.8376D+05	9.7255D+07
54	2.4982D+01	1.9755D+01	5.4113D+02	1.4464D+04	8.3225D+05	1.0501D+08

Tabla B.2: Valores esperados radiales de la densidad de momento  $\gamma(p)$ , calculados con el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. La normalización es  $\langle p^0 \rangle = N$ .

$Z$	$\langle \ln r \rangle$	$\langle (\ln r)^2 \rangle$	$\langle \ln p \rangle$	$\langle (\ln p)^2 \rangle$
1	0.22964	0.44767	-0.33333	0.46738
2	-0.27082	0.51037	0.14541	0.41589
3	-0.07856	1.25360	0.03387	1.09956
4	-0.10050	1.27975	0.08985	1.16993
5	-0.16376	1.22968	0.27515	1.05736
6	-0.25007	1.17220	0.44034	1.05675
7	-0.33915	1.14141	0.58490	1.12192
8	-0.41587	1.14380	0.70143	1.21932
9	-0.49246	1.16138	0.80908	1.33951
10	-0.56661	1.19352	0.90806	1.47475
11	-0.53191	1.39868	0.86133	1.76608
12	-0.52717	1.48631	0.84912	1.91984
13	-0.52158	1.56074	0.87797	1.96998
14	-0.53107	1.59012	0.91602	2.01316
15	-0.54789	1.60300	0.95703	2.05903
16	-0.57616	1.62654	1.01409	2.14677
17	-0.58629	1.62222	1.03190	2.16226
18	-0.60994	1.62681	1.07088	2.21746
19	-0.58583	1.74179	1.04270	2.38840
20	-0.57595	1.79780	1.03057	2.49286
21	-0.59509	1.79629	1.07704	2.53712
22	-0.61787	1.79370	1.12355	2.59401
23	-0.64168	1.79303	1.16891	2.65654
24	-0.68666	1.75863	1.26237	2.67940
25	-0.69091	1.79871	1.25555	2.79546
26	-0.71413	1.80539	1.29521	2.86544
27	-0.73780	1.81404	1.33397	2.93903
28	-0.76144	1.82462	1.37158	3.01449
29	-0.80077	1.81680	1.44797	3.07181
30	-0.80834	1.85134	1.44359	3.16969
31	-0.80988	1.89385	1.45152	3.23102
32	-0.81520	1.92122	1.46298	3.28300
33	-0.82223	1.94211	1.47580	3.33138
34	-0.82867	1.96248	1.48704	3.37801
35	-0.83650	1.97875	1.49981	3.42219
36	-0.84528	1.99251	1.51336	3.46505
37	-0.83171	2.06209	1.49523	3.56787
38	-0.82435	2.10431	1.48471	3.63914
39	-0.82809	2.11765	1.50160	3.66812
40	-0.83450	2.12655	1.51967	3.70227
41	-0.85147	2.11298	1.56431	3.70308
42	-0.86046	2.11911	1.58308	3.74358
43	-0.86873	2.12742	1.60026	3.78567
44	-0.87763	2.13526	1.61760	3.82866
45	-0.88714	2.14250	1.63515	3.87198
46	-0.90667	2.12975	1.67806	3.88562
47	-0.90687	2.15744	1.66986	3.96071
48	-0.90774	2.17811	1.66396	4.01983
49	-0.90658	2.20530	1.66671	4.05990
50	-0.90730	2.22314	1.67128	4.09386
51	-0.90917	2.23689	1.67705	4.12479
52	-0.91083	2.25045	1.68201	4.15576
53	-0.91342	2.26128	1.68794	4.18505
54	-0.91669	2.27022	1.69464	4.21288

Tabla B.3: Radios logarítmico medio y cuadrático logarítmico medio,  $\langle \ln r \rangle$  y  $\langle (\ln r)^2 \rangle$  respectivamente, así como momentos logarítmico medio y cuadrático logarítmico medio,  $\langle \ln p \rangle$  y  $\langle (\ln p)^2 \rangle$  respectivamente, calculados con las funciones de onda Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. La normalización es  $\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = 1$ .

Z	$\gamma(0)$	$\rho(0)$	$-\rho'(0)$	$\rho''(0)$	$-\rho'''(0)$	$\rho^{IV}(0)$
1	0.8106	3.183D-01	6.366D-01	1.273D+00	2.546D+00	5.093D+00
2	0.4390	3.597D+00	1.442D+01	6.125D+01	2.743D+02	1.306D+03
3	8.5673	1.383D+01	8.348D+01	5.289D+02	3.525D+03	2.468D+04
4	5.9508	3.543D+01	2.848D+02	2.378D+03	2.073D+04	1.890D+05
5	2.5352	7.198D+01	7.226D+02	7.477D+03	8.021D+04	8.952D+05
6	1.3387	1.276D+02	1.536D+03	1.897D+04	2.416D+05	3.188D+06
7	0.7993	2.061D+02	2.895D+03	4.158D+04	6.136D+05	9.353D+06
8	0.5077	3.120D+02	5.010D+03	8.218D+04	1.384D+06	2.408D+07
9	0.3445	4.487D+02	8.102D+03	1.491D+05	2.804D+06	5.427D+07
10	0.2459	6.201D+02	1.243D+04	2.530D+05	5.241D+06	1.110D+08
11	10.3846	8.338D+02	1.836D+04	4.102D+05	9.291D+06	2.144D+08
12	9.7105	1.094D+03	2.627D+04	6.393D+05	1.574D+07	3.943D+08
13	4.8808	1.403D+03	3.651D+04	9.617D+05	2.560D+07	6.925D+08
14	2.9035	1.766D+03	4.949D+04	1.403D+06	4.015D+07	1.167D+09
15	1.9246	2.186D+03	6.564D+04	1.991D+06	6.086D+07	1.885D+09
16	1.3566	2.670D+03	8.555D+04	2.769D+06	9.031D+07	2.987D+09
17	0.9987	3.218D+03	1.094D+05	3.753D+06	1.293D+08	4.500D+09
18	0.7578	3.840D+03	1.384D+05	5.032D+06	1.839D+08	6.802D+09
19	17.8494	4.538D+03	1.725D+05	6.614D+06	2.544D+08	9.888D+09
20	19.2698	5.320D+03	2.129D+05	8.592D+06	3.477D+08	1.421D+10
21	15.7773	6.184D+03	2.600D+05	1.102D+07	4.680D+08	2.008D+10
22	14.1770	7.134D+03	3.141D+05	1.393D+07	6.192D+08	2.777D+10
23	12.7507	8.178D+03	3.765D+05	1.746D+07	8.112D+08	3.802D+10
24	6.8657	9.315D+03	4.474D+05	2.164D+07	1.046D+09	5.095D+10
25	10.6398	1.056D+04	5.281D+05	2.658D+07	1.336D+09	6.755D+10
26	9.6512	1.191D+04	6.200D+05	3.248D+07	1.701D+09	8.972D+10
27	8.9278	1.337D+04	7.227D+05	3.932D+07	2.138D+09	1.171D+11
28	8.2964	1.494D+04	8.373D+05	4.719D+07	2.655D+09	1.502D+11
29	5.8336	1.663D+04	9.648D+05	5.630D+07	3.277D+09	1.915D+11
30	7.1394	1.845D+04	1.107D+06	6.681D+07	4.019D+09	2.426D+11
31	4.2901	2.039D+04	1.263D+06	7.860D+07	4.865D+09	3.014D+11
32	2.8733	2.247D+04	1.437D+06	9.230D+07	5.895D+09	3.768D+11
33	2.1354	2.469D+04	1.629D+06	1.078D+08	7.097D+09	4.673D+11
34	1.6721	2.706D+04	1.840D+06	1.256D+08	8.532D+09	5.800D+11
35	1.3027	2.957D+04	2.070D+06	1.455D+08	1.017D+10	7.110D+11
36	1.0602	3.223D+04	2.320D+06	1.676D+08	1.203D+10	8.640D+11
37	21.4252	3.502D+04	2.588D+06	1.917D+08	1.408D+10	1.032D+12
38	23.8211	3.801D+04	2.884D+06	2.194D+08	1.655D+10	1.245D+12
39	19.1728	4.115D+04	3.205D+06	2.502D+08	1.937D+10	1.495D+12
40	16.9662	4.446D+04	3.552D+06	2.844D+08	2.258D+10	1.787D+12
41	7.8105	4.795D+04	3.927D+06	3.223D+08	2.622D+10	2.127D+12
42	7.1429	5.161D+04	4.330D+06	3.641D+08	3.033D+10	2.520D+12
43	7.1113	5.547D+04	4.764D+06	4.101D+08	3.498D+10	2.974D+12
44	6.9973	5.949D+04	5.229D+06	4.606D+08	4.018D+10	3.495D+12
45	6.8202	6.372D+04	5.728D+06	5.160D+08	4.604D+10	4.094D+12
46	0.2070	6.813D+04	6.261D+06	5.766D+08	5.258D+10	4.778D+12
47	6.5447	7.276D+04	6.832D+06	6.428D+08	5.988D+10	5.559D+12
48	9.1354	7.761D+04	7.445D+06	7.157D+08	6.811D+10	6.460D+12
49	5.7257	8.266D+04	8.098D+06	7.952D+08	7.733D+10	7.499D+12
50	4.2270	8.790D+04	8.782D+06	8.792D+08	8.710D+10	8.598D+12
51	3.2370	9.337D+04	9.515D+06	9.716D+08	9.816D+10	9.879D+12
52	2.5537	9.907D+04	1.029D+07	1.072D+09	1.104D+11	1.133D+13
53	2.0771	1.050D+05	1.112D+07	1.180D+09	1.239D+11	1.296D+13
54	1.7134	1.112D+05	1.200D+07	1.297D+09	1.387D+11	1.477D+13

Tabla B.4: Densidad de momento en el origen y derivadas de orden 0,1,2,3 y 4 de la densidad de carga en el núcleo, calculadas con el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. La normalización es  $\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = N$ .

$Z$	$ K_0 $	$\omega_{4/3}$	$T_0$	$\omega_{5/3}$	$\langle\rho\rangle$	$\langle\gamma\rangle$
1	0.2127	0.2880	0.2891	0.1007	0.0398	0.2089
2	0.8841	1.1970	2.5606	0.8918	0.7625	0.2090
3	1.5185	2.0560	6.6796	2.3264	3.1391	2.8181
4	2.3124	3.1310	13.1283	4.5724	8.3958	3.6067
5	3.2581	4.4114	21.9654	7.6502	17.5265	2.2335
6	4.3986	5.9557	33.6479	11.7190	31.8031	1.5847
7	5.7476	7.7821	48.6273	16.9360	52.6074	1.2191
8	7.2769	9.8529	67.2174	23.4106	81.4477	1.0374
9	9.0353	12.2337	90.0608	31.3666	119.9975	0.8934
10	11.0334	14.9391	117.7608	41.0140	170.1670	0.7810
11	12.7694	17.2896	148.7817	51.8180	233.9971	3.9386
12	14.6120	19.7844	184.0018	64.0846	313.2029	6.4627
13	16.5226	22.3714	223.3747	77.7975	409.1203	5.4671
14	18.5523	25.1196	267.1512	93.0440	523.6101	4.6844
15	20.7048	28.0340	315.5389	109.8966	658.5817	4.1198
16	23.2116	31.4283	372.1690	129.6199	819.6352	3.7427
17	25.3428	34.3138	426.6821	148.6058	997.5558	3.5836
18	27.8629	37.7260	489.9495	170.6407	1205.6267	3.3210
19	30.1911	40.8785	557.6005	194.2024	1442.5307	8.6532
20	32.5915	44.1285	630.0637	219.4400	1709.8200	14.0640
21	35.2693	47.7542	707.3415	246.3545	2006.2369	11.8982
22	38.1003	51.5874	789.9335	275.1198	2335.3629	10.5899
23	41.0677	55.6052	878.0352	305.8041	2699.3283	9.5008
24	44.3904	60.1041	971.9719	338.5206	3097.1693	3.9571
25	47.4216	64.2083	1071.6354	373.2316	3539.9438	7.9188
26	50.7703	68.7424	1177.3181	410.0391	4020.8818	7.2062
27	54.2695	73.4803	1289.3892	449.0714	4545.0526	6.6412
28	57.9122	78.4124	1407.9910	490.3784	5114.4005	6.1466
29	61.9900	83.9337	1533.9682	534.2540	5726.4699	3.0360
30	65.6415	88.8779	1665.7242	580.1423	6397.3980	5.3460
31	69.2877	93.8147	1803.6400	628.1759	7121.0965	5.5065
32	73.0049	98.8478	1947.9315	678.4301	7900.1702	5.3965
33	76.7985	103.9843	2098.7782	730.9673	8737.3955	5.2817
34	80.6494	109.1984	2256.0480	785.7416	9634.0924	5.3754
35	84.5914	114.5357	2420.1830	842.9069	10593.8123	5.3533
36	88.6239	119.9957	2591.1757	902.4607	11618.5622	5.2877
37	92.4645	125.1958	2768.1819	964.1088	12711.0144	11.8008
38	96.3623	130.4734	2951.9058	1028.0965	13873.6776	18.9597
39	100.4226	135.9711	3141.7682	1094.2223	15102.8912	15.9401
40	104.6040	141.6326	3338.7075	1162.8127	16405.0240	14.2720
41	109.0281	147.6228	3542.5825	1233.8188	17778.3569	6.6904
42	113.4312	153.5846	3753.5533	1307.2962	19231.8336	6.2093
43	117.9096	159.6482	3971.7220	1383.2805	20765.0096	5.9908
44	122.4902	165.8504	4197.2305	1461.8211	22380.4504	5.7886
45	127.1713	172.1885	4430.0291	1542.9007	24079.1535	5.5890
46	132.1690	178.9553	4670.6904	1626.7188	25860.3766	3.6395
47	136.8314	185.2682	4918.3680	1712.9805	27739.4954	5.2353
48	141.4727	191.5523	5172.2070	1801.3882	29713.4438	8.2714
49	146.2326	197.9973	5435.5616	1893.1099	31777.5952	8.6436
50	150.9875	204.4353	5705.2898	1987.0515	33945.1000	8.7500
51	155.7975	210.9480	5982.1143	2083.4646	36209.5094	8.7914
52	160.6523	217.5214	6266.3981	2182.4756	38576.7782	9.1125
53	165.5737	224.1848	6558.3166	2284.1456	41049.9395	9.2697
54	170.5624	230.9395	6857.7342	2388.4275	43629.6294	9.3312

Tabla B.5: Energías cinética y de intercambio Thomas-Fermi,  $T_0$  y  $K_0$  respectivamente, y momentos de frecuencia  $\omega_{4/3}$ ,  $\omega_{5/3}$ ,  $\omega_2 = \langle\rho\rangle$  y  $\tau_2 = \langle\gamma\rangle$ , calculados con el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a]. La normalización es  $\langle r^0 \rangle = \langle p^0 \rangle = N$ .

$Z$	$S_\rho$	$S_\gamma$	$S_\rho + S_\gamma$
1	4.14471	2.42186	6.56657
2	2.69841	3.91352	6.61193
3	3.70138	3.99688	7.69826
4	3.62386	4.19012	7.81398
5	3.40540	4.70590	8.11130
6	3.10603	5.15652	8.26255
7	2.80161	5.54933	8.35094
8	2.55062	5.86734	8.41796
9	2.29886	6.16332	8.46218
10	2.05526	6.43702	8.49228
11	2.33005	6.48307	8.81312
12	2.39503	6.51525	8.91028
13	2.44555	6.61918	9.06473
14	2.41896	6.73372	9.15268
15	2.35881	6.84863	9.20744
16	2.26004	7.00242	9.26246
17	2.22189	7.05209	9.27398
18	2.13384	7.15527	9.28911
19	2.30166	7.17256	9.47422
20	2.36304	7.18000	9.54304
21	2.29811	7.30320	9.60131
22	2.21868	7.42670	9.64538
23	2.13514	7.54704	9.68218
24	1.95570	7.75133	9.70703
25	1.96258	7.77680	9.73938
26	1.88217	7.88252	9.76469
27	1.80009	7.98597	9.78606
28	1.71830	8.08637	9.80467
29	1.56329	8.25039	9.81368
30	1.55630	8.27850	9.83480
31	1.57427	8.32380	9.89807
32	1.56730	8.37138	9.93868
33	1.54975	8.41810	9.96785
34	1.53420	8.45827	9.99247
35	1.51058	8.49934	10.00992
36	1.48144	8.54076	10.02220
37	1.57617	8.54418	10.12035
38	1.62134	8.54220	10.16354
39	1.61403	8.59046	10.20449
40	1.59442	8.64051	10.23493
41	1.52334	8.73260	10.25594
42	1.49053	8.78224	10.27277
43	1.46166	8.82875	10.29041
44	1.42994	8.87545	10.30539
45	1.39541	8.92205	10.31746
46	1.30189	8.98863	10.29052
47	1.32323	9.01378	10.33701
48	1.33289	9.02481	10.35770
49	1.35183	9.04875	10.40058
50	1.35702	9.07279	10.42981
51	1.35493	9.09656	10.45149
52	1.35353	9.11693	10.47046
53	1.34666	9.13806	10.48472
54	1.33575	9.15975	10.49550

Tabla B.6: Entropías de información en espacio de posiciones y momentos,  $S_\rho$  y  $S_\gamma$  respectivamente, y suma de ambas, calculadas con el modelo Hartree-Fock de la Ref. [C74a].

Z	$\epsilon$
1	0.5000
2	0.9037
3	0.1982
4	0.3426
5	0.3051
6	0.4140
7	0.5346
8	0.5004
9	0.6404
10	0.7926
11	0.1890
12	0.2809
13	0.2199
14	0.2996
15	0.3879
16	0.3809
17	0.4783
18	0.5794
19	0.1596
20	0.2246
21	0.2412
22	0.2511
23	0.2478
24	0.2485
25	0.2732
26	0.2904
27	0.2890
28	0.2805
29	0.2838
30	0.3452
31	0.2206
32	0.2897
33	0.3607
34	0.3585
35	0.4353
36	0.5147
37	0.1537
38	0.2092
39	0.2346
40	0.2515
41	0.2529
42	0.2621
43	0.2658
44	0.2710
45	0.2743
46	0.3063
47	0.2783
48	0.3305
49	0.2129
50	0.2695
51	0.3176
52	0.3313
53	0.3838
54	0.4460

Tabla B.7: *Potencial de ionización experimental  $\epsilon$  en el estado fundamental.*

## Apéndice C

# Valores Calculados con Funciones de Onda Tipo Hylleraas

Los resultados numéricos mostrados en el presente trabajo relativos a la densidad de pares electrónicos  $I(\mathbf{u})$ , han sido llevados a cabo mediante el uso de funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos para los átomos con dos electrones con  $Z = 1, 2, 3, 5$  y  $10$  (ver Sec. 4.1.2). En la *Tabla C.1* se recogen los valores de algunos momentos interelectrónicos  $\langle u^\alpha \rangle$  donde, además, se ofrece una comparación con los valores *exactos* que se encuentran en la Ref. [T77b].

En la *Tabla C.2* se muestran los valores locales más interesantes de dicha densidad, es decir, la localización e intensidad del máximo,  $u_{max}$  y  $h_{max}$  respectivamente, así como la medida de coalescencia electrón-electrón  $h(0) = \langle \delta(\mathbf{u}) \rangle$ .

Por último, en la *Tabla C.3* también se muestran los valores correspondientes a algunos momentos logarítmicos interelectrónicos  $\langle u^\alpha \ln u \rangle$ .

	Z=1		Z=2		Z=3		Z=5		Z=10	
	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto.	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto	Hylleraas	Exacto
$\langle u^{-5/2} \rangle$	0.159814		2.78610		10.2233		45.3992		299.350	
$\langle u^{-2} \rangle$	0.155344	0.155108	1.46510	1.46477	4.08291	4.08225	13.3080	13.3075	59.6975	59.6946
$\langle u^{-3/2} \rangle$	0.203191		1.08024		2.31488		5.58758		17.1603	
$\langle u^{-1} \rangle$	0.311136	0.311022	0.945819	0.945818	1.56772	1.56772	2.81471	2.81470	5.93725	5.93724
$\langle u^{-1/2} \rangle$	0.533101		0.930219		1.19646		1.60189		2.32514	
$\langle u^0 \rangle$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\langle u^{1/2} \rangle$	2.02757		1.15614		0.899952		0.672893		0.463964	
$\langle u \rangle$	4.40654	4.41269	1.42208	1.42207	0.862320	0.862315	0.482435	0.482436	0.229492	0.229492
$\langle u^{3/2} \rangle$	10.2039		1.84658		0.872666		0.365498		0.120002	
$\langle u^2 \rangle$	25.0595	25.2020	2.51649	2.51644	0.927083	0.927064	0.290790	0.290791	0.0659173	0.065917
$\langle u^{5/2} \rangle$	65.0207		3.58263		1.02899		0.241769		0.0378482	
$\langle u^3 \rangle$	177.627	180.601	5.30840	5.30800	1.18864	1.18856	0.209239	0.209243	0.0226253	0.022625
$\langle u^{7/2} \rangle$	509.244		8.16095		1.42449		0.187886		0.0140352	
$\langle u^4 \rangle$	1527.21	1590.0	12.9839	12.9812	1.76633	1.7660	0.174568	0.17458	0.00900984	0.009010

Tabla C.1: Momentos de orden entero y semientero de la densidad de pares electrónicos  $I(u)$  de diversos átomos con dos electrones. Se muestran tanto los valores exactos [T77b] como el cálculo efectuado mediante funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos [K93a].

	Z=1	Z=2	Z=3	Z=5	Z=10
$h(0)$	0.00282245	0.106852	0.535251	3.31617	32.6619
$h_{max}$	0.00403015	0.116518	0.556017	3.36256	32.7686
$u_{max}$	0.926347	0.191818	0.0819881	0.0290989	0.00702138

Tabla C.2: Localización  $u_{max}$  e intensidad  $h_{max}$  del máximo de la densidad de pares electrónicos  $h(u)$ , así como valor en el origen  $h(0)$ , de diversos átomos con dos electrones. El cálculo se ha efectuado mediante funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos [K93a].

	Z=1	Z=2	Z=3	Z=5	Z=10
$\langle u^{-2} \ln u \rangle$	0.0498722	-1.2486345	-5.66175575	-26.536928	-164.559281
$\langle u^{-1} \ln u \rangle$	0.3031033	-0.1301119	-1.01505006	-3.4801620	-11.7888909
$\langle \ln u \rangle$	1.3392249	0.2217049	-0.28031166	-0.8627493	-1.60702792
$\langle u \ln u \rangle$	7.1282101	0.6690415	-0.02456734	-0.2933041	-0.30978990
$\langle u^2 \ln u \rangle$	46.438561	1.6712840	0.15407500	-0.1197558	-0.07596695
$\langle u^3 \ln u \rangle$	365.78778	4.3752036	0.38773757	-0.0525532	-0.02242205
$\langle u^4 \ln u \rangle$	3420.0728	12.483074	0.81726189	-0.0199916	-0.00769338

Tabla C.3: Algunos momentos logarítmicos de la densidad de pares electrónicos  $I(u)$ , para diversos átomos de dos electrones. El cálculo se ha efectuado mediante funciones de onda de tipo Hylleraas de 20 términos [K93a].

## Referencias

- A70a** H. Araki y E.H. Lieb, *Comm. Math. Phys.* **18**(1970)160.
- A72a** C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel y P. Kottis, *Adv. Quantum Chem.* **6**(1972)94.
- A76a** R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **64**(1976)2706.
- A77a** Y. Alhassid y R.D. Levine, *J. Chem. Phys.* **67**(1977)432.
- A81a** R. Ahlrichs, M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof y J.D. Morgan III, *Phys. Rev. A* **23**(1981)2106.
- A85a** N.L. Allan, D.L. Cooper, C.G. West, P.J. Grout y N.H. March, *J. Chem. Phys.* **83**(1985)239.
- A85b** J. Avery y J.P. Dahl (eds.), *Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics* (Plenum, Nueva York, 1985).
- A87a** G.A. Arteca y P.G. Mezey, *Phys. Rev. A* **35**(1987)4044.
- A89a** J.C. Angulo, *Tesis de Licenciatura* (Universidad de Granada, Granada, 1989).
- A90a** J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **42**(1990)641; erratum **43**(1991)4069.
- A90b** J. Antolín, *J. Math. Phys.* **31**(1990)791.

- A91a J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, *Z. Phys. D* **18**(1991)127.
- A91b J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **44**(1991)1516.
- A91c J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *J. Phys. B* **24**(1991)L299.
- A92a J.C. Angulo y J.S. Dehesa, aceptado en *J. Chem. Phys.* (1992).
- A92b J.C. Angulo y J.S. Dehesa, aceptado en *Z. Phys. D* (1992).
- A92c J.C. Angulo, J. Antolín y A. Zarzo, aceptado en *J. Phys. B* (1992).
- A92d J. Antolín, A. Zarzo y J.C. Angulo, *Preprint* (Universidad de Granada, Granada, 1992).
- B26a N. Bohr, *Z. Phys.* **37**(1926)863.
- B26b N. Bohr, *Z. Phys.* **38**(1926)803.
- B35a J.H. Bartlett Jr., J.J. Gibbons y C.G. Dunn, *Phys. Rev.* **47**(1935)679.
- B57a H.A. Bethe y E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlin, 1957).
- B66a J.P. Bocquet, Y.Y. Chu, O.C. Kistner y M.L. Periman, *Phys. Rev. Lett.* **17**(1966)809.
- B70a R. Benesch y V.H. Smith Jr., *Acta Cryst.* **A26**(1970)586.
- B70b R. Benesch y V.H. Smith Jr., *Intern. J. Quantum Chem.* **3S**(1970)413.
- B70c I.M. Band, L.A. Sliv y M.B. Trzhaskovskaya, *Nucl. Phys.* **A156**(1970)170.
- B71a R. Benesch, *J. Phys. B* **4**(1971)1403.
- B71b R.P. Boas Jr., *Am. Math. Monthly* **78**(1971)1085.
- B72a R. Benesch, *Phys. Rev. A* **6**(1972)573.

- B73a** R. Blau, A.R.P. Rau y L. Spruch, *Phys. Rev. A* **8**(1973)119.
- B73b** R. Benesch y V.H. Smith Jr., en *Wave Mechanics: The First Fifty Years*, ed. por W.C. Price, S.S. Chissick and T. Ravensdale (Butterworths, Londres, 1973), pgs. 357-377.
- B74a** R.A. Bonham y M. Fink, *High Energy Electron Scattering* (Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1974).
- B74b** M.A. Bouchiat y C.C. Bouchiat, *Phys. Lett.* **48B**(1974)111.
- B75a** W. Beckner, *Ann. Math.* **102**(1975)159.
- B75b** I. Bialynicky-Birula y J. Mycielski, *Comm. Math. Phys.* **44**(1975)129.
- B76a** R.J. Boyd, *J. Phys. B* **9**(1976)L69.
- B77a** R.J. Boyd, *Can. J. Phys.* **55**(1977)452.
- B77b** R.J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **66**(1977)356.
- B78a** R.A. Bonham, J.S. Lee, R. Kennerly y W. St. John, *Adv. Quantum Chem.* **11**(1978)1.
- B78b** R.J. Boyd, *Can. J. Phys.* **56**(1978)780.
- B78c** M. Ben-Bassat y J. Raviv, *IEEE Trans. Inform. Theory* **IT-24**(1978)324.
- B80a** P. Becker (ed.), *Electron and Magnetization Densities in Molecules and Crystals*, NATO Adv. Study Inst., Ser. B, vol. 48 (Plenum, Nueva York, 1980).
- B81a** A.S. Bamzai y B.M. Deb, *Rev. Mod. Phys.* **53**(1981)603; erratum **54**(1982)311.

- B81b G.A. Baker Jr. y P. Graves-Morris, en *Encyclopedia of Mathematics and its Applications* (vols. 13 y 14), ed. por G.C. Rota (Addison-Wesley, Londres, 1981).
- B84a I. Bialynicki-Birula, *Phys. Lett.* **103A**(1984)253.
- B84b S.A. Blundell, P.E.G. Baird, C.P. Botham, C.W.P. Palmer, D.N. Stacey y G.K. Woodgate, *J. Phys. B* **17**(1984)53.
- B85a R. Blakenbeckler y M.H. Partovi, *Phys. Rev. Lett.* **54**(1985)373.
- B85b M. Brack, C. Guet y H.B. Hakanson, *Phys. Rep.* **123**(1985)275.
- B86a R.A. Bonham y M. Fink, *Phys. Rev. A* **33**(1986)1569.
- B86b C.E. Brion, *Intern. J. Quantum Chem.* **29**(1986)1397.
- B87a S.A. Blundell, P.E.G. Baird, C.W.P. Palmer, D.N. Stacey y G.K. Woodgate, *J. Phys. B* **20**(1987)3663.
- B92a R. Benguria, S. Hoops y H. Siedentop, *Ann. Inst. Henri Poincaré* **57**(1992)47.
- C61a C.A. Coulson y A.H. Neilson, *Proc. Phys. Soc.* **78**(1961)831.
- C65a R.F. Curl Jr. y C.A. Coulson, *Proc. Phys. Soc.* **85**(1965)647.
- C68a T.A. Carlson, P. Erman y K. Fransson, *Nucl. Phys.* **A111**(1968)371.
- C74a E. Clementi y C. Roetti, *At. Data. Nucl. Data Tables* **14**(1974)177.
- C77a R. Collins y A. Wragg, *J. Phys. A* **10**(1977)1441.
- C77b P. Coppens y E.D. Stevens, *Adv. Quantum Chemistry* **10**(1977)1.
- C89a J. Cioslowski, *Phys. Rev. A* **39**(1989)378.
- D30a P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**(1930)376.

- D68a** O. Dragoun, P. Jahn, H. Allers, M. Vobecky y H. Daniel, *Phys. Lett.* **28B**(1968)251.
- D73a** D.C. Dowson y A. Wragg, *IEEE Trans. Inform.* **IT-19**(1973)689.
- D76a** E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, Nueva York, 1976).
- D82a** I.K. Dmitrieva y G.I. Plindov, *Z. Phys. A* **305**(1982)103.
- D83a** C. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **50**(1983)631.
- D85a** J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, *Phys. Lett.* **156B**(1985)287.
- D85b** R.M. Dreizler y J.da Providencia (eds.), *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, Nueva York, 1985).
- D88a** J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **37**(1988)3634.
- D88b** G.P. Das, S.K. Ghosh y V.C. Sahni, *Solid State Comm.* **65**(1988)719.
- D89a** J.S. Dehesa, F.J. Gálvez e I. Porrás, *Phys. Rev. A* **39**(1989)494.
- D89b** J.S. Dehesa, F.J. Gálvez e I. Porrás, *Phys. Rev. A* **40**(1989)35.
- D90a** R.M. Dreizler y E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, Heidelberg, 1990).
- D90b** M. Defranceschi y G. Berthier, *J. Phys. France* **51**(1990)2791.
- D92a** J.S. Dehesa, J.C. Angulo y T. Koga, aceptado en *Z. Phys. D* (1992).
- D92b** J.S. Dehesa, J.C. Angulo, T. Koga y K. Matsui, aceptado en *Z. Phys. D* (1992).
- D92c** J.S. Dehesa, J.C. Angulo, T. Koga y K. Matsui, aceptado en *Phys. Rev. A* (1992).

- E73a I.R. Epstein, *Phys. Rev. A* **8**(1973)160.
- E75a I.R. Epstein, *Electron Momentum Distribution in Atoms, Molecules and Solids*, en *Physical Chemistry 2*, vol. 1; ed. por A.D. Buckingham y C.A. Coulson (Butterworths, Londres, 1975).
- E77a J.M. Einbu, *IEEE Trans. Inform. Theory* **IT-23**(1977)772.
- E86a R.M. Erdahl y V.H. Smith Jr. (eds.), *Density Matrices and Density Functionals* (Reidel, Dordrecht, 1986).
- E88a G.J. Erikson y C.R. Smith, *Maximum Entropy and Bayesian Methods in Science and Engineering*, vols. I y II (Reidel, Dordrecht, 1988).
- F27a E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**(1927)602.
- F66a D.M. Fradkin y F. Calogero, *Nucl. Phys.* **75**(1966)475.
- F68a S. Fraga y G. Malli, *Many Electron Systems: Properties and Interactions* (Saunders, Philadelphia, 1968).
- F72a J. Friedrich y F. Lenz, *Nucl. Phys.* **A183**(1972)523.
- F78a W.G. Faris, *J. Math. Phys.* **19**(1978)461.
- F78b C.F. Fischer, *Comp. Phys. Commun.* **14**(1978)145.
- F86a A. Farazdel, W.M. Westgate, A.M. Simas, R.P. Sagar y V.H. Smith Jr., *Intern. J. Quantum Chem.* **19**(1986)61.
- F87a R.W. Finkel, *Phys. Rev. A* **35**(1987)1486.
- F89a B.R. Frieden, *Am. J. Phys.* **57**(1989)1004.
- F90a B.R. Frieden, *Phys. Rev. A* **41**(1990)4265.
- G63a T.L. Gilbert, *Rev. Mod. Phys.* **35**(1963)491.

- G70a O. Goscinski y P. Lindner, *J. Chem. Phys.* **52**(1970)2539.
- G76a O. Gunnarson y B.I. Lundquist, *Phys. Rev. B* **13**(1976)4274.
- G78a A. Galindo y P. Pascual, *Mecánica Cuántica* (Alhambra, Madrid, 1978).
- G79a S.R. Gadre y S.B. Sears, *J. Chem. Phys.* **71**(1979)4321.
- G79b S.R. Gadre, *J. Chem. Phys.* **71**(1979)1510.
- G79c S.R. Gadre, L.J. Bartolotti y N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **72**(1979)1034.
- G80a I.S. Gradshteyn y I.M. Rizhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic, Nueva York, 1980).
- G81a S.R. Gadre y S.B. Sears, *J. Chem. Phys.* **75**(1981)4626.
- G81b S.R. Gadre y R.L. Matcha, *J. Chem. Phys.* **74**(1981)589.
- G81c S.R. Gadre y R.K. Pathak, *Phys. Rev. A* **24**(1981)2906.
- G82a S.K. Ghosh y B.M. Deb, *Phys. Rep.* **92**(1982)1.
- G83a S.R. Gadre, S.P. Gejji y S.J. Chakravorty, *At. Data Nucl. Data Tables* **28**(1983)477.
- G83b S.R. Gadre, S.J. Chakravorty y R.K. Pathak, *J. Chem. Phys.* **78**(1983)4581.
- G84a S.R. Gadre, *Phys. Rev. A* **30**(1984)620.
- G84b Z. Gburski, C.G. Gray y D.E. Sullivan, *Chem. Phys. Lett.* **106**(1984)55.
- G84c S.K. Ghosh, M. Berkowitz y R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **81**(1984)8028.
- G84d S.R. Gadre y S.P. Gejji, *J. Chem. Phys.* **80**(1984)1175.
- G85a S.R. Gadre, S.B. Sears, S.J. Chakravorty y R.D. Bendale, *Phys. Rev. A* **32**(1985)2602.

- G85b S.R. Gadre y R.D. Bendale, *Current Sci.* **5**(1985)970.
- G85c S.R. Gadre y R.D. Bendale, *Intern. J. Quantum Chem.* **28**(1985)311.
- G85d S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, *Chem. Phys. Lett.* **120**(1985)101.
- G86a S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, *Chem. Phys. Lett.* **132**(1986)535.
- G86b S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, *Phys. Rev. A* **33**(1986)1374.
- G86c S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, *J. Chem. Phys.* **84**(1986)7051.
- G87a F.J. Gálvez y J.S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **35**(1987)2384.
- G87b S.R. Gadre y R.D. Bendale, *Phys. Rev. A* **36**(1987)1932.
- G87c S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, *J. Chem. Phys.* **86**(1987)2224.
- G88a F.J. Gálvez y J.S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **37**(1988)3154.
- G88b S.R. Gadre y R.K. Pathak, *Proceed. Indian Acad. Sci.* **100**(1988)483.
- G88c F.J. Gálvez, I. Porras, J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *J. Phys. B* **21**(1988)L271.
- G88d A. Golebiewski y M. Witko, *Phys. Rev. A* **38**(1988)2715.
- G89a F.J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **39**(1989)501.
- G91a F.J. Gálvez e I. Porras, *Phys. Rev. A* **44**(1991)144.
- G91b F.J. Gálvez e I. Porras, *J. Phys. B* **24**(1991)3343.
- G92a F.J. Gálvez e I. Porras, *Phys. Rev. A* **45**(1992)3336.
- H57a I.I. Hirschman, *Am. J. Math.* **79**(1957)152.
- H64a P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**(1964)864.
- H69a N.C. Handy, M.T. Marron y H.J. Silverstone, *Phys. Rev.* **180**(1969)45.

- H76a** E.M. Henley y L. Wilets, *Phys. Rev. A* **14**(1976)1411.
- H77a** M. Hoffmann-Ostenhof y T. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Rev. A* **16**(1977)1782.
- H78a** M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof y W. Thirring, *J. Phys. B* **11**(1978)L571.
- H78b** T. Hoffmann-Ostenhof, M. Hoffmann-Ostenhof y R. Ahlrichs, *Phys. Rev. A* **18**(1978)328.
- H78c** A.S. Hyman, S.I. Yaniger y J.F. Liebman, *Intern. J. Quantum Chem.* **14**(1978)756.
- H81a** G.A. Henderson, *Phys. Rev. A* **23**(1981)19.
- H84a** A.S. Hyman, S.I. Yaniger, I. Kramer, L.J. Bartolotti y J.F. Liebman, *J. Chem. Phys.* **81**(1984)575.
- J57a** E.T. Jaynes, *Phys. Rev.* **106**(1957)620.
- J57b** E.T. Jaynes, *Phys. Rev.* **108**(1957)171.
- J85a** C.G. Joslin, S. Singh y C.G. Gray, *Chem. Phys. Lett.* **121**(1985)134.
- J86a** J.H. Justice (ed.), *Maximum Entropy and Bayesian Methods in Applied Statistics* (Cambridge U. Press, Cambridge, 1986).
- J89a** R.O. Jones y O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* **61**(1989)689.
- K51a** S. Kullback y R.A. Leibler, *Ann. Math. Stat.* **22**(1951)79.
- K57a** T. Kinoshita, *Phys. Rev.* **105**(1957)1490.
- K57b** T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**(1957)151.
- K57c** P.K. Kabir y E. Salpeter, *Phys. Rev.* **108**(1957)1256.

- K59a S. Kullback, *Statistics and Information Theory* (John Wiley, Nueva York, 1959).
- K59b T. Kinoshita, *Phys. Rev.* **115**(1959)366.
- K61a S. Karlin, F. Proschan y R.E. Barlow, *Pacific J. Math.* **11**(1961)1023.
- K72a J. Katriel, *Phys. Rev. A* **5**(1972)1990.
- K77a P. Kaijser y V.H. Smith Jr., *Adv. Quantum Chem.* **10**(1977)37.
- K81a T. Koga, *Theor. Chim. Acta* **58**(1981)173.
- K82a W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **51**(1982)1596.
- K83a T. Koga y M. Morita, *J. Chem. Phys.* **79**(1983)1933.
- K83b F.W. King y K.J. Dykema, *J. Phys. B* **16**(1983)2071.
- K83c F.W. King, *J. Chem. Phys.* **78**(1983)2459.
- K83d F.W. King, *J. Chem. Phys.* **78**(1983)3091.
- K84a F.W. King, *J. Chem. Phys.* **80**(1984)4317.
- K86a W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)2219.
- K86b W. Kohn, *Phys. Rev. A* **34**(1986)737.
- K86c A. Kociszewski, *J. Phys. A* **19**(1986)L823.
- K88a F.W. King, *Phys. Rev. A* **38**(1988)6017.
- K89a E.S. Kryachko y E.V. Ludeña, *Density Functional Theory of Many-Electron Systems* (Kluwer Press, Dordrecht, 1989).
- K89b E.S. Kryachko y T. Koga, *J. Chem. Phys.* **91**(1989)1108.
- K89c T. Koga, Y. Yamamoto y E.S. Kryachko, *J. Chem. Phys.* **91**(1989)4758.

- K90a** T. Koga, *J. Chem. Phys.* **93**(1990)5856.
- K90b** T. Koga y S. Aoki, *Theor. Chim. Acta* **78**(1990)165.
- K91a** T. Koga, *J. Chem. Phys.* **94**(1991)5530.
- K92a** T. Koga, *J. Chem. Phys.* **96**(1992)1276.
- K92b** T. Koga, J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *Preprint* (Universidad de Granada, Granada, 1992).
- K92c** T. Koga, Y. Kasai, J.S. Dehesa y J.C. Angulo, *Preprint* (Universidad de Granada, Granada, 1992).
- K93a** T. Koga y K. Matsui, *Optimal Hylleraas Wave Functions*, enviado a *Z. Phys. D* (1993).
- L59a** R. Leipnik, *Inform. and Control* **2**(1959)64.
- L60a** R. Leipnik, *Inform. and Control* **3**(1960)18.
- L71a** F. Lenz y R. Rosenfelder, *Nucl. Phys.* **A176**(1971)513.
- L75a** E.H. Lieb y W. Thirring, *Phys. Rev. Lett.* **33**(1975)687. Erratum 1116.
- L76a** E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **48**(1976)553.
- L78a** E.H. Lieb, *Comm. Math. Phys.* **62**(1978)35.
- L78b** P. Landsberg, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Oxford U. Press, Oxford, 1978).
- L79a** R.D. Levine y M. Tribus (eds.), *The Maximum Entropy Formalism* (M.I.T. Press, Cambridge, 1979).
- L79b** M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **76**(1979)6062.
- L81a** E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **53**(1981)603; erratum **54**(1982)311.

- L81b E.H. Lieb y S. Oxford, *Intern. J. Quantum Chem.* **19**(1981)427.
- L83a E.H. Lieb, *Intern. J. Quantum Chem.* **24**(1983)243.
- L83b S. Lundquist y N.H. March (eds.), *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (Plenum, Nueva York, 1983).
- L92a E.H. Lieb, *The Stability of Matter* (Springer, Heidelberg, 1992).
- M56a C.L. Mallows, *Biometrika* **43**(1956)224.
- M57a N.H. March, *Adv. in Phys.* **6**(1957)1.
- M75a N.H. March, *Self-Consistent Fields in Atoms* (Pergamon, Oxford, 1975).
- M75b M.M. Morrell, R.J. Parr y M. Levy, *J. Chem. Phys.* **62**(1975)549.
- M77a L. Mendelsohn y V.H. Smith Jr., en [W77a], pgs. 102–138.
- M79a A.W. Marshall e I. Olkin, *Theory of Majorization And Its Applications* (Academic Press, Nueva York, 1979), pg. 460.
- M81a A.D. McLean y R.S. McLean, *At. Data Nucl. Data Tables* **26**(1981)197.
- M84a L.R. Mead and N. Papanicolau, *J. Math. Phys.* **25**(1984)2404.
- M86a N.H. March, *Phys. Rev. A* **33**(1986)88.
- M87a N.H. March y B.M. Deb, *The Single-Particle Density in Physics and Chemistry* (Academic Press, Nueva York, 1987).
- M88a H. Maassen y J.B.M. Uffink, *Phys. Rev. Lett.* **60**(1988)1103.
- M88b S. Manninen, en *Proceedings of Sagamore IX* (Sociedade Portuguesa de Física, Coimbra, 1988).
- M89a N.H. March y R. Santamaría, *Phys. Rev. A* **39**(1989)2835.

- M90a G.D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum, Nueva York, 1990).
- M92a N.H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules* (Academic Press, Nueva York, 1992).
- N27a J. von Neumann, *Gött. Nachr.*(1927)273.
- N86a S. Nath, K. Shobha y K.D. Sen, *Theor. Chim. Acta* **70**(1986)115.
- O76a W. Ochs, *Rep. Math. Phys.* **9**(1976)135.
- O82a J. Oddershede y J.R. Sabin, *Chem. Phys.* **71**(1982)161.
- O87a E.W. Otten, *Treatise on Heavy Ion Physics* vol. 8, editado por D.A. Bromley (Plenum, Nueva York, 1987).
- P29a B. Podolsky y L. Pauling, *Phys. Rev.* **34**(1929)109.
- P68a H.C. Pauli, *Nucl. Phys.* **A109**(1968)94.
- P76a G. Pólya y G. Szegő, *Problems and Theorems in Analysis II* (Springer-Verlag, Nueva York, 1976) pg. 109.
- P76b P. Politzer y R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **64**(1976)4634.
- P81a R.K. Pathak y S.R. Gadre, *J. Chem. Phys.* **74**(1981)5925.
- P82a R.K. Pathak, P.V. Panat y S.R. Gadre, *Phys. Rev. A* **26**(1982)3073.
- P82b R. Pucci y N.H. March, *J. Chem. Phys.* **76**(1982)4089.
- P82c R. Pucci y N.H. March, *J. Chem. Phys.* **76**(1982)6091.
- P83a R.G. Parr, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**(1983)631.
- P83b M.H. Partovi, *Phys. Rev. Lett.* **50**(1983)1883.

- P84a P. Phariseau y W.M. Temmerman (eds.), *The Electronic Structure of Complex Systems*, NATO ASI Series B, vol. 113 (Plenum, Nueva York, 1984).
- P85a R.K. Pathak y L.J. Bartolotti, *Phys. Rev. A* **31**(1985)3557.
- P86a R.G. Parr, K. Rupnik y S.K. Ghosh, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)1555.
- P86b R.K. Pathak, B.S. Sharma y A.J. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **85**(1986)958.
- P87a R. Pucci y N.H. March, *Phys. Rev. A* **35**(1987)491.
- P89a R.G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Univ. Press, Nueva York, 1989).
- P90a I. Porras y F.J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **41**(1990)4052.
- P92a I. Porras y F.J. Gálvez, *Phys. Rev. A* **46**(1992)105.
- P92b I. Porras, *Tesis Doctoral* (Universidad de Granada, Granada, 1992).
- R73a A.W. Roberts y D.E. Varberg, *Convex Functions* (Academic, Nueva York, 1973).
- R80a A.K. Rajagopal, *Adv. Chem. Phys.* **41**(1980)59.
- R84a P.E. Regier y A.J. Thakkar, *J. Phys. B* **17**(1984)3391.
- S43a J. Shohat y A.J. Tamarkin, *The Problem of Moments* (American Mathematical Society, Providence, 1943).
- S48a C.E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.* **27**(1948)379.
- S48b C.E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.* **27**(1948)623.
- S60a I.E. Segal, *J. Math. Mech.* **9**(1960)623.
- S63a E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **39**(1963)2365.

- S63b J.N. Silverman e Y. Obata, *J. Chem. Phys.* **38**(1963)1254.
- S70a V.H. Smith Jr., *Chem. Phys. Lett.* **7**(1970)226.
- S71a G. Sperber, *Intern. J. Quantum Chem.* **5**(1971)189.
- S71b V.H. Smith Jr., *Chem. Phys. Lett.* **9**(1971)365.
- S71c V.H. Smith Jr., *Chem. Phys. Lett.* **11**(1971)152.
- S72a H.F. Schaeffer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules* (Addison-Wesley, Reading, 1972).
- S80a J.E. Shore y R.W. Johnson, *IEEE Trans. Inform. Theory* **IT-26**(1980)26.
- S80b S.B. Sears, R.G. Parr y U. Dinur, *Israel J. Chem.* **19**(1980)165.
- S81a J.E. Shore y R.W. Johnson, *IEEE Trans. Inform. Theory* **IT-27**(1981)472.
- S81b S.B. Sears y S.R. Gadre, *J. Chem. Phys.* **75**(1981)4626.
- S81c H.J. Silverstone, *Phys. Rev. A* **23**(1981)1030.
- S84a K.D. Sen, *J. Chem. Phys.* **81**(1984)2861.
- S84b B.S. Sharma y A.J. Thakkar, *J. Phys. B* **17**(1984)3405.
- S85a C.R. Smith y W.T. Grandy (eds.), *Maximum Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems* (Reidel, Dordrecht, 1985).
- S85b A.A. Shimony, *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985)1030.
- S85c K. Shobha y K.D. Sen, *J. Chem. Phys.* **83**(1985)3709.
- S86a V. Sahni y M. Levy, *Phys. Rev. B* **33**(1986)386.
- S87a C.R. Smith y G.J. Erikson, *Maximum Entropy and Bayesian Spectral Analysis and Estimation Problems* (Reidel, Dordrecht, 1987).

- S88a A.M. Simas, R.P. Sagar, A.C.T. Ku y V.H. Smith Jr., *Can. J. Chem.* **66**(1988)1923.
- S88b Z. Shi y R.J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **88**(1988)4375.
- S88c R.P. Sagar, A.C.T. Ku, V.H. Smith Jr. y A.M. Simas, *J. Chem. Phys.* **88**(1988)4367.
- S88d *Proceedings of Sagamore IX. Conference on Charge, Spin and Momentum Densities* (Coimbra, Portugal, 1988). Publicada en *Portugalia Physica* **19**(1988) fasc. 1 y 2.
- S89a J. Skilling, *Maximum Entropy and Bayesian Methods* (Reidel, Dordrecht, 1989).
- S89b *Principles and Applications of Density Functional Theory*, editado por L.J. Sham y M. Schluter (World Scientific, Teaneck, 1989).
- S89c F.E. Schroeck Jr., *J. Math. Phys.* **30**(1989)2078.
- S89d R.N. Silver y P.E. Sokol, *Momentum Distributions* (Plenum, Nueva York, 1989).
- S90a V.H. Smith Jr., D.D. Robertson y A.N. Tripathi, *Phys. Rev. A* **42**(1990)61.
- S90b L.A. Seco, I.M. Sigal y J.P. Solovej, *Comm. Math. Phys.* **131**(1990)307.
- S91a L. Spruch, *Rev. Mod. Phys.* **63**(1991)151.
- T26a L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**(1926)542.
- T70a B. Tsapline, *Chem. Phys. Lett.* **6**(1970)596.
- T74a H. Tatewaki y K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **60**(1974)601.
- T76a A.J. Thakkar y V.H. Smith Jr., *Chem. Phys. Lett.* **42**(1976)476.

- T77a A.J. Thakkar y V.H. Smith Jr., *J. Chem. Phys.* **67**(1977)1191.
- T77b A.J. Thakkar y V.H. Smith Jr., *Phys. Rev. A* **15**(1977)1.
- T77c A.J. Thakkar y V.H. Smith Jr., *Phys. Rev. A* **15**(1977)16.
- T78a Y. Tal, *Phys. Rev. A* **18**(1978)1781.
- T78b A.K. Teophilou, *J. Phys. C* **12**(1978)5419.
- T78c A.J. Thakkar y V.H. Smith Jr., *J. Phys. B* **11**(1978)3803.
- T80a A.J. Thakkar, A.M. Simas y V.H. Smith Jr., *Mol. Phys.* **41**(1980)1153.
- T80b Y. Tal y M. Levy, *J. Chem. Phys.* **72**(1980)4009.
- T80c W. Thirring, *Lett. Math. Phys.* **4**(1980)67.
- T81a A.J. Thakkar, A.M. Simas y V.H. Smith Jr., *Chem. Phys.* **63**(1981)175.
- T81b W. Thirring, *Quantum Mechanics of Atoms and Molecules*, (Springer, Nueva York, 1981).
- T81c A.J. Thakkar y N.J. Moore, *Intern. J. Quantum Chem. Symp.* **15**(1981)393.
- T83a W. Thirring, *Quantum Mechanics of Large Systems* (Springer-Verlag, Nueva York, 1983), pgs. 45-72.
- T85a Y. Tikoshinsky, N.Z. Tishby y R.D. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **52**(1985)1357.
- T87a A.J. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **86**(1987)5060.
- T87b A.J. Thakkar, en *Density Matrices and Density Functions*, editado por R. Erdahl y V.H. Smith Jr. (Reidel, Dordrecht, 1987), pgs. 553-581.
- T87c A.J. Thakkar, *J. Phys. B* **20**(1987)3939.
- T89a A. Tachibana, *Intern. J. Quantum Chem.* **35**(1989)361.

- W35a C.F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* **96**(1935)431.
- W41a D.V. Widder, *The Laplace Transform* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1941).
- W66a R.J. Weiss, *X-Ray Determinations of Electron Distributions* (Wiley, Nueva York, 1966).
- W70a A. Wragg y D.C. Dowson, *IEEE Trans. Inform. Theory* **IT-16**(1970)226.
- W73a G.A. Wilson y A. Wragg, *J. Inst. Math. Appl.* **12**(1973)165.
- W75a H. Weinstein, P. Politzer y S. Srebrenik, *Theor. Chim. Acta* **38**(1975)159.
- W77a B. Williams (ed.), *Compton Scattering: The Investigation of Electron Momentum Distributions* (McGraw-Hill, Nueva York, 1977).
- W78a A. Wehrl, *Rev. Mod. Phys.* **50**(1978)221.
- W79a A. Wehrl, *Rep. Math. Phys.* **16**(1979)353.
- W79b W. Weyrich, P. Pattison y B.G. Williams, *Chem. Phys.* **41**(1979)271.
- W85a W.M. Westgate, A.M. Simas y V.H. Smith Jr., *J. Chem. Phys.* **83**(1985)4054.
- W86a W.M. Westgate, A.D. Byrne, V.H. Smith, Jr. y A.M. Simas, *Can. J. Phys.* **64**(1986)1351; erratum **67**(1989)543.
- W91a A. Wehrl, *Rep. Math. Phys.* **30**(1991)119.
- Y84a W. Yue y L.J. Janmin, *Phys. Scr.* **30**(1984)414.
- Z87a Y. Zhang y M. Fink, *Phys. Rev. A* **35**(1987)1943.
- Z91a Y. Zhang, A.W. Ross y M. Fink, *Phys. Rev. A* **43**(1991)3548.