Por, T -11-76

T
12
81

DEPARTAMENTO DE FISICA MODERNA.
UNIVERSIDAD DE GRANADA.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 8 MAYO 1989
ENTRADA NUM. 759

DISTRIBUCIONES DE CARGA Y DE MOMENTO EN ATOMOS: COTAS A LA DENSIDAD EN EL ORIGEN Y A LA ENTROPIA DE INFORMACION.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 61965855 2
Nº Copia C21204962

JC Angulo

JUAN CARLOS ANGULO IBAÑEZ

Mayo 1989. GRANADA

Agradezco el contínuo esfuerzo y la dedicación en la dirección del trabajo a D. Jesús Sánchez-Dehesa, así como el apoyo de I. Porras y F.J. Gálvez.

Gracias también a la Dirección del Departamento de Física Moderna de la Universidad de Granada, por los medios técnicos puestos a mi disposición, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A mis hermanos,
por su colaboración,
y a mis padres y amigos,
por su aliento.

DISTRIBUCIONES DE CARGA Y DE MOMENTO EN ATOMOS: COTAS A LA DENSIDAD EN EL ORIGEN Y A LA ENTROPIA DE INFORMACION

I.- INTRODUCCION

1.- Motivación 2
2.- Densidades electrónicas de carga y de momento 9
3.- Entropía de información 12

II.- TECNICA VARIACIONAL DE ACOTACION

4.- Método general 17
5.- Funcionales del tipo $\int \rho^n d\vec{r}$ y $\int \gamma^n d\vec{p}$ 19
6.- Cotas a $\rho(0)$ y $\gamma(0)$ 25
7.- Cotas a las entropías de información 30

III.- TECNICAS NO-VARIACIONALES DE ACOTACION DE $\rho(0)$ Y $\gamma(0)$

8.- Desigualdad de Hölder generalizada 37
9.- Problema de momentos de Stieltjes 45
10.- Teorema de Pólya 50

IV.- CONCLUSION

11.- Resumen 55
12.- Conclusiones 58

REFERENCIAS 60

TABLAS 66

GRAFICAS 80

I.- INTRODUCCION

1.- MOTIVACION

La representación de las magnitudes físicas de los sistemas de muchos fermiones (átomos, moléculas, núcleos,...) en términos de la densidad monoparticular $\rho(\vec{r})$ es un objetivo largamente perseguido en el estudio mecano-cuántico de tales sistemas, como ya lo muestran los trabajos de Thomas [T26] y Fermi [F27]. Sin embargo, es a partir de 1964 en que Hohenberg y Kohn [HK64] extienden conceptualmente la idea de que $\rho(\vec{r})$ es la variable básica para caracterizar todas las propiedades del estado fundamental de los sistemas electrónicos, cuando la obtención rigurosa de funcionales de la densidad, $F[\rho]$, para las distintas magnitudes multifermiónicas se convierte en un problema fundamental de la moderna Teoría Funcional de la Densidad [R80,BD81,L81,GD82,LM83,L83,P83a,AD84,BGH85,DP85,ES86,MD87,GP88,PY89]. En general, la puesta en práctica de esta idea plantea numerosas dificultades debido fundamentalmente a que la conexión entre el potencial monoparticular del sistema y su densidad $\rho(\vec{r})$ es muy complicada y poco conocida, a pesar del considerable esfuerzo realizado en los últimos años [P83a,ES86,MD87,PY89].

No obstante, se han desarrollado funcionales de la densidad que, aunque no son exactas, resultan calculables explícitamente y dan lugar a cotas inferiores y superiores a las magnitudes de los sistemas multifermiónicos. Además, se han encontrado empíricamente funcionales $F[\rho]$ para diferentes propiedades de, especialmente, los sistemas atómicos y moleculares.

El formalismo de Hohenberg-Kohn puede transcribirse al espacio de momentos como ha sugerido Henderson [H81] basándose en la formulación de Levy [L79] de la Teoría Funcional de la Densidad. Sin embargo, al igual que en el caso del espacio de posiciones, no se conoce ninguna funcional universal $F[\gamma]$ de la densidad de momento $\gamma(\vec{p})$ del sistema, aunque sí se han propuesto varias funcionales locales de la densidad [PPG82].

Es natural, por tanto, la necesidad de un estudio detallado de los distintos aspectos de la densidad monoparticular $\rho(\vec{r})$ y de la densidad de momento $\gamma(\vec{p})$ de una parte y, de otra, un conocimiento más amplio de las funcionales de la densidad que caracterizan ciertas magnitudes específicas fundamentales de los sistemas multifermiónicos.

En esta memoria se tratan sólamente los sistemas atómicos, aunque numerosas aplicaciones son también generalizables a moléculas y a núcleos finitos. Se estudian:

a) Un aspecto local de la densidad electrónica de un átomo o ión como es su valor en el origen, es decir, la densidad de carga atómica en el núcleo, $\rho(0)$, y la densidad atómica de momento en el origen, $\gamma(0)$.
b) Una propiedad global del sistema, la entropía de información en el espacio de posiciones, S_ρ, y en el espacio de momentos, S_γ.

Específicamente, partiendo de características generales de las densidades electrónicas del sistema (e.g. positividad, monotonía decreciente, convexidad), se analizan las magnitudes $\rho(0)$ y S_ρ por medio de los valores esperados de la posición, $\langle r^\alpha \rangle$, y las magnitudes $\gamma(0)$ y S_γ en términos de los valores esperados del momento, $\langle p^\alpha \rangle$. Se encuentran desigualdades entre tales magnitudes usando cuatro técnicas matemáticas diferentes: un método variacional [DG85,GD87,DG88], el problema de momentos de Stieltjes [ST50], la desigualdad de Hölder generalizada [MO79] y un teorema de Pólya [PS76]. Estas desigualdades permiten la acotación de las densidades en el origen y de las entropías de información vía los valores esperados anteriormente mencionados, de forma rigurosa (independiente del modelo) y, a veces, muy precisa.

El conocimiento de cotas y desigualdades rigurosas entre las magnitudes y observables físicos permite obtener información detallada e independiente del modelo acerca de la naturaleza dinámica del sistema en consideración y constituye una ayuda valiosa para establecer los límites de validez de los modelos usados en el estudio de su estructura interna.

La densidad de carga en el núcleo, $\rho(0)$, juega un papel

importante en el estudio de numerosos problemas físicos [T81], tales como, por ejemplo, la determinación de los desplazamientos isotópicos de los espectros atómicos [BBB84,BBP87,O87] y la violación de la paridad [BB74,HW76]. Además, $\rho(0)$ está relacionada con numerosas magnitudes fundamentales y/o experimentalmente medibles de los sistemas atómicos, tales como la energía de enlace total [HHT78,F78], la energía de atracción electrón-núcleo [S84], las energías cinética y de intercambio atómicas de Thomas-Fermi [PB85], así como la densidad de carga media $<\rho>$ [TL80,GC86a,G89]. Asimismo, el conocimiento de $\rho(0)$ es necesario en el marco de las teorías autoconsistentes para determinar el comportamiento asintótico de la densidad de momento $\gamma(\vec{p})$ [BS73,MS77], la densidad radial de momento $I(p)=4\pi p^2\gamma(p)$ [BS73,MS77], el perfil de Compton (i.e. la distribución de longitudes de onda centradas alrededor de la longitud de onda Compton de los rayos X dispersados inelásticamente por el átomo) J(q) [BS73,MS77] y el factor de forma o factor de scattering de rayos X atómico (i.e. el cociente entre la amplitud de la onda difundida coherentemente por un átomo y la amplitud con que sería difundida elásticamente por un sólo electrón) [BS73,GL70,TS78] y el comportamiento para pequeños valores de "r" de la densidad de carga $\rho(\vec{r})$.

No obstante, no se conocen expresiones exactas de $\rho(0)$ para los sistemas atómicos con excepción de los átomos hidrogenoides. Unicamente existen cálculos aproximados [WBS86] con funciones de onda Hartree-Fock [CR74] y algunas parametrizaciones [TL80,BBB84,BBP87,O87,C89]. Se hace, por tanto, necesaria, la obtención de cotas rigurosas a $\rho(0)$. Las únicas cotas superiores de esta naturaleza son las de Hoffmann-Ostenhof et al [HHT78] en términos de $<r^{-2}>$ y de la carga nuclear Z para átomos arbitrarios, y las de King [K84] en términos de $<r_1^{-2}>$ y $<r_{12}^{-2}>$ para átomos esféricos. Las primeras son de alta precisión, siendo las segundas de peor calidad. Además, se han encontrado cotas superiores aproximadas [TL80] por medio de $<r^{\alpha}>$ con $\alpha>-3$ y $<\rho^{\alpha}>$ con $\alpha>1$. En cuanto a las cotas inferiores de $\rho(0)$, sólamente King [K84] para átomos esféricos y más recientemente Gálvez y Dehesa [GD88] para cualquier tipo de átomos han encontrado resultados rigurosos aunque la precisión de las cotas obtenidas no es elevada. En esta memoria, se generalizan y se mejora la precisión de estas cotas al

obtener expresiones para ellas que dependen de más de un único valor esperado radial [GPA88,ADG89a,ADG89b].

La densidad electrónica de momento en el origen, $\gamma(0)$, es mucho menos conocida que $\rho(0)$. No existen expresiones exactas de $\gamma(0)$ pero sí cálculos aproximados [PPG82,GC86b,GG84,WSS85] para algunos átomos usando funciones de onda Hartree-Fock [CR74]. Más aún, sólo se conocen las cotas inferiores de Dehesa y Gálvez [GD88] en términos de un único valor esperado $\langle p^{\alpha} \rangle$, $-3<\alpha<5$, para átomos con una densidad de momento $\gamma(p)$ monótonamente decreciente desde el origen. En esta memoria se extienden dichas cotas, obteniéndose para ellas expresiones que dependen de dos o incluso tres valores esperados (ver sección 6 y capítulo III). Además, se han analizado [ADG89a] estas cotas en un marco Hartree-Fock no-relativista [CR74], observandose en todos los átomos considerados ($Z \leq 54$) una mejora sustancial de calidad, comparada con las conocidas con anterioridad.

La entropía de información de un sistema es una medida de información estrechamente relacionada con los conceptos termodinámicos de entropía y desorden [J57,W78]. Es una medida de la falta de información que se tiene sobre el sistema descrito por una distribución de probabilidad. La entropía S_{ρ} mide la incertidumbre en la localización del sistema en el espacio de posiciones, mientras que S_{γ} mide la incertidumbre en la predicción del momento del sistema [ACD72,BM75]. Aunque la utilidad de este concepto en la física de los sistemas de muchos cuerpos fué descubierta por Jaynes [J57], cuya hipótesis de entropía máxima proporciona un método de construcción de toda la mecánica estadística [L78a], su aplicabilidad a numerosos problemas mecano-cuánticos se ha desarrollado de forma creciente en los últimos años [BM75,F78,SPD80,P83b,D83,TTL85,S85,BP85,MU88] y especialmente en conexión con los sistemas atómicos y moleculares [GS79,GS81,K81,KM83,GBP84,GSC85,PRG86,GB87].

Las entropías de información S_{ρ} y S_{γ} de los sistemas atómicos no pueden calcularse analíticamente de forma exacta. Existen cálculos aproximados de estas magnitudes en el modelo Thomas-Fermi [G84] y en el modelo Hartree-Fock no-relativista [GSC85]. Sin embargo, recientemente se han encontrado [GB87], de forma rigurosa, cotas inferiores a S_{ρ} y S_{γ} en términos de $\langle r^2 \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$

respectivamente, y cotas superiores a dichas entropías en términos de $\langle p^2 \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ también respectivamente. Además, se han hallado cotas inferiores rigurosas no sólo a a la diferencia de entropías $S_\rho - S_\gamma$ [GB87] sino también a la suma $S_\rho + S_\gamma$ [BM75,F78,BBB84,GB87], lo que es más relevante debido a su significado físico y a su aplicabilidad como medida de la calidad de las funciones de onda atómicas [GSC85]. En esta memoria se generalizan (ver sección 7) las cotas anteriores de las entropías de información atómicas, encontrándose expresiones para ellas en términos de los valores esperados $\langle r^\alpha \rangle$ y $\langle \ln r \rangle$, y de $\langle p^\alpha \rangle$ y $\langle \ln p \rangle$ según estemos en el espacio de posiciones o en el de momentos respectivamente. Además, se hace un análisis detallado de la precisión de las cotas obtenidas en el modelo Hartree-Fock con las funciones de onda de Clementi y Roetti [CR74], observándose que es superior al 95% en todos los átomos estudiados ($Z \leq 54$) [ADG89c].

Las cotas obtenidas en esta memoria requieren solamente una información parcial de las densidades electrónicas del sistema, a saber, uno o varios valores esperados radiales. Además, los valores esperados de orden entero son, por lo general, experimentalmente medibles y están asociados con magnitudes físicas fundamentales del sistema. Así, por ejemplo, los valores esperados $\langle r^{-1} \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ corresponden básicamente al potencial electrón-núcleo y a la susceptibilidad diamagnética del átomo [FM68,M75] respectivamente. Otras relaciones de $\langle r^\alpha \rangle$ con varias propiedades atómicas son discutidas en [FM68]. Además, para átomos e iones de capa cerrada, se conocen reglas de suma que involucran estos valores esperados y el factor de scattering atómico [SO63,BS73,OS82,G89], lo cual facilita su determinación experimental. De otra parte, los valores $\langle p \rangle$, $\langle p^2 \rangle$ y $\langle p^4 \rangle$ representan, salvo un factor multiplicativo constante, la energía de intercambio de Dirac-Slater, la energía cinética no-relativista y la corrección relativista de Breit-Pauli a la energía cinética en átomos [E73,PST86].

Los procesos de scattering Compton de rayos X y rayos γ [E73,W77,KS77,TSS80] así como los de dispersión de electrones [BF74,BLK78,BF86] permiten obtener información experimental muy precisa sobre las densidades de carga y de momento de los átomos. En particular, mencionemos que la altura del pico del perfil

Compton atómico, J(0), viene dado por el valor esperado $\langle p^{-1} \rangle$, y que los distintos $\langle p^{\alpha} \rangle$ pueden extraerse a partir del factor de forma recíproco $B(\vec{r})$, o sea, de la transformada de Fourier de la densidad de momento [WPW79,TSS81].

En sistemas atómicos y moleculares, el valor esperado $\langle p^2 \rangle$ es medible en experimentos termoquímicos y espectroscópicos, obteniéndose también integrando perfiles de Comptom adecuadamente ponderados, que se miden a su vez tanto en experimentos de difusión de rayos X o rayos γ como en procesos (e,2e).

Por otra parte, algunos experimentos de scattering de electrones por núcleos a muy alta energía permiten comprobar [LR71,FL72] que el comportamiento de los defasajes para pequeños valores del momento angular viene determinado por $\langle \ln r \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$.

Esta memoria está estructurada en cuatro capítulos que abarcan doce secciones. En la sección 2 se discuten algunas propiedades globales de las densidades de carga y de momento atómicas y se pone de manifiesto por vez primera, si bien numéricamente, la convexidad de $\rho(r)$ para todos los átomos del H al Xe. A continuación, en la sección 3, se analizan muy brevemente algunos conceptos conocidos de entropía de un sistema físico, centrándonos en las entropías de información asociadas con las densidades de carga y de momento.

El capitulo II comienza con una descripción del método variacional de acotación empleado (sección 4) para una funcional de la densidad arbitraria, $F(\rho)$, y continúa (sección 5) con una aplicación ya conocida [GD87,DG88,DGP89a,DGP89b] a funcionales del tipo ρ^n, señalándose de paso las cotas que subsiguientemente se obtienen para algunas magnitudes físicas fundamentales, tales como la energía de intercambio Thomas-Fermi K_0, la energía cinética Thomas-Fermi T_0 y la densidad media de carga $\langle \rho \rangle$. Seguidamente, se utiliza este método variacional para hallar cotas inferiores y superiores (i) a la densidad de carga atómica en el núcleo y a la densidad de momento atómica en el origen (sección 6) [GPA88,ADG89a,ADG89b], y (ii) a las entropías de información atómicas S_ρ y S_γ (sección 7) [ADG89c].

En el capítulo III se describen y se aplican a algunas magnitudes sobre las que versa fundamentalmente esta memoria (a saber, $\rho(0)$ y $\gamma(0)$) tres métodos alternativos de acotación: la

desigualdad de Hölder generalizada (sección 8), el problema de momentos de Stieltjes (sección 9) y el teorema de Pólya (sección 10). Finalmente, en el capítulo IV se resumen las mejores cotas obtenidas a las magnitudes fundamentales de esta memoria (sección 11) y se señalan brevemente las conclusiones más relevantes (sección 12).

2.- DENSIDADES ELECTRONICAS DE CARGA Y DE MOMENTO

En esta sección, se describen algunas características generales conocidas de la densidad atómica de carga $\rho(\vec{r})$ y la densidad atómica de momento $\gamma(\vec{p})$, que se utilizan en este trabajo. Además, se estudian numéricamente estas y otras características (en particular, la convexidad de la densidad de carga) en todos los átomos neutros con Z≤54 partiendo de las funciones de onda Hartree-Fock no relativistas [CR74].

La primera propiedad de las densidades atómicas es la de positividad, o sea

$$\rho(\vec{r}) \geq 0 \tag{1}$$

$$\gamma(\vec{p}) \geq 0 \tag{2}$$

Las figuras 1 y 2 representan las densidades de carga del berilio (Z=4) y del kripton (Z=36), mientras que la figura 3 da las densidades de momento para los átomos de aluminio (Z=13), kripton y plata (Z=47), respectivamente, como casos ilustrativos.

Una segunda propiedad de $\rho(r)$ es la de unimodalidad con modo en el origen, o sea, que la densidad de carga es monótonamente decreciente desde el origen. La función $\rho(r)$ satisface

$$\rho(0) \geq \rho(r) \tag{3}$$

$$\rho'(r) \leq 0 \tag{4}$$

Esto ha sido comprobado numéricamente [S71,WPS75,SSK88] pero aún no se ha demostrado rigurosamente. Sin embargo, si se conoce una relación rigurosa entre los valores de la densidad de carga y de su primera derivada en el origen [K57,S63], a saber

$$\rho'(0) = -2Z\rho(0) \tag{5}$$

La densidad atómica de momento $\gamma(p)$ no posee en general las propiedades (3) y (4). Algunos átomos, sin embargo, si presentan

una $\gamma(p)$ monótonamente decreciente [GCP83,WSS85,GC85]. Este es el caso de H, He, Li, Be, B, C, N, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn. Otro grupo de átomos (e.g. Co, Ni, Cu, Zn, Tc, Ru, Rh, Ag, Cd) no presentan monotonía decreciente en $\gamma(p)$, aunque verifican la relación $\gamma(0)\geq\gamma(p)$. Un tercer grupo de átomos (e.g. O, F, Ne, Si, P, S, Cl, Ar, Ge, As, Se, Br, Kr, Pd, Sb, Te, I, Xe) presentan el máximo absoluto para $p\neq0$. En la gráfica 3 se muestran tres átomos, representativos de cada uno de los tres grupos (aluminio, plata y kripton respectivamente). Aunque aquí sólo hemos mostrado las densidades electrónicas de algunos átomos, hemos evaluado las densidades Hartree-Fock $\rho(r)$ y $\gamma(p)$ de todos los átomos con $Z\leq54$.

Una tercera propiedad, hasta ahora poco explorada, es la de convexidad de la densidad de carga $\rho(r)$. Para ello, es necesario que se satisfaga $\rho''(r)\geq0$.

A este respecto, el único resultado conocido [HH77] muestra que la densidad de carga es, efectivamente, convexa fuera de una esfera de radio cuyo valor depende del potencial de ionización atómico. Nosotros hemos calculado la función $\rho''(r)$ para todos los átomos con $Z\leq54$ usando las funciones de onda Hartree-Fock de Clementi y Roetti. Las figuras 4 y 5 muestran la función $\rho''(r)$ para algunos átomos. En algunos casos, y a pesar de que no puede apreciarse en las gráficas, se ha encontrado que la función $\rho''(r)$ se hace negativa, aunque con un valor extremadamente pequeño, varios órdenes de magnitud inferior a $\rho''(0)$. El efecto de los errores numéricos sobre estas magnitudes sigue siendo estudiado, como posible causa de la ligera negatividad de $\rho''(r)$ en algunas regiones.

La densidad de momento $\gamma(p)$ no es, en general, convexa. Puede ocurrir que algunos átomos posean esta propiedad, pero ésto no es explorado en esta memoria.

Por último, consideraremos el comportamiento de las densidades electrónicas a cortas y grandes distancias del origen. Lo más destacable de las densidades electrónicas Hartree-Fock en torno al origen es su finitud. Son valores no nulos y finitos. Por otra parte, el decrecimiento de $\rho(r)$ a largas distancias es exponencial, concretamente del tipo $e^{-\mu r}$ [BS73], mientras que $\gamma(p)$ decrece como p^{-8} [BS73,T87], es decir, mucho más lentamente.

Estas propiedades son tanto más importantes en esta memoria cuanto que limitan el orden α de los valores esperados $\langle r^\alpha \rangle$ y $\langle p^\alpha \rangle$, que son los pilares básicos de nuestro sistema de acotación. En efecto, las propiedades asintóticas de $\rho(r)$ y $\gamma(p)$ permiten calcular sólo los momentos $\langle r^\alpha \rangle$ con $-3<\alpha$, y los momentos $\langle p^\alpha \rangle$ con $-3<\alpha<5$, restricciones que habrán de ser tenidas en cuenta a la hora de calcular las cotas a las diversas magnitudes.

Por claridad, signifiquemos la normalización a utilizar en adelante:

$$\int \rho(\vec{r})\, d\vec{r} = \int \gamma(\vec{p})\, d\vec{p} = 1 \qquad (6)$$

$$\langle r^\alpha \rangle \equiv \int r^\alpha \rho(\vec{r})\, d\vec{r} \qquad \langle p^\alpha \rangle \equiv \int p^\alpha \gamma(\vec{p})\, d\vec{p} \qquad (7)$$

3.- ENTROPIA DE INFORMACION

La entropía es una magnitud física que relaciona aspectos macroscópicos y microscópicos de los sistemas de muchas partículas, en forma estadística o probabilista. Puede ser interpretada como una medida del "caos" en un estado "mezcla" mecano-cuántico de estados puros.

En mecánica cuántica, uno distingue entre observables y estados. Los observables se describen matemáticamente como operadores autoadjuntos sobre un espacio de Hilbert. Los estados se caracterizan a través de una matriz densidad f, que representa un operador hermítico definido positivo y con traza unidad. El valor esperado de un observable A en el estado f es

$$\langle A \rangle = Tr(fA) \qquad (1)$$

La entropía no es un observable, sino una propiedad del estado del sistema.

La entropía de von Neumann [N27] se define como

$$S(f) = -Tr(f \ln f) \qquad (2)$$

verificándose Tr(f)=1 (normalización).

Es siempre mayor o igual a cero, y sólo es cero para estados puros, es decir, aquellos en que un autovalor es 1, y los restantes nulos.

La entropía es una medida de nuestra ignorancia sobre un sistema, descrito por una matriz densidad o, en el caso clásico, por una distribución de probabilidad, lo que nos permite aplicar resultados de teoría de la información a la Física.

El límite clásico para (2) se obtiene sustituyendo la matriz densidad por la probabilidad de distribución en el espacio fásico, $f(\vec{r},\vec{p})$, y haciendo la sustitución

$$Tr \longrightarrow \int d\vec{r}d\vec{p} \qquad (3)$$

De esta forma, obtenemos la entropía de Shannon [S48].

La distribución de probabilidad en el espacio fásico puede ser factorizada:

$$f(\vec{r},\vec{p}) = \rho(\vec{r})\gamma(\vec{p}) \tag{4}$$

Uno puede demostrar que

$$Tr(A) = \int <\vec{r},\vec{p}|A|\vec{r},\vec{p}> \, d\vec{r}d\vec{p} \tag{5}$$

Definiendo

$$f^{cl}(\vec{r},\vec{p}) \equiv <\vec{r},\vec{p}|f|\vec{r},\vec{p}> \tag{6}$$

como la distribución clásica de probabilidad en el espacio fásico, entonces

$$\int f^{cl}(\vec{r},\vec{p}) \, d\vec{r}d\vec{p} = Tr(f) = 1 \tag{7}$$

$$S = \int -<\vec{r},\vec{p}|f \ln f|\vec{r},\vec{p}> \, d\vec{r}d\vec{p} \tag{8}$$

La aproximación clásica consiste en sustituir

$$<\vec{r},\vec{p}|f \ln f|\vec{r},\vec{p}> \longrightarrow f^{cl} \ln f^{cl} \tag{9}$$

y, por tanto,

$$\int f^{cl} \, d\vec{r}d\vec{p} = 1 \tag{10}$$

$$S^{cl} \equiv -\int f^{cl} \ln f^{cl} \, d\vec{r}d\vec{p} \tag{11}$$

o bien, a partir de (4):

$$S^{cl}(f) = S^{cl}(\rho) + S^{cl}(\gamma) \tag{12}$$

Debido a la concavidad de la función $-x \ln x$, se comprueba [W78,T83] que

$$S \leq S^{cl} \tag{13}$$

Para muchas matrices densidad, el error debido a la sustitución (9) es despreciable. La aproximación es tanto mejor cuanto más "suave" es f^{cl} [W79].

En principio, S^{cl} podría llegar a ser negativa, puesto que $f^{cl}(\vec{r},\vec{p})$ puede ser mayor que 1. Pero como

$$\int f^{cl}(\vec{r},\vec{p})\ d\vec{r}d\vec{p} = 1 \qquad (14)$$

el volumen de la región donde f>1 debería ser menor que 1, es decir, estamos intentando localizar una partícula en una región de volumen <1 en el espacio fásico, o dicho de otro modo, estamos violando el Principio de Incertidumbre.

Puede también demostrarse que la entropía clásica es siempre mayor o igual que 1 [LB78b].

Esta entropía clásica puede ser considerada como un caso particular de la entropía generalizada de Boltzmann-Gibbs-Shannon (BGS) [O76]. Se define como

$$S_{BGS} \equiv -\int \frac{d\nu}{d\mu} \ln \frac{d\nu}{d\mu}\, d\mu \qquad (15)$$

donde ν y μ deben cumplir ciertas condiciones. La entropía clásica se obtiene con

$$d\mu = d\vec{r}d\vec{p} \qquad (16)$$

$$d\nu = f^{cl}d\vec{r}d\vec{p} \qquad (17)$$

Una generalización importante de la entropía de Shannon fue introducida por Kullback y Leibler [KL51]. Es la entropía relativa, con

$$d\mu = \sigma\ d\vec{r}d\vec{p} \qquad (18)$$

$$d\nu = \rho\ d\vec{r}d\vec{p} \qquad (19)$$

siendo σ y ρ distribuciones de probabilidad. En mecánica cuántica, se define la entropía relativa entre dos matrices como

$$S(\sigma|\rho) = \mathrm{Tr}[\rho(\ln \rho - \ln \sigma)] \tag{20}$$

cantidad positiva (**Teorema de Gibbs**) como se verá en la sección 7.

El concepto más general en este sentido es la entropía de Segal [S60], que engloba a la entropía clásica y a la mecano-cuántica.

Aquí nos centraremos en las entropías de información atómicas de carga S_ρ y de momento S_γ, cuyas definiciones son:

$$S_\rho \equiv -\int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \tag{21}$$

$$S_\gamma \equiv -\int \gamma(\vec{p}) \ln \gamma(\vec{p}) \, d\vec{p} \tag{22}$$

Diversas cotas a las entropías de información S_ρ y S_γ han sido obtenidas en los últimos años [LT79,J86,SE87,ES88,S89]. En particular, Bialynicki-Birula y Mycielski [B75,BM75] han conseguido acotar inferiormente de forma rigurosa la suma $S_\rho+S_\gamma$ como:

$$S_\rho+S_\gamma \geq 3(1 + \ln \pi) \tag{23}$$

Recientemente, Gadre et al han estudiado las características de esta desigualdad en sistemas atómicos [GSC85] y han obtenido [GB87], a su vez, nuevas cotas superiores e inferiores a S_ρ, S_γ, $S_\rho+S_\gamma$ y $S_\rho-S_\gamma$ en términos de $\langle r^2 \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$. Con la normalización adoptada en (2.6) y (2.7), obtiene cotas a las entropías de información S_ρ y S_γ,

$$\frac{3}{2}\left(1 + \ln \frac{2\pi\langle r^2\rangle}{3}\right) \geq S_\rho \geq \frac{3}{2}\left(1 + \ln \frac{3\pi}{2\langle p^2\rangle}\right) \tag{24}$$

$$\frac{3}{2}\left(1 + \ln \frac{2\pi\langle p^2\rangle}{3}\right) \geq S_\gamma \geq \frac{3}{2}\left(1 + \ln \frac{3\pi}{2\langle r^2\rangle}\right) \tag{25}$$

a las diferencias de entropías $S_\rho-S_\gamma$ y $S_\gamma-S_\rho$,

$$S_\rho - S_\gamma \geq 3 \ln \frac{3}{2\langle p^2 \rangle} \tag{26}$$

$$S_\gamma - S_\rho \geq 3 \ln \frac{3}{2\langle r^2 \rangle} \tag{27}$$

y a la suma de entropías $S_\rho + S_\gamma$,

$$S_\rho + S_\gamma \leq 3(1 + \ln \pi) + \frac{3}{2} \ln \frac{4\langle r^2 \rangle \langle p^2 \rangle}{9} \tag{28}$$

Todos estos resultados son reproducidos y ampliamente generalizados en esta memoria, obteniéndose cotas de una precisión y calidad (ver sección 7) más elevadas.

II.- TECNICA VARIACIONAL DE ACOTACION

4.- METODO GENERAL

Dada una funcional de la densidad en la forma

$$F = \int F[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \qquad (1)$$

queremos obtener la función $f(\vec{r})$ que haga máxima o mínima a F, sujeta a un conjunto de restricciones:

$$\int g_i(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \equiv \sigma_i = \int g_i(\vec{r})f(\vec{r})d\vec{r} \qquad i=1,...,k \qquad (2)$$

Para ello, se emplea el método de los multiplicadores de Lagrange [DG85]. Sean $\lambda_1,...,\lambda_k$ dichos multiplicadores. Entonces, si $f(\vec{r})$ sufre una variación de primer orden, la condición de extremal impuesta a $f(\vec{r})$ hace que

$$\delta \left(\int F[f(\vec{r})]d\vec{r} - \sum_i \lambda_i \int g_i(\vec{r})f(\vec{r})d\vec{r} \right) = 0 \qquad (3)$$

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

Como

$$\delta F[f] = F'[f]\ \delta f \qquad (4)$$

se obtiene

$$\int F'[f(\vec{r})]\delta f(\vec{r})d\vec{r} - \sum_i \lambda_i \int g_i(\vec{r})f(\vec{r})d\vec{r} = 0 \qquad (5)$$

Esto debe ser válido para cualquier $\delta f(\vec{r})$, lo cual exige que

$$F'[f(\vec{r})] = \sum_i \lambda_i g_i(\vec{r}) \qquad (6)$$

Para obtener la expresión final de $f(\vec{r})$, habrá que:

a) Despejar $f(\vec{r})$ de la expresión (6).
b) Calcular los λ_i en términos de los σ_i a partir de (2).

Este proceso será más o menos factible en función de:

a) La complejidad de la funcional F'[f].
b) El número de restricciones σ_i.
c) La complejidad de las funciones $g_i(\vec{r})$.

La determinación del tipo de extremal $f(\vec{r})$ obtenido (máximo o mínimo) será específica para cada funcional F[f].

En el caso de que F"[f] tenga un signo definido, la comprobación es clara, sin más que hacer un desarrollo de Taylor de F[f] en torno a $f=\rho$:

$$F[f] = F[\rho] + F'[\rho](\rho-f) + \frac{1}{2} F''[\rho_1](\rho-f)^2 \qquad (7)$$

siendo ρ_1 una función comprendida entre f y ρ. Obviamente, por (2) y (6), queda

$$\int F[f]d\vec{r} - \int F[\rho]d\vec{r} = \frac{1}{2} \int (\rho-f)^2 F''[\rho_1]d\vec{r} \qquad (8)$$

cuyo signo está definido si lo está el de $F''[\rho_1]$.

5.- FUNCIONALES DEL TIPO $\int \rho^n d\vec{r}$ Y $\int \gamma^n d\vec{p}$

Como primera aplicación del procedimiento descrito anteriormente, se puede tomar una funcional de la forma

$$F[\rho] = \rho^n \tag{1}$$

$$\omega_n \equiv \int \rho^n d\vec{r} \tag{2}$$

exigiendo que algunos momentos del extremal coincidan con los de la densidad real:

$$g_i(\vec{r}) = r^i \tag{3}$$

$$\sigma_i = \langle r^i \rangle = \int r^i \rho(\vec{r}) d\vec{r} \tag{4}$$

Esta técnica ha sido ampliamente desarrollada en los últimos años [DG85].

Tenemos

$$F'[f] = nf^{n-1} \tag{5}$$

$$nf^{n-1} = \sum_i \lambda_i r^i \tag{6}$$

Luego

$$f(\vec{r}) = f(r) = \frac{1}{n} \left(\sum \lambda_i r^i \right)^{\frac{1}{n-1}} \tag{7}$$

con

$$\sigma_i = \int r^i f(\vec{r}) d\vec{r} \tag{8}$$

Ha sido fácil despejar $f(\vec{r})$ de (6). Quedan por calcular los λ_i en (7).

Aún no ha sido resuelto dicho problema cuando se involucran tres o más restricciones. Con dos ligaduras se obtiene

$$f(r) = \left[\frac{\lambda r^{\alpha} + \mu r^{\beta}}{n} \right]^{\frac{1}{n-1}} \qquad (\alpha > \beta) \qquad (9)$$

Los signos de λ y μ determinan cuatro casos posibles, aunque sólo tres de ellos con significado físico. En efecto, con $\lambda<0$ y $\mu<0$, no estaría definido f(0). Además, la condición $f(\infty)=0$ limita los valores posibles de n.

Por tanto, las posibilidades restantes son:

a) $\lambda>0$, $\mu>0$, $n<1$
b) $\lambda>0$, $\mu<0$, $n>1$
c) $\lambda<0$, $\mu>0$, $n>1$

Cada una de ellas da lugar a una densidad f(r) diferente. La primera genera una cota superior a ω_n con $n<1$, mientras que las dos restantes dan lugar a cotas inferiores, pero con diferentes restricciones a los parámetros α y β.Todo el procedimiento se encuentra exhaustivamente descrito en [DGP89b].

A modo de ejemplo, desarrollemos el caso (c). La densidad f(r) es, en este caso

$$f_c(r) = \begin{cases} C \left[\frac{r^{\beta}}{n} \left(a^{\alpha-\beta} - r^{\alpha-\beta} \right) \right]^{\frac{1}{n-1}} & \text{si } r \le a \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \qquad (10)$$

donde C y a son parámetros a determinar a partir de (8). La solución final es [DGP89b]:

$$\omega_n \ge C_c(\alpha,\beta,n) \left[\frac{\langle r^{\beta} \rangle^{n(\alpha+3)-3}}{\langle r^{\alpha} \rangle^{n(\beta+3)-3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad \text{con } \alpha > \beta > \frac{3(1-n)}{n} \qquad (11)$$

donde

$$C_C(\alpha,\beta,n) = n^n\ (\alpha-\beta)^{2n-1}\left[4\pi B\left(\frac{n(\beta+3)-3}{(\alpha-\beta)(n-1)},\frac{2n-1}{n-1}\right)\right]^{-(n-1)} \times$$

$$\times\left[\frac{[n(\beta+3)-3]^{n(\beta+3)-3}}{[n(\alpha+3)-3]^{n(\alpha+3)-3}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \qquad (12)$$

El símbolo B representa la función beta, definida como:

$$B(x,y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} = \int_0^1 t^{x-1}(1-t)^{y-1}dt \qquad (13)$$

Las restricciones a α y β que aparecen en (11) provienen de la exigencia de finitud de $\langle r^\alpha\rangle$, $\langle r^\beta\rangle$ y la propia cota.

Con el mismo procedimiento, se obtiene la cota correspondiente al caso (b):

$$\omega_n \geq C_b(\alpha,\beta,n)\left[\frac{\langle r^\alpha\rangle^{-n(\beta+3)+3}}{\langle r^\beta\rangle^{-n(\alpha+3)+3}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad \text{con } \beta < \alpha < \frac{3(1-n)}{n} \qquad (14)$$

donde

$$C_b(\alpha,\beta,n) = n^n\ (\alpha-\beta)^{2n-1}\left[4\pi B\left(\frac{-n(\alpha+3)+3}{(\alpha-\beta)(n-1)},\frac{2n-1}{n-1}\right)\right]^{-(n-1)} \times$$

$$\times\left[\frac{[-n(\alpha+3)+3]^{-n(\alpha+3)+3}}{[-n(\beta+3)+3]^{-n(\beta+3)+3}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \qquad (15)$$

Trabajando en el espacio de momentos, se obtiene expresiones análogas que nos permiten acotar $\int \gamma^n d\vec{p}$ en términos de $\langle p^\alpha\rangle$ y $\langle p^\beta\rangle$.

Finalizaremos esta sección estudiando el comportamiento de las cotas y las magnitudes acotadas dentro del modelo de Thomas-Fermi, a lo largo de la tabla periódica. De acuerdo con el tratamiento efectuado en [DP82], se observa que:

$$\omega_n \sim Z^{n-1} \qquad \text{si} \quad 1/2<n<2 \qquad (16.a)$$

$$\langle r^{\alpha} \rangle \sim Z^{-1} \qquad \text{si} \quad \alpha>3 \qquad (16.b)$$

$$\langle p^{\alpha} \rangle \sim Z^{\alpha-1} \qquad \text{si} \quad 5>\alpha>3 \qquad (16.c)$$

$$\langle r^{3} \rangle \sim Z^{-1} \ln Z \qquad \langle p^{3} \rangle \sim Z^{2} \ln Z \qquad (16.d)$$

$$\langle r^{\alpha} \rangle \sim Z^{-\alpha/3} \qquad \langle p^{\alpha} \rangle \sim Z^{2\alpha/3} \qquad \text{si} \quad 3>\alpha>-3/2 \qquad (16.e)$$

$$\langle r^{-3/2} \rangle \sim Z^{1/2} \ln Z \qquad \langle p^{-3/2} \rangle \sim Z^{-1} \ln Z \qquad (16.f)$$

$$\langle r^{\alpha} \rangle \sim Z^{-(\alpha+1)} \qquad \langle p^{\alpha} \rangle \sim Z^{-1} \qquad \text{si} \quad -3/2>\alpha>-3 \qquad (16.g)$$

Algunos valores interesantes de n, y algunos valores particulares para α y β, son:

a) <u>n = 4/3</u>

La energía de intercambio en el modelo de Thomas-Fermi es, en valor absoluto, para sistemas de Z fermiones [D30]:

$$K_0 = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} Z^{4/3} \int \rho^{4/3} d\vec{r} \qquad (17)$$

En este caso, la restricción de (14) pasa a ser

$$\beta < \alpha < -3/4 \qquad (18)$$

En el caso particular $\alpha=-1$, $\beta=-2$

$$K_0 \geq \left(\frac{81Z^4}{625\pi^2}\ \frac{\langle r^{-1}\rangle^5}{\langle r^{-2}\rangle}\right)^{1/3} \tag{19}$$

En el modelo Thomas-Fermi (exacto para $Z \longrightarrow \infty$), la energía de intercambio crece con Z en la forma $Z^{5/3}$, mientras que la cota (21) lo hace como $Z^{14/9}$. La discrepancia es muy pequeña, por lo que es de esperar una variación en las cotas con Z no muy significativa para Z muy grande. Esto puede ser observado en la gráfica 6.

b) <u>n = 5/3</u>

La energía cinética electrónica en el mismo modelo es [T26,LM83]:

$$T_0 = \frac{3}{10}\ (3\pi^2)^{2/3}\ Z^{5/3} \int \rho^{5/3} d\vec{r} \tag{20}$$

Ahora, la restricción de (11) es

$$\alpha > \beta > -6/5 \tag{21}$$

En el caso particular $\alpha=0$, $\beta=-1$, tenemos

$$T_0 \geq Z^{5/3}\ \frac{\langle r^{-1}\rangle^2}{96^{1/3}} \tag{22}$$

Esta cota, al igual que el valor de la energía cinética, en el modelo Thomas-Fermi, se comportan como $Z^{7/3}$ para Z muy grande (gráfica 7).

c) <u>n = 2</u>

La densidad media de carga es:

$$\langle\rho\rangle = \int \rho^2 d\vec{r} \tag{23}$$

Con $\alpha=0$, $\beta=-1$, la expresión (11) queda [DGP89a]

$$\langle\rho\rangle \geq \frac{\langle r^{-1}\rangle^3}{9\pi} \qquad (24)$$

En el modelo Thomas-Fermi, la cota crece linealmente con Z, mientras que $\langle\rho\rangle$ es infinito en el mismo modelo. De todos modos, se observan claramente las discrepancias entre el valor exacto y la cota en la gráfica 8.

6.- COTAS A $\rho(0)$ Y $\gamma(0)$

Los resultados obtenidos en la sección anterior pueden ser utilizados para acotar $\rho(0)$ y $\gamma(0)$, como veremos a continuación, sin más que tener en cuenta algunas de las propiedades de las que disfrutan $\rho(r)$ y $\gamma(p)$.

Como vimos en la sección 2, la densidad electrónica de carga verifica

$$\rho(0) \geq \rho(r) \equiv \frac{1}{4\pi} \int \rho(\vec{r})\, d\Omega \qquad (1)$$

en todos los átomos. En otros muchos (aproximadamente las dos terceras partes de aquellos con $Z \leq 54$), se verifica también

$$\gamma(0) \geq \gamma(p) \equiv \frac{1}{4\pi} \int \gamma(\vec{p})\, d\Omega_p \qquad (2)$$

Trabajemos con las densidades promediadas angularmente. Consideremos

$$\omega_n^0 \equiv \int [\rho(r)]^n d\vec{r} \quad , \quad n \in \mathbb{R} \qquad (3)$$

A partir de (1) se obtiene

$$\omega_{n+1}^0 \equiv \int [\rho(r)]^{n+1} d\vec{r} \leq [\rho(0)]^n \int \rho(r)\, d\vec{r} = [\rho(0)]^n \qquad (4)$$

y, por tanto,

$$\rho(0) \geq [\omega_{n+1}^0]^{1/n} \qquad (5)$$

Las cotas inferiores a ω_{n+1}^0 coinciden con las correspondientes a ω_{n+1}, puesto que éstas se expresan en términos de magnitudes radiales. De este modo, se obtiene un conjunto de cotas inferiores a $\rho(0)$, variables de acuerdo con el parámetro n. Numéricamente, se observa que el valor máximo de estas cotas se produce cuando $n \longrightarrow \infty$, en cuyo caso las expresiones se simplifican bastante [GPA88]:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi}\left[\frac{(\beta+3)^{\alpha+3}}{(\alpha+3)^{\beta+3}}\,\frac{\langle r^{\beta}\rangle^{\alpha+3}}{\langle r^{\alpha}\rangle^{\beta+3}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \qquad \text{con } \alpha > \beta > -3 \qquad (6)$$

De igual forma, para aquellos átomos en los que $\gamma(0)\geq\gamma(p)$, se obtiene

$$\gamma(0) \geq \frac{1}{4\pi}\left[\frac{(\beta+3)^{\alpha+3}}{(\alpha+3)^{\beta+3}}\,\frac{\langle p^{\beta}\rangle^{\alpha+3}}{\langle p^{\alpha}\rangle^{\beta+3}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \qquad \text{con } \alpha > \beta > -3 \qquad (7)$$

Es interesante hacer notar que las desigualdades (6) y (7) se transforman en igualdades en el límite $\beta \longrightarrow -3$.

La variación de $\rho(0)$ y $\langle r^{\alpha}\rangle$ con Z, en el límite $Z \longrightarrow \infty$, puede ser estudiada en el modelo de Thomas-Fermi [DP82], como se vió en la sección anterior.

Cuando $\alpha,\beta>-3/2$, las cotas a $\rho(0)$ crecen como Z. Esto significa que la calidad de las mismas empeora cuando aumenta Z.

En el caso $\alpha,\beta<-3/2$, el comportamiento de $\rho(0)$ y el de las cotas es el mismo, es decir, como Z^2, por lo que la calidad debe ser más o menos independiente de Z para Z suficientemente grande. Pero en este caso, estamos obligados a trabajar con momentos de orden no-entero.

Un caso particular interesante de la desigualdad (6) ocurre cuando $\alpha=-1$, $\beta=-2$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi}\,\frac{\langle r^{-2}\rangle^{2}}{\langle r^{-1}\rangle} \qquad (8)$$

Puede mostrarse que esta cota va como $Z^{5/3}$ y que su precisión es la más elevada entre todas las cotas a $\rho(0)$ dependientes de dos momentos cualesquiera de orden entero, como se puede ver en la tabla 1 y en la gráfica 9.

A pesar de su menor precisión, merece la pena señalar explícitamente algunas cotas del tipo (6) que dependen de valores esperados que representan magnitudes fundamentales o son

experimentalmente medibles (e.g., $\langle r^{-1} \rangle$ y $\langle r^{-2} \rangle$) o son de especial interés (e.g. $\langle \ln r \rangle$). Así por ejemplo, cuando $\alpha=2$ y $\beta=-1$,

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left[\frac{32}{25} \frac{\langle r^{-1} \rangle^5}{\langle r^2 \rangle^2} \right]^{1/3} \tag{9}$$

y cuando $\beta=0$ y $\alpha \longrightarrow 0$, se tiene

$$\rho(0) \geq \frac{3}{4\pi} e^{-3\langle \ln r \rangle - 1} \tag{10}$$

ya que la cantidad $\langle r^{\alpha} \rangle^{1/\alpha}$ tiende a $e^{\langle \ln r \rangle}$, como puede comprobarse sin más que aplicar la regla de L'Hopital.

En cuanto a $\gamma(0)$, la tabla 2 muestra los resultados para aquellos átomos que verifican (2). En el caso $\alpha=-1$, $\beta=-2$:

$$\gamma(0) \geq \frac{1}{8\pi} \frac{\langle p^{-2} \rangle^2}{\langle p^{-1} \rangle} \tag{11}$$

Cuando $\beta=0$ y hacemos $\alpha \longrightarrow 0$, la expresión correspondiente es, haciendo uso de (7):

$$\gamma(0) \geq \frac{3}{4\pi} e^{-3\langle \ln p \rangle - 1} \tag{12}$$

Las fórmulas (10) y (12) ligan valores locales de las densidades con valores esperados útiles en la acotación de la entropía de información, como veremos en la sección siguiente.

Otro modo de explotar este procedimiento de acotación de $\rho(0)$ consiste en considerar la distribución $-\rho'(r)$. Hemos comprobado computacionalmente que, en todos los átomos con $Z \leq 54$, se verifica

$$-\rho'(0) \geq -\rho'(r) \tag{13}$$

Teniendo en cuenta que existe una sencilla relación entre los valores esperados radiales de $\rho(r)$ y $-\rho'(r)$, como veremos en la sección 10, y haciendo uso de la relación de Kato (2.5), se

obtienen dos nuevas cotas aplicando la expresión (6) a la distribución $-\rho'(r)$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi Z}\left[\frac{[(\beta+3)(\beta+4)\langle r^{\beta}\rangle]^{\alpha+4}}{[(\alpha+3)(\alpha+4)\langle r^{\alpha}\rangle]^{\beta+4}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \quad \text{con } \alpha>\beta>-3 \qquad (14)$$

$$\rho(0) \leq \frac{(2Z)^{\alpha+3}}{4\pi}(\alpha+3)(\alpha+4)\langle r^{\alpha}\rangle \quad \text{con} \quad \alpha>-3 \qquad (15)$$

La expresión (15) pasa a ser una identidad cuando se toma el límite $\alpha \longrightarrow -3$.

Nótese que, de esta manera, se obtiene no sólo nuevas cotas inferiores (aun cuando de menor calidad que las anteriores) sino también cotas superiores a $\rho(0)$ en términos de un único valor esperado de orden $\alpha>-3$. Quizás los casos más interesantes desde un punto de vista de la precisión, corresponden a la desigualdad (14) con $\alpha=-1$ y $\beta=-2$, y a la desigualdad (15) con $\alpha=-2$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{36\pi Z}\frac{\langle r^{-2}\rangle^3}{\langle r^{-1}\rangle^2} \qquad (16)$$

$$\rho(0) \leq \frac{Z\langle r^{-2}\rangle}{\pi} \qquad (17)$$

La calidad de la cota inferior (16) es analizada para todos los átomos con $Z\leq 54$ en el marco Hartree-Fock y comparada con la cota (8) en la figura 9 y en la tabla 3. Se observa que la utilización de la relación de Kato ("cusp condition") hace que al cota (16) caiga siempre por debajo de la cota (8) y que la separación entre ambas se haga paulatinamente más grande a medida que aumenta el número atómico. Esto último es una consecuencia directa de que, debido a (5.16), la cota (16) varía como $Z^{4/3}$ mientras que la cota (8) crece como $Z^{5/3}$ tal como hemos señalado anteriormente.

De otra parte, las cotas superiores (15) y (17) generalizan ampliamente la única cota superior conocida hasta ahora, a saber

la de Hoffmann-Ostenhof [HHT78], $Z\langle r^{-2}\rangle/2\pi$, pero son de inferior calidad. Además, la cota (17) se comporta, habida cuenta de (5.16), como Z^2 siendo su bondad ilustrada en la tabla 4 y en la gráfica 9 para todos los átomos del H (Z=1) al Xe (Z=54) en el marco Hartree-Fock de Clementi y Roetti.

7.- COTAS A LAS ENTROPIAS DE INFORMACION

Como hemos visto en la sección 3, la entropía de información asociada a una distribución de probabilidad $\rho(\vec{r})$ se expresa como

$$S_\rho = -\int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \qquad (1)$$

con la condición de normalización

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \qquad (2)$$

En esta sección estudiaremos la funcional

$$F[\rho] = -\rho \ln \rho \qquad (3)$$

con la restricción (2). Vamos a obtener cotas a S_ρ en términos de

a) $\langle r^\alpha \rangle$ con $\alpha > 0$
b) $\langle r^\alpha \rangle$ y $\langle \ln r \rangle$ con $\alpha \neq 0$

Las cotas del tipo (a) son, desde luego, un caso particular de las del tipo (b). Por tanto, sólo desarrollaremos el caso (b).

El procedimiento es válido para cualquier distribución de probabilidad y, por tanto, los resultados son también aplicables a S_γ.

Sea $f(\vec{r})$ una distribución de probabilidad tal que

$$\int f(\vec{r}) d\vec{r} = 1 = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \qquad (4)$$

Entonces, se verifica

$$\int \rho(\vec{r}) \ln \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \geq \int \rho(\vec{r}) \ln f(\vec{r}) \, d\vec{r} \qquad (5)$$

En efecto, desarrollando en serie de Taylor la función $\rho \ln f$ en torno a $f=\rho$, se obtiene

$$\rho \ln f = \rho \ln \rho + (f-\rho) - (\rho/\rho_1^2)(f-\rho)^2 \qquad (6)$$

siendo ρ_1 una función comprendida entre f y ρ. Integrando y teniendo en cuenta (4) se obtiene la desigualdad (5), cuyo miembro izquierdo es, salvo un signo, la entropía de información asociada a $\rho(\vec{r})$.

Estudiaremos la expresión (5) para la función $f(\vec{r})$ definida como

$$f(r) = Ar^m e^{-ar^\alpha} \qquad (7)$$

La constante de normalización A se obtiene a partir de (4). Distinguiremos los casos $\alpha<0$ y $\alpha>0$, ya que con $\alpha=0$ no es posible la normalización.

Si $\alpha>0$, la normalización es factible sólo si $m>-3$, mientras que para $\alpha<0$ ha de verificarse $m<-3$. Se obtiene:

$$A = \frac{\alpha\ a^{\frac{m+3}{\alpha}}}{4\pi\Gamma\left(\frac{m+3}{\alpha}\right)} \qquad \text{con } m>-3 \qquad \text{si } \alpha>0 \qquad (8)$$

$$A = -\frac{\alpha\ a^{\frac{m+3}{\alpha}}}{4\pi\Gamma\left(\frac{m+3}{\alpha}\right)} \qquad \text{con } m<-3 \qquad \text{si } \alpha<0 \qquad (9)$$

La expresión (5) proporciona un conjunto de cotas a la entropía S_ρ usando funciones del tipo (7):

$$S_\rho \leq -\ln A - m\langle \ln r\rangle + a\langle r^\alpha\rangle \qquad (10)$$

Para cada valor de α, puede minimizarse la cota (10) respecto a los parámetros "a" y "m". La minimización respecto al parámetro "a" da como resultado:

$$a = \pm \frac{m+3}{\alpha<r^{\alpha}>} \tag{11}$$

donde el signo a considerar es el mismo que el de α.

No es posible efectuar el mismo proceso para el parámetro "m" de forma analítica, pero sí computacionalmente.

Obtenemos así dos conjuntos infinitos de cotas superiores a S_ρ. Uno corresponde a cotas en términos de momentos de orden positivo:

$$S_\rho \leq S_\rho^m(\alpha) \equiv \frac{m+3}{\alpha} - m<\ln r> + \ln \left[\frac{4\pi\Gamma\left(\frac{m+3}{\alpha}\right)}{\alpha} \left(\frac{\alpha<r^{\alpha}>}{m+3}\right)^{\frac{m+3}{\alpha}} \right] \tag{12}$$

con $\alpha>0$ y $m>-3$.

Se puede obtener una expresión similar usando un momento de orden negativo, en la forma

$$S_\rho \leq S_\rho^m(-\alpha) \equiv \frac{m-3}{\alpha} + m<\ln r> + \ln \left[\frac{4\pi\Gamma\left(\frac{m-3}{\alpha}\right)}{\alpha} \left(\frac{\alpha<r^{-\alpha}>}{m-3}\right)^{\frac{m-3}{\alpha}} \right] \tag{13}$$

con $\alpha>0$ y $m>3$. El término derecho de la desigualdad (13) corresponde a la entropía de información de la distribución:

$$f(r) = Ar^{-m}e^{-ar^{-\alpha}} \tag{14}$$

La restricción $m>3$ impide prescindir, en este caso, del término $<\ln r>$.

La desigualdad (12) con $m=0$ se reduce a:

$$S_\rho \leq S_\rho^0(\alpha) \equiv \frac{3}{\alpha} + \ln \left[\frac{4\pi\Gamma(3/\alpha)}{\alpha} \left(\frac{\alpha<r^{\alpha}>}{3}\right)^{3/\alpha} \right] \tag{15}$$

Algunos casos particulares de esta desigualdad son:

$\alpha=1$:
$$S_\rho \leq S_\rho^0(1) \equiv 3 + \ln \left[\frac{8\pi<r>^3}{27} \right] \tag{16}$$

$\alpha=2$:
$$S_\rho \leq S^0_\rho(2) \equiv \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln\left[\frac{2\pi\langle r^2\rangle}{3}\right] \qquad (17)$$

En (13) no es posible tomar m=0, debido a la restricción en "m". Por ello, con este método no podemos acotar S_ρ en términos de un solo valor esperado de orden negativo, sino que necesitamos $\langle r^{-\alpha}\rangle$ y $\langle \ln r\rangle$. En particular, la desigualdad (13) para $\alpha=1$ y $\alpha=2$ da lugar a

$$S_\rho \leq S^m_\rho(-1) \equiv m-3 + m\langle \ln r\rangle + \ln\left[4\pi\Gamma(m-3)\left(\frac{\langle r^{-1}\rangle}{m-3}\right)^{m-3}\right] \qquad (18)$$

$$S_\rho \leq S^m_\rho(-2) \equiv \frac{m-3}{2} + m\langle \ln r\rangle + \ln\left[2\pi\Gamma\left(\frac{m-3}{2}\right)\left(\frac{2\langle r^{-2}\rangle}{m-3}\right)^{\frac{m-3}{2}}\right] \qquad (19)$$

respectivamente.

Todos estos resultados son aplicables tanto a la densidad electrónica de carga, $\rho(\vec{r})$, como a la densidad electrónica de momento, $\gamma(\vec{p})$, sin más que sustituir $\langle r^\alpha\rangle$ y $\langle \ln r\rangle$ por $\langle p^\alpha\rangle$ y $\langle \ln p\rangle$ respectivamente.

Así pues puede escribirse que

$$S_\gamma \leq S^m_\gamma(\alpha) \qquad \text{con } \alpha>0 \text{ y } m>-3 \qquad (20)$$

$$S_\gamma \leq S^m_\gamma(-\alpha) \qquad \text{con } \alpha>0 \text{ y } m>3 \qquad (21)$$

La desigualdad (20) con m=0 da lugar a

$$S_\gamma \leq S^0_\gamma(\alpha) \equiv \frac{3}{\alpha} + \ln\left[\frac{4\pi\Gamma(3/\alpha)}{\alpha}\left(\frac{\alpha\langle p^\alpha\rangle}{3}\right)^{3/\alpha}\right] \qquad (22)$$

la cual para $\alpha=1$ y $\alpha=2$ se reduce a

$\alpha=1$:
$$S_\gamma \leq S^0_\gamma(1) \equiv 3 + \ln\left[\frac{8\pi\langle p\rangle^3}{27}\right] \qquad (23)$$

$\alpha=2$:
$$S_\gamma \leq S_\gamma^0(2) \equiv \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln\left[\frac{2\pi\langle p^2\rangle}{3}\right] \qquad (24)$$

Las desigualdades (15)-(24) generalizan y engloban las de Gadre y Bendale [GB87] que hemos recogido en la sección 3 de esta memoria. Hemos llevado a cabo un análisis de estas desigualdades en los átomos con Z≤54, usando las funciones de onda Hartree-Fock de Clementi y Roetti [CR74]. Algunos resultados de este análisis se muestran en las tablas 5 a 10 y en las figuras 10 a 15.

En la tabla 5 y la figura 10 se comparan los valores Hartree-Fock y las cotas superiores $S_\rho^0(\alpha)$ con $\alpha=1,2$ dadas por (16)-(17) de la entropía S_ρ. Se observa que (i) las cotas $S_\rho^0(\alpha)$ presentan el mismo comportamiento con Z que el valor Hartree-Fock $S_\rho(HF)$, (ii) $S_\rho(HF) \leq S_\rho^0(1) < S_\rho^0(2)$ y (iii) el porcentaje "$100*S_\rho(HF)/S_\rho^0(\alpha)$" para la cota $S_\rho^0(1)$ varía entre el 100% (H) al 68% (Xe) y entre el 97.4% (H) al 47.2% (Xe) para el caso $S_\rho^0(2)$; esta variación no es monótona sino que presenta discontinuidades abruptas en los valores de Z correspondientes a los átomos con capas cerradas.

Una comparación análoga para la entropía de momento S_γ entre los valores Hartree-Fock y las cotas superiores $S_\gamma^0(\alpha)$ con $\alpha=1,2$ se lleva a cabo en la tabla 6 y la figura 11. Se observa que: (i) el comportamiento cualitativo global de las cotas es el mismo que el valor Hartree-Fock $S_\gamma(HF)$ aunque no presentan las suaves discontinuidades de este último, (ii) $S_\gamma(HF) < S_\gamma^0(1) < S_\gamma^0(2)$ y (iii) el porcentaje del valor Hartree Fock contenido en la cota varía del 99.4% (H) al 93.1% (Xe) para el caso $S_\gamma^0(1)$ y del 92.8% (H) al 83.3% (Xe) para el caso $S_\gamma^0(2)$. Vemos como la calidad de las cotas (que dependen de $\langle r^\alpha\rangle$ ó $\langle p^\alpha\rangle$ respectivamente) a la entropía de información es (a) más uniforme y más elevada en el espacio de momentos que en el espacio de posiciones, y (b) mejor cuando $\alpha=1$, mostrando un paulatino empeoramiento a medida que aumenta α.

En las tablas 7 y 8 y en la figura 12 se analizan asimismo las cotas $S_\rho^m(\alpha)$ con $m\neq0$ y $\alpha=1,2$ y $-1,-2$ que vienen dadas por las desigualdades (12) y (13) respectivamente, y se comparan con el

valor Hartree-Fock $S_\rho(HF)$. El valor óptimo de "m" utilizado para cada átomo viene también recogido en las mencionadas tablas, observándose un comportamiento muy uniforme con Z salvo para los átomos muy ligeros. Es interesante subrayar que al ser m≠0, estas cotas $S_\rho^m(\alpha)$ dependen no sólo de $\langle r^\alpha \rangle$ sino también de $\langle \ln r \rangle$, y que dichas cotas presentan el mismo comportamiento Hartree-Fock no sólo cualitativamente sino también cuantitativamente, como ocurre en el caso $S_\rho^m(1)$ cuya calidad es de un porcentaje superior al 97% en todos los átomos estudiados ($Z \leq 54$).

En las tablas 9 y 10 y en la figura 13 se estudian las cotas $S_\gamma^m(\alpha)$ con m≠0 y α=1,2 y -1,-2, junto con la correspondiente magnitud Hartree-Fock $S_\gamma(HF)$. Asimismo, se da en dichas tablas el valor óptimo de "m" utilizado. A subrayar nuevamente que como m≠0, estas cotas dependen no sólo de $\langle p^\alpha \rangle$ sino también de $\langle \ln p \rangle$. Se observa que dichas cotas son en todos los casos de excelente calidad, llegando ésta a ser para la cota $S_\gamma^m(1)$ superior al 99% en todos los átomos considerados ($Z \leq 54$).

La figura 14 recoge la comparación entre las cotas $S_\rho^0(1)$, $S_\rho^m(1)$ y el valor Hartree-Fock $S_\rho(HF)$. Se observa que:

i) $S_\rho(HF) \leq S_\rho^m(1) \leq S_\rho^0(1)$

ii) la inclusión del valor esperado $\langle \ln r \rangle$ mejora de tal manera la cota $S_\rho^0(1)$ que la cota resultante $S_\rho^m(1)$ puede ser considerada casi como el valor computacional de la entropía de información para $\rho(r)$.

Comentarios análogos pueden hacerse para S_γ a partir de la figura 15, donde se estudian comparativamente las cotas $S_\gamma^0(\alpha)$, $S_\gamma^m(\alpha)$ y $S_\gamma(HF)$.

Otra desigualdad interesante se obtiene a partir de (3.23), (15) y (22):

$$\langle r^\alpha \rangle^{3/\alpha} \langle p^\beta \rangle^{3/\beta} \geq \frac{\pi e^{3(1-1/\alpha-1/\beta)}}{16} \frac{\alpha\beta(3/\alpha)^{3/\alpha}(3/\beta)^{3/\beta}}{\Gamma(3/\alpha)\Gamma(3/\beta)} \qquad (25)$$

con $\alpha, \beta > 0$.

Esta desigualdad generaliza para todo $\alpha,\beta>0$ la cota $\langle r^2\rangle\langle p^2\rangle\geq 9/4$ obtenida por diversos autores [GC86c,YJ84].

Por último, ha que hacer notar que la conjunción de (6.10) y (6.11) con (16) para obtener una cota a S_ρ en términos de $\langle r^\alpha\rangle$ y $\rho(0)$ exige que $m \geq 0$, para conservar el sentido de las desigualdades. En este caso, se observa que el valor óptimo para m es m=0, es decir, se reduce a la expresión (25). Igual ocurre para S_γ.

8.- DESIGUALDAD DE HÖLDER GENERALIZADA

Hasta el momento, hemos obtenido cotas a $\rho(0)$ y $\gamma(0)$ mediante un procedimiento variacional, teniendo en cuenta que

$$\rho(0) \geq \rho(r) \tag{1}$$

en átomos (y, en algunos, $\gamma(0) \geq \gamma(p)$), o bien que $\rho'(0) \leq \rho'(r)$, como se puso de manifiesto en la sección 2.

En esta sección, así como en las dos siguientes, se aprovecharán las propiedades de monotonía decreciente y de convexidad de la densidad atómica de carga para acotar $\rho(0)$.

Diversos teoremas de existencia de distribuciones de probabilidad, conocidos algunos de sus primeros momentos, así como desigualdades integrales que involucran a la misma distribución, son aplicables al estudio de la densidad electrónica de carga.

La desigualdad de Hölder generalizada [MO79] relaciona integrales construidas a partir de dos funciones h(r) y g(r) en la forma

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

$$\leq \left(\int_a^b |h(r)|^p \, d\alpha(r)\right)^{1/p} \left(\int_a^b |g(r)|^q \, d\alpha(r)\right)^{1/q} \tag{2}$$

siempre que se verifique

$$\text{i)} \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{m} \qquad (p,q,m > 0) \tag{3}$$

ii) $\alpha(r)$ es una función no-decreciente y acotada en [a,b]

El hecho de que $\rho'(r) \leq 0$ en todos los átomos, siendo $\rho(r)$ la densidad electrónica de carga promediada angularmente, permite

definir la medida

$$d\alpha(r) = -\rho'(r)dr \tag{4}$$

Claramente, $\alpha(r)$ es no-decreciente en $[0,+\infty)$, verificándose $-\rho(0) \leq \alpha(r) \leq 0$. Por tanto, está acotada.

En aquellos casos en que $\rho''(r) \geq 0$, la medida a definir es

$$d\beta(r) = \rho''(r)dr \tag{5}$$

Nuevamente, $\beta(r)$ es no-decreciente en $[0,+\infty)$, y está acotada entre $\rho'(0)$ y 0.

Esto nos permite utilizar la desigualdad de Hölder generalizada para obtener relaciones que involucren a $\rho(0)$, a través de los momentos de $-\rho'(r)$ ó $\rho''(r)$.

Sea la función de distribución

$$f(r) = -\rho'(r) \tag{6}$$

Entonces

$$\mu_\alpha \equiv \int_0^\infty r^\alpha f(r)dr = -\int_0^\infty r^\alpha \rho'(r)dr = \begin{cases} \rho(0) & \text{si } \alpha=0 \\ \dfrac{\alpha \langle r^{\alpha-3} \rangle}{4\pi} & \text{si } \alpha>0 \end{cases} \tag{7}$$

Los momentos correspondientes a la función de distribución

$$f(r) = \rho''(r) \tag{8}$$

son

$$\nu_\alpha \equiv \int_0^\infty r^\alpha f(r)dr = \int_0^\infty r^\alpha \rho''(r)dr = \begin{cases} 2Z\rho(0) & \text{si } \alpha=0 \\ \rho(0) & \text{si } \alpha=1 \\ \dfrac{\alpha(\alpha-1)}{4\pi} \langle r^{\alpha-4} \rangle & \text{si } \alpha>1 \end{cases} \tag{9}$$

donde se ha hecho uso de la condición (2.5) para $\alpha=0$. Nótese también que, en este caso, no existen los momentos con $0<\alpha<1$.

La aplicación de la desigualdad de Hölder generalizada a las funciones

$$h(r) = r^{\gamma} \qquad (\gamma \geq 0) \tag{10}$$

$$g(r) = r^{\delta} \qquad (\delta \geq 0) \tag{11}$$

con las medidas $\alpha(r)$ y $\beta(r)$, proporciona cotas al valor de la densidad electrónica de carga en el núcleo en términos de los valores esperados $\langle r^{\alpha} \rangle$.

Desarrollemos la expresión (2) para la medida $\alpha(r)$. En este caso:

$$\left[-\int_0^{\infty} r^{m(\gamma+\delta)} \rho'(r)\,dr\right]^{1/m} \leq \left[-\int_0^{\infty} r^{p\gamma} \rho'(r)\,dr\right]^{1/p} \left[-\int_0^{\infty} r^{q\delta} \rho'(r)\,dr\right]^{1/q} \tag{12}$$

o bien, haciendo uso de (7),

$$\left(\mu_{m(\gamma+\delta)}\right)^{1/m} \leq \left(\mu_{p\gamma}\right)^{1/p} \left(\mu_{q\delta}\right)^{1/q} \tag{13}$$

La aparición de $\rho(0)$ en esta desigualdad exige que, o bien $\gamma=0$ o bien $\delta=0$. En el caso $\delta=0$ se obtiene

$$[\mu_{m\gamma}]^{1/m} \leq [\mu_{p\gamma}]^{1/p} \; [\rho(0)]^{1/q} \tag{14}$$

con lo cual

$$\rho(0) \geq \frac{(\mu_{m\gamma})^{q/m}}{(\mu_{p\gamma})^{q/p}} = \frac{1}{4\pi} \; \frac{[m\gamma \; \langle r^{m\gamma-3} \rangle]^{q/m}}{[p\gamma \; \langle r^{p\gamma-3} \rangle]^{q/p}} \tag{15}$$

donde se han tenido en cuenta (3) y (7).

Sean

$$\beta = m\gamma - 3 \tag{16}$$

$$\alpha = p\gamma - 3 \tag{17}$$

Entonces, a partir de (3), (16) y (17), la expresión (15) queda finalmente en la forma

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left[\frac{[(\beta+3) \ <r^{\beta}>]^{\alpha+3}}{[(\alpha+3) \ <r^{\alpha}>]^{\beta+3}} \right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \tag{18}$$

con

$$\alpha > \beta > -3 \tag{19}$$

coincidiendo plenamente con la obtenida mediante la técnica variacional, donde no hubo que exigir la monotonía decreciente de la densidad.

Por tanto, todas las consideraciones efectuadas en la sección 6 acerca del comportamiento y la bondad de estas cotas pueden ser tenidas en cuenta también aquí.

La aplicación de la relación (2) cuando se considera la convexidad de la densidad de carga produce una serie de cotas a $\rho(0)$, a través de un proceso similar al desarrollado anteriormente.

La relación (2), teniendo en cuenta (5), (10) y (11), se transforma en

$$\left[\int_0^{\infty} r^{m(\gamma+\delta)} \rho''(r)\,dr\right]^{1/m} \leq \left[\int_0^{\infty} r^{p\gamma} \rho''(r)\,dr\right]^{1/p} \left[\int_0^{\infty} r^{q\delta} \rho''(r)\,dr\right]^{1/q} \tag{20}$$

Con la notación empleada en (9), se obtiene

$$\left(\nu_{m(\gamma+\delta)}\right)^{1/m} \leq \left(\nu_{p\gamma}\right)^{1/p} \left(\nu_{q\delta}\right)^{1/q} \tag{21}$$

En este caso, existen diversas combinaciones de los parámetros, que involucran a $\rho(0)$. Estas combinaciones se resumen en los siguientes casos:

a) $m(\gamma+\delta)=1$, $\gamma p=0$ ó $\delta q=0$ (22)

b) $m(\gamma+\delta)>1$, $\gamma p=0$ ó $\delta q=0$ (23)

c) $m(\gamma+\delta)>1$, $\gamma p=1$ ó $\delta q=1$ (24)

Cualquier elección diferente de éstas, teniendo en cuenta (3), produce relaciones triviales o en las cuales no aparece $\rho(0)$. Desarrollemos, pues, estos tres casos.

Tomemos $\gamma=0$, $m\delta=1$. Entonces, (21) se transforma en

$$(\nu_1)^{1/m} \leq (\nu_0)^{1/p} \ (\nu_{q\delta})^{1/q} \tag{25}$$

y haciendo uso de (9):

$$[\rho(0)]^{1/m} \leq [2Z\rho(0)]^{1/p} \left[\frac{q\delta(q\delta-1)}{4\pi} \ <r^{q\delta-4}>\right]^{1/q} \tag{26}$$

ya que

$$q\delta = \frac{q}{m} = 1 + \frac{q}{p} > 1 \tag{27}$$

Despejando $\rho(0)$ se consigue una cota superior:

$$\rho(0) \leq \frac{(2Z)^{q\delta-1}}{4\pi} \ q\delta(q\delta-1) \ <r^{q\delta-4}>, \qquad q\delta > 1 \tag{28}$$

o, definiendo $\alpha \equiv q\delta-4$:

$$\rho(0) \leq \frac{(2Z)^{\alpha+3}}{4\pi} \ (\alpha+3)(\alpha+4) \ <r^{\alpha}>, \qquad \alpha > -3 \tag{29}$$

que coincide con (6.17). En el caso particular $\alpha=-2$, queda

$$\rho(0) \leq \frac{Z<r^{-2}>}{\pi} \tag{30}$$

Es de esperar un empeoramiento de la cota con valores mayores de α, puesto que en el límite $\alpha \longrightarrow -3$, el miembro derecho de (29) vale $\rho(0)$. Es decir, nos acercamos tanto más al valor de $\rho(0)$ cuanto más bajo es el orden del momento involucrado.

¿Cómo se comportan estas cotas a lo largo de la tabla periódica?

Teniendo en cuenta los diferentes límites para $Z \longrightarrow \infty$, la cota (29) se comporta como Z^2 si $\alpha<-3/2$, y como $Z^{(2\alpha+9)/3}$ si $3>\alpha>-3/2$,

en cuyo caso $(2\alpha+9)/3>2$. Teniendo en cuenta que $\rho(0)$ crece como Z^2 para Z muy grande, es de esperar que la calidad de las cotas con $\alpha<-\frac{3}{2}$ no empeore cuando crezca Z, como se observa en la tabla 3 para Z grande.

Estudiemos ahora el caso $p\gamma=0$, $m\delta>1$. Entonces, la desigualdad obtenida es

$$(\nu_{m\delta})^{1/m} \leq (\nu_0)^{1/p} \quad (\nu_{q\delta})^{1/q} \tag{31}$$

o bien

$$\left[\frac{m\delta(m\delta-1)}{4\pi} <r^{m\delta-4}>\right]^{1/m} \leq [2Z\rho(0)]^{1/p} \left[\frac{q\delta(q\delta-1)}{4\pi} <r^{q\delta-4}>\right]^{1/q} \tag{32}$$

donde se ha tenido en cuenta que $q\delta>1$. En efecto:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{p} + \frac{1}{q} > \frac{1}{q} \quad \longrightarrow \quad m<q \quad \longrightarrow \quad q\delta>m\delta>1 \tag{33}$$

Definimos

$$\beta = m\delta-4 \tag{34}$$

$$\alpha = q\delta-4 \tag{35}$$

Lógicamente, $\alpha>\beta>-3$.

El desarrollo de la relación (32) a partir de (3), (34) y (35) lleva a

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi Z} \left[\frac{[(\beta+3)(\beta+4) <r^{\beta}>]^{\alpha+4}}{[(\alpha+3)(\alpha+4) <r^{\alpha}>]^{\beta+4}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \tag{36}$$

con

$$\alpha > \beta > -3 \tag{37}$$

Es la misma cota que se obtuvo usando la técnica variacional en (6.16).

Como caso particular, con $\alpha=-1$, $\beta=-2$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{36\pi Z} \frac{\langle r^{-2}\rangle^3}{\langle r^{-1}\rangle^2} \tag{38}$$

El comportamiento de estas cotas con $Z \longrightarrow \infty$ es del tipo $Z^{4/3}$ cuando $\alpha=-1$ y $\beta=-2$. Por tanto, a medida que crece Z empeora notablemente la calidad de las cotas, tal y como queda reflejado en la tabla 4 y en la gráfica 16.

Por último, veamos el caso $p\gamma=1$, $m(\gamma+\delta)>1$:

$$[\nu_{m(\gamma+\delta)}]^{1/m} \leq [\rho(0)]^{1/p} [\nu_{q\delta}]^{1/q} \tag{39}$$

con $q\delta>1$ necesariamente. Es decir:

$$\left[\frac{m(\gamma+\delta)[m(\gamma+\delta)-1]}{4\pi} \langle r^{m(\gamma+\delta)-4}\rangle\right]^{1/m} \leq$$

$$\leq [\rho(0)]^{1/p} \left[\frac{q\delta(q\delta-1)}{4\pi} \langle r^{\delta q-4}\rangle\right]^{1/q} \tag{40}$$

Con un desarrollo similar al efectuado anteriormente, se llega a

$$\rho(0) \geq \frac{1}{4\pi} \left[\frac{[(\beta+3)(\beta+4)\ \langle r^{\beta}\rangle]^{\alpha+3}}{[(\alpha+3)(\alpha+4)\ \langle r^{\alpha}\rangle]^{\beta+3}}\right]^{\frac{1}{\alpha-\beta}} \tag{41}$$

con

$$\alpha > \beta > -3 \tag{42}$$

En particular, para $\alpha=-1$, $\beta=-2$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{6\pi} \frac{\langle r^{-2}\rangle^2}{\langle r^{-1}\rangle} \tag{43}$$

En este caso, las cotas crecen como $Z^{5/3}$, algo más lentamente de lo que lo hace $\rho(0)$. Por tanto, los resultados empeoran

ligeramente con Z, como se pone de manifiesto en la tabla 11 y en la gráfica 16.

Finalmente, hay que hacer notar que la comparación de los resultados proporcionados hasta aquí refleja un empeoramiento importante de las mismas cuando se hace uso de la relación (debida a Kato) entre los valores de la densidad y su primera derivada en el origen ("cusp condition").

9.- PROBLEMA DE MOMENTOS DE STIELTJES

En esta sección, vamos a acotar $\rho(0)$ haciendo uso de una condición necesaria y suficiente de existencia de una función densidad, conocidos sus primeros momentos. Esta condición se expresa a través de varias relaciones determinantales.

Sea una función densidad $\phi(x)$ definida sobre el intervalo $[0,+\infty)$, cuyos momentos en torno al origen son

$$\mu_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha \phi(x)\,dx \qquad \alpha = 0,1,2,\ldots,p \tag{1}$$

Sea la función densidad $\Psi_k(x)=x^k\phi(x)$ definida sobre $[0,+\infty)$, con momentos

$$\nu_\alpha(k) = \int_0^\infty x^\alpha x^k \phi(x)\,dx, \quad k = 0,1,2,\ldots, \quad \alpha = 0,1,2,\ldots,n \tag{2}$$

y, por tanto,

$$\nu_\alpha(k) = \mu_{k+\alpha} \tag{3}$$

El teorema de Stieltjes [ST50,JR51,M56] se enuncia como sigue:"La condición necesaria y suficiente de existencia de la función densidad $\Psi_k(x)$ con momentos $\nu_\alpha(k)$ es que

$$\Delta_m \geq 0, \qquad m = 0,1,2,\ldots,\left[\frac{n}{2}\right] \tag{4}$$

$$\Delta_m^{(1)} \geq 0, \qquad m = 0,1,2,\ldots,\left[\frac{n-1}{2}\right] \tag{5}$$

siendo

$$\Delta_m = \begin{vmatrix} \nu_0(k) & \nu_1(k) & \ldots & \nu_m(k) \\ \nu_1(k) & \nu_2(k) & \ldots & \nu_{m+1}(k) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_m(k) & \nu_{m+1}(k) & \ldots & \nu_{2m}(k) \end{vmatrix} \tag{6}$$

$$\Delta_m^{(1)} = \begin{vmatrix} \nu_1(k) & \nu_2(k) \cdots\cdots \nu_{m+1}(k) \\ \nu_2(k) & \nu_3(k) \cdots\cdots \nu_{m+2}(k) \\ \vdots & \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \nu_{m+1}(k) & \nu_{m+2}(k) \cdots \nu_{2m+1}(k) \end{vmatrix} \tag{7}$$

y donde [x] representa el mayor entero menor o igual a x.

Cuando $k \geq 2$, en ninguno de los momentos involucrados aparece $\rho(0)$. Por tanto, sólo nos interesan los caso k=0 y k=1, salvo para obtener relaciones entre momentos.

Pero

$$\Delta_m(k=1) = \Delta_m^{(1)}(k=0) \tag{8}$$

y $\Delta_m^{(1)}(k=1)$ no contiene a $\rho(0)$. Es decir, que basta con estudiar las desigualdades con k=0 para obtener relaciones entre $\rho(0)$ y los momentos.

En este caso, (6) y (7) se transforman en

$$\begin{vmatrix} \mu_0 & \mu_1 \cdots\cdots \mu_m \\ \mu_1 & \mu_2 \cdots\cdots \mu_{m+1} \\ \vdots & \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \mu_m & \mu_{m+1} \cdots \mu_{2m} \end{vmatrix} \geq 0 \tag{9}$$

$$\begin{vmatrix} \mu_1 & \mu_2 \cdots\cdots \mu_{m+1} \\ \mu_2 & \mu_3 \cdots\cdots \mu_{m+2} \\ \vdots & \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \mu_{m+1} & \mu_{m+2} \cdots \mu_{2m+1} \end{vmatrix} \geq 0 \tag{10}$$

Como ya se hizo en la sección anterior, los momentos de la distribución $-\rho'(r)$ se notarán por μ_α, y los de $\rho''(r)$ por ν_α.

Por tanto

$$\mu_0 = \rho(0) \qquad \nu_0 = 2Z\rho(0)$$

$$\mu_1 = \frac{\langle r^{-2}\rangle}{4\pi} \qquad \nu_1 = \rho(0)$$

$$\mu_2 = \frac{\langle r^{-1}\rangle}{2\pi} \qquad \nu_2 = \frac{\langle r^{-2}\rangle}{2\pi} \qquad (11)$$

$$\mu_3 = \frac{3}{4\pi} \qquad \nu_3 = \frac{3\langle r^{-1}\rangle}{2\pi}$$

$$\mu_4 = \frac{\langle r\rangle}{\pi} \qquad \nu_4 = \frac{3}{\pi}$$

$$\mu_5 = \frac{5\langle r^2\rangle}{4\pi} \qquad \nu_5 = \frac{5\langle r\rangle}{\pi}$$

En el caso m=1, tomando los momentos de $-\rho'(r)$, se obtiene nuevamente (6.11), con la diferencia de que ahora ha sido necesario considerar la monotonía de $\rho(r)$, en lugar de la propiedad $\rho(0)\geq\rho(r)$. Por otra parte, cuando los momentos utilizados son los de $\rho''(r)$, se reproduce la expresión (8.30).

Todos los comentarios acerca de estos resultados, efectuados en las secciones 6 y 8 son, por tanto, aplicables a estos casos.

Cuando m=2, aparecen diversos determinantes 3×3. Para la distribución $-\rho'(r)$, se obtiene:

$$\Delta_2(k=0) \geq 0 \longrightarrow \rho(0) \geq \frac{1}{\pi}\,\frac{2\langle r^{-1}\rangle^3+\langle r^{-2}\rangle^2\langle r\rangle-3\langle r^{-2}\rangle\langle r^{-1}\rangle}{8\langle r^{-1}\rangle\langle r\rangle-9} \qquad (12)$$

donde se ha tenido en cuenta que $\langle r^{-1}\rangle\langle r\rangle \geq 9/8$, como se comprueba sin más que aplicar la condición $\Delta_1(k=2)\geq 0$.

Por otra parte, la convexidad de la densidad de carga permite obtener cotas a $\rho(0)$ a partir de (4) y (5). La primera de estas desigualdades implica la siguiente relación:

$$b-\sqrt{b^2-c} \leq \rho(0) \leq b+\sqrt{b^2-c} \qquad (13)$$

con $$b \equiv \frac{2Z\langle r^{-2}\rangle + \langle r^{-2}\rangle\langle r^{-1}\rangle - 3Z\langle r^{-1}\rangle^2}{4\pi} \qquad (14)$$

$$c \equiv \frac{\langle r^{-2}\rangle^3}{24\pi^2} \qquad (15)$$

y donde se ha considerado la positividad de 'b', cuya comprobación puede efectuarse aplicando el teorema de Pólya (ver sección siguiente) en la forma

$$\begin{vmatrix} 2\mu_1 & 3\mu_2 \\ 3\mu_2 & 4\mu_3 \end{vmatrix} > 0 \qquad (16)$$

Las cotas (13) son de muy baja calidad. La superior, al menos, mejora a las cotas superiores obtenidas hasta ahora en este trabajo, aunque no a la de [HH78].

La segunda desigualdad determinantal relativa a $\rho''(r)$ conlleva el siguiente resultado:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{12\pi} \frac{27\langle r^{-1}\rangle^3 + 10\langle r^{-2}\rangle^2\langle r\rangle - 36\langle r^{-2}\rangle\langle r^{-1}\rangle}{5\langle r^{-1}\rangle\langle r\rangle - 6} \qquad (17)$$

donde se ha considerado la relación

$$\langle r^{-1}\rangle\langle r\rangle \geq 6/5 \qquad (18)$$

obtenida a partir de (4) con m=1, k=3, usando los momentos de la distribución $\rho''(r)$.

Teniendo en cuenta los comportamientos asintóticos con Z de $\langle r^{\alpha}\rangle$ y $\langle p^{\alpha}\rangle$, descritos en la sección 6, vemos que las cotas (13) y (17) crecen como Z^2 (al igual que $\rho(0)$), mientras que (12) lo hace como $Z^{5/3}$, por lo que es de esperar peores resultados a medida que consideremos valores más grandes de Z, como se pone de manifiesto en las tablas 12 y 13, así como en las gráficas 17 y 18.

Para concluir esta sección, es importante hacer notar que

todos los resultados aquí obtenidos se presentan como casos particulares de la aplicación del teorema de Pólya, que será estudiado en la sección siguiente.

10.- TEOREMA DE PÓLYA

En la última sección sobre técnicas no-variacionales de acotación de $\rho(0)$, describiremos la aplicación de un teorema, debido a G. Pólya, en el que se relacionan los momentos de la distribución en forma de desigualdades determnantales, análogas a las sugeridas en el problema de momentos de Stieltjes, aunque con una libertad mayor en la elección de los parámetros. Como contrapartida, sólo podremos aplicar estos resultados para obtener cotas a $\rho(0)$ teniendo en cuenta la convexidad de la densidad de carga.

El teorema de Pólya [PS76] establece un conjunto de infinitas desigualdades determinantales construidas a partir de los momentos de una función f(r), no-negativa y no-creciente, definida sobre el intervalo $[0,+\infty)$.

Dado un conjunto de números reales diferentes cualesquiera, $\{a_1,a_2,\ldots,a_n\}$, se verifica:

$$\det\left[(a_\lambda+a_\mu+1)\int_0^\infty r^{a_\lambda+a_\mu} f(r)dr\right]_{\lambda,\mu=1,2,\ldots,n} \geq 0 \qquad (1)$$

siempre que existan dichas integrales. En el caso $a_i=a_j$ con $i\neq j$ el determinante vale cero.

Aplicaremos esta desigualdad para diferentes conjuntos $\{a_1,a_2,\ldots,a_n\}$ con la función

$$f(r) = -\rho'(r) \qquad (2)$$

que es no-negativa [SP71,WPS75] y, admitiendo la convexidad de la densidad de carga, es no-creciente.

Los momentos asociados a esta función son

$$\mu_\alpha = -\int_0^\infty r^\alpha \rho'(r)dr = \rho(0)\delta_{\alpha,0} + \frac{\alpha}{4\pi}\langle r^{\alpha-3}\rangle, \quad \alpha\geq 0 \qquad (3)$$

Como ha de ser $\alpha\geq 0$, ha de verificarse también $a_i\geq 0$, $i=1,\ldots,n$, y puesto que el único momento en que aparece $\rho(0)$ es

ν_0, uno de los coeficientes a_i debe ser nulo. Por tanto, todos los ensayos se harán con conjuntos de números reales de la forma $\{0,a_i\}_{i=2,...n}$ con $a_i>0$.

Probemos con $\{0,\beta\}$, $\beta>0$. Entonces

$$\begin{vmatrix} \mu_0 & (\beta+1)\mu_\beta \\ (\beta+1)\mu_\beta & (2\beta+1)\mu_{2\beta} \end{vmatrix} \geq 0 \qquad (4)$$

proporciona la siguiente cota a $\rho(0)$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi} \frac{\beta(\beta+1)^2}{2\beta+1} \frac{<r^{\beta-3}>^2}{<r^{2\beta-3}>} \qquad (\beta>0) \qquad (5)$$

o, empleando otra notación:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi} \frac{(\beta+3)(\beta+4)^2}{2\beta+7} \frac{<r^{\beta}>^2}{<r^{2\beta+3}>} \qquad (\beta>-3) \qquad (6)$$

Esta desigualdad aparece como un caso particular de la expresión (8.41), tomando $\alpha=2\beta+3$.

Sin embargo, el uso de determinantes de mayor orden puede proporcionar nuevas cotas a $\rho(0)$. En efecto, con $\{0,\beta,\gamma\}$ se obtiene

$$\begin{vmatrix} \mu_0 & (\beta+1)\mu_\beta & (\gamma+1)\mu_\gamma \\ (\beta+1)\mu_\beta & (2\beta+1)\mu_{2\beta} & (\beta+\gamma+1)\mu_{\beta+\gamma} \\ (\gamma+1)\mu_\gamma & (\beta+\gamma+1)\mu_{\beta+\gamma} & (2\gamma+1)\mu_{2\gamma} \end{vmatrix} \geq 0 \qquad (7)$$

cuyo desarrollo y, tras unos sencillos cambios de variable, da como resultado

$$\rho(0) \geq \frac{1}{2\pi}\,[(\beta+3)^2(\beta+4)^2(\gamma+3)(2\gamma+7)\langle r^{\beta}\rangle^2\langle r^{2\gamma+3}\rangle-$$

$$-(\beta+3)(\beta+4)(\gamma+3)(\gamma+4)(\beta+\gamma+6)(\beta+\gamma+7)\langle r^{\beta}\rangle\langle r^{\gamma}\rangle\langle r^{\beta+\gamma+3}\rangle+$$

$$+(\gamma+3)^2(\gamma+4)^2(\beta+3)(\beta+7)\langle r^{\gamma}\rangle^2\langle r^{2\beta+3}\rangle]/$$

$$/[4(\beta+3)(\gamma+3)(2\beta+7)(2\gamma+7)\langle r^{2\beta+3}\rangle\langle r^{2\gamma+3}\rangle-$$

$$-(\beta+\gamma+6)^2(\beta+\gamma+7)^2\langle r^{\beta+\gamma+3}\rangle^2] \qquad (8)$$

con $\beta>-3$, $\gamma>-3$.

La única posibilidad para obtener una cota en función de momentos de orden entero menor que 3 es $\beta=-1$, $\gamma=-2$ (ó bien, $\beta=-2$, $\gamma=-1$). En este caso, la desigualdad coincide con la (9.17), obtenida en la sección anterior, usando las mismas propiedades de la densidad.

¿Qué conexión existe, realmente, entre los teoremas de Stieltjes y de Pólya? El primero es una condición necesaria y suficiente de existencia de una distribución con unos determinados momentos, mientras que el segundo da una relación entre momentos, admitiendo la existencia de los mismos.

Existe una fácil conexión entre los momentos de las distribuciones $\rho(r)$, $-\rho'(r)$ y $\rho''(r)$. En efecto, consideremos la notación

$$\sigma_\alpha \equiv \int_0^\infty r^\alpha \rho(r)\,dr \qquad (\alpha>-1) \qquad (9)$$

$$\mu_\alpha \equiv -\int_0^\infty r^\alpha \rho'(r)\,dr \qquad (\alpha\geq 0) \qquad (10)$$

$$\nu_\alpha \equiv \int_0^\infty r^\alpha \rho''(r)\,dr \qquad (\alpha=0 \text{ ó } \alpha\geq 1) \qquad (11)$$

Integrando por partes, es fácil comprobar que

$$\nu_\alpha = -\rho'(0)\delta_{\alpha,0} + \alpha\mu_{\alpha-1} \qquad (\alpha=0 \text{ ó } \alpha\geq 1) \tag{12}$$

$$\mu_\alpha = \rho(0)\delta_{\alpha,0} + \alpha\sigma_{\alpha-1} \qquad (\alpha\geq 0) \tag{13}$$

La notación puede hacerse más compacta, teniendo en cuenta que

$$\alpha\sigma_{\alpha-1} = \alpha \int_0^\infty r^{\alpha-1}\rho(r)dr \xrightarrow[\alpha \to 0^+]{} \rho(0) \tag{14}$$

$$\alpha\mu_{\alpha-1} = -\alpha \int_0^\infty r^{\alpha-1}\,\rho'(r)dr \xrightarrow[\alpha \to 0^+]{} -\rho'(0) \tag{15}$$

Por tanto, podemos escribir

$$\nu_\alpha = \alpha\mu_{\alpha-1} \qquad (\alpha=0 \text{ ó } \alpha\geq 1) \tag{16}$$

$$\mu_\alpha = \alpha\sigma_{\alpha-1} \qquad (\alpha\geq 0) \tag{17}$$

donde μ_0 y ν_0 vienen dados por los límites (14) y (15).

Consideremos la monotonía decreciente de $\rho(r)$. Podemos aplicar el teorema de Stieltjes a $-\rho'(r)$ (por ser positiva) o el teorema de Pólya a $\rho(r)$ (por ser no-creciente).

Partiendo del teorema de Pólya, en el caso $a_k=k$, $k=0,1,\ldots$,

$$\det\left[(a_m+a_n+1)\int_0^\infty r^{a_m+a_n}\rho(r)dr\right] = \det\left[(m+n+1)\int_0^\infty r^{m+n}\rho(r)dr\right] =$$

$$= \det\left[(m+n+1)\sigma_{m+n}\right] = \det\left[\mu_{m+n+1}\right] \geq 0 \quad \text{con } m,n=0,1,\ldots \tag{18}$$

que coincide con (9.5).

Cuando se toma $a_k = k - \frac{1}{2}$, $k=0,1,\ldots$:

$$\det\left[(a_m+a_n+1)\int_0^\infty r^{a_m+a_n}\rho(r)dr\right] = \det\left[\mu_{m+n}\right] \geq 0 \qquad (19)$$

con m,n=0,1,..... Esta expresión coincide con (9.4).

De forma análoga, se encuentran relaciones para la distribución $\rho''(r)$, como las anteriores.

Por tanto, podemos afirmar que las condiciones (9.4) y (9.5) son casos particulares de (1) y, por tanto, todos los comentarios sobre los resultados obtenidos pueden ser derivados de las secciones anteriores, ya que el uso de otros conjuntos de coeficientes $\{a_k\}$ proporciona relaciones que involucran momentos de orden no-entero, o bien de orden superior a 2.

IV.- CONCLUSION

11.- RESUMEN

Vamos a resumir los resultados hasta ahora obtenidos, de acuerdo con la información necesaria sobre la densidad de carga. Cuando sea posible, las expresiones correspondientes a la densidad de momento se obtienen sustituyendo $\rho(r)$ por $\gamma(p)$ y "r" por "p".

a) Cotas aplicables a cualquier densidad

Usando sólamente la propiedad de positividad, no podemos acotar $\rho(0)$ ó $\gamma(0)$. Pero sí podemos trabajar con los funcionales ω_n y con la entropía de información.

Si no conocemos $\langle \ln r \rangle$, las mejores acotaciones de la entropía provienen del uso de $\langle r \rangle$:

$$S_\rho \leq 3 + \ln \left[\frac{8\pi \langle r \rangle^3}{27} \right] \qquad (1)$$

De otro modo, la optimización ha de hacerse por vía computacional.

b) Cotas obtenidas a partir de $\rho(0) \geq \rho(r) \geq 0$

Las únicas cotas, en este caso, son las proporcionadas por el procedimiento variacional. Los mejores resultados se obtienen con

$$\rho(0) \geq \frac{1}{8\pi} \frac{\langle r^{-2} \rangle^2}{\langle r^{-1} \rangle} \qquad (2)$$

c) Cotas obtenidas a partir de $\rho'(r) \leq 0$

En este caso, la mejor cota la proporciona el teorema de Stieltjes, cuando se usa un determinante 3×3:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{\pi} \frac{2\langle r^{-1}\rangle^3 + \langle r^{-2}\rangle^2\langle r\rangle - 3\langle r^{-2}\rangle\langle r^{-1}\rangle}{8\langle r^{-1}\rangle\langle r\rangle - 9} \qquad (3)$$

La mejor cota usando sólo dos momentos se reduce a (2).

d) Cotas obtenidas a partir de $\rho'(0) \leq \rho'(r)$

En este caso, se obtiene una cota inferior y otra superior:

$$\frac{Z\langle r^{-2}\rangle}{\pi} \geq \rho(0) \geq \frac{1}{36\pi Z} \frac{\langle r^{-2}\rangle^3}{\langle r^{-1}\rangle^2} \qquad (4)$$

e) Cotas obtenidas a partir de $\rho''(r) \geq 0$

Teniendo en cuenta la convexidad de la densidad, el teorema de Stieltjes permite obtener cotas más cercanas al valor real de $\rho(0)$:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{12\pi} \frac{27\langle r^{-1}\rangle^3 + 10\langle r^{-2}\rangle^2\langle r\rangle - 36\langle r^{-2}\rangle\langle r^{-1}\rangle}{5\langle r^{-1}\rangle\langle r\rangle - 6} \qquad (5)$$

Cuando sólo se tiene en cuenta dos momentos, el mejor resultado se obtiene con el mismo teorema, pero calculando un determinante 2×2:

$$\rho(0) \geq \frac{1}{6\pi} \frac{\langle r^{-2}\rangle^2}{\langle r^{-1}\rangle} \qquad (6)$$

expresión que coincide plenamente con la proporcionada por el teorema de Pólya, cuando se calcula el determinante 3×3 con los parámetros (0,1,2).

Por otra parte, una cota superior a $\rho(0)$ teniendo en cuenta la convexidad de $\rho(r)$ es

$$\rho(0) \leq b+\sqrt{b^2-c} \tag{7}$$

con

$$b \equiv \frac{2Z\langle r^{-2}\rangle + \langle r^{-2}\rangle\langle r^{-1}\rangle - 3Z\langle r^{-1}\rangle^2}{4\pi} \tag{8}$$

$$c \equiv \frac{\langle r^{-2}\rangle^3}{24\pi^2} \tag{9}$$

En las gráficas 9, 16, 17 y 18 se resumen las cotas a $\rho(0)$ de acuerdo con el procedimiento variacional, la desigualdad de Hölder y el teorema de Stieltjes respectivamente. Por último, en la gráfica 19 se representan las diversas cotas a $\rho(0)$ usando cada una de las propiedades de la densidad, estudiadas anteriormente.

12.- CONCLUSIONES

En esta memoria se encuentran numerosas desigualdades rigurosas que involucran varias funcionales de la densidad radial de carga o de momento de los sistemas electrónicos (e.g., átomos y moléculas) y los primeros momentos alrededor del origen o valores esperados radiales de dicha densidad. Estas desigualdades han sido obtenidas a partir de características generales de la densidad electrónica del sistema tales como positividad, monotonía decreciente y convexidad.

Se ha centrado especialmente la atención en dos propiedades específicas de estos sistemas: la entropía de información y la densidad central. Se han utilizado cuatro técnicas matemáticas diferentes: el método variacional, el problema de momentos de Stieltjes, la desigualdad de Hölder generalizada y el teorema de Pólya. Asimismo, se ha estudiado la precisión de las desigualdades obtenidas para estas magnitudes por medio de la teoría Hartree-Fock. Se encuentra que la calidad de las cotas a las magnitudes mencionadas depende de los valores esperados radiales involucrados, alcanzando en ocasiones porcentajes del 90% o incluso superiores.

Algunas observaciones que se desprenden de este trabajo son las siguientes:

1) La técnica variacional proporciona cotas sin más que exigir que el máximo absoluto de la distribución se encuentre en el origen.Estas cotas son tanto mejores cuanto más bajos sean los órdenes de los momentos conocidos y, por tanto, son óptimas cuando utilizamos los momentos de órdenes -1 y -2, si nos restringimos a los de orden entero.

2) Haciendo uso de la propiedad de monotonía decreciente de la densidad, las cotas mejoran sustancialmente, empleando técnicas no-variacionales.

3) El teorema de Stieltjes permite involucrar más de dos momentos en las expresiones. Al aumentar el número de momentos en las

desigualdades correspondientes, se obtiene mejores resultados.

4) La consideración de la convexidad de la densidad proporciona una importante mejora en los resultados a través del teorema de Stieltjes.

5) En todas las cotas a $\rho(0)$, el uso de la relación de Kato entre la densidad y su derivada en el origen supone un notable empeoramiento en los resultados.

6) En cuanto a la entropía de información, el momento de orden uno es el que permite conseguir las cotas óptimas, mucho mejores que las correspondientes a $\rho(0)$ y $\gamma(0)$. En este caso, sólo se ha utilizado la técnica variacional.

7) Por otra parte, el conocimiento de <ln r> o el de <ln p> proporciona una información enorme acerca de S_ρ y S_γ respectivamente, en muchos casos casi se obtiene el valor exacto de la entropía. Podemos afirmar que dichos valores esperados contiene una gran información acerca de la entropía correspondiente a esa densidad, por lo que sería deseable disponer de experimentos capaces de evaluar directamente estas magnitudes.

8) Por lo general, todas las cotas obtenidas a la densidad y a la entropía de información, tanto superiores como inferiores, son tanto mejores cuanto más bajo es el valor de Z.

REFERENCIAS

[ACD72] C. Astangul, R. Constanciel, R. Daudel y P. Kottis, Adv. Quantum Chem. 6(1972)94.

[AD84] J. Avery y J.P. Dahl (eds.), "Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics" (Plenum, New York, 1985).

[ADG89a] J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, "New bounds for the atomic charge and momentum densities at the origin", Preprint 1989 (Universidad de Granada).

[ADG89b] J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, "Atomic charge convexity and the electronic density at the nucleus", Preprint 1989 (Universidad de Granada).

[ADG89c] J.C. Angulo, J.S. Dehesa, F.J. Gálvez e I. Porras, "Tight rigorous bounds to atomic information entropies", Preprint 1989 (Universidad de Granada).

[B75] W. Beckner, Ann. Math. 102(1975)159.

[BB74] M.A. Bouchiat y C.C. Bouchiat, Phys. Lett. 48B(1974)111.

[BBB84] S.A. Blundell, P.E.G. Baird, C.P. Botham, C.W.P. Palmer, D.N. Stacey y G.K. Woodgate, J. Phys. B17(1984)53.

[BBP87] S.A. Blundell, P.E.G. Baird, C.W.P. Palmer, D.N. Stacey y G.K. Woodgate, J. Phys. B20(1987)3663.

[BD81] A.S. Bamzai y B.M. Deb, Rev. Mod. Phys. 53(1981)603; erratum 54(1982)311.

[BF74] R.A. Bonham y M. Fink, "High Energy Electron Scattering" (Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1974).

[BF86] R.A. Bonham y M. Fink, Phys. Rev. A33(1986)1569.

[BGH85] M. Brack, C. Guet y H.B. Hakanson, Phys. Rep. 123(1985)275.

[BLK78] R.A. Bonham,, J.S. Lee, R. Kennerly y W. St. John, Adv. Quantum Chem. 11(1978)1.

[BM75] I. Bialynicki-Birula y J. Mycielski, Comm. Math. Phys. 44(1975)129.

[BP85] R. Blakenbeckler y M.H. Partovi, Phys. Rev. Lett. 54(1985)373.

[BS73] R. Benesch y V.H. Smith Jr., "Wave Mechanics: The First Fifty Years", ed. W.C. Price, S.S. Chissick y T. Ravensdale (Butterworths, London, 1973), pp. 357-377.

[C89] J. Cioslowski, Phys. Rev. A39(1989)378.

[CR74] E. Clementi y C. Roetti, At. Data and Nucl. Data Tables 14(1974)17 .

[D30] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26(1930)376.

[D83] D. Deutsch, Phys. Rev. Lett. 50(1983)631.

[DG85] J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, Phys. Lett. B156(1985)287.

[DG88] J.S. Dehesa y F.J. Gálvez, Phys. Rev. A37(1988)3634.

[DGP89a] J.S. Dehesa, F.J. Gálvez e I. Porras, Phys. Rev. A39(1989)494.

[DGP89b] J.S. Dehesa, F.J. Gálvez e I. Porras, Phys. Rev. A39(Mayo 1989).

[DP82] I.K. Dmitrieva y G.I. Plindov, Z. Phys. A305(1982)103.

[DP85] R.M. Dreizler y J.da Providencia (eds.), "Density Functional Methods in Physics" (Plenum, New York, 1985).

[E73] I.R. Epstein, Phys. Rev. A8(1973)160.

[ES86] R.M. Erdahl y V.H. Smith Jr. (eds.), "Density Matrices and Density Functionals" (Reidel, Dordrecht, 1986).

[ES88] G.J. Erikson y C.R. Smith, "Maximum Entropy and Bayesian Methods in Science and Engineering" (Reidel, Dordrecht, 1988), vols. I y II.

[F27] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Linzei 6(1927)602.

[F78] W.G. Faris, J. Math. Phys. 19(1978)461.

[FL72] J. Friedrich y F. Lenz, Nucl. Phys. A183(1972)523.

[FM68] S. Fraga y G. Malli, "Many Electron Systems: Properties and Interactions" (Saunders, Philadelphia, 1968).

[G84] S.R. Gadre, Phys. Rev. A30(1984)620.

[G89] F.J. Gálvez, Phys Rev. A(1989) (en prensa).

[GB87] S.R. Gadre y R.D. Bendale, Phys. Rev. A36(1987)1932.

[GBP84] S.K. Ghosh, M. Berkowitz y R.G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 81(1984)8028.

[GC85] S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, Chem. Phys. Lett. 120(1985)101.

[GC86a] S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, Chem. Phys. Lett. 132(1986)535.

[GC86b] S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, Phys. Rev. A33(1986)1374.

[GC86c] S.R. Gadre y S.J. Chakravorty, J. Chem. Phys. 84(1986)7051.

[GCP83] S.R. Gadre, S.J. Chakravorty y R.K. Pathak, J. Chem. Phys. 78(1983)4581.

[GD82] S.K. Ghosh y B.M. Deb, Phys. Rep. 92(1982)1.

[GD87] F.J. Gálvez y J.S. Dehesa, Phys. Rev. A35(1987)2384.

[GD88] F.J. Gálvez y J.S. Dehesa, Phys. Rev. A37(1988)3154.

[GG84] S.R. Gadre y S.P. Gejji, J. Chem. Phys. 80(1984)1175.

[GL70] O. Goscinski y P. Lindner, J. Chem. Phys. 52(1970)2539.

[GP88] S.R. Gadre y R.K. Pathak, Proceed. Indian Acad. Sci. 100(1988)483.

[GPA88] F.J. Gálvez, I. Porras, J.C. Angulo y J.S. Dehesa, J. Phys. B21(1988)L271.

[GS79] S.R. Gadre y S.B. Sears, J. Chem. Phys. 71(1979)4321.

[GS81] S.R. Gadre y S.B. Sears, J. Chem. Phys. 75(1981)4626.

[GSC85] S.R. Gadre, S.B. Sears, S.J. Chakravorty y R.D. Bendale,Phys. Rev. A32(1985)2602.

[H81] G.A. Henderson. Phys. Rev. A23(1981)19.

[HH77] M. Hoffmann-Ostenhof y T. Hoffmann-Ostenhof, Phys. Rev. A16(1977)1782.

[HHT78] M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof y W. Thirring, J. Phys. B11(1978)L571.

[HK64] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B136(1964)864.

[HW76] E.M. Henley y L. Wilets, Phys. Rev. A14(1976)1411.

[J57] E.T. Jaynes, Phys. Rev. 106(1957)620 y Phys. Rev. 108(1957)171.

[J86] J.H. Justice(ed.), "Maximum Entropy and Bayesian Methods in Applied Statistics" (Cambridge U. Press, Cambridge, 1986).

[K57] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. 10(1957)151.

[K59] S. Kullback, "Statistics and Information Theory" (Wiley, New York, 1959).

[K81] T. Koga, Theor. Chim. Acta 58(1981)173.

[K84] F.W. King, J. Chem. Phys. 80(1984)4317.

[KL51] S. Kullback y R.A. Leibler, Ann. Math. Stat. 22(1951)79.

[KM83] T. Koga y M. Morita, J. Chem. Phys. 79(1983)1933.

[KS77] P. Kaijser y V.H. Smith Jr., Adv. Quantum Chem. 10(1977)37.

[L78a] P. Landsberg, "Thermodynamics and Statistical Mechanics" (Oxford U. Press, Oxford, 1978).

[L78b] E.H. Lieb, Comm. Math. Phys. 62(1978)35.

[L79] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 76(1979)6062.

[L81] E.H. Lieb, Rev. Mod. Phys. 53(1981)603; erratum 54(1982)311.

[L83] E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. 24(1983)243.

[LM83] S. Lundquist y N.H. March (eds.), "Theory of the Inhomogeneus Electron Gas" (Plenum, New York, 1983).

[LR71] F. Lenz y R. Rosenfelder, Nucl. Phys. A176(1971)513.

[LT79] R.D. Levine y M. Tribus (eds.), "The Maximum Entropy Formalism" (MIT Press, Cambridge, 1979).

[M75] N.H. March, "Self-Consistent Fields in Atoms" (Pergamon, Oxford, 1975).

[MD87] N.H. March y B.M. Deb, "The Single-Particle Density in Physics and Chemistry" (Academic Press, New York, 1987).

[MO79] A.W. Marshall e I. Olkin, "Theory of Majorization And Its Applications", (Academic Press, New York, 1979), p. 460.

[MS77] L. Mendelsohn y V.H. Smith Jr., en [WI77], pp. 102-138.

[MU88] H. Maassen y J.B.M. Uffink, Phys. Rev. Lett. 60(1988)1103.

[N27] J. von Neumann, Gött. Nachr. (1927)273.

[O76] W. Ochs, Rep. Math. Phys. 9(1976)135.

[O87] E.W. Otten, "Treatise on Heavy Ion Physics" vol. 8, ed. D.A. Bromley, 1987 (New York: Plenum).

[OS82] J. Oddershede y J.R. Sabin, Chem. Phys. 71(1982)161.

[P83a] R.G. Parr, Ann. Rev. Phys. Chem. 34(1983)631.

[P83b] M.H. Partovi, Phys. Rev. Lett. 50(1983)1883.

[PB85] R.K. Pathak y L.J. Bartolotti, Phys. Rev. A31(1985)3557.

[PPG82] R.K. Pathak, P.V. Panat y S.R. Gadre, Phys. Rev. A26(1982)3073.

[PRG86] R.G. Parr, K. Rupnik y S.K. Ghosh, Phys. Rev. Lett. 56(1986)1555.

[PS76] G. Pólya y G. Szegö, "Problems and Theorems in Analysis II" (Springer-Verlag, New York, 1976) p. 109.

[PST86] R.K. Pathak, B.S. Sharma y A.J. Thakkar, J. Chem. Phys. 85(1986)958.

[PY89] R.G. Parr y W. Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules" (Oxford U. Press, 1989).

[R80] A.K. Rajagopal, Adv. Chem. Phys. 41(1980)59.

[S48] C.E. Shannon, Bell System Tech. J. 27(1948)379,623.

[S60] I.E. Segal, J. Math. Mech. 9(1960)623.

[S63] E. Steiner, J. Chem. Phys. 39(1963)2365.

[S71] G. Sperber, Int. J. Quantum Chem. 5(1971)189.

[S84] K.D. Sen, J. Chem. Phys. 81(1984)2861.

[S85] A.A. Shimony, Phys. Rev. Lett. 55(1985)1030.

[S89] J. Skilling, "Maximum Entropy and Bayesian Methods" (Reidel, Dordrecht, 1989).

[SE87] C.R. Smith y G.J. Erikson, "Maximum Entropy and Bayesian Spectral Analysis and Estimation Problems" (Reidel, Dordrecht, 1987).

[SG85] C.R. Smith y W.T. Grandy (eds.), "Maximum Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems" (Reidel, Dordrecht, 1985).

[SO63] J.N. Silverman y Y. Obata, J. Chem. Phys. 38(1963)1254.

[SPD80] S.B. Sears, R.G. Parr y U. Dinur, Israel J. Chem. 19(1980)165.

[SSK88] A.M. Simas, R.P. Sagar, A.C.T. Ku y V.H. Smith Jr., Can. J. Chem. 66(1988)1923.

[ST50] J.A. Shohat y J.D. Tamarkin, "The Problem of Moments" (AMS, Providence, R.I., 1950).

[T26] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23(1926)542.

[T81] W. Thirring, "Quantum Mechanics of Atoms and Molecules", 1981 (New York: Springer, 1981).

[T83] W. Thirring,"Quantum Mechanics of Large Systems" (Springer- Verlag, New York, 1983), pp. 45-72.

[T87] A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. 86(1987)5060.

[TL80] Y. Tal y M. Levy, J. Chem. Phys. 72(1980)4009.

[TS78] A.J. Thakkar y V.H. Smith Jr., J. Phys. B11(1978)3803.

[TSS80] A.J. Thakkar, A.M. Simas y V.H. Smith Jr., Mol. Phys. 41(1980)1153.

[TSS81] A.J. Thakkar, A.M. Simas y V.H. Smith Jr., Chem. Phys. 63(1981)175.

[TTL85] Y. Tikoshinsky, N.Z. Tishby y R.D. Levine, Phys. Rev. Lett. 52(1985)1357.

[W77] B. Williams (ed.), "Comptom Scattering: The Investigation of Electron Momentum Distributions" (McGraw-Hill, New York, 1977).

[W78] A. Wehrl, Rev. Mod. Phys. 50(1978)221.

[W79] A. Wehrl, Rep. Math. Phys. 16(1979)353.

[WBS86] W.M. Westgate, A.D. Byrne, V.H. Smith Jr. y A.M. Simas, Can. J. Phys. 64(1986)1351.

[WPS75] H. Weinstein, P. Politzer y S. Srebrenik, Theor. Chim. Acta 38(1975)159.

[WPW79] W. Weyrich, P. Pattison y B.G. Williams, Chem. Phys. 41(1979)271.

[WSS85] W.M. Westgate, A.M. Simas y V.H. Smith Jr., J. Chem. Phys. 83(1985)4054.

[YJ84] W. Yue y L.J. Janmin, Phys. Scr. 30(1984)414.

TABLAS

Tabla 1. Cotas inferiores $C(\alpha,\beta)$ a $\rho(0)$ en términos de los momentos $\langle r^{\alpha} \rangle$ y $\langle r^{\beta} \rangle$, obtenidas mediante la técnica variacional (expresión (6.6)).

Z	$\rho(0)$	C(-2,-1)	%	C(-2,0)	%
1	0.31831	0.15915	50.0	0.12995	40.8
2	1.79865	0.84774	47.1	0.67455	37.5
3	4.61141	2.11877	45.9	1.46866	31.8
4	8.85693	3.92807	44.4	2.51215	28.4
5	14.39692	6.13488	42.6	3.72502	25.9
6	21.25925	8.69399	40.9	5.11047	24.0
7	29.44785	11.57339	39.3	6.66285	22.6
8	38.99684	14.78728	37.9	8.37808	21.5
9	49.85669	18.27306	36.7	10.25059	20.6
10	62.01463	22.01418	35.5	12.27849	19.8
11	75.80301	26.50063	35.0	14.48232	19.1
12	91.14426	31.39669	34.4	16.84933	18.5
13	107.91585	36.68745	34.0	19.34678	17.9
14	126.12193	42.31173	33.5	21.97458	17.4
15	145.75388	48.26149	33.1	24.73017	17.0
16	166.88104	54.40089	32.6	27.66278	16.6
17	189.29614	61.13929	32.3	30.60820	16.2
18	213.34563	68.04269	31.9	33.73514	15.8
19	238.86615	75.59132	31.6	36.98552	15.5
20	265.99585	83.51791	31.4	40.35873	15.2
21	294.45508	91.48697	31.1	43.80606	14.9
22	324.26746	99.67103	30.7	47.34778	14.6
23	355.57956	108.10477	30.4	50.99075	14.3
24	388.13434	116.46687	30.0	54.69998	14.1
25	422.38068	125.65705	29.7	58.56469	13.9
26	458.13751	134.83705	29.4	62.50418	13.6
27	495.21527	144.21596	29.1	66.53386	13.4
28	533.66327	153.80104	28.8	70.65455	13.2
29	573.33569	163.20331	28.5	74.82719	13.1
30	614.95288	173.58505	28.2	79.17110	12.9
31	657.68201	184.29619	28.0	83.58911	12.7
32	702.20251	195.31863	27.8	88.11285	12.5
33	748.18335	206.62199	27.6	92.73143	12.4
34	795.90674	218.24985	27.4	97.44857	12.2
35	844.92041	230.12703	27.2	102.25151	12.1
36	895.22772	242.24120	27.1	107.13619	12.0
37	946.59027	254.94048	26.9	112.09684	11.8
38	1000.22943	268.03348	26.8	117.17917	11.7
39	1055.20703	281.20633	26.6	122.32100	11.6
40	1111.67078	294.58643	26.5	127.54388	11.5
41	1169.48486	307.96548	26.3	132.82756	11.4
42	1228.87878	321.77011	26.2	138.20604	11.2
43	1289.57288	335.80746	26.0	143.65427	11.1
44	1352.06519	350.11508	25.9	149.19600	11.0
45	1415.91162	364.61371	25.8	154.80458	10.9
46	1481.05518	379.03235	25.6	160.47018	10.8
47	1547.98132	394.27112	25.5	166.25072	10.7
48	1616.85669	409.93109	25.4	172.13367	10.6
49	1687.01025	425.72986	25.2	178.06435	10.6
50	1757.98035	441.82831	25.1	184.06621	10.5
51	1830.80811	458.20270	25.0	190.14578	10.4
52	1905.26538	474.87698	24.9	196.30551	10.3
53	1981.22742	491.81076	24.8	202.54227	10.2
54	2058.59155	508.97720	24.7	208.84569	10.1

Tabla 2. Cotas inferiores $C(\alpha,\beta)$ a $\gamma(0)$ en términos de los momentos $\langle p^{\alpha}\rangle$ y $\langle p^{\beta}\rangle$, obtenidas mediante la técnica variacional (expresión (6.7)). Sólo se han considerado los átomos con $\gamma(0)\geq\gamma(p)$.

Z	$\gamma(0)$	$C(-2,-1)$	%	$C(-2,0)$	%
1	0.81057	0.58592	72.3	0.51367	63.4
2	0.21950	0.15542	70.8	0.13433	61.2
3	2.85578	1.80363	63.2	1.21002	42.4
4	1.48769	1.00701	67.7	0.73046	49.1
5	0.50703	0.35194	69.4	0.26949	53.1
6	0.22312	0.15932	71.4	0.12604	56.5
7	0.11418	0.08413	73.7	0.06812	59.7
11	0.94405	0.43419	46.0	0.23157	24.5
12	0.80921	0.43995	54.4	0.24832	30.7
13	0.37545	0.23050	61.4	0.14405	38.4
19	0.93944	0.38604	41.1	0.19838	21.1
20	0.96349	0.46727	48.5	0.24364	25.3
21	0.75130	0.35876	47.8	0.18874	25.1
22	0.64441	0.30059	46.6	0.15740	24.4
23	0.55438	0.25344	45.7	0.13218	23.8
24	0.28607	0.10388	36.3	0.05699	19.9
25	0.42559	0.18832	44.2	0.09718	22.8
26	0.37120	0.16151	43.5	0.08322	22.4
27	0.33066	0.07506	22.7	0.04024	12.2
28	0.29630	0.12460	42.1	0.06366	21.5
29	0.20116	0.06568	32.6	0.03428	17.0
30	0.23798	0.09774	41.1	0.04960	20.8
31	0.13839	0.06837	49.4	0.03769	27.2
37	0.57906	0.20687	35.7	0.09338	16.1
38	0.62687	0.26883	42.9	0.12115	19.3
39	0.49161	0.20651	42.0	0.09589	19.5
40	0.42415	0.17431	41.1	0.08199	19.3
41	0.19050	0.06529	34.3	0.03438	18.0
42	0.17007	0.05708	33.6	0.03030	17.8
43	0.16538	0.05382	32.5	0.02845	17.2
44	0.15903	0.05061	31.8	0.02666	16.8
45	0.15156	0.04752	31.4	0.02495	16.5
47	0.13925	0.04224	30.3	0.02202	15.8
48	0.19032	0.06975	36.6	0.03415	17.9
49	0.11685	0.05232	44.8	0.02753	23.6
50	0.08454	0.04241	50.2	0.02339	27.7

Tabla 3. Cotas inferiores $C(\alpha,\beta)$ a $\rho(0)$ en términos de los momentos $\langle r^{\alpha} \rangle$ y $\langle r^{\beta} \rangle$ usando la técnica variacional y la relación de Kato (expresión (6.14)).

Z	$\rho(0)$	C(-2,-1)	%	C(-2,0)	%
1	0.31831	0.07074	22.2	0.05305	16.7
2	1.79865	0.33471	18.6	0.23841	13.3
3	4.61141	0.82975	18.0	0.44851	9.7
4	8.85693	1.49549	16.9	0.68812	7.8
5	14.39692	2.24424	15.6	0.93082	6.5
6	21.25925	3.04200	14.3	1.18249	5.6
7	29.44785	3.87166	13.1	1.44360	4.9
8	38.99684	4.74719	12.2	1.71436	4.4
9	49.85669	5.63285	11.3	1.99414	4.0
10	62.01463	6.52362	10.5	2.28311	3.7
11	75.80301	7.69853	10.2	2.58657	3.4
12	91.14426	8.95458	9.8	2.90132	3.2
13	107.91585	10.29279	9.5	3.22009	3.0
14	126.12193	11.67777	9.3	3.54350	2.8
15	145.75388	13.10607	9.0	3.87149	2.7
16	166.88104	14.48800	8.7	4.21445	2.5
17	189.29614	16.09955	8.5	4.53943	2.4
18	213.34563	17.65018	8.3	4.88094	2.3
19	238.86615	19.40958	8.1	5.22743	2.2
20	265.99585	21.23658	8.0	5.57895	2.1
21	294.45508	22.97859	7.8	5.92688	2.0
22	324.26746	24.71890	7.6	6.27542	1.9
23	355.57956	26.47370	7.4	6.62613	1.9
24	388.13434	28.10061	7.2	6.97329	1.8
25	422.38068	30.00476	7.1	7.33231	1.7
26	458.13751	31.80920	6.9	7.68962	1.7
27	495.21527	33.61100	6.8	8.04809	1.6
28	533.66327	35.41447	6.6	8.40804	1.6
29	573.33569	37.05675	6.5	8.76357	1.5
30	614.95288	39.02767	6.3	9.13343	1.5
31	657.68201	41.05993	6.2	9.50249	1.4
32	702.20251	43.13451	6.1	9.87572	1.4
33	748.18335	45.24128	6.0	10.25152	1.4
34	795.90674	47.39789	6.0	10.63052	1.3
35	844.92041	49.57558	5.9	11.01094	1.3
36	895.22772	51.77058	5.8	11.39231	1.3
37	946.59027	54.13282	5.7	11.77395	1.2
38	1000.22943	56.56414	5.7	12.16232	1.2
39	1055.20703	58.95201	5.6	12.54882	1.2
40	1111.67078	61.34409	5.5	12.93657	1.2
41	1169.48486	63.66125	5.4	13.32294	1.1
42	1228.87878	66.07001	5.4	13.71259	1.1
43	1289.57288	68.49837	5.3	14.10227	1.1
44	1352.06519	70.95417	5.2	14.49516	1.1
45	1415.91162	73.41385	5.2	14.88785	1.1
46	1481.05518	75.77260	5.1	15.27921	1.0
47	1547.98132	78.37245	5.1	15.67664	1.0
48	1616.85669	81.05571	5.0	16.07852	1.0
49	1687.01025	83.72744	5.0	16.47806	1.0
50	1757.98035	86.44398	4.9	16.87828	1.0
51	1830.80811	89.19373	4.9	17.28005	0.9
52	1905.26538	91.98513	4.8	17.68369	0.9
53	1981.22742	94.80330	4.8	18.08886	0.9
54	2058.59155	97.64116	4.7	18.49438	0.9

Tabla 4. Cotas superiores $C(\alpha)$ a $\rho(0)$ en términos del momento $\langle r^{\alpha} \rangle$ usando la técnica variacional y la relación de Kato (expresión (6.15)).

Z	$\rho(0)$	C(-2)	%	C(-1)	%
1	0.31831	0.63662	50.0	1.90986	16.7
2	1.79865	3.81712	47.1	12.89033	14.0
3	4.61141	9.61834	47.9	32.74763	14.1
4	8.85693	18.34231	48.3	64.23788	13.8
5	14.39692	29.81394	48.3	108.66574	13.2
6	21.25925	44.17289	48.1	168.32721	12.6
7	29.44785	61.50378	47.9	245.13440	12.0
8	38.99684	81.88735	47.6	340.10040	11.5
9	49.85669	105.38344	47.3	455.82098	10.9
10	62.01463	132.06679	47.0	594.21832	10.4
11	75.80301	162.17422	46.7	744.33667	10.2
12	91.14426	195.70416	46.6	914.90814	10.0
13	107.91585	232.47672	46.4	1104.84802	9.8
14	126.12193	272.54541	46.3	1316.67310	9.6
15	145.75388	315.94135	46.1	1551.21863	9.4
16	166.88104	363.14572	46.0	1818.09802	9.2
17	189.29614	412.76657	45.9	2090.01685	9.1
18	213.34563	466.32773	45.8	2396.96826	8.9
19	238.86615	523.36560	45.6	2717.68970	8.8
20	265.99585	583.91827	45.6	3061.86353	8.7
21	294.45508	647.54877	45.5	3437.53369	8.6
22	324.26746	714.47363	45.4	3841.18115	8.4
23	355.57956	784.78839	45.3	4272.88721	8.3
24	388.13434	858.15643	45.2	4742.33057	8.2
25	422.38068	935.53705	45.1	5223.91895	8.1
26	458.13751	1016.11578	45.1	5742.99219	8.0
27	495.21527	1100.07593	45.0	6293.51465	7.9
28	533.66327	1187.44971	44.9	6875.94775	7.8
29	573.33569	1277.81519	44.9	7503.58105	7.6
30	614.95288	1372.55408	44.8	8139.69043	7.6
31	657.68201	1470.59119	44.7	8800.93359	7.5
32	702.20251	1572.31641	44.7	9492.87012	7.4
33	748.18335	1677.62817	44.6	10215.88770	7.3
34	795.90674	1786.59595	44.5	10968.82324	7.3
35	844.92041	1899.08752	44.5	11753.94434	7.2
36	895.22772	2015.07129	44.4	12571.69922	7.1
37	946.59027	2134.49146	44.3	13403.28809	7.1
38	1000.22943	2257.94995	44.3	14265.95898	7.0
39	1055.20703	2384.67432	44.2	15166.81055	7.0
40	1111.67078	2514.98340	44.2	16127.67676	6.9
41	1169.48486	2648.53931	44.2	17083.31250	6.8
42	1228.87878	2785.89282	44.1	18090.23828	6.8
43	1289.57288	2926.69800	44.1	19130.51953	6.7
44	1352.06519	3071.29297	44.0	20206.58398	6.7
45	1415.91162	3219.32983	44.0	21318.62695	6.6
46	1481.05518	3370.68237	43.9	22481.25977	6.6
47	1547.98132	3526.17578	43.9	23652.34375	6.5
48	1616.85669	3685.66260	43.9	24853.15820	6.5
49	1687.01025	3848.37915	43.8	26090.52930	6.5
50	1757.98035	4014.66968	43.8	27359.44922	6.4
51	1830.80811	4184.64258	43.8	28662.92578	6.4
52	1905.26538	4358.35010	43.7	30000.21680	6.4
53	1981.22742	4535.76025	43.7	31373.53320	6.3
54	2058.59155	4716.73193	43.6	32782.74219	6.3

Tabla 5. Cotas superiores a S_ρ en términos de $\langle r \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ (expresiones (7.16) y (7.17) respectivamente).

Z	S_ρ(HF)	$S_\rho^0(1)$	%	$S_\rho^0(2)$	%
1	4.14471	4.14473	100.0	4.25682	97.4
2	2.69841	2.70174	99.9	2.86308	94.2
3	3.70138	4.47267	82.8	5.34825	69.2
4	3.62386	4.20845	86.1	4.80714	75.4
5	3.40539	3.85541	88.3	4.33947	78.5
6	3.10603	3.45212	90.0	3.85741	80.5
7	2.80161	3.07464	91.1	3.42744	81.7
8	2.55062	2.77851	91.8	3.10994	82.0
9	2.29886	2.49047	92.3	2.80213	82.0
10	2.05526	2.21795	92.7	2.51221	81.8
11	2.33005	2.88525	80.8	3.96412	58.8
12	2.39503	2.99129	80.1	3.96164	60.5
13	2.44555	3.08902	79.2	4.02649	60.7
14	2.41896	3.02910	79.9	3.86065	62.7
15	2.35881	2.92258	80.7	3.66165	64.4
16	2.26004	2.80585	80.5	3.49989	64.6
17	2.22189	2.71306	81.9	3.33773	66.6
18	2.13384	2.58823	82.4	3.16249	67.5
19	2.30166	2.99874	76.8	4.09566	56.2
20	2.36304	3.10968	76.0	4.16885	56.7
21	2.29811	2.99560	76.7	4.00190	57.4
22	2.21868	2.87265	77.2	3.84568	57.7
23	2.13514	2.75108	77.6	3.69728	57.7
24	1.95570	2.45249	79.7	3.28309	59.6
25	1.96258	2.51570	78.0	3.42510	57.3
26	1.88217	2.40795	78.2	3.29734	57.1
27	1.80010	2.30165	78.2	3.17610	56.7
28	1.71830	2.19783	78.2	3.05919	56.2
29	1.56329	1.96915	79.4	2.76978	56.4
30	1.55630	1.99813	77.9	2.83979	54.8
31	1.57427	2.08388	75.5	3.02493	52.0
32	1.56730	2.08982	75.0	3.00132	52.2
33	1.54975	2.06891	74.9	2.93633	52.8
34	1.53420	2.05371	74.7	2.89517	53.0
35	1.51058	2.02144	74.7	2.82777	53.4
36	1.48144	1.97947	74.8	2.74892	53.9
37	1.57617	2.27897	69.2	3.52574	44.7
38	1.62134	2.39511	67.7	3.64938	44.4
39	1.61403	2.36742	68.2	3.55359	45.4
40	1.59442	2.32219	68.7	3.45602	46.1
41	1.52334	2.15604	70.7	3.14173	48.5
42	1.49053	2.09871	71.0	3.04394	49.0
43	1.46166	2.05451	71.1	2.97765	49.1
44	1.42994	2.00769	71.2	2.91279	49.1
45	1.39541	1.95728	71.3	2.84487	49.1
46	1.30189	1.78022	73.1	2.47522	52.6
47	1.32323	1.85605	71.3	2.71465	48.7
48	1.33289	1.89310	70.4	2.79483	47.7
49	1.35183	1.96230	68.9	2.94788	45.9
50	1.35702	1.98182	68.5	2.95628	45.9
51	1.35493	1.98157	68.4	2.92721	46.3
52	1.35353	1.98449	68.2	2.91445	46.4
53	1.34666	1.97457	68.2	2.87875	46.8
54	1.33575	1.95661	68.3	2.83146	47.2

Tabla 6. Cotas superiores a S_γ en términos de $\langle p \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$ (expresiones (7.23) y (7.24) respectivamente).

Z	S_γ(HF)	$S_\gamma^0(1)$	%	$S_\gamma^0(2)$	%
1	2.42186	2.43665	99.4	2.60890	.92.8
2	3.91352	3.93668	99.4	4.18605	93.5
3	3.99688	4.40363	90.8	5.00949	79.8
4	4.19012	4.78772	87.5	5.58793	75.0
5	4.70590	5.19642	90.6	6.03425	78.0
6	5.15652	5.56763	92.6	6.40499	80.5
7	5.54933	5.90221	94.0	6.72430	82.5
8	5.86734	6.18909	94.8	7.00188	83.8
9	6.16332	6.45567	95.5	7.25166	85.0
10	6.43702	6.70346	96.0	7.47916	86.1
11	6.48307	6.85569	94.6	7.68183	84.4
12	6.51525	6.99391	93.2	7.86581	82.8
13	6.61918	7.12870	92.9	8.03379	82.4
14	6.73372	7.25798	92.8	8.18887	82.2
15	6.84863	7.38150	92.8	8.33311	82.2
16	7.00242	7.49429	93.4	8.46726	82.7
17	7.05209	7.60641	92.7	8.59389	82.1
18	7.15527	7.71300	92.8	8.71329	82.1
19	7.17256	7.79496	92.0	8.82523	81.3
20	7.18000	7.87229	91.2	8.93097	80.4
21	7.30320	7.96975	91.6	9.03132	80.9
22	7.42670	8.06678	92.1	9.12708	81.4
23	7.54704	8.16161	92.5	9.21882	81.9
24	7.75133	8.27241	93.7	9.30683	83.3
25	7.77680	8.34473	93.2	9.39138	82.8
26	7.88252	8.43088	93.5	9.47263	83.2
27	7.98597	8.53124	93.6	9.55109	83.6
28	8.08637	8.59814	94.0	9.62703	84.0
29	8.25039	8.69397	94.9	9.70039	85.1
30	8.27850	8.75748	94.5	9.77156	84.7
31	8.32380	8.81937	94.4	9.84029	84.6
32	8.37138	8.87909	94.3	9.90684	84.5
33	8.41810	8.93670	94.2	9.97135	84.4
34	8.45827	8.99157	94.1	10.03382	84.3
35	8.49934	9.04509	94.0	10.09449	84.2
36	8.54076	9.09722	93.9	10.15349	84.1
37	8.54418	9.14234	93.5	10.21060	83.7
38	8.54220	9.18604	93.0	10.26614	83.2
39	8.59046	9.23369	93.0	10.32006	83.2
40	8.64051	9.28144	93.1	10.37261	83.3
41	8.73260	9.33395	93.6	10.42391	83.8
42	8.78224	9.38063	93.6	10.47392	83.8
43	8.82875	9.42599	93.7	10.52272	83.9
44	8.87545	9.47082	93.7	10.57044	84.0
45	8.92205	9.51504	93.8	10.61705	84.0
46	8.98863	9.56375	94.0	10.66265	84.3
47	9.01378	9.60138	93.9	10.70730	84.2
48	9.02481	9.63674	93.7	10.75072	83.9
49	9.04875	9.67382	93.5	10.79371	83.8
50	9.07279	9.70912	93.4	10.83559	83.7
51	9.09656	9.74368	93.4	10.87655	83.6
52	9.11693	9.77719	93.2	10.91660	83.5
53	9.13806	9.81011	93.1	10.95600	83.4
54	9.15975	9.84247	93.1	10.99455	83.3

Tabla 7. Cotas superiores a S_ρ en términos de <ln r> y <r> ó $<r^2>$ (expresión (7.12)).

Z	S_ρ(HF)	m_1	$S_\rho^m(1)$	%	m_2	$S_\rho^m(2)$	%%%
1	4.14471	0.00	4.14473	100.0	-1.17	4.16333	99.6
2	2.69841	-0.28	2.69888	100.0	-1.34	2.72441	99.0
3	3.70138	-2.02	3.88849	95.2	-2.32	3.94810	93.8
4	3.62386	-1.92	3.75468	96.5	-2.21	3.76613	96.2
5	3.40539	-1.80	3.50293	97.2	-2.12	3.49929	97.3
6	3.10603	-1.68	3.18357	97.6	-2.04	3.17222	97.9
7	2.80161	-1.57	2.86582	97.8	-1.97	2.85098	98.3
8	2.55062	-1.49	2.60331	98.0	-1.92	2.59012	98.5
9	2.29886	-1.41	2.34344	98.1	-1.88	2.33178	98.6
10	2.05526	-1.34	2.09386	98.2	-1.84	2.08365	98.6
11	2.33005	-1.90	2.44988	95.1	-2.31	2.58256	90.2
12	2.39503	-1.95	2.49700	95.9	-2.31	2.59296	92.4
13	2.44555	-2.00	2.54143	96.2	-2.32	2.62069	93.3
14	2.41896	-1.98	2.50236	96.7	-2.29	2.56048	94.5
15	2.35881	-1.95	2.43255	97.0	-2.26	2.47416	95.3
16	2.26004	-1.93	2.33645	96.7	-2.24	2.37010	95.4
17	2.22189	-1.89	2.28341	97.3	-2.21	2.30559	96.4
18	2.13384	-1.86	2.19222	97.3	-2.18	2.20650	96.7
19	2.30166	-2.05	2.38206	96.6	-2.37	2.48516	92.6
20	2.36304	-2.08	2.43703	97.0	-2.37	2.52395	93.6
21	2.29811	-2.06	2.36207	97.3	-2.36	2.44337	94.1
22	2.21868	-2.03	2.27636	97.5	-2.34	2.35593	94.2
23	2.13514	-2.01	2.18856	97.6	-2.33	2.26742	94.2
24	1.95570	-1.92	1.99711	97.9	-2.27	2.06712	94.6
25	1.96258	-1.96	2.01121	97.6	-2.30	2.09126	93.8
26	1.88217	-1.94	1.92822	97.6	-2.29	2.00795	93.7
27	1.80010	-1.92	1.84461	97.6	-2.28	1.92494	93.5
28	1.71830	-1.90	1.76173	97.5	-2.27	1.84289	93.2
29	1.56329	-1.82	1.60170	97.6	-2.23	1.68188	92.9
30	1.55630	-1.86	1.59896	97.3	-2.25	1.68272	92.5
31	1.57427	-1.92	1.62782	96.7	-2.29	1.72421	91.3
32	1.56730	-1.93	1.61972	96.8	-2.29	1.70644	91.8
33	1.54975	-1.93	1.59870	96.9	-2.28	1.67490	92.5
34	1.53420	-1.93	1.58084	97.0	-2.28	1.65034	93.0
35	1.51058	-1.93	1.55422	97.2	-2.27	1.61619	93.5
36	1.48144	-1.92	1.52227	97.3	-2.25	1.57689	93.9
37	1.57617	-2.06	1.65009	95.5	-2.39	1.78213	88.4
38	1.62134	-2.10	1.70113	95.3	-2.41	1.82443	88.9
39	1.61403	-2.09	1.68491	95.8	-2.40	1.79638	89.8
40	1.59442	-2.08	1.65774	96.2	-2.39	1.76127	90.5
41	1.52334	-2.03	1.57046	97.0	-2.34	1.65445	92.1
42	1.49053	-2.01	1.53352	97.2	-2.33	1.61173	92.5
43	1.46166	-2.00	1.50230	97.3	-2.32	1.57757	92.7
44	1.42994	-1.99	1.46885	97.4	-2.31	1.54215	92.7
45	1.39541	-1.98	1.43292	97.4	-2.30	1.50454	92.7
46	1.30189	-1.91	1.33263	97.7	-2.23	1.37011	95.0
47	1.32323	-1.95	1.35924	97.4	-2.29	1.42866	92.6
48	1.33289	-1.98	1.37029	97.3	-2.31	1.44546	92.2
49	1.35183	-2.01	1.39581	96.8	-2.33	1.48283	91.2
50	1.35702	-2.02	1.40077	96.9	-2.34	1.48301	91.5
51	1.35493	-2.02	1.39691	97.0	-2.33	1.47219	92.0
52	1.35353	-2.03	1.39448	97.1	-2.33	1.46546	92.4
53	1.34666	-2.03	1.38602	97.2	-2.33	1.45147	92.8
54	1.33575	-2.02	1.37355	97.2	-2.32	1.43316	93.2

Tabla 8. Cotas superiores a S_ρ en términos de $\langle \ln r \rangle$ y $\langle r^{-1} \rangle$ ó $\langle r^{-2} \rangle$ (expresiones (7.18) y (7.19) respectivamente).

Z	S_ρ(HF)	m_{-1}	$S_\rho^m(-1)$	%	m_{-2}	$S_\rho^m(-2)$	%
1	4.14471	5.33	4.28655	96.7	4.09	4.51942	91.7
2	2.69841	5.13	2.83578	95.2	4.01	3.06903	87.9
3	3.70138	4.02	3.86127	95.9	3.63	4.00377	92.4
4	3.62386	3.91	3.86893	93.7	3.56	4.03188	89.9
5	3.40539	3.89	3.69365	92.2	3.54	3.87961	87.8
6	3.10603	3.91	3.42279	90.7	3.53	3.63093	85.5
7	2.80161	3.93	3.13577	89.3	3.53	3.36331	83.3
8	2.55062	3.96	2.89019	88.3	3.53	3.13297	81.4
9	2.29886	3.98	2.64173	87.0	3.54	2.89823	79.3
10	2.05526	4.01	2.39957	85.7	3.54	2.66822	77.0
11	2.33005	3.91	2.57039	90.6	3.51	2.81946	82.6
12	2.39503	3.87	2.61767	91.5	3.49	2.86146	83.7
13	2.44555	3.83	2.66350	91.8	3.48	2.90332	84.2
14	2.41896	3.81	2.64961	91.3	3.47	2.89050	83.7
15	2.35881	3.81	2.60656	90.5	3.46	2.85063	82.7
16	2.26004	3.80	2.52286	89.6	3.46	2.76999	81.6
17	2.22189	3.80	2.49888	88.9	3.46	2.75045	80.8
18	2.13384	3.80	2.42716	87.9	3.45	2.68347	79.5
19	2.30166	3.76	2.53185	90.9	3.44	2.78027	82.8
20	2.36304	3.74	2.58139	91.5	3.43	2.82693	83.6
21	2.29811	3.74	2.52325	91.1	3.43	2.77304	82.9
22	2.21868	3.74	2.45135	90.5	3.43	2.70604	82.0
23	2.13514	3.75	2.37528	89.9	3.43	2.63499	81.0
24	1.95570	3.77	2.22072	88.1	3.43	2.49078	78.5
25	1.96258	3.76	2.21626	88.6	3.43	2.48600	78.9
26	1.88217	3.77	2.14130	87.9	3.43	2.41567	77.9
27	1.80010	3.77	2.06443	87.2	3.43	2.34344	76.8
28	1.71830	3.78	1.98740	86.5	3.43	2.27097	75.7
29	1.56329	3.80	1.85188	84.4	3.44	2.14423	72.9
30	1.55630	3.80	1.83397	84.9	3.43	2.12641	73.2
31	1.57427	3.79	1.83803	85.6	3.43	2.12891	73.9
32	1.56730	3.78	1.82744	85.8	3.43	2.11822	74.0
33	1.54975	3.77	1.81011	85.6	3.43	2.10143	73.7
34	1.53420	3.77	1.79461	85.5	3.42	2.08636	73.5
35	1.51058	3.77	1.77369	85.2	3.42	2.06632	73.1
36	1.48144	3.77	1.74898	84.7	3.42	2.04281	72.5
37	1.57617	3.75	1.80696	87.2	3.41	2.09553	75.2
38	1.62134	3.73	1.84117	88.1	3.41	2.12669	76.2
39	1.61403	3.73	1.83396	88.0	3.41	2.11978	76.1
40	1.59442	3.73	1.81683	87.8	3.41	2.10364	75.8
41	1.52334	3.73	1.76064	86.5	3.41	2.05134	74.3
42	1.49053	3.73	1.73370	86.0	3.41	2.02608	73.6
43	1.46166	3.73	1.70934	85.5	3.40	2.00319	73.0
44	1.42994	3.73	1.68251	85.0	3.40	1.97796	72.3
45	1.39541	3.73	1.65335	84.4	3.40	1.95056	71.5
46	1.30189	3.74	1.58708	82.0	3.41	1.88892	68.9
47	1.32323	3.73	1.59208	83.1	3.40	1.89297	69.9
48	1.33289	3.73	1.59425	83.6	3.40	1.89465	70.4
49	1.35183	3.72	1.60393	84.3	3.40	1.90312	71.0
50	1.35702	3.72	1.60637	84.5	3.40	1.90511	71.2
51	1.35493	3.71	1.60440	84.5	3.39	1.90308	71.2
52	1.35353	3.71	1.60303	84.4	3.39	1.90159	71.2
53	1.34666	3.71	1.59816	84.3	3.39	1.89688	71.0
54	1.33575	3.71	1.59066	84.0	3.39	1.88976	70.7

Tabla 9. Cotas superiores a S_γ en términos de <ln p> y <p> ó <p^2> (expresión (7.20)).

Z	S_γ(HF)	m_1	$S_\gamma^m(1)$	%	m_2	$S_\gamma^m(2)$	%
1	2.42186	0.11	2.43631	99.4	-1.24	2.49890	96.9
2	3.91352	-0.22	3.93498	99.5	-1.43	4.01300	97.5
3	3.99688	-1.77	4.07774	98.0	-2.15	4.11436	97.1
4	4.19012	-1.92	4.32866	96.8	-2.26	4.39059	95.4
5	4.70590	-1.82	4.82927	97.4	-2.24	4.91905	95.7
6	5.15652	-1.72	5.27395	97.8	-2.20	5.38212	95.8
7	5.54933	-1.63	5.66388	98.0	-2.17	5.78475	95.9
8	5.86734	-1.56	5.98406	98.0	-2.15	6.11411	96.0
9	6.16332	-1.49	6.27934	98.2	-2.12	6.41596	96.1
10	6.43702	-1.43	6.55103	98.3	-2.10	6.69230	96.2
11	6.48307	-1.74	6.54754	99.0	-2.21	6.64877	97.5
12	6.51525	-1.87	6.58019	99.0	-2.26	6.66841	97.7
13	6.61918	-1.91	6.68458	99.0	-2.28	6.77475	97.7
14	6.73372	-1.92	6.80423	99.0	-2.29	6.89865	97.6
15	6.84863	-1.92	6.92744	98.9	-2.29	7.02670	97.5
16	7.00242	-1.88	7.07714	98.9	-2.29	7.18912	97.4
17	7.05209	-1.92	7.15216	98.6	-2.30	7.25977	97.1
18	7.15527	-1.91	7.26534	98.5	-2.30	7.37728	97.0
19	7.17256	-2.00	7.23864	99.1	-2.34	7.33716	97.8
20	7.18000	-2.06	7.23895	99.2	-2.37	7.33144	97.9
21	7.30320	-2.04	7.36506	99.2	-2.36	7.46253	97.9
22	7.42670	-2.02	7.49082	99.1	-2.35	7.59265	97.8
23	7.54704	-2.00	7.61327	99.1	-2.34	7.71908	97.8
24	7.75133	-1.90	7.83430	98.9	-2.31	7.95618	97.4
25	7.77680	-1.96	7.84700	99.1	-2.33	7.95964	97.7
26	7.88252	-1.94	7.95444	99.1	-2.32	8.07010	97.7
27	7.98597	-1.93	8.06506	99.0	-2.31	8.17775	97.7
28	8.08637	-1.90	8.16123	99.1	-2.30	8.28211	97.6
29	8.25039	-1.81	8.33946	98.9	-2.27	8.47426	97.4
30	8.27850	-1.86	8.35611	99.1	-2.29	8.48134	97.6
31	8.32380	-1.89	8.39420	99.2	-2.30	8.51572	97.7
32	8.37138	-1.90	8.43792	99.2	-2.31	8.55760	97.8
33	8.41810	-1.92	8.48335	99.2	-2.31	8.60205	97.9
34	8.45827	-1.93	8.52467	99.2	-2.32	8.64235	97.9
35	8.49934	-1.94	8.56839	99.2	-2.32	8.68572	97.9
36	8.54076	-1.94	8.61309	99.2	-2.32	8.73053	97.8
37	8.54418	-2.00	8.59282	99.4	-2.35	8.70085	98.2
38	8.54220	-2.04	8.58591	99.5	-2.36	8.68807	98.3
39	8.59046	-2.03	8.63562	99.5	-2.36	8.73942	98.3
40	8.64051	-2.03	8.68774	99.5	-2.36	8.79328	98.3
41	8.73260	-1.99	8.79482	99.3	-2.35	8.90942	98.0
42	8.78224	-1.99	8.84788	99.3	-2.35	8.96435	98.0
43	8.82875	-1.98	8.89732	99.2	-2.34	9.01530	97.9
44	8.87545	-1.98	8.94690	99.2	-2.34	9.06637	97.9
45	8.92205	-1.97	8.99667	99.2	-2.34	9.11770	97.9
46	8.98863	-1.93	9.09741	98.8	-2.33	9.22800	97.4
47	9.01378	-1.96	9.09468	99.1	-2.34	9.21877	97.8
48	9.02481	-1.99	9.09506	99.2	-2.35	9.21440	97.9
49	9.04875	-2.01	9.11293	99.3	-2.36	9.23013	98.0
50	9.07279	-2.02	9.13374	99.3	-2.36	9.24985	98.1
51	9.09656	-2.03	9.15668	99.3	-2.37	9.27217	98.1
52	9.11693	-2.04	9.17758	99.3	-2.37	9.29234	98.1
53	9.13806	-2.04	9.20021	99.3	-2.37	9.31467	98.1
54	9.15975	-2.05	9.22418	99.3	-2.38	9.33859	98.1

Tabla 10. Cotas superiores a S_γ en términos de <ln p> y $<p^{-1}>$ ó $<p^{-2}>$ (expresión (7.21)).

Z	S_γ(HF)	m_{-1}	$S_\gamma^m(-1)$	%	m_{-2}	$S_\gamma^m(-2)$	%
1	2.42186	5.71	2.51312	96.4	4.30	2.70625	89.5
2	3.91352	5.50	3.99458	98.0	4.22	4.18234	93.6
3	3.99688	3.99	4.21381	94.9	3.61	4.37085	91.4
4	4.19012	4.05	4.34686	96.4	3.67	4.46700	93.8
5	4.70590	4.24	4.79682	98.1	3.77	4.91768	95.7
6	5.15652	4.40	5.21938	98.8	3.84	5.34257	96.5
7	5.54933	4.53	5.59859	99.1	3.90	5.72357	97.0
8	5.86734	4.63	5.90866	99.3	3.96	6.02961	97.3
9	6.16332	4.72	6.19958	99.4	4.00	6.31843	97.5
10	6.43702	4.80	6.46998	99.5	4.04	6.58773	97.7
11	6.48307	3.93	6.74117	96.2	3.51	7.00667	92.5
12	6.51525	3.85	6.76453	96.3	3.50	6.97561	93.4
13	6.61918	3.91	6.80660	97.2	3.55	6.98159	94.8
14	6.73372	3.96	6.87958	97.9	3.60	7.03286	95.7
15	6.84863	4.02	6.96698	98.3	3.64	7.10521	96.4
16	7.00242	4.02	7.13843	98.1	3.66	7.25359	96.5
17	7.05209	4.10	7.14043	98.8	3.70	7.25500	97.2
18	7.15527	4.15	7.23382	98.9	3.73	7.34037	97.5
19	7.17256	3.82	7.36602	97.4	3.47	7.61397	94.2
20	7.18000	3.76	7.38548	97.2	3.45	7.60365	94.4
21	7.30320	3.78	7.50203	97.3	3.46	7.72531	94.5
22	7.42670	3.80	7.62683	97.4	3.47	7.85828	94.5
23	7.54704	3.82	7.74930	97.4	3.47	7.98831	94.5
24	7.75133	3.98	7.90809	98.0	3.53	8.17552	94.8
25	7.77680	3.84	7.98727	97.4	3.48	8.24074	94.4
26	7.88252	3.86	8.09469	97.4	3.48	8.35394	94.4
27	7.98597	4.09	8.05293	99.2	3.54	8.36654	95.5
28	8.08637	3.88	8.30525	97.4	3.48	8.57685	94.3
29	8.25039	4.03	8.43079	97.9	3.52	8.74078	94.4
30	8.27850	3.90	8.50511	97.3	3.49	8.78747	94.2
31	8.32380	3.90	8.52835	97.6	3.51	8.76961	94.9
32	8.37138	3.92	8.55339	97.9	3.53	8.76715	95.5
33	8.41810	3.93	8.58224	98.1	3.55	8.77671	95.9
34	8.45827	3.94	8.61090	98.2	3.57	8.78915	96.2
35	8.49934	3.95	8.64098	98.4	3.58	8.80534	96.5
36	8.54076	3.96	8.67284	98.5	3.60	8.82619	96.8
37	8.54418	3.75	8.78002	97.3	3.42	9.06104	94.3
38	8.54220	3.70	8.80264	97.0	3.41	9.06107	94.3
39	8.59046	3.72	8.83123	97.3	3.42	9.08654	94.5
40	8.64051	3.74	8.86989	97.4	3.43	9.12638	94.7
41	8.73260	3.86	8.89873	98.1	3.49	9.14893	95.4
42	8.78224	3.88	8.94197	98.2	3.49	9.19383	95.5
43	8.82875	3.89	8.98617	98.2	3.49	9.24346	95.5
44	8.87545	3.90	9.03110	98.3	3.50	9.29335	95.5
45	8.92205	3.91	9.07679	98.3	3.50	9.34373	95.5
46	8.98863	4.15	9.05288	99.3	3.75	9.14549	98.3
47	9.01378	3.93	9.16785	98.3	3.50	9.44437	95.4
48	9.02481	3.83	9.21845	97.9	3.46	9.49389	95.1
49	9.04875	3.83	9.22933	98.0	3.48	9.46978	95.6
50	9.07279	3.83	9.24081	98.2	3.49	9.45934	95.9
51	9.09656	3.84	9.25313	98.3	3.51	9.45425	96.2
52	9.11693	3.84	9.26637	98.4	3.52	9.45268	96.4
53	9.13806	3.85	9.28043	98.5	3.53	9.45457	96.7
54	9.15975	3.85	9.29538	98.5	3.54	9.45905	96.8

Tabla 11. Cotas inferiores $C(\alpha,\beta)$ a $\rho(0)$ en términos de los momentos $\langle r^{\alpha} \rangle$ y $\langle r^{\beta} \rangle$, usando la desigualdad de Hölder y la relación de Kato (expresión (8.43)).

Z	$\rho(0)$	C(-2,-1)	%	C(-2,0)	%
1	0.31831	0.21221	66.7	0.18378	57.7
2	1.79865	1.13034	62.8	0.95396	53.0
3	4.61141	2.82501	61.3	2.07700	45.0
4	8.85693	5.23742	59.1	3.55272	40.1
5	14.39692	8.17986	56.8	5.26797	36.6
6	21.25925	11.59197	54.5	7.22730	34.0
7	29.44785	15.43119	52.4	9.42269	32.0
8	38.99684	19.71635	50.6	11.84840	30.4
9	49.85669	24.36410	48.9	14.49653	29.1
10	62.01463	29.35224	47.3	17.36440	28.0
11	75.80301	35.33412	46.6	20.48109	27.0
12	91.14426	41.86226	45.9	23.82855	26.1
13	107.91585	48.91661	45.3	27.36046	25.4
14	126.12193	56.41568	44.7	31.07675	24.6
15	145.75388	64.34872	44.1	34.97374	24.0
16	166.88104	72.53450	43.5	39.12107	23.4
17	189.29614	81.51909	43.1	43.28653	22.9
18	213.34563	90.72359	42.5	47.70868	22.4
19	238.86615	100.78840	42.2	52.30542	21.9
20	265.99585	111.35721	41.9	57.07586	21.5
21	294.45508	121.98265	41.4	61.95112	21.0
22	324.26746	132.89471	41.0	66.95988	20.6
23	355.57956	144.13976	40.5	72.11182	20.3
24	388.13434	155.28915	40.0	77.35745	19.9
25	422.38068	167.54272	39.7	82.82297	19.6
26	458.13751	179.78281	39.2	88.39426	19.3
27	495.21527	192.28798	38.8	94.09308	19.0
28	533.66327	205.06799	38.4	99.92062	18.7
29	573.33569	217.60434	38.0	105.82162	18.5
30	614.95288	231.44676	37.6	111.96484	18.2
31	657.68201	245.72829	37.4	118.21285	18.0
32	702.20251	260.42480	37.1	124.61039	17.7
33	748.18335	275.49597	36.8	131.14204	17.5
34	795.90674	290.99982	36.6	137.81310	17.3
35	844.92041	306.83600	36.3	144.60547	17.1
36	895.22772	322.98834	36.1	151.51346	16.9
37	946.59027	339.92059	35.9	158.52887	16.7
38	1000.22943	357.37790	35.7	165.71635	16.6
39	1055.20703	374.94180	35.5	172.98801	16.4
40	1111.67078	392.19171	35.3	180.37735	16.2
41	1169.48486	410.62064	35.1	187.84654	16.1
42	1228.87878	429.02692	34.9	195.45285	15.9
43	1289.57288	447.74329	34.7	203.15781	15.8
44	1352.06519	466.82022	34.5	210.99504	15.6
45	1415.91162	486.15161	34.3	218.92673	15.5
46	1481.05518	505.37650	34.1	226.93910	15.3
47	1547.98132	525.69495	34.0	235.11403	15.2
48	1616.85669	546.57471	33.8	243.43375	15.1
49	1687.01025	567.63977	33.6	251.82101	14.9
50	1757.98035	589.10443	33.5	260.30893	14.8
51	1830.80811	610.93677	33.4	268.90674	14.7
52	1905.26538	633.16931	33.2	277.61792	14.6
53	1981.22742	655.74762	33.1	286.43802	14.5
54	2058.59155	678.63641	33.0	295.35239	14.3

Tabla 12. Cotas inferiores a $\rho(0)$ a partir del teorema de Stieltjes usando un determinante 3×3 (a) con $\rho' \leq 0$ (expresión (9.12)), (b) con $\rho'' \geq 0$ y "cusp condition" (expresión (9.13)) y (c) con $\rho'' \geq 0$ y sin "cusp condition" (expresión (9.17)).

Z	$\rho(0)$	(a)	%	(b)	%	(c)	%
1	0.31831	0.21221	66.7	0.08635	27.1	0.26526	83.3
2	1.79865	1.13978	63.4	0.39302	21.9	1.43836	80.0
3	4.61141	2.43061	52.7	0.63043	13.7	3.18500	69.1
4	8.85693	4.66445	52.7	0.91409	10.3	6.14379	69.4
5	14.39692	7.52774	52.3	1.20509	8.4	9.94935	69.1
6	21.25925	11.03410	51.9	1.51402	7.1	14.62232	68.8
7	29.44785	15.15397	51.5	1.84060	6.3	20.12876	68.4
8	38.99684	19.82681	50.8	2.18073	5.6	26.39052	67.7
9	49.85669	25.06569	50.3	2.53841	5.1	33.42569	67.0
10	62.01463	30.84971	49.7	2.91388	4.7	41.20817	66.4
11	75.80301	33.65411	44.4	3.27314	4.3	44.80008	59.1
12	91.14426	39.27684	43.1	3.64494	4.0	52.30973	57.4
13	107.91585	45.33850	42.0	4.01744	3.7	60.41068	56.0
14	126.12193	52.41531	41.6	4.39612	3.5	69.89122	55.4
15	145.75388	60.17678	41.3	4.78079	3.3	80.30283	55.1
16	166.88104	68.16206	40.8	5.19659	3.1	91.00336	54.5
17	189.29614	77.23679	40.8	5.56348	2.9	103.21724	54.5
18	213.34563	86.70212	40.6	5.96494	2.8	115.95407	54.4
19	238.86615	92.49527	38.7	6.35738	2.7	123.56194	51.7
20	265.99585	101.13845	38.0	6.75478	2.5	135.11395	50.8
21	294.45508	111.53960	37.9	7.15637	2.4	149.08714	50.6
22	324.26746	122.43069	37.8	7.56085	2.3	163.73154	50.5
23	355.57956	133.79735	37.6	7.96893	2.2	179.02740	50.3
24	388.13434	147.63707	38.0	8.38248	2.2	197.78728	51.0
25	422.38068	157.86971	37.4	8.79431	2.1	211.45801	50.1
26	458.13751	170.59576	37.2	9.21204	2.0	228.62006	49.9
27	495.21527	183.74573	37.1	9.63263	1.9	246.36678	49.7
28	533.66327	197.32240	37.0	10.05606	1.9	264.70245	49.6
29	573.33569	213.69350	37.3	10.48462	1.8	287.00882	50.1
30	614.95288	225.75177	36.7	10.91278	1.8	303.13745	49.3
31	657.68201	236.74956	36.0	11.33673	1.7	317.74243	48.3
32	702.20251	250.08360	35.6	11.76508	1.7	335.63293	47.8
33	748.18335	264.45227	35.3	12.19611	1.6	354.96414	47.4
34	795.90674	279.09341	35.1	12.62964	1.6	374.65533	47.1
35	844.92041	294.55493	34.9	13.06494	1.5	395.48718	46.8
36	895.22772	310.67050	34.7	13.50134	1.5	417.22626	46.6
37	946.59027	317.07559	33.5	13.92957	1.5	425.20462	44.9
38	1000.22943	329.57974	33.0	14.36469	1.4	441.79102	44.2
39	1055.20703	346.07867	32.8	14.80048	1.4	463.98355	44.0
40	1111.67078	368.75650	33.2	15.24890	1.4	494.88742	44.5
41	1169.48486	384.77792	32.9	15.67969	1.3	516.36639	44.2
42	1228.87878	403.45346	32.8	16.12122	1.3	541.58582	44.1
43	1289.57288	422.06320	32.7	16.56262	1.3	566.69635	43.9
44	1352.06519	441.21945	32.6	17.00757	1.3	592.55969	43.8
45	1415.91162	460.88782	32.6	17.45276	1.2	619.13458	43.7
46	1481.05518	486.65817	32.9	17.90161	1.2	654.38885	44.2
47	1547.98132	501.49573	32.4	18.34778	1.2	674.03741	43.5
48	1616.85669	518.76715	32.1	18.79712	1.2	697.11841	43.1
49	1687.01025	534.46954	31.7	19.24438	1.1	717.96301	42.6
50	1757.98035	552.96710	31.5	19.69128	1.1	742.75122	42.3
51	1830.80811	572.75787	31.3	20.13940	1.1	769.34991	42.0
52	1905.26538	592.73230	31.1	20.58899	1.1	796.18390	41.8
53	1981.22742	613.68817	31.0	21.04028	1.1	824.38721	41.6
54	2058.59155	635.38702	30.9	21.49170	1.0	853.62421	41.5

Tabla 13. Cotas superiores a $\rho(0)$: comparación entre la cota superior (9.13) y la proporcionada en [HHT78].

Z	$\rho(0)$	(9.13)	%	[HHT78]	%
1	0.31831	0.39111	81.4	0.31831	100.0
2	1.79865	2.31550	77.7	1.90856	94.2
3	4.61141	6.84284	67.4	4.80917	95.9
4	8.85693	13.80811	64.1	9.17116	96.6
5	14.39692	23.02861	62.5	14.90697	96.6
6	21.25925	34.50003	61.6	22.08644	96.3
7	29.44785	48.23808	61.0	30.75189	95.8
8	38.99684	64.37489	60.6	40.94368	95.2
9	49.85669	82.78796	60.2	52.69172	94.6
10	62.01463	103.47794	59.9	66.03339	93.9
11	75.80301	128.15663	59.1	81.08711	93.5
12	91.14426	155.77740	58.5	97.85208	93.1
13	107.91585	186.33626	57.9	116.23836	92.8
14	126.12193	219.68579	57.4	136.27271	92.6
15	145.75388	255.84946	57.0	157.97067	92.3
16	166.88104	294.51227	56.7	181.57286	91.9
17	189.29614	336.78979	56.2	206.38329	91.7
18	213.34563	381.58258	55.9	233.16386	91.5
19	238.86615	430.34335	55.5	261.68280	91.3
20	265.99585	482.27350	55.2	291.95914	91.1
21	294.45508	536.29602	54.9	323.77438	90.9
22	324.26746	593.00464	54.7	357.23682	90.8
23	355.57956	652.54767	54.5	392.39420	90.6
24	388.13434	713.89001	54.4	429.07822	90.5
25	422.38068	780.00952	54.2	467.76852	90.3
26	458.13751	848.18811	54.0	508.05789	90.2
27	495.21527	919.11835	53.9	550.03796	90.0
28	533.66327	992.84503	53.8	593.72485	89.9
29	573.33569	1068.06213	53.7	638.90759	89.7
30	614.95288	1148.75867	53.5	686.27704	89.6
31	657.68201	1232.65369	53.4	735.29559	89.4
32	702.20251	1319.81628	53.2	786.15820	89.3
33	748.18335	1410.14014	53.1	838.81409	89.2
34	795.90674	1503.79626	52.9	893.29797	89.1
35	844.92041	1600.52649	52.8	949.54376	89.0
36	895.22772	1700.29565	52.7	1007.53564	88.9
37	946.59027	1804.17358	52.5	1067.24573	88.7
38	1000.22943	1911.77026	52.3	1128.97498	88.6
39	1055.20703	2021.88416	52.2	1192.33716	88.5
40	1111.67078	2133.66479	52.1	1257.49170	88.4
41	1169.48486	2250.44531	52.0	1324.26965	88.3
42	1228.87878	2369.65601	51.9	1392.94641	88.2
43	1289.57288	2491.95483	51.7	1463.34900	88.1
44	1352.06519	2617.58643	51.7	1535.64648	88.0
45	1415.91162	2746.19482	51.6	1609.66492	88.0
46	1481.05518	2876.91162	51.5	1685.34119	87.9
47	1547.98132	3012.80322	51.4	1763.08789	87.8
48	1616.85669	3152.60474	51.3	1842.83130	87.7
49	1687.01025	3295.18042	51.2	1924.18958	87.7
50	1757.98035	3441.15625	51.1	2007.33484	87.6
51	1830.80811	3590.50757	51.0	2092.32129	87.5
52	1905.26538	3743.33740	50.9	2179.17505	87.4
53	1981.22742	3899.51685	50.8	2267.88013	87.4
54	2058.59155	4058.91943	50.7	2358.36597	87.3

GRAFICAS

Figura 1. Densidad electrónica de carga esféricamente promediada, $\rho(r)$, para el átomo de berilio (Z=4) en el modelo Hartree-Fock.

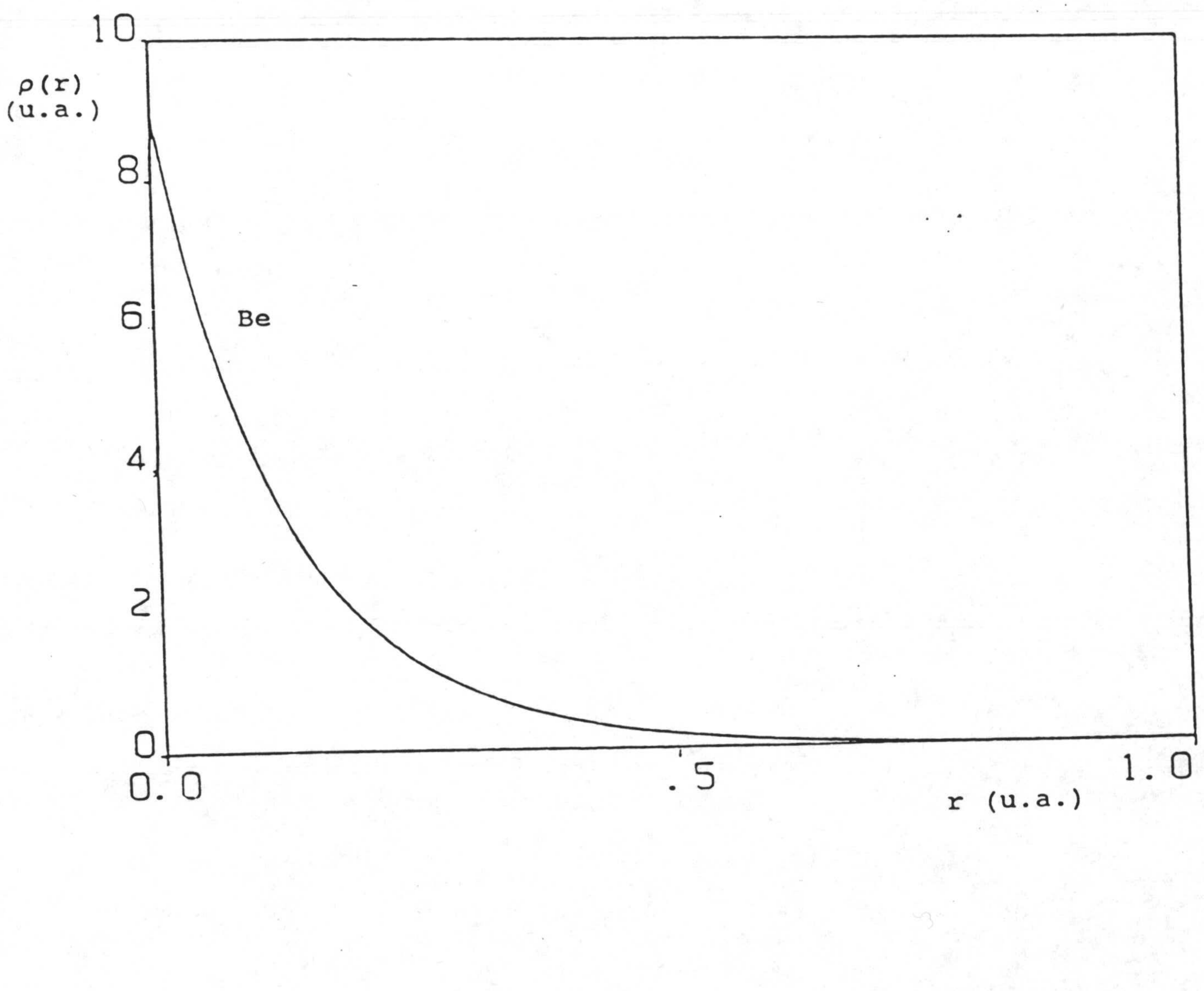


Figura 2. Densidad electrónica de carga esféricamente promediada, $\rho(r)$, para el átomo de kripton (Z=36) en el modelo Hartree-Fock.

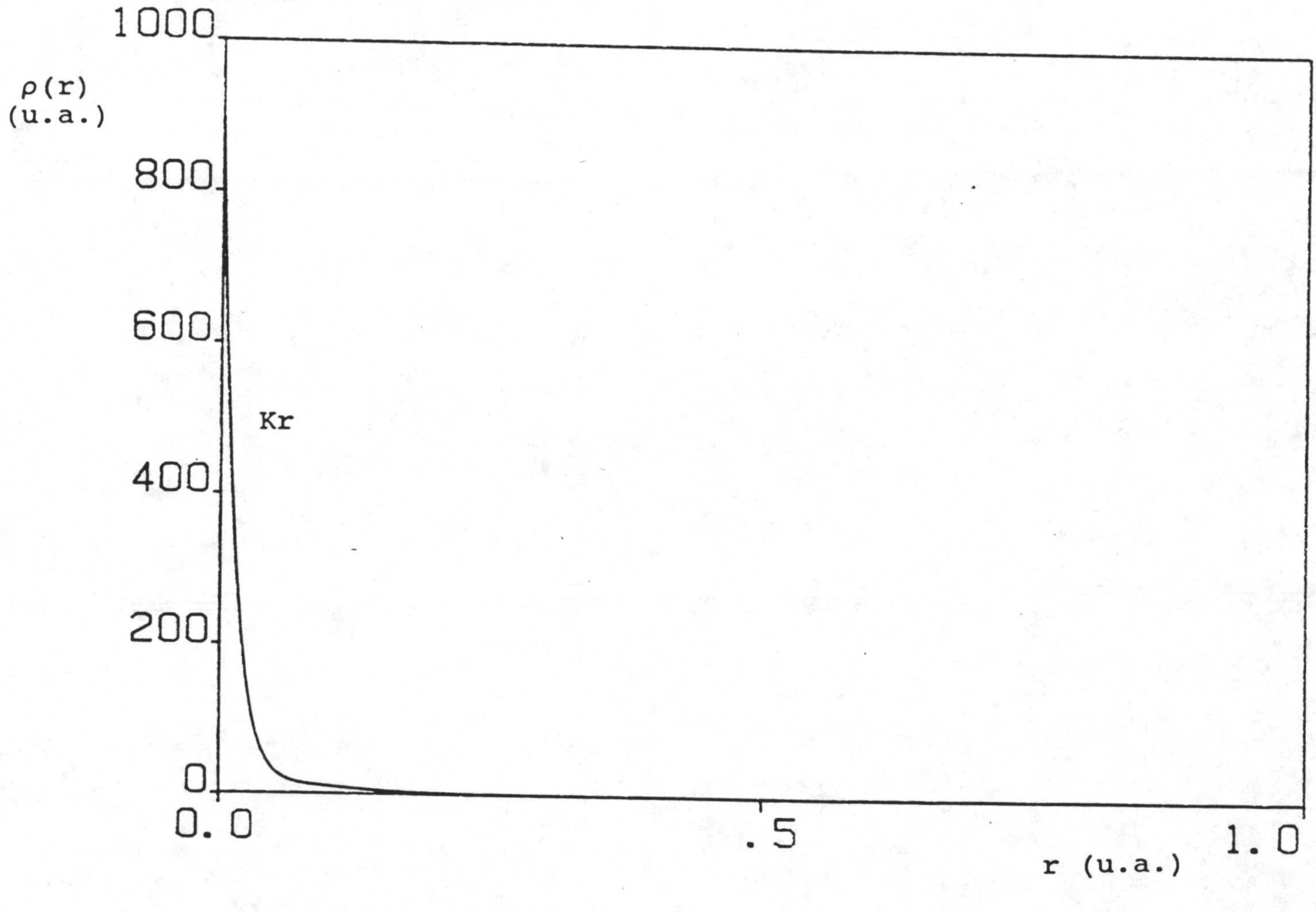


Figura 3. Densidad electrónica de momento esféricamente promediada, $\gamma(p)$, para los átomos de aluminio (Z=13), kripton (Z=36) y plata (Z=47) en el modelo Hartree-Fock.

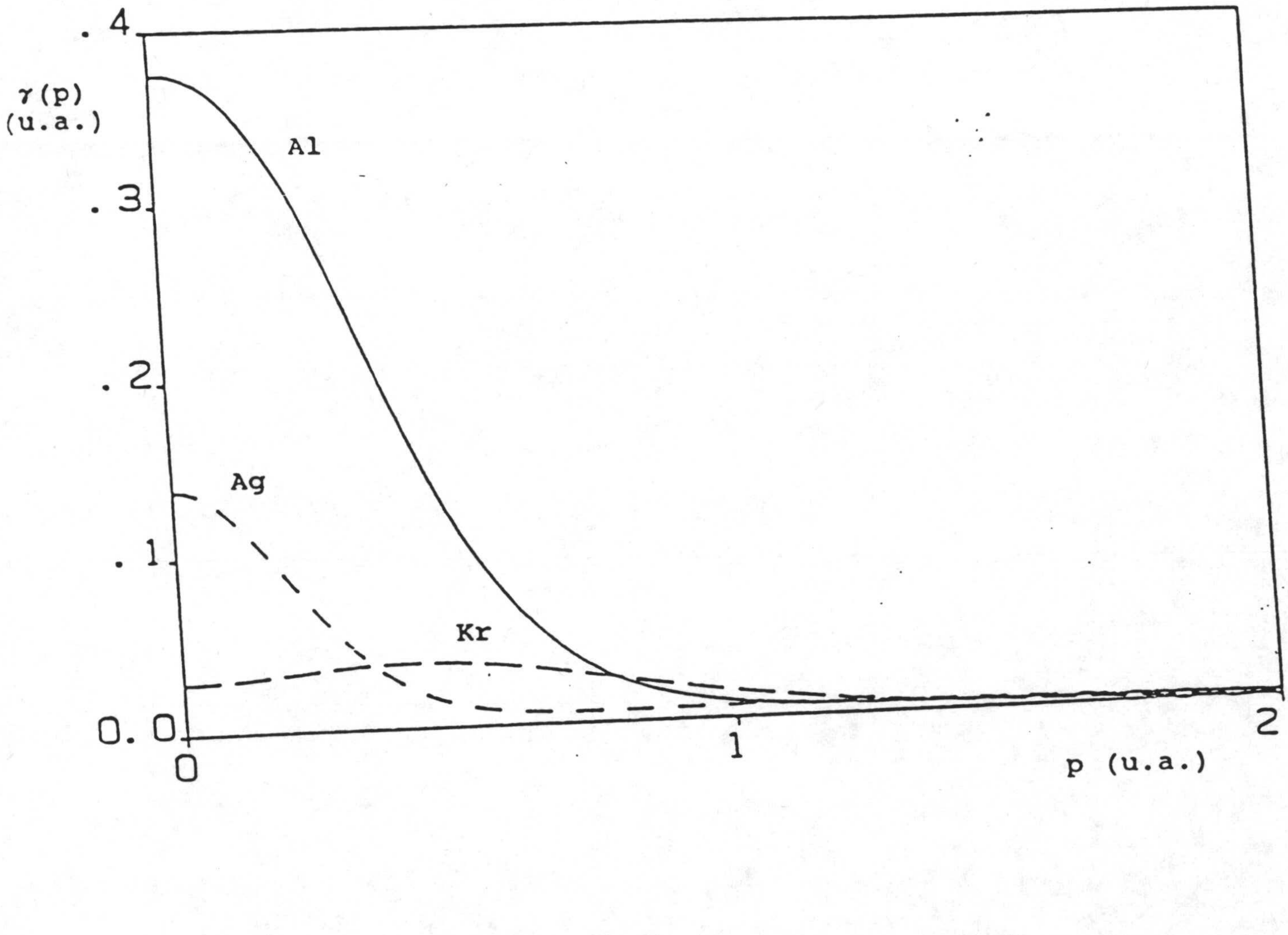


Figura 4. Derivada segunda de la densidad electrónica de carga, $\rho''(r)$, para el átomo de carbono (Z=6) en el modelo Hartree-Fock. Se hace negativa en torno a r=0.96 u.a.

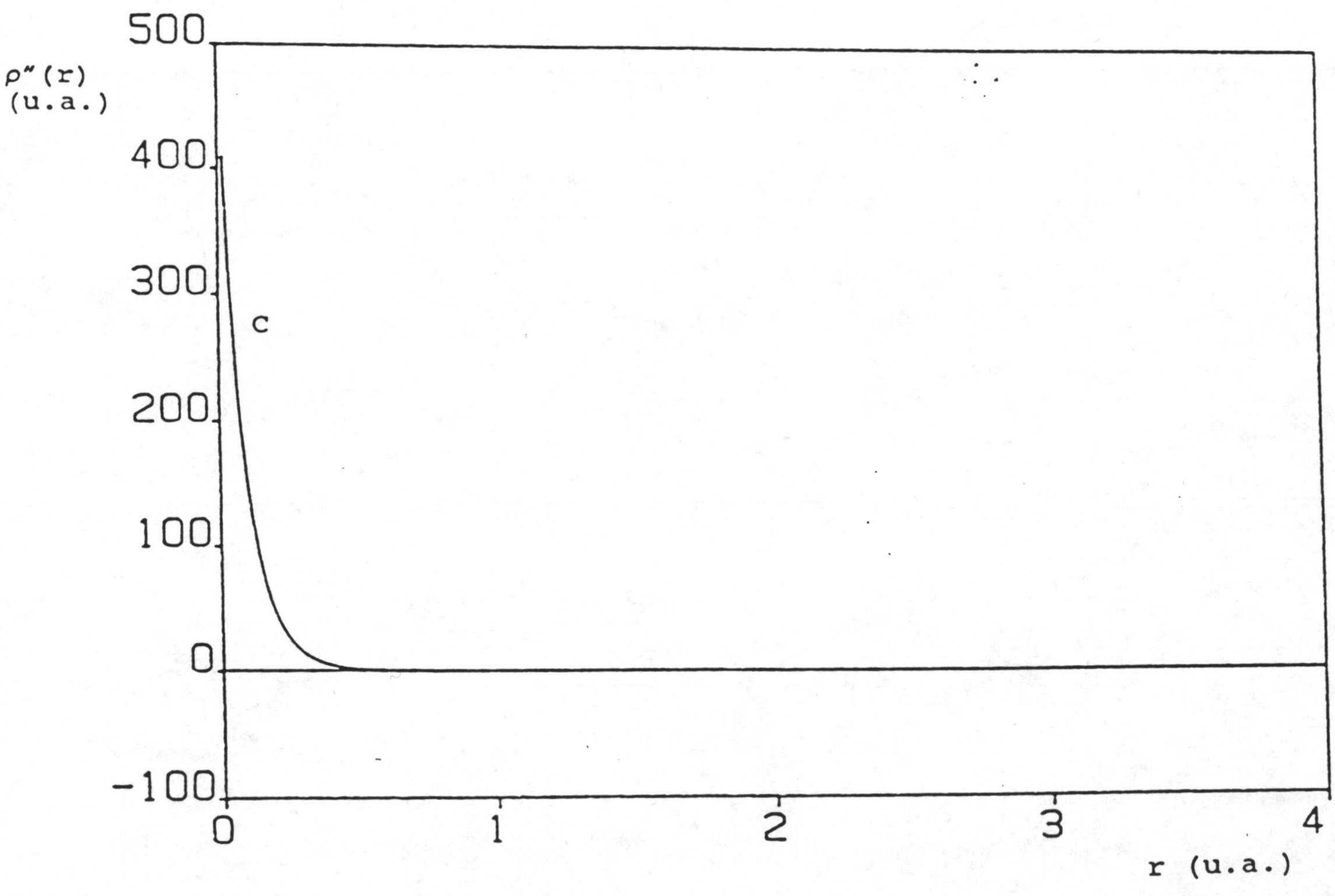


Figura 5. Derivada segunda de la densidad electrónica de carga, $\rho''(r)$, para el átomo de sodio (Z=11) en el modelo Hartree-Fock. Es positiva en toda la gráfica.

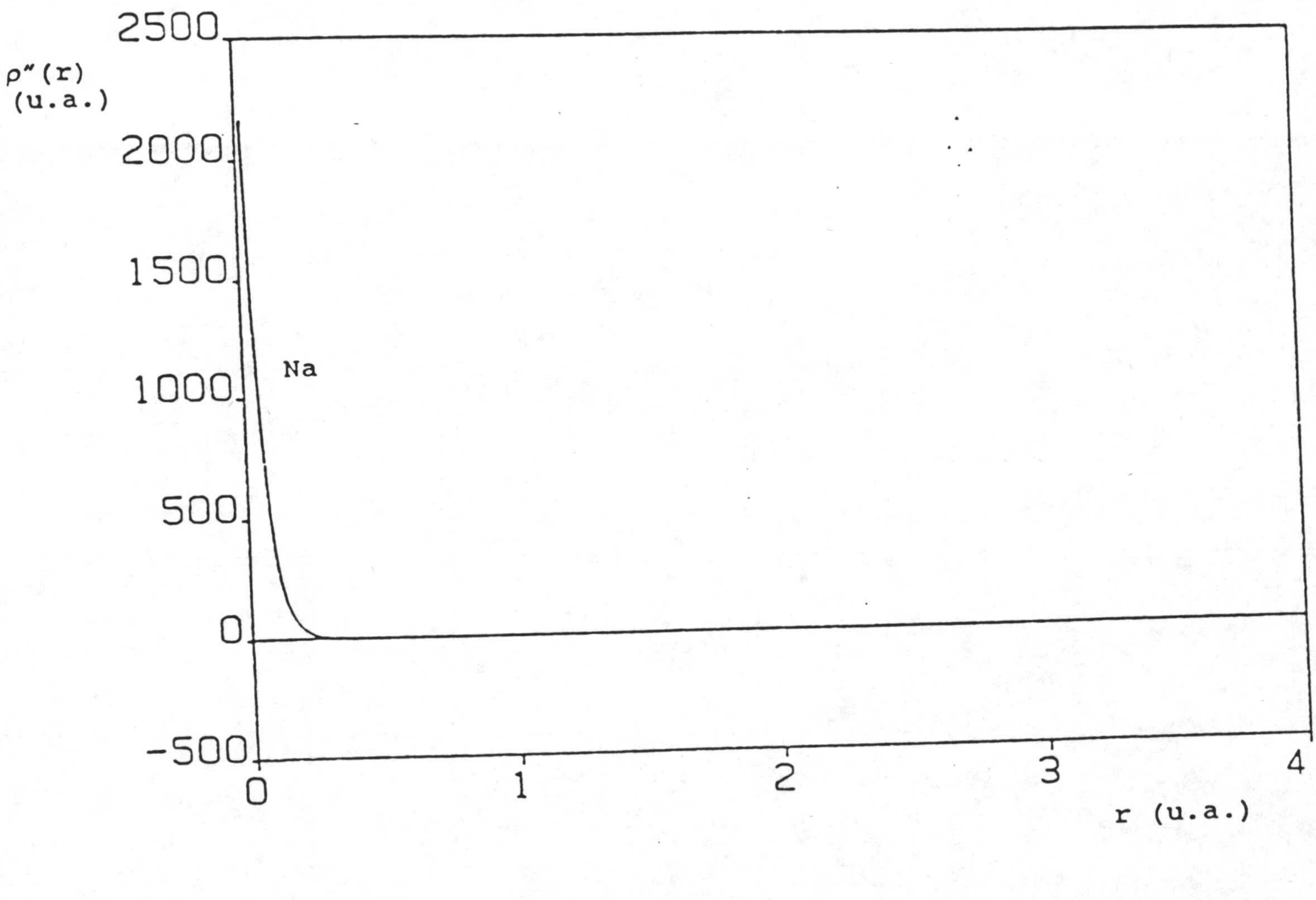


Figura 6. Cota a la energía de intercambio Thomas-Fermi, evaluada en el modelo Hartree-Fock para Z≤54. La cota (línea discontínua) corresponde a la expresión (5.19).

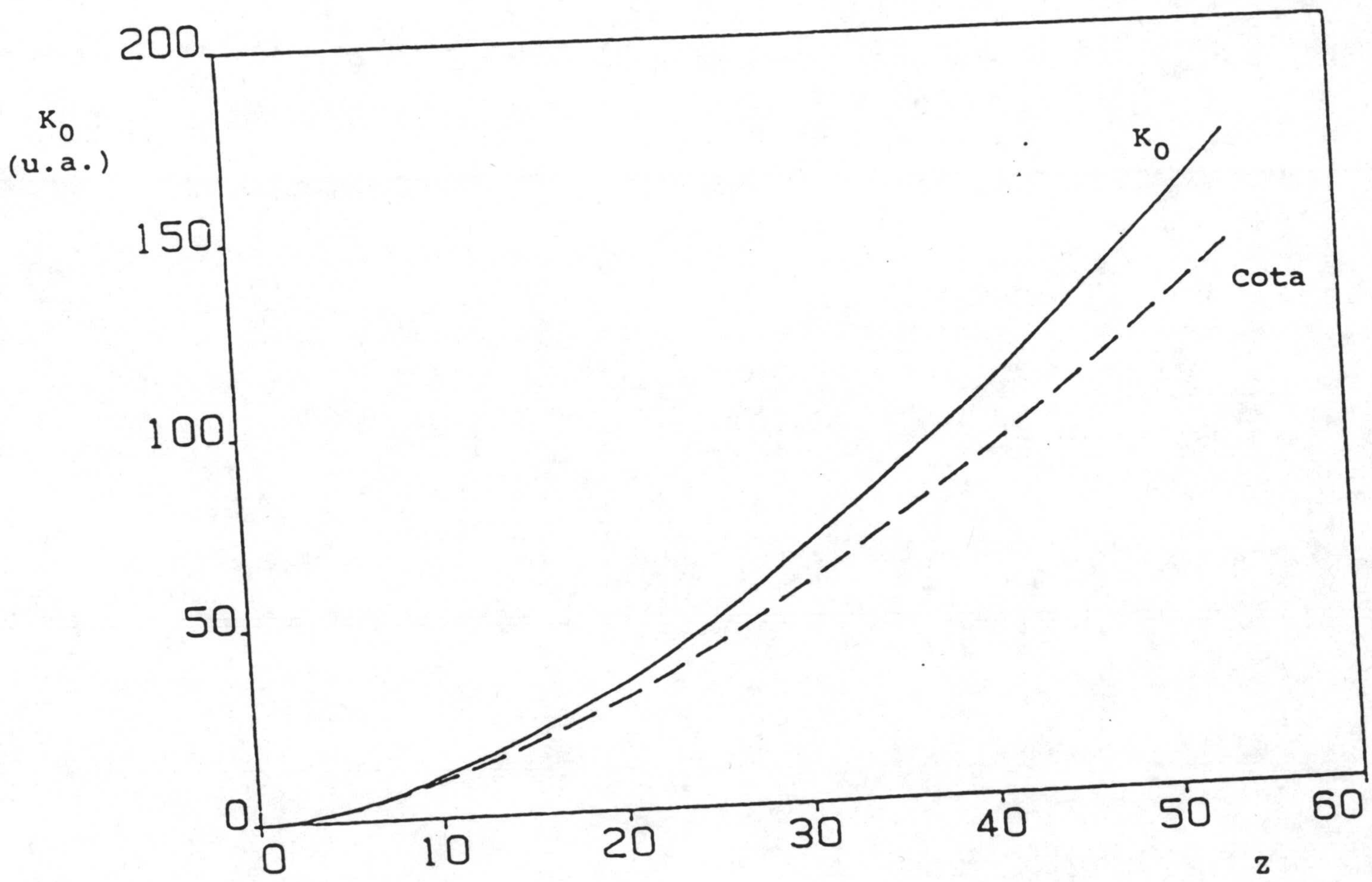


Figura 7. Cota a la energía cinética Thomas-Fermi, evaluada en el modelo Hartree-Fock para Z≤54. La cota (línea discontínua) corresponde a la expresión (5.22).

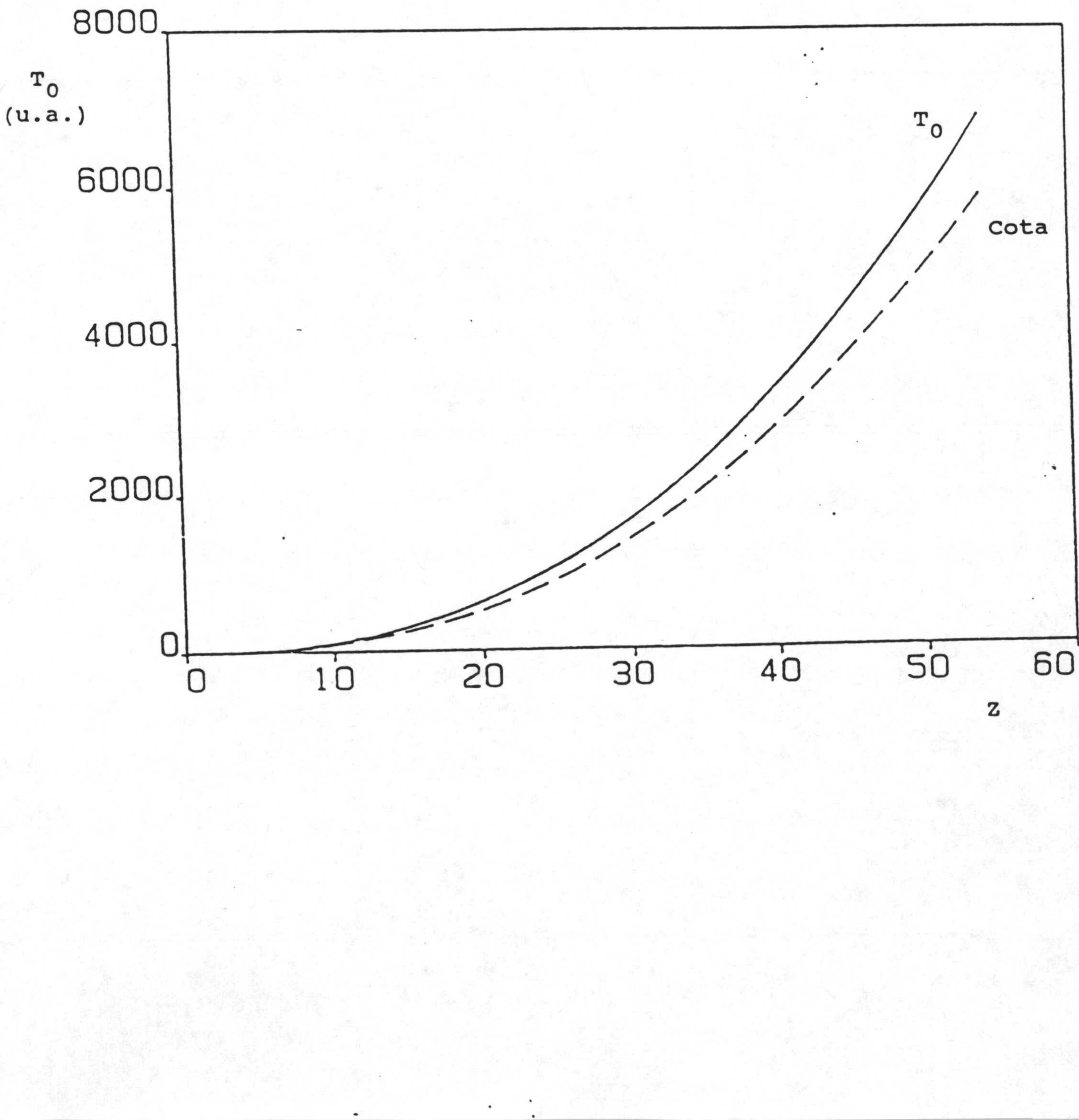


Figura 8. Cota a la densidad media de carga, evaluada en el modelo Hartree-Fock para Z≤54. La cota (línea discontínua) corresponde a la expresión (5.19).

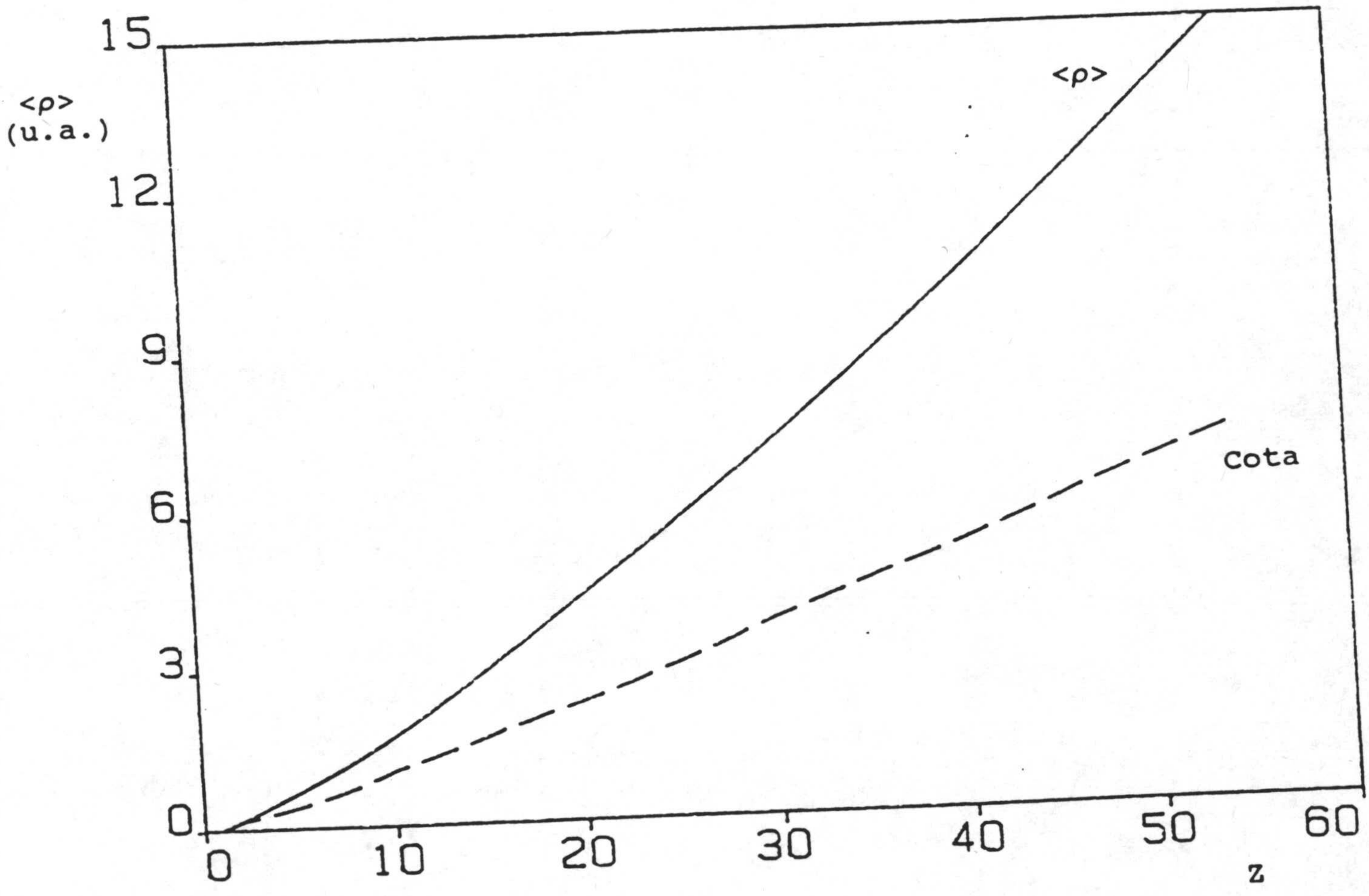


Figura 9. Cotas a $\rho(0)$ obtenidas a partir de la técnica variacional (a) inferior sin "cusp condition" (expresión (6.8)), (b) inferior con "cusp condition" (expresión (6.16)) y (c) superior con "cusp condition" (expresión (6.17)).

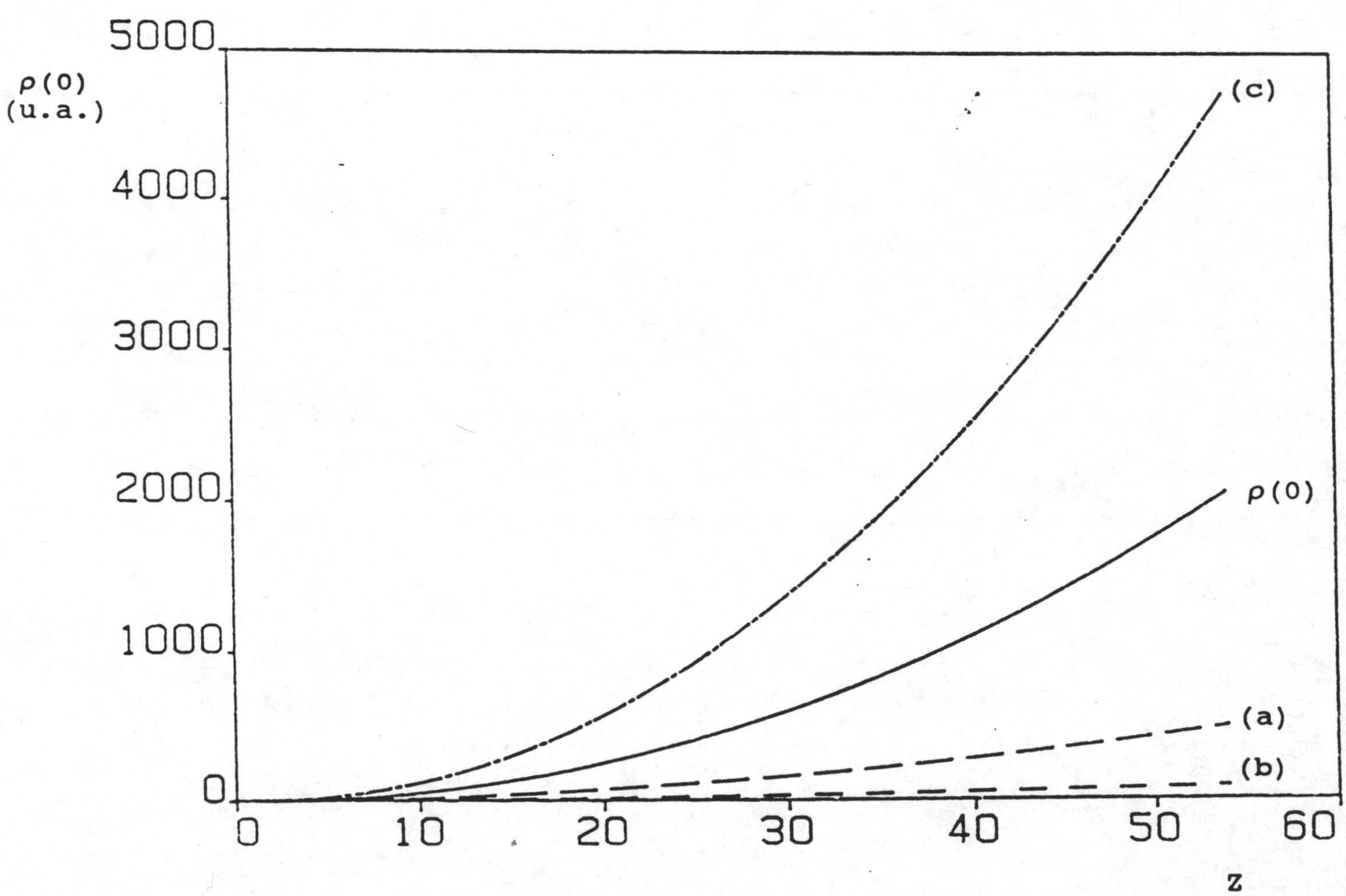
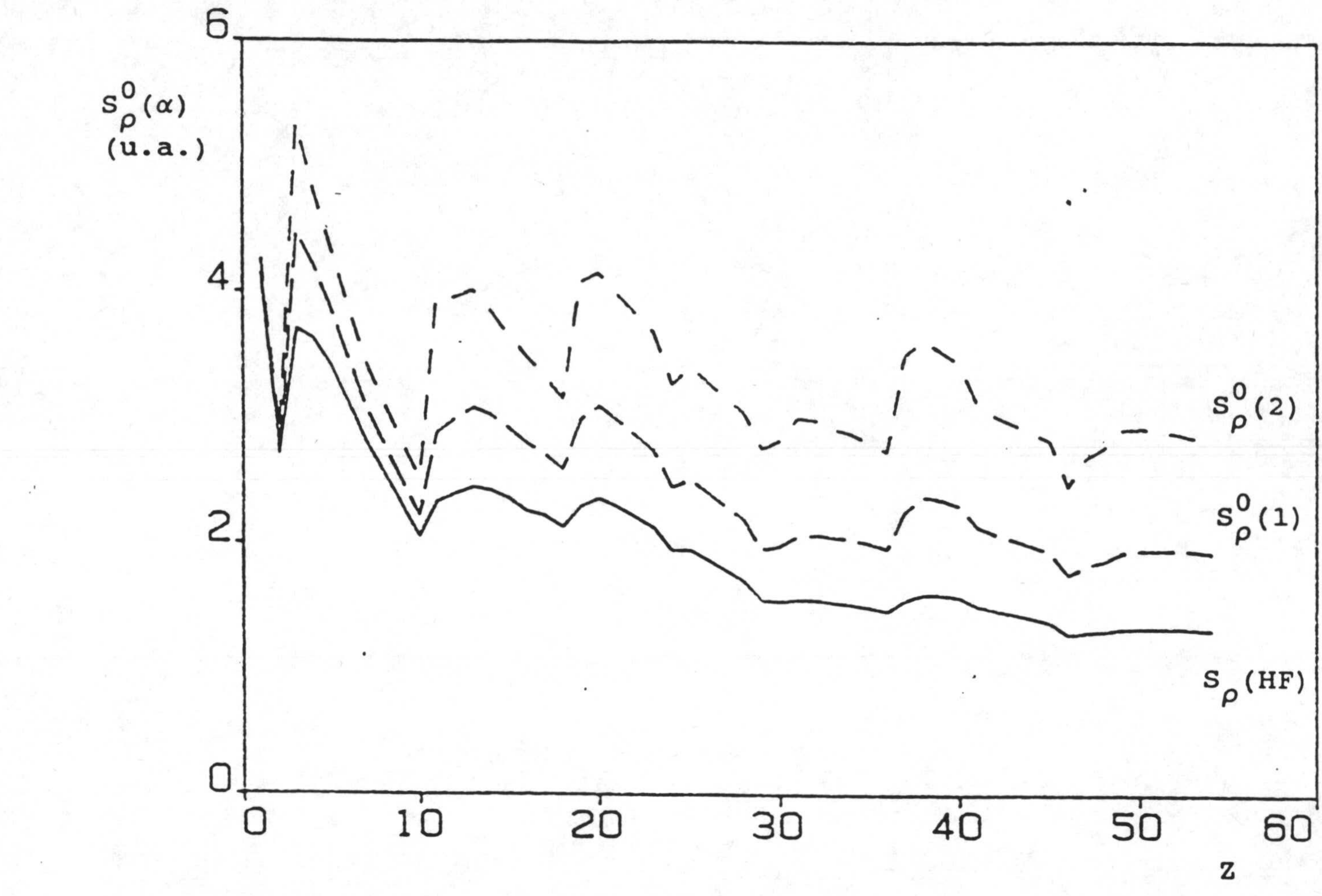


Figura 10. Cotas $S^0_\rho(\alpha)$ con α=1,2, en términos de $\langle r \rangle$ y $\langle r^2 \rangle$ respectivamente. La gráfica superior recoge los valores Hartree-Fock, mientras que la inferior recoge los valores porcentuales de las cotas.


6
$S^0_\rho(\alpha)$
(u.a.)
4
2
0
0
10
20
30
40
50
60
z
$S^0_\rho(2)$
$S^0_\rho(1)$
$S_\rho(HF)$

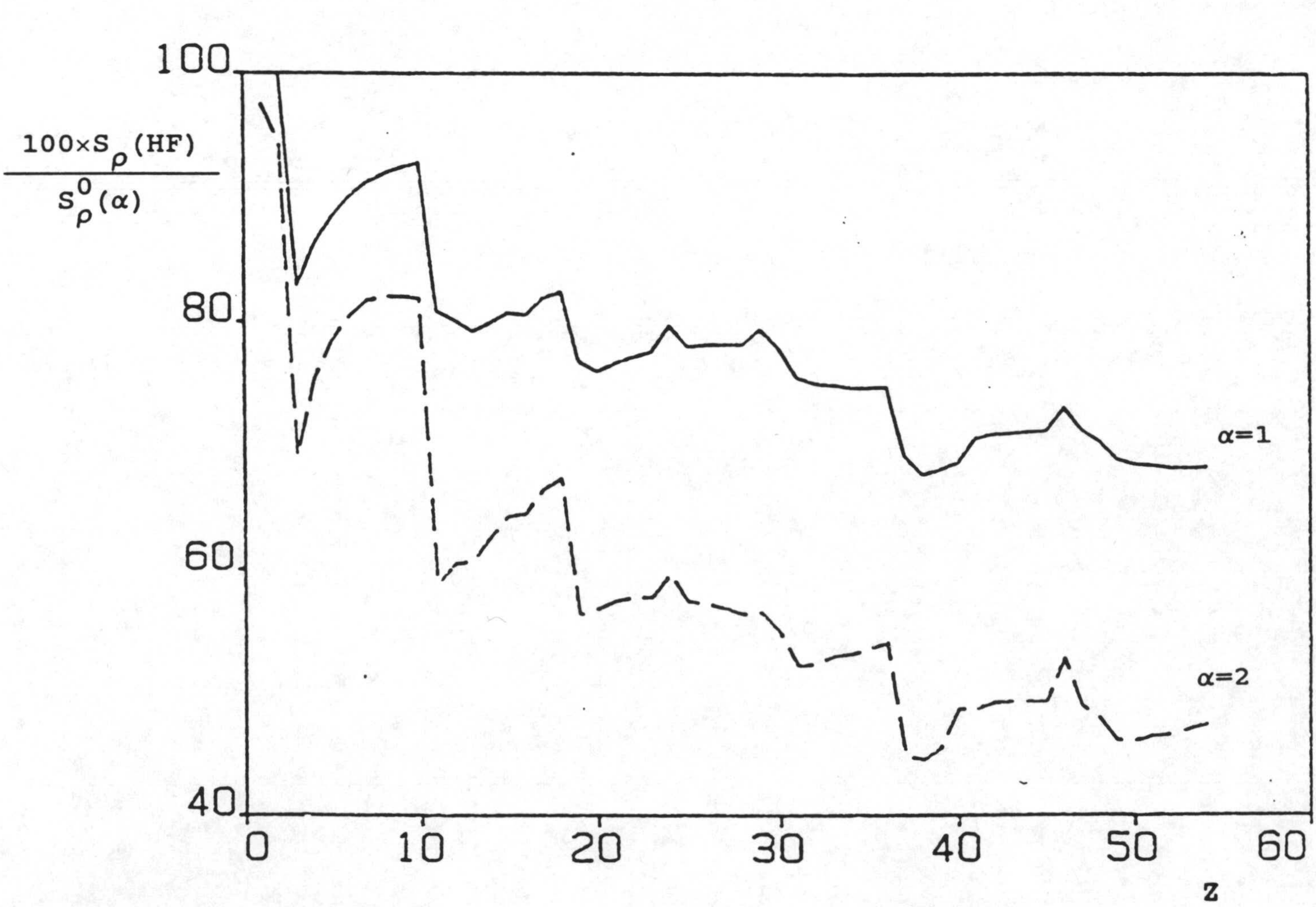

100
$\frac{100\times S_\rho(HF)}{S^0_\rho(\alpha)}$
80
60
40
0
10
20
30
40
50
60
z
α=1
α=2

Figura 11. Cotas $S^0_\gamma(\alpha)$ con α=1,2, en términos de <p> y <p^2> respectivamente. La gráfica superior recoge los valores Hartree-Fock, mientras que la inferior recoge los valores porcentuales de las cotas.

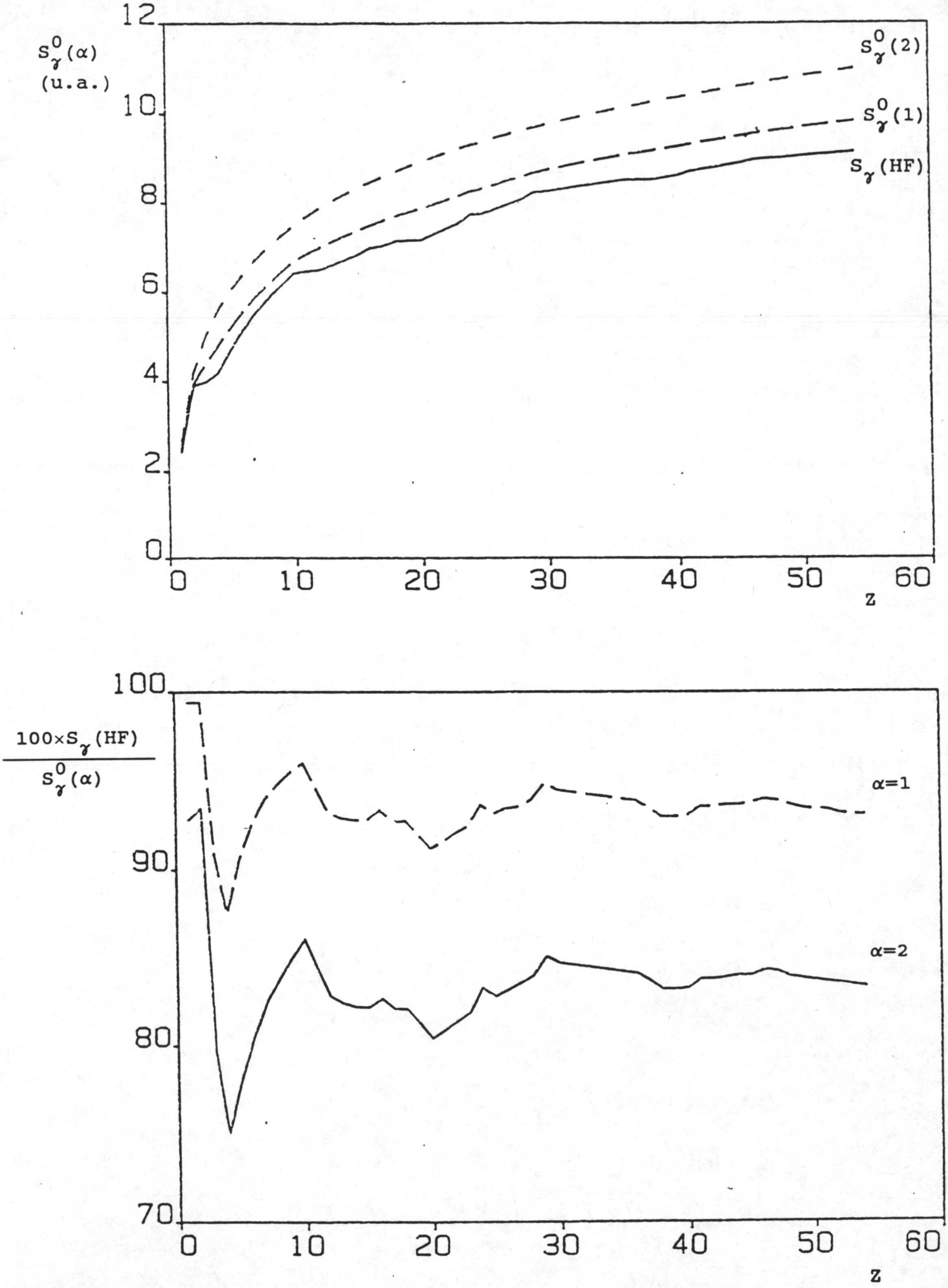
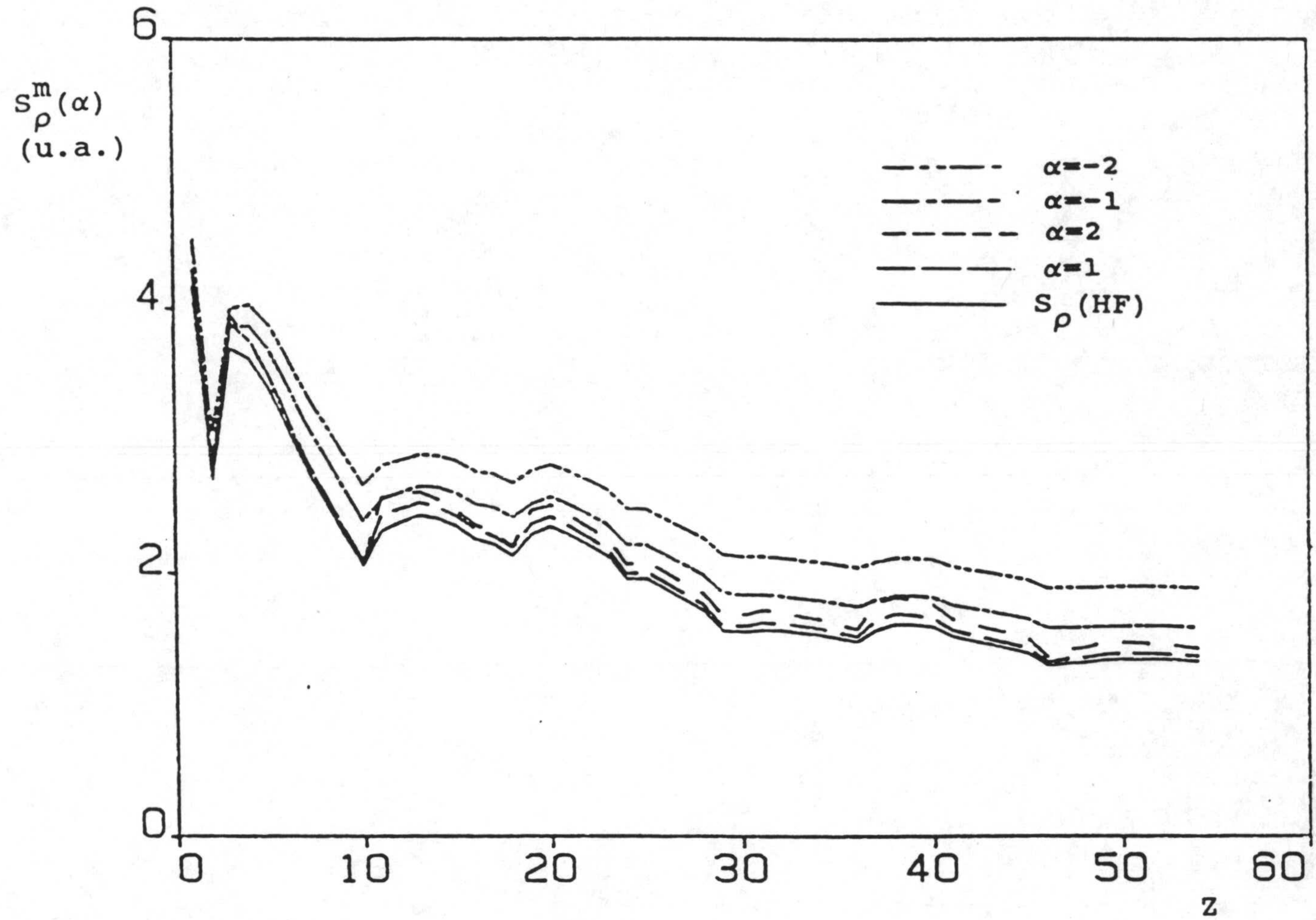

12
10
8
6
4
2
0
$S^0_\gamma(\alpha)$
(u.a.)
$S^0_\gamma(2)$
$S^0_\gamma(1)$
$S_\gamma(HF)$
0
10
20
30
40
50
60
z
100
90
80
70
$\frac{100\times S_\gamma(HF)}{S^0_\gamma(\alpha)}$
α=1
α=2
0
10
20
30
40
50
60
z

Figura 12. Cotas $S_\rho^m(\alpha)$ con α=-2,-1,1,2, en términos de <ln r> y $\langle r^{-2}\rangle$, $\langle r^{-1}\rangle$, $\langle r\rangle$ y $\langle r^2\rangle$ respectivamente. La gráfica superior recoge los valores Hartree-Fock, mientras que la inferior recoge los valores porcentuales de las cotas.


6
4
2
0
$S_\rho^m(\alpha)$
(u.a.)
α=-2
α=-1
α=2
α=1
S_ρ(HF)
0
10
20
30
40
50
60
z

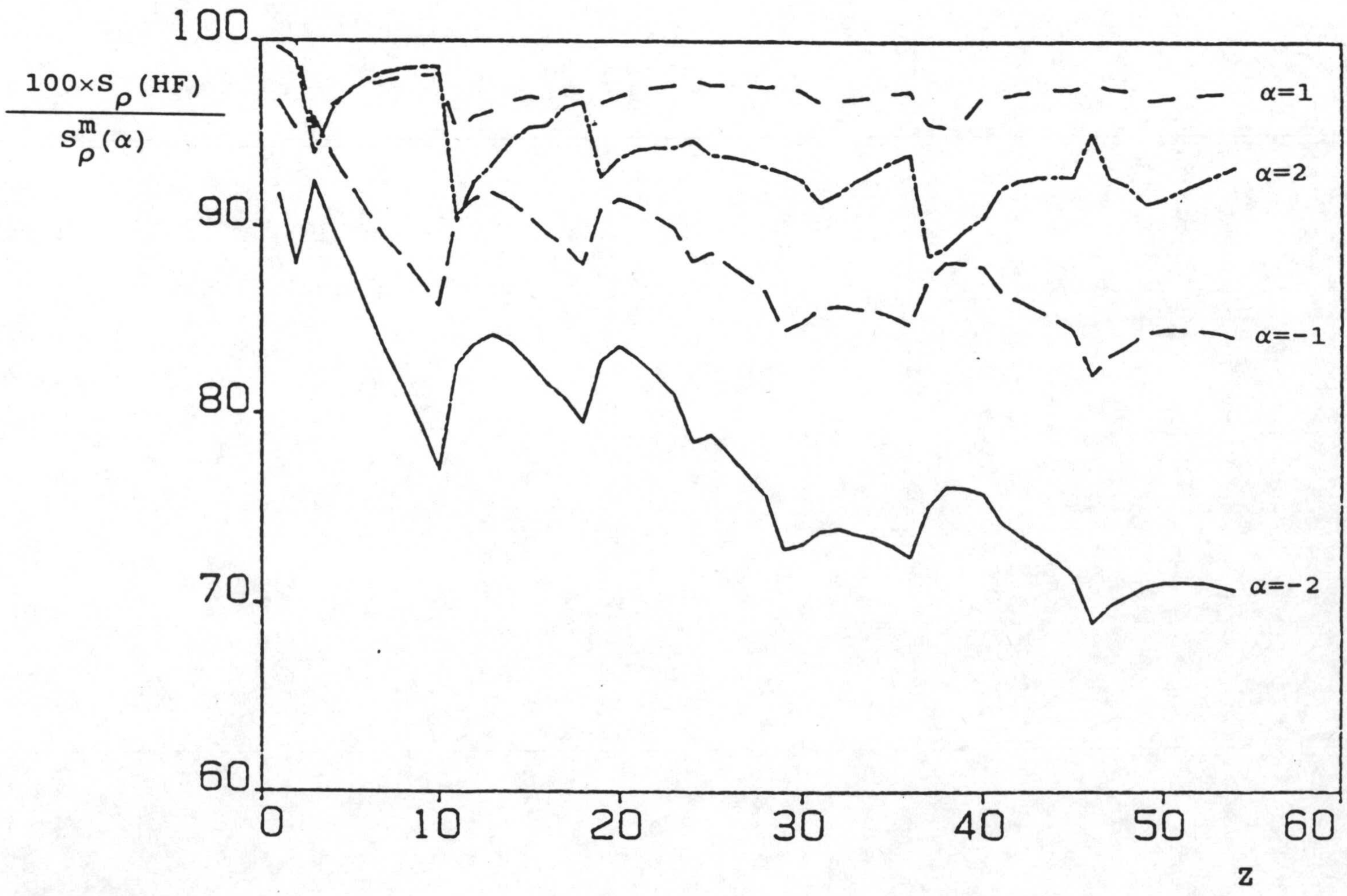
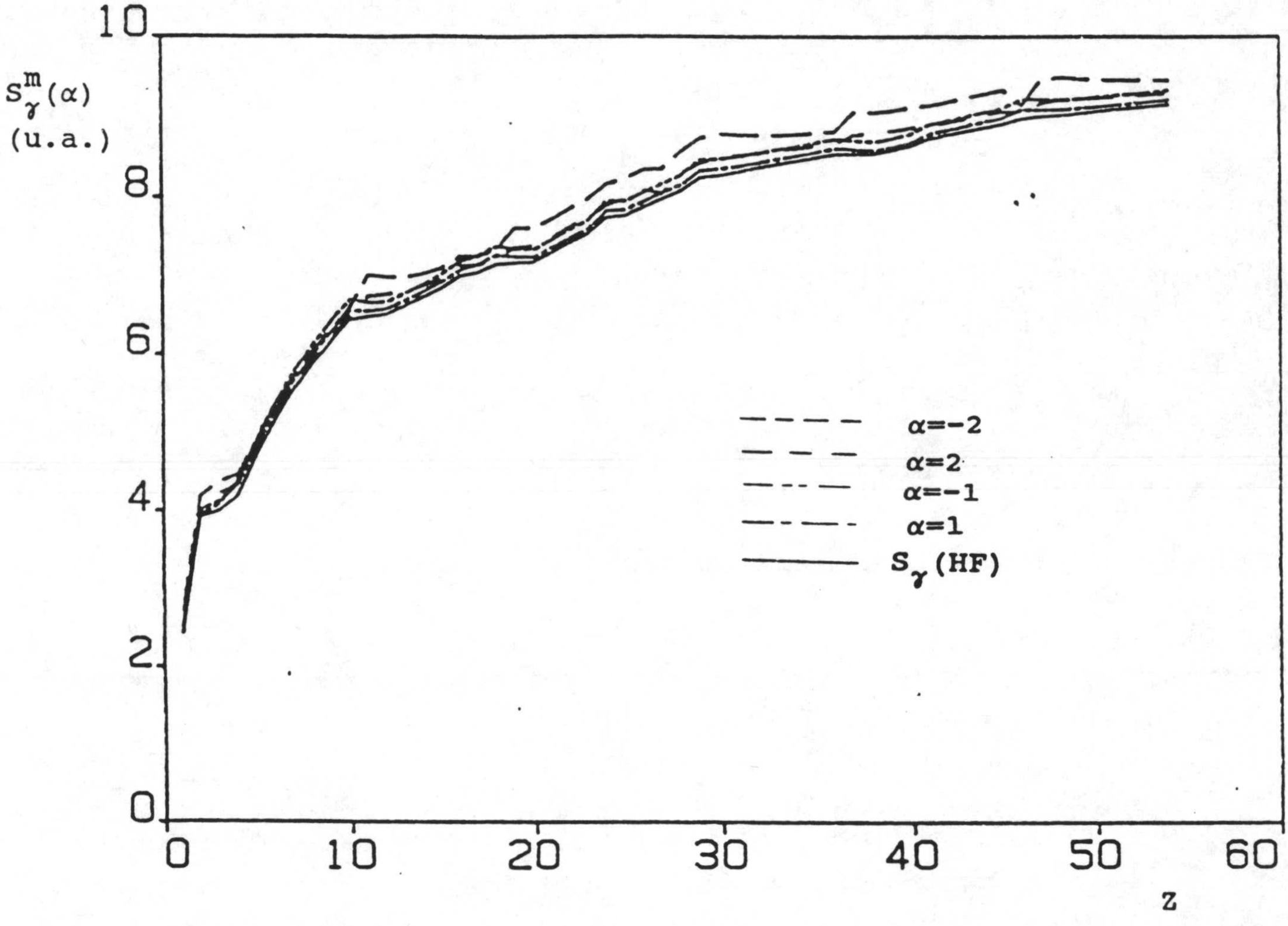

100
90
80
70
60
$\frac{100\times S_\rho(HF)}{S_\rho^m(\alpha)}$
α=1
α=2
α=-1
α=-2
0
10
20
30
40
50
60
z

Figura 13. Cotas $S_{\gamma}^{m}(\alpha)$ con α=-2,-1,1,2, en términos de <ln p> y $<p^{-2}>$, $<p^{-1}>$, <p> y $<p^{2}>$ respectivamente. La gráfica superior recoge los valores Hartree-Fock, mientras que la inferior recoge los valores porcentuales de las cotas.


10
8
6
4
2
0
$S_\gamma^m(\alpha)$
(u.a.)
0
10
20
30
40
50
60
Z
α=-2
α=2
α=-1
α=1
S_γ(HF)

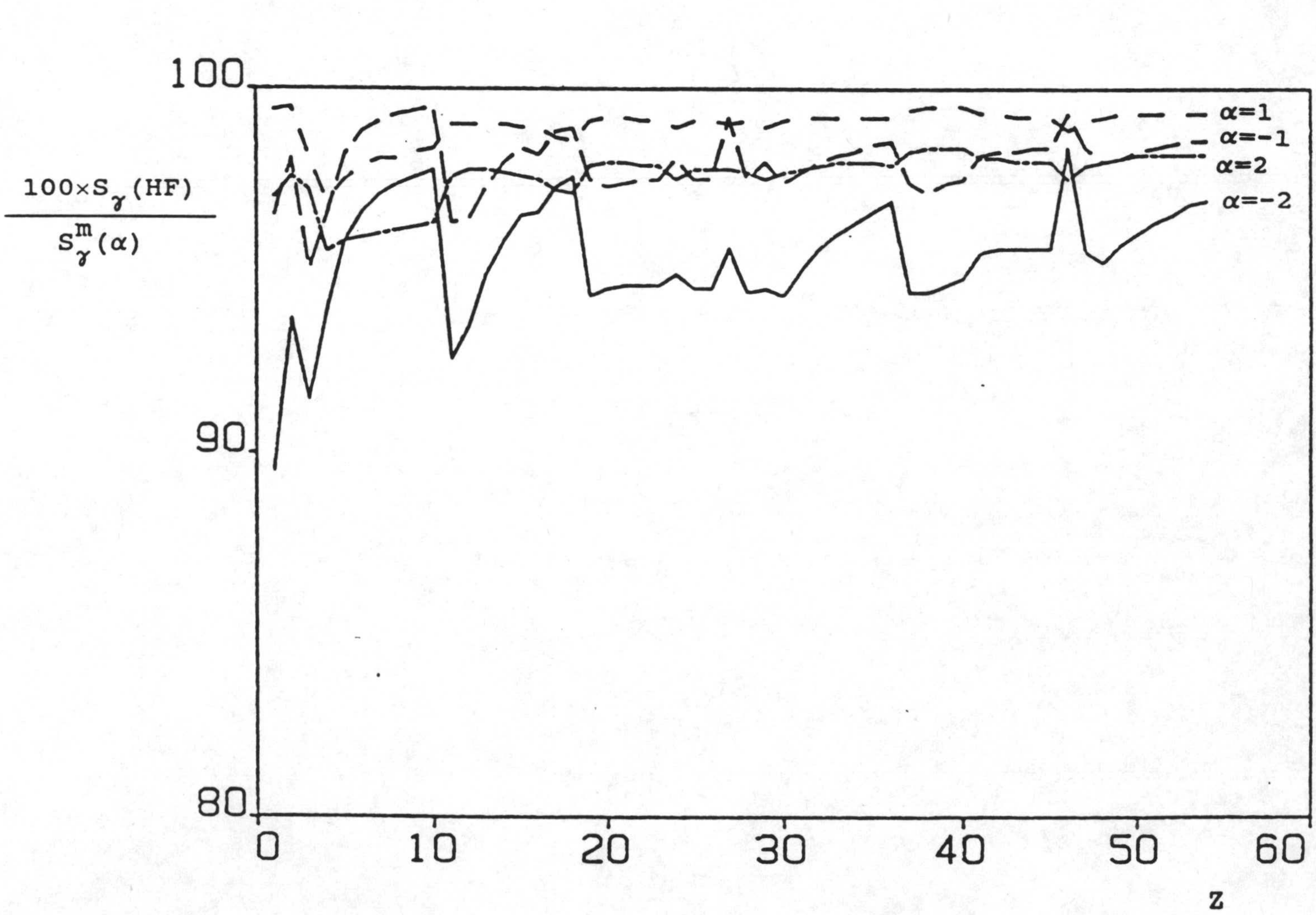

100
90
80
$\frac{100\times S_\gamma(HF)}{S_\gamma^m(\alpha)}$
α=1
α=-1
α=2
α=-2
0
10
20
30
40
50
60
Z

Figura 14. Cotas $S_\rho^0(1)$ y $S_\rho^m(1)$. En la segunda se tiene en cuenta el valor de <ln r>, mientras que la primera sólo depende de <r>. La gráfica superior recoge los valores Hartree-Fock, mientras que la inferior recoge los valores porcentuales de las cotas.

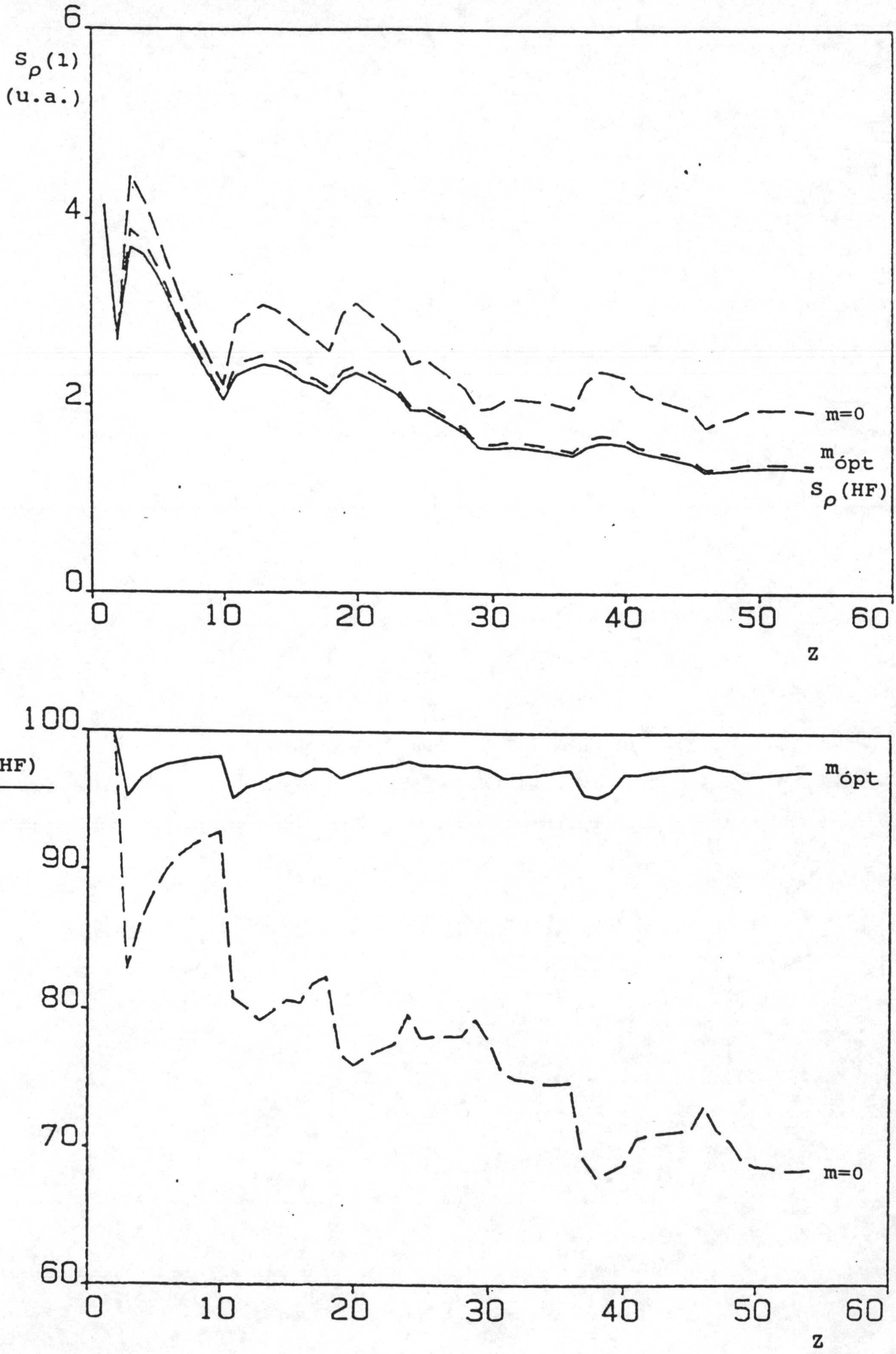

6
$S_\rho(1)$
(u.a.)
4
2
0
0
10
20
30
40
50
60
z
m=0
$m_{ópt}$
$S_\rho(HF)$
100
$\frac{100 \times S_\rho(HF)}{S_\rho(1)}$
90
80
70
60
$m_{ópt}$
m=0

Figura 15. Cotas $S_\gamma^0(1)$ y $S_\gamma^m(1)$. En la segunda se tiene en cuenta el valor de <ln p>, mientras que la primera sólo depende de <p>. La gráfica superior recoge los valores Hartree-Fock, mientras que la inferior recoge los valores porcentuales de las cotas.

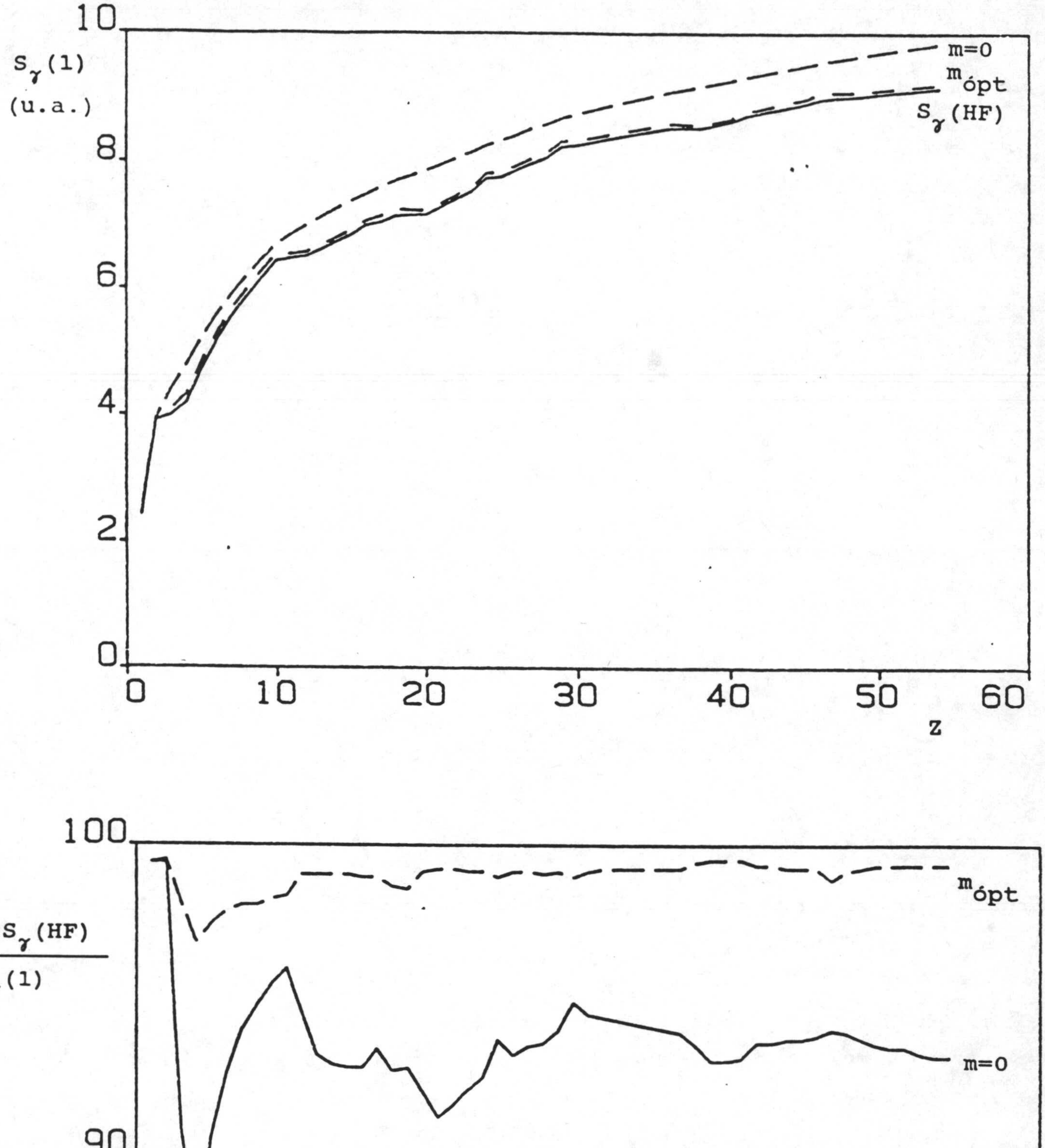

10
$S_\gamma(1)$
(u.a.)
8
6
4
2
0
m=0
$m_{ópt}$
$S_\gamma(HF)$
0
10
20
30
40
50
60
z
100
$\frac{100\times S_\gamma(HF)}{S_\gamma(1)}$
90
80
$m_{ópt}$
m=0
0
10
20
30
40
50
60
z

Figura 16. Cotas a $\rho(0)$ obtenidas a partir de la desigualdad de Hölder generalizada (a) inferior con $\rho' \leq 0$ (expresión (8.18)), (b) superior con $\rho'' \geq 0$ y "cusp condition" (expresión (8.30)), (c) inferior con $\rho'' \geq 0$ y "cusp condition" (expresión (8.38)) y (d) inferior con $\rho'' \geq 0$ y sin "cusp condition" (expresión (8.43)).

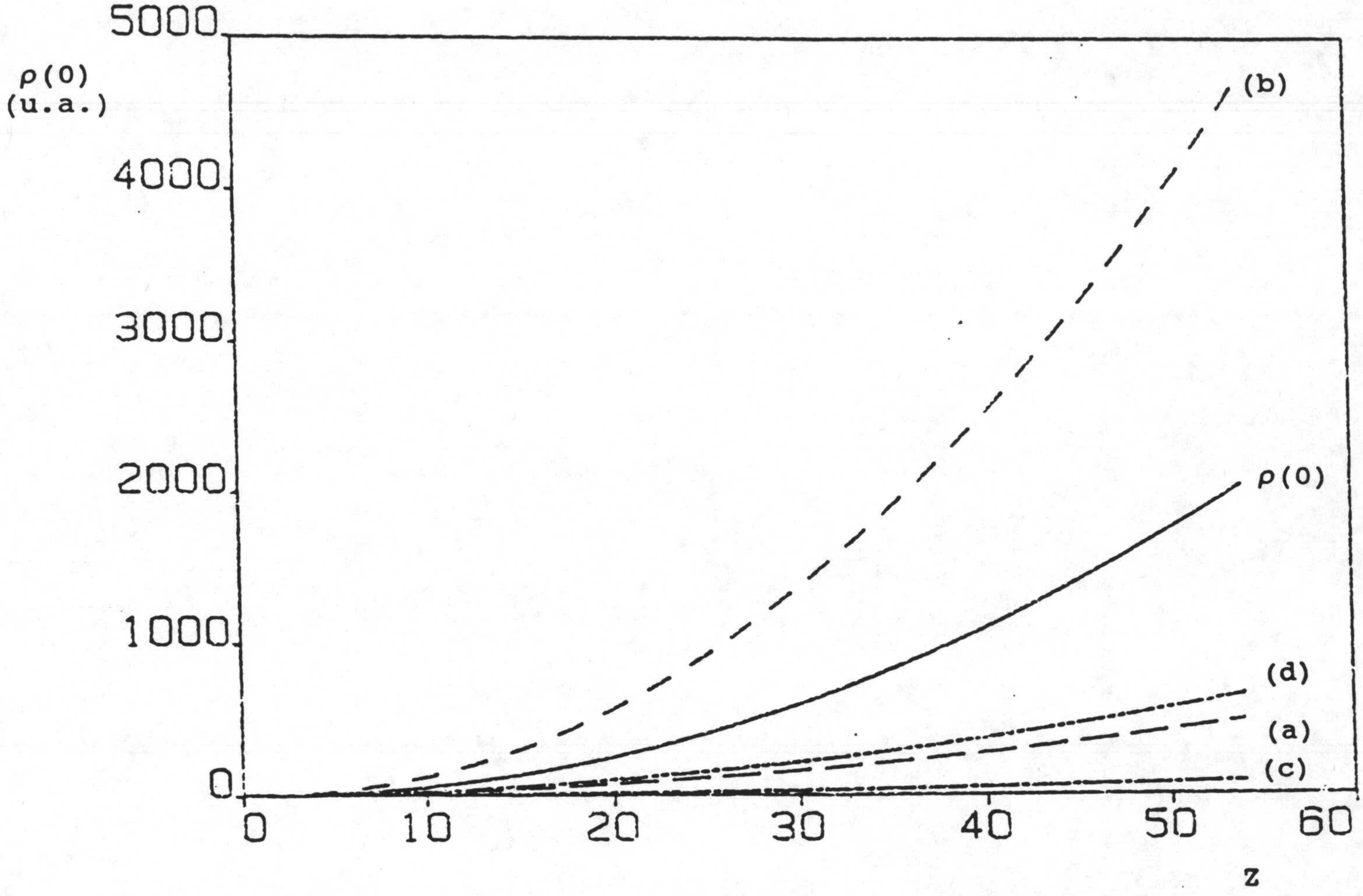


Figura 17. Cotas a $\rho(0)$ obtenidas a partir del teorema de Stieltjes usando un determinante 2×2 (a) sin "cusp condition" (b) con "cusp condition".

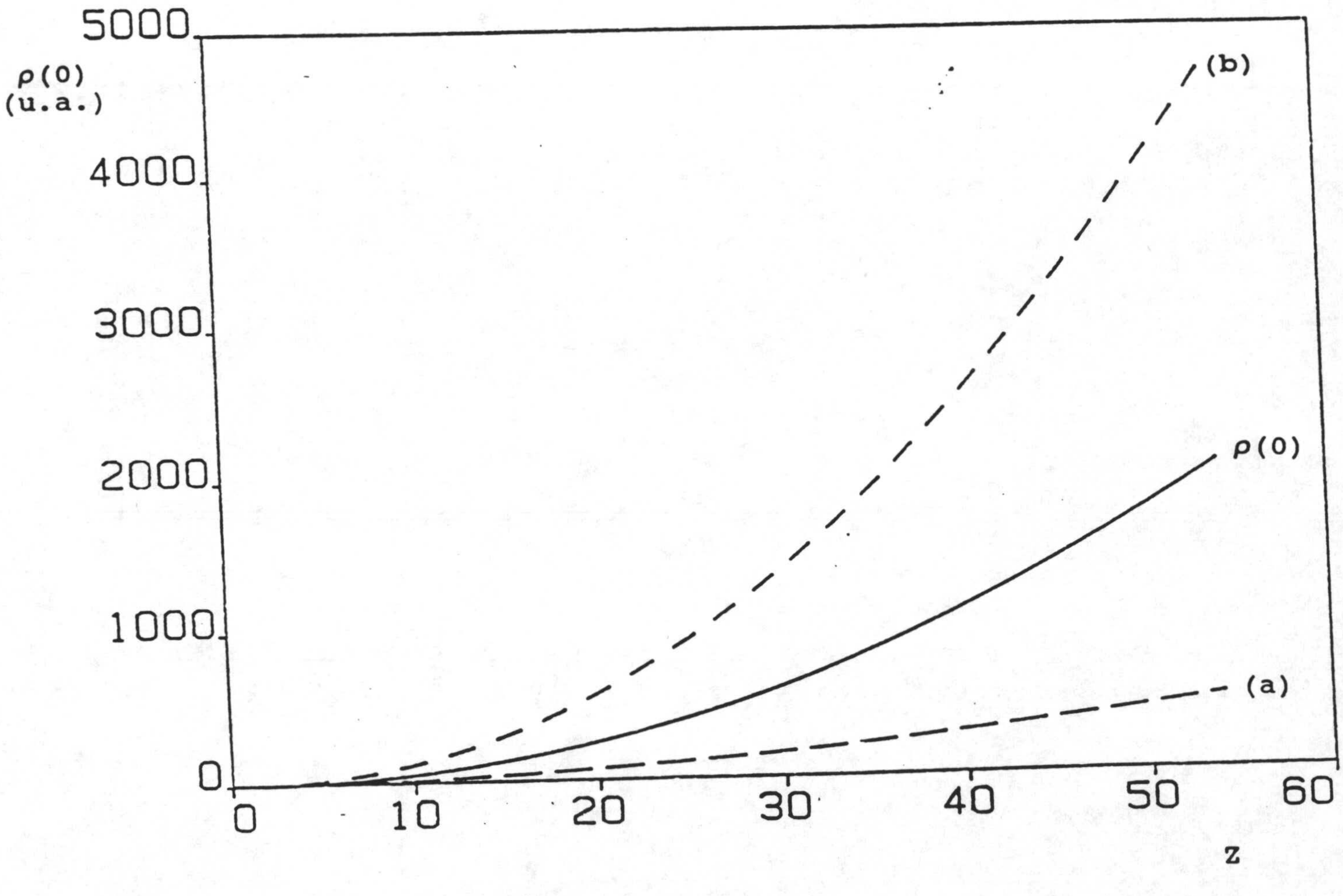


Figura 18. Cotas a $\rho(0)$ obtenidas a partir del teorema de Stieltjes usando un determinante 3×3 (a) con $\rho' \leq 0$ (expresión (9.12)), (b) inferior con $\rho'' \geq 0$ y "cusp condition" (expresión (9.13)), (c) superior con $\rho'' \geq 0$ y "cusp condition" (expresión (9.13)) y (d) inferior con $\rho'' \geq 0$ y sin "cusp condition" (expresión (9.17)).

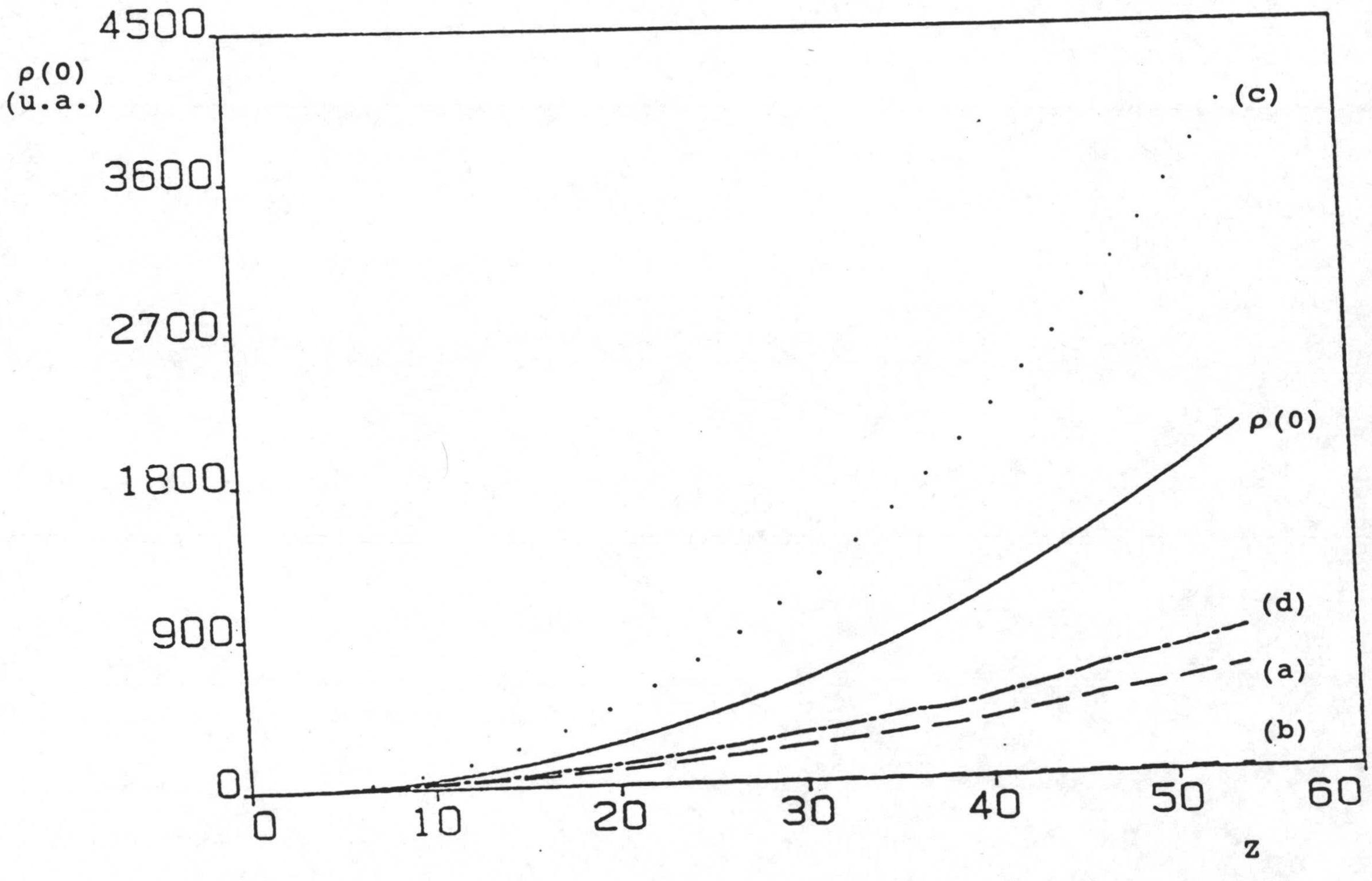


Figura 19. Cotas a $\rho(0)$ considerando diferentes propiedades de $\rho(r)$ (a) $\rho(0) \geq \rho(r)$ (expresión (6.11)), (b) $\rho'(r) \leq 0$ (expresiones (8.18) y (8.30)) y (c) $\rho''(r) \geq 0$ (expresiones (8.30) y (8.43)).