

~~T. PROU. 21/64~~
T 9/121

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS



07-03-96
518

Departamento de Física Moderna

**Entropía de información,
polinomios ortogonales
y sistemas multielectrónicos**

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 615062429
N.º Copia 216309595

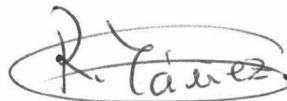
TESIS DOCTORAL

Rafael José Yáñez García
Granada, Febrero 1996

UNIVERSIDAD DE GRANADA
23 FEB. 1996
COM. DE DOCTORADO

Entropía de información,
polinomios ortogonales
y sistemas multielectrónicos

Rafael José Yáñez García



Memoria para acceder al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS
Universidad de Granada
Departamento de Física Moderna
Granada, 12 de Febrero de 1996

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

CERTIFICA que la presente memoria, *Entropía de información, polinomios ortogonales y sistemas multielectrónicos*, ha sido realizada por D. Rafael José Yáñez García bajo mi dirección y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Granada, a 12 de Febrero de 1996



Este trabajo jamás hubiera sido posible sin el constante apoyo, esfuerzo y dedicación de Jesús Sánchez-Dehesa, más un amigo que un director.

La intensa colaboración científica mantenida con los profesores Walter van Assche del Departamento de Matemáticas de la Katholieke Universiteit Leuven (Lovaina, Bélgica) y Alexander I. Aptekarev del Keldysh Institute of Applied Mathematics (Academia Rusa de Ciencias, Moscú, Rusia) ha sido esencial.

He de recordar a mis compañeros Juan Carlos Angulo, Elvira Romera y Alejandro Zarzo. En ellos todo ha sido ayuda, estímulo y amistad.

Asimismo, no puedo olvidar a mis compañeros de fatigas, Diego y Bertrand, por el ánimo que me han transmitido.

Este trabajo ha sido en parte posible gracias al apoyo económico de la Universidad de Granada, Junta de Andalucía, proyecto PB92-0927 de la DGICYT y proyecto INTAS 93-219 de la Unión Europea.

A mis padres, Juan y Antonia

A mis hermanos, Juan Antonio y Maria del Mar

Índice

Introducción	1
Primera Parte Sistemas monoparticulares	7
1.- Integrales entrópicas de polinomios ortogonales	9
1.1.- Entropía de los polinomios de Chebyshev: cálculo exacto	11
1.2.- Polinomios de Gegenbauer	15
1.2.1.- Definición	16
1.2.2.- Entropía. Comportamiento asintótico.	16
1.2.3.- Otras integrales entrópicas	19
1.3.- Polinomios ortogonales de la clase de Szëgo	28
1.3.1.- Definición y propiedades	29
1.3.2.- Entropía. Comportamiento asintótico	29
1.3.3.- Convergencia de $E(S_n)$	31
1.4.- Polinomios de Laguerre	32
1.4.1.- Definición y propiedades	34
1.4.2.- Entropía. Comportamiento asintótico.	34
1.4.3.- Otras integrales de Laguerre útiles	39
1.5.- Polinomios de Freud	41

1.5.1.- Definición y propiedades	42
1.5.2.- Entropía. Comportamiento asintótico	46
1.5.3.- Otras integrales de Hermite útiles	53
1.6.- Entropía y potencial logarítmico	55
1.6.1.- Teoría general	56
1.6.2.- Polinomios de Gegenbauer	58
1.6.3.- Polinomios de Hermite	66
1.6.4.- Polinomios de Laguerre	67
2.- Entropía de Boltzmann-Shannon de sistemas monoparticulares	
<i>D</i>-dimensionales: oscilador armónico y átomo de hidrógeno	69
2.1.- Potencial Central <i>D</i> -dimensional	70
2.1.1.- Ecuación de Schrödinger, densidad de Born y entropía	71
2.1.2.- Entropía espacial	73
2.2.- Oscilador Armónico Monodimensional	75
2.2.1.- Densidade de Born y valores esperados	76
2.2.2.- Entropía	77
2.2.3.- Comportamiento asintótico de la entropía	78
2.2.4.- Estudio numérico	79
2.3.- Oscilador Armónico <i>D</i> -Dimensional	81
2.3.1.- Densidades de Born y valores esperados	81
2.3.2.- Entropía	83
2.3.3.- Comportamiento asintótico de la entropía	86
2.3.4.- Estudio numérico	87
2.4.- Atomo de Hidrogeno Monodimensional	91
2.4.1.- Densidades de Born y valores esperados	91

2.4.2.- Entropía	93
2.4.3.- Comportamiento Asintótico	94
2.4.4.- Estudio numérico	94
2.5.- Atomo de Hidrógeno D -Dimensional	96
2.5.1.- Densidades de Born y valores esperados	96
2.5.2.- Entropía	99
2.5.3.- Estados Rydberg	100
2.5.4.- Estudio Numérico	101
2.5.5.- Comportamiento con la carga nuclear.	102
Segunda Parte Sistemas de muchas partículas	105
3.- Acotación de la entropía de un sistema físico	107
3.1.- Definición y propiedades de la función $\phi_{a,k}(x)$	109
3.2.- Desigualdades entrópicas generales	114
3.3.- Acotación de la entropía por varios funcionales de la densidad en sistemas de N electrones	119
3.4.- Entropía, energías físicas y densidad de carga atómica en el núcleo .	124
3.5.- Entropía y energía de Weiszäcker	127
3.6.- Entropía y valores esperados radiales	129
4.- Análisis de máxima entropía de las densidades de carga y momen- to atómicas	133
4.1.- Método de máxima entropía: descripción	134
4.2.- Estudio del perfil de Compton atómico	138
4.2.1.- Formulación del problema	139
4.2.2.- Soluciones de máxima entropía	140
4.3.- Estudio de las densidades monoparticulares atómicas	144
4.3.1.- Formulación del problema	145
4.3.2.- Soluciones de máxima entropía	145

5.- Estudio numérico de la entropías atómicas	153
5.1.- Funciones de onda atómicas	155
5.1.1.- Funciones de onda Hartree-Fock: Base de Slater	155
5.1.2.- Funciones de onda Hartree-Fock numéricas	157
5.2.- Entropías atómicas	158
5.3.- Entropía de subcapas y capas atómicas	161
5.4.- Suma de entropías y calidad de funciones de onda atómicas	167
5.5.- Tablas	172
5.6.- Figuras	184
Resumen y conclusiones	215
Lista de publicaciones relacionadas	217
Bibliografía	219

Introducción

Este trabajo tiene por objeto el estudio de la entropía de Boltzmann-Shannon (BS) de los estados mecano-cuánticos de un sistema constituido por un número finito de partículas. Se centrará la atención en los sistemas atómicos.

Este estudio está motivado no solo por el significado intrínseco fundamental de la entropía BS de un estado que describe un sistema físico, íntimamente ligada a la incertidumbre, aleatoriedad o desorden del sistema, sino también por la estrecha relación que dicha magnitud tiene con numerosos funcionales de la densidad que caracterizan propiedades macroscópicas relevantes del sistema (e.g. energías cinética, de intercambio y de correlación). El análisis detallado de esta relación fue iniciado por Sridhar R. Gadre y col. [GAD79a, GAD85a] y constituye hoy día uno de los aspectos más solicitados e interesantes [MAR92] de la moderna Teoría Funcional de la Densidad iniciada con el teorema de Hohenberg-Kohn [HOH64, MAR87, PAR89, KRY89, MAR92, GRO95].

Consideremos el estado de un sistema de N partículas que viene caracterizado por la densidad monoparticular $\rho(\vec{r})$, i.e.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_i = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

en el espacio de configuración o de posiciones del sistema, o por la densidad monoparticular $\gamma(\vec{p})$, i.e.

$$\gamma(\vec{p}) = \sum_{\sigma_i = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int |\hat{\psi}(\vec{p}, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)|^2 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N$$

en el espacio de momentos. Los símbolos $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i, \sigma_i\}$ denotan las coordenadas de posición, momento y spín de la partícula i -ésima. Además, ψ y su transformada

de Fourier $\hat{\psi}$ representan las funciones de onda del sistema en los correspondientes espacios. Nótese que si $N = 1$, resulta que $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ y $\gamma(\vec{p}) = |\hat{\psi}(\vec{p})|^2$.

Se llama entropía BS del estado en el espacio de posiciones, o simplemente entropía de posiciones, a la magnitud

$$S_\rho = - \int \rho(\vec{r}) \log \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

La entropía BS del estado del sistema en el espacio de momentos, o simplemente entropía de momentos, se define correspondientemente como

$$S_\gamma = - \int \gamma(\vec{p}) \log \gamma(\vec{p}) d\vec{p}$$

La entropía ocupa una posición excepcional entre las magnitudes fundamentales del sistema. Contrariamente a la mayor parte de las magnitudes (e.g., posición, momento, momento angular) la entropía no es un observable. No existe, por tanto, un operador tal que su valor esperado evaluado en el estado considerado sea su entropía. No obstante, la entropía del estado de un sistema constituye una medida de la dispersión o esparcimiento de la densidad de probabilidad mecano-cuántica (densidad de Born) que caracteriza dicho estado. En efecto, la entropía de posición S_ρ constituye una medida de deslocalización espacial del sistema. Para sistemas de una sola partícula, la entropía de posición mide la incertidumbre en la localización espacial de la partícula. Cuanto menor es esta entropía, más concentrada esta la función de onda, menor es la incertidumbre y más grande es la precisión en la predicción de la localización espacial de la partícula. Análogamente, la entropía de momento S_γ mide la incertidumbre en la precisión del momento de la partícula.

Separadamente consideradas, el valor de cada entropía disminuye sin acotación posible cuando la densidad de probabilidad correspondiente se hace más y más concentrada o, en términos de la teoría de información [COV91], cuando la información contenida por el estado aumenta. En 1975, se encontró que la suma de las entropías de posición y momento de los sistemas monoparticulares D -dimensionales estaba acotada inferiormente de la forma

$$S_\rho + S_\gamma \geq D(1 + \log \pi)$$

que constituye una versión más fuerte de la conocida relación de incertidumbre de Heisenberg [BIA75].

Esta nueva relación, conocida como desigualdad de Bialynicki-Birula y Mycielski (BBM), es una consecuencia de la reciprocidad o complementariedad de los espacios de posiciones y momentos. Una densidad $\rho(\vec{r})$ muy localizada está asociada con una $\gamma(\vec{p})$ difusa, dando lugar a valores bajos de S_ρ y altos de S_γ , y viceversa. La incertidumbre total en posiciones y momentos no puede ser más pequeña que la cota $D \log(e\pi)$. La generalización de la desigualdad BBM a los sistemas naturales de N -partículas fue llevada a cabo por Gadre y col. [GAD85a] en la siguiente forma:

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3N(1 + \log \pi) - 2N \log N$$

Esta memoria se ha estructurado en dos partes que corresponden, respectivamente, a los sistemas con una o más partículas. La primera parte, que consta de los Capítulos 1 y 2, contiene los resultados obtenidos en la determinación analítica de las entropías de posición y momento de una partícula en un potencial central D -dimensional (D no necesariamente igual a tres) con énfasis en los dos casos particulares siguientes: potencial de oscilador y potencial coulombiano. Se observa que tales magnitudes pueden expresarse, esencialmente, en términos de una nueva noción matemática que hemos denominado entropía polinómica. Específicamente mostramos que la determinación de las entropías físicas de los sistemas considerados se transforma en el problema de calcular las entropías matemáticas de los polinomios de Gegenbauer, Laguerre y Hermite.

Este problema se aborda en el Capítulo 1, que recoge los métodos que hemos diseñado para el cálculo de estas entropías matemáticas en base a la teoría de funciones especiales y a técnicas constructivas del análisis complejo recientemente desarrolladas [YAN94b, APT94a, APT94b]. Se halla el valor exacto de la entropía de los polinomios de Chebyshev (caso particular de la clase de Gegenbauer) y se pone de manifiesto que el cálculo analítico de las entropías de los restantes polinomios involucrados sólo es posible para valores grandes del grado de tales polinomios, o sea, en el caso asintótico (que es, por lo demás, la situación computacionalmente más complicada y, como se menciona más adelante, más interesante en vista de las aplicaciones físicas posteriores). Además, se extiende y se resuelve este mismo problema en el mismo sentido no sólo a todos los demás polinomios ortogonales clásicos (i.e. incluyendo a los Jacobi) sino también a las clases polinómicas más amplias que llevan los nombres de Szëgo y de Freud. Se obtienen los valores explícitos de las entropías asintóticas de estos polinomios. También

se halla la relación entre la entropía de un polinomio ortonormal con respecto a una medida arbitraria y el correspondiente potencial logarítmico. Después, en el Capítulo 2 se utilizan estos hallazgos matemáticos en la determinación de la entropías de posición y momento de los estados mecano-cuánticos del oscilador y del átomo de hidrógeno tanto analítica (en el estado fundamental y en la región Rydberg del espectro) como numéricamente.

En la segunda parte de este trabajo, que consta de los Capítulos 3, 4 y 5, se estudian y aplican en varias direcciones las entropías de posición y momento de los sistemas de muchas partículas, haciéndose hincapié en los sistemas atómicos. La determinación de los valores exactos de estas magnitudes no será considerada debido a que ya en los dos sistemas monoparticulares anteriormente mencionados y, en particular en el átomo de hidrógeno, resulta imposible el cálculo riguroso de las correspondientes entropías.

En lugar de ello, empezamos derivando en el Capítulo 3 una serie de desigualdades rigurosas que permiten acotar y relacionar las entropías S_ρ y S_γ con varios funcionales de la densidad (e.g. momentos de frecuencia, energía cinética, energía de intercambio, ...) del sistema y, a veces, determinadas características de la densidad (e.g. su valor máximo). Estas relaciones son de validez universal (i.e., para cualquier estado de un sistema multiparticular arbitrario), aplicándose en particular a los sistemas multielectrónicos.

A continuación, en el Capítulo 4, se hace uso de la técnica de maximización de la entropía para analizar los datos del perfil de Compton de los sistemas atómicos así como sus densidades de carga y de momento. El método de máxima entropía permite obtener estimaciones independientes de modelo a las magnitudes recién mencionadas. El objetivo se dirige principalmente a lograr un mayor conocimiento de la densidad de carga y, sobre todo, de la distribución electrónica de momentos de los sistemas atómicos a la vista de los datos experimentales que proporcionan las técnicas de la dispersión Compton de rayos x y rayos γ , la reacción ($e, 2e$) y los procesos de aniquilación positrónica sobre el perfil de Compton y la densidad de momentos. De esta forma se contribuye al problema de la reconstrucción de densidades de probabilidad usando momentos de varios órdenes (valores esperados de posición y momento) en el marco teórico de información que ha sido aplicado a los sistemas atómicos y moleculares primero por Gadre y Sears [GAD79a, SEA80a, SEA81, GAD85a, GAD85b, GAD85c] y más recientemente por Angulo et al [ANG94, ZAR94].

Finalmente, en el Capítulo 5, se calculan numéricamente los valores de las entropías BS de todos los átomos con carga nuclear $1 \leq Z \leq 92$ en su estado fundamental. También se calculan particularizadamente las entropías de posición y momento de las capas y subcapas electrónicas así como las de otras agrupaciones electrónicas de cada uno de los átomos considerados. Asimismo, se aborda y extiende a toda la tabala periódica el problema de la utilización de las entropías de información como indicadores de la calidad de las funciones de onda atómicas. Para todo ello se hace uso de varios conjuntos de funciones de onda atómicas de tipo autoconsistente.

Notación bibliográfica: La notación bibliográfica utilizada en la memoria es la utilizada en el siguiente ejemplo:

HOH64 P. Hohenberg y W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B 136 (1964) 864-870.



Primera Parte

Sistemas monoparticulares

Capítulo 1

Integrales entrópicas de polinomios ortogonales

En este capítulo se establecen las bases matemáticas que se necesitan para la determinación de la entropía de Boltzman-Shannon de los sistemas monoparticulares de dimensión arbitraria más sencillos, a saber el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno. Esencialmente, como se muestra en el capítulo siguiente, este problema puede transformarse en el cálculo de la integral

$$S(P_n) = - \int_a^b \omega(x) P_n^2(x) \log P_n^2(x) dx, \quad (1.1)$$

o, en general, de las integrales funcionales

$$S_\beta(P_n) = - \int_a^b x^\beta \omega(x) P_n^2(x) \log P_n^2(x) dx, \quad (1.2)$$

donde $\{P_n(x)\}_{n=0}^\infty$ denota un sistema de polinomios ortogonales con respecto a la función peso $\omega(x)$ definida en el intervalo (a, b) de la recta real, i.e.

$$\int_a^b \omega(x) P_n(x) P_l(x) dx = h_n \delta_{nl}. \quad (1.3)$$

Las integrales $S_\beta(P_n)$ no han sido consideradas hasta ahora en la literatura matemática [APT94a, APT94b, APT96, ASS94, YAN94a, YAN94b]. Por razones obvias de analogía con la correspondiente magnitud física, denominamos *entropía de los polinomios ortogonales* $P_n(x)$ a la integral $S(P_n) \equiv S_0(P_n)$. Más aún, denotando por $\{p_n(x)\}_{n=0}^\infty$ a los correspondientes polinomios ortonormales (i.e., $h_n = 1$), nos referiremos a la noción

$$E(P_n) = - \int_a^b \omega(x) p_n^2(x) \log p_n^2(x) dx, \quad (1.4)$$

como la *entropía de los polinomios ortonormales* $p_n(x)$, o simplemente *entropía de los polinomios* $p_n(x)$ [APT94a, APT94b, APT96, ASS94, YAN94a, YAN94b].

El cálculo exacto de las integrales entrópicas $E(P_n)$ y, en general, $S_\beta(P_n)$ requiere la utilización de múltiples herramientas del análisis matemático y de la teoría general de los polinomios ortogonales. Adelantemos que, como se observa a lo largo de este capítulo, esta teoría aún no está lo suficientemente desarrollada para poder determinar analíticamente de forma exacta la entropía $E(P_n)$ de los polinomios ortonormales clásicos salvo en el caso de Chebyshev. Sin embargo, sí podremos determinar el comportamiento asintótico de dicha magnitud para todos los polinomios ortogonales clásicos y varias generalizaciones (clases de Szëgo y Freud), estudiar su convergencia y plantear el cálculo general de $E(P_n)$ en términos de la moderna teoría de potencial [LAN72, APT96] como un problema de investigación abierto.

En la estructuración de este capítulo hemos tenido en cuenta que (i) el intervalo de definición de la función peso juega un papel determinante en todas las propiedades de los polinomios y (ii) la teoría de los polinomios ortogonales con respecto a una función peso de soporte acotado está mucho más desarrollada que la correspondiente a los casos $[0, \infty)$ y $(-\infty, +\infty)$. Las tres primeras secciones tienen que ver con los polinomios ortogonales de soporte acotado.

En la Sección 1.1 se lleva a cabo un cálculo algebraico exacto de la entropía de los polinomios de Chebyshev de primer y segundo tipos, denotados por $T_n(x)$ y $U_n(x)$, respectivamente, que son los polinomios ortogonales de soporte acotado $[-1, +1]$ más sencillos. A continuación, en la Sección 1.2 tratamos de hacer el mismo cálculo con los polinomios de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$, ilustrándose las dificultades con las que uno se enfrenta y que, en definitiva, están relacionadas con el hecho de que la fórmula de Euler que encontramos para estos polinomios es considerablemente más complicada que la conocida para los polinomios de Chebyshev debido a que involucra a los polinomios ortonormales en el círculo unidad con peso $\omega(\cos \theta)|\sin \theta|$. No obstante, sí conseguimos la determinación asintótica (i.e. para grados altos de n) de la entropía mediante técnicas del análisis complejo.

El uso extensivo de estas técnicas permite, ya en la Sección 1.3, la determinación asintótica de la entropía no solo de los polinomios de Gegenbauer sino de cualquier polinomio ortogonal de soporte acotado que pertenezca a la clase de Szëgo [SZE78, APT94a]. Se observa un resultado importante. El valor asintótico de la entropía está controlado por el número de Kullback-Leibler $I(\omega_0/\omega)$ de

los polinomios considerados, también llamada entropía relativa de la medida de equilibrio $\omega_0(x)$ y la función peso $\omega(x)$ de tales polinomios.

La Sección 1.4 está enteramente dedicada al cálculo del valor asintótico de la entropía de los polinomios de Laguerre $L_n^\alpha(x)$, cuya función peso $\omega(x) = x^\alpha e^{-x}$ tiene $[0, \infty)$ como intervalo soporte. Los elementos básicos de este cálculo son la fórmula de Plancherel-Rotach [SZE78] y algunos hallazgos recientes del análisis complejo de Aptekarev, Buyarov, Dehesa y Van Assche [APT94b, APT96].

En la Sección 1.5 abordamos el caso de los polinomios ortogonales de soporte $(-\infty, +\infty)$. En este caso se enmarcan los polinomios de Hermite, cuya función peso es e^{-x^2} , y más generalmente los polinomios ortogonales con respecto a la función peso $\exp(-|x|^m)$, $m > 0$, denominados *polinomios de Freud* [FRE76]. Aquí se determina el comportamiento asintótico de la entropía $E(P_n)$ así como de otras integrales de carácter entrópico de los polinomios de Freud (y en particular de los polinomios de Hermite) haciendo uso de una fórmula de Rakhmanov [RAK93] y/o la generalización de la fórmula de Plancherel-Rotach junto con los recientes hallazgos de Aptekarev et al [APT94b, APT96].

Finalmente, en la sección 1.6 se encuentra la relación entre la entropía del polinomio p_n , $E(p_n)$, ortonormal respecto a una medida $d\mu(x)$ y el potencial logarítmico de la medida $p_n^2(x)d\mu(x)$, hallándose dicho potencial en los casos en que $p_n(x)$ sea un polinomio ortonormal perteneciente a las clases de Gegenbauer, Laguerre o Hermite.

1.1.- Entropía de los polinomios de Chebyshev: cálculo exacto

En esta sección se calculan los valores exactos de la entropía de los polinomios de Chebyshev de primer tipo $T_n(x)$ y de segundo tipo $U_n(x)$ de forma totalmente algebraica. Los Teoremas 1.1 y 1.2 contienen los resultados obtenidos.

Los polinomios de Chebyshev de primer tipo son [SZE78]

$$T_n(x) = \cos n\theta, \quad x = \cos \theta; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Constituyen un sistema de polinomios ortogonales con respecto a la función peso $\omega(x) = \frac{1}{\pi}(1-x^2)^{-1/2}$ en el intervalo $[-1, +1]$, i.e. satisfacen la siguiente relación de ortogonalidad

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n(x) T_m(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{1}{2} \delta_{m,n}, \quad m, n \geq 0, m+n \neq 0,$$

y para $m+n=0$

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_0^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = 1.$$

Los polinomios ortonormales son, por lo tanto, $\hat{T}_n(x) = \sqrt{2}T_n(x)$ cuando $n \geq 1$ y $\hat{T}_0(x) = T_0(x)$.

Los polinomios de Chebyshev de segundo tipo son [SZE78]

$$U_n(x) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta}, \quad x = \cos \theta; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

La ortogonalidad es

$$\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n(x) U_m(x) \sqrt{1-x^2} dx = \delta_{m,n}, \quad m, n \geq 0,$$

y por lo tanto son polinomios ortonormales.

Teorema 1.1 [YAN94b, Teorema 1] *La entropía de los polinomios ortonormales de Chebyshev de primer tipo toma los valores*

$$E(\hat{T}_n) = -\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} p_n^2(x) \log p_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \begin{cases} \log 2 - 1 & \text{cuando } n \geq 1, \\ 0 & \text{cuando } n = 0. \end{cases} \quad (1.5)$$

Demostración. Usando [ABR70]

$$\left(\sqrt{1-x^2} U_{n-1}(x)\right)' = -n \frac{T_n(x)}{\sqrt{1-x^2}},$$

encontramos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n^2(x) \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &= -\frac{1}{n\pi} \int_{-1}^{+1} T_n(x) \log T_n^2(x) d\left(\sqrt{1-x^2} U_{n-1}(x)\right). \end{aligned}$$

Integrando por partes obtenemos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n^2(x) \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &= \frac{1}{n\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} U_{n-1}(x) T_n'(x) \log T_n^2(x) dx \\ &+ \frac{2}{n\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} U_{n-1}(x) T_n'(x) dx. \end{aligned}$$

De $T_n'(x) = nU_{n-1}(x)$, encontramos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n^2(x) \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} U_{n-1}^2(x) \log T_n^2(x) dx + \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} U_{n-1}^2(x) dx. \end{aligned}$$

La fórmula de Euler $(1-x^2)U_{n-1}^2(x) + T_n^2(x) = 1$ permite obtener que:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n^2(x) \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &- \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n^2(x) \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} + \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} U_{n-1}^2(x) dx. \end{aligned}$$

Entonces, como

$$\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_{n-1}^2(x) \sqrt{1-x^2} dx = 1, \quad n \geq 1,$$

y

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \log |\cos n\theta|^2 d\theta \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| \frac{z^n + z^{-n}}{2} \right|^2 d\theta \quad (z = e^{i\theta}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| \frac{1 + z^{2n}}{2} \right|^2 d\theta \\ &= -2 \log 2, \end{aligned}$$

(el resultado en la última ecuación se debe a que al ser $\log \left| \frac{1+z^{2n}}{2} \right|^2$ armónica en $|z| < 1$, entonces la integral sobre el círculo unidad es igual al valor del integrando en 0), encontramos que, para $n \geq 1$

$$\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_n^2(x) \log T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = -2 \log 2 + 1.$$

De aquí se obtiene el resultado buscado (1.5) para los polinomios ortonormales sin más que recordar que estos vienen dados por $p_n(x) \equiv \hat{T}_n(x) = \sqrt{2}T_n(x)$. El resultado para $n = 0$ es inmediato. ■

Para los polinomios ortonormales de Chebyshev de segundo tipo podemos hacer también un cálculo exacto de su entropía.

Teorema 1.2 [YAN94b, Teorema 2] *La entropía de los polinomios de Chebyshev de segundo tipo tiene los valores*

$$E(\hat{U}_n) = -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx = \frac{1}{n+1} - 1, \quad n \geq 0. \quad (1.6)$$

Demostración. Usando $T'_{n+1}(x) = (n+1)U_n(x)$ encontramos

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx \\ &= \frac{2}{\pi(n+1)} \int_{-1}^{+1} U_n(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dT_{n+1}(x). \end{aligned}$$

Integrando por partes se tiene

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx \\ &= -\frac{4}{\pi(n+1)} \int_{-1}^{+1} T_{n+1}(x) U'_n(x) \sqrt{1-x^2} dx \\ & \quad - \frac{2}{\pi(n+1)} \int_{-1}^{+1} T_{n+1}(x) (U_n(x) \sqrt{1-x^2})' \log U_n^2(x) dx. \end{aligned}$$

El uso de

$$(\sqrt{1-x^2} U_n(x))' = -(n+1) \frac{T_{n+1}(x)}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{-x}{\sqrt{1-x^2}} U_n(x) + \sqrt{1-x^2} U'_n(x),$$

permite encontrar

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_{n+1}^2(x) \log U_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ & \quad + \frac{4}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_{n+1}^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{4}{\pi(n+1)} \int_{-1}^{+1} x T_{n+1}(x) U_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}. \end{aligned}$$

La fórmula de Euler $(1 - x^2)U_{n-1}^2(x) + T_n^2(x) = 1$ da lugar a que:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx \\ &= \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \log U_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx \\ &+ \frac{4}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_{n+1}^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{4}{\pi(n+1)} \int_{-1}^{+1} x T_{n+1}(x) U_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}. \end{aligned}$$

El tercer y cuarto término del miembro de la derecha puede ser evaluado por

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} T_{n+1}^2 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= 1, \\ \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} x T_{n+1}(x) U_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= 1, \end{aligned}$$

y además

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \log U_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \log |\sin(n+1)\theta|^2 d\theta - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \log |\sin \theta|^2 d\theta \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| \frac{z^{n+1} - z^{-n-1}}{2i} \right|^2 d\theta \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| \frac{z - z^{-1}}{2i} \right|^2 d\theta \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| \frac{z^{2n+2} - 1}{2} \right|^2 d\theta \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| \frac{z^2 - 1}{2} \right|^2 d\theta \\ &= 2 \log \frac{1}{4} - 2 \log \frac{1}{4} = 0, \end{aligned}$$

donde se ha usado la propiedad del valor medio de las funciones armónicas. Teniendo en cuenta estas tres integrales, el resultado (1.6) sigue inmediatamente. ■

1.2.- Polinomios de Gegenbauer

La inexistencia de una fórmula de Euler sencilla para los polinomios de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$ ha hecho imposible hasta el momento la determinación exacta de la entropía

de estos polinomios. Este problema abierto es tanto más interesante cuanto que dicha magnitud está íntimamente relacionada con la entropía espacial de los sistemas físicos monoparticulares en campos centrales. Aquí resolveremos parcialmente esta cuestión al estudiar el comportamiento asintótico de la entropía de los polinomios de Gegenbauer y calcular otras integrales entrópicas que se utilizan en el capítulo siguiente. Nuestra contribución principal a este estudio está constituida por las fórmulas (1.12) y (1.13) así como los Teoremas 1.3, 1.4 y 1.5 y la relación de recurrencia (1.34). En su derivación, hemos obtenido previamente una fórmula de tipo Euler para los polinomios de Gegenbauer (ver ecuaciones (1.10) y (1.11)) y hemos hecho uso de algunas propiedades conocidas de los polinomios ortonormales en el círculo unidad.

1.2.1.- Definición

Los polinomios de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$ son polinomios ortogonales respecto a la función peso $(1-x^2)^{\lambda-1/2}$ en el intervalo $[-1, +1]$, i.e.

$$\int_{-1}^{+1} C_n^\lambda(x) C_l^\lambda(x) (1-x^2)^{\lambda-1/2} dx = \frac{\pi 2^{1-2\lambda} \Gamma(2\lambda+n)}{n!(n+\lambda) [\Gamma(\lambda)]^2} \delta_{n,l}. \quad (1.7)$$

Son un caso particular de polinomios de Jacobi $P_n^{(\alpha,\beta)}(x)$. En ellos $\alpha = \beta = \lambda - 1/2$, teniéndose

$$C_n^\lambda(x) = \frac{\Gamma(\lambda+1/2)}{\Gamma(2\lambda)} \frac{\Gamma(n+2\lambda)}{\Gamma(n+\lambda+1/2)} P_n^{(\lambda-1/2, \lambda-1/2)}(x).$$

1.2.2.- Entropía. Comportamiento asintótico.

Teniendo en cuenta la expresión

$$(1-x^2)^{\lambda-1/2} C_n^\lambda(x) = -\frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \left((1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \right)', \quad (1.8)$$

(que deriva de la fórmula de Rodrigues) encontramos que la entropía de los polinomios ortogonales de Gegenbauer $S(C_n^\lambda)$ puede expresarse como

$$\begin{aligned} S(C_n^\lambda) &= -\int_{-1}^{+1} [C_n^\lambda(x)]^2 \log[C_n^\lambda(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda-1/2} dx \\ &= \frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^{+1} C_n^\lambda(x) \log[C_n^\lambda(x)]^2 d \left((1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \right). \end{aligned}$$

Integrando por partes y usando la fórmula de diferenciación

$$(C_n^\lambda(x))' = 2\lambda C_{n-1}^{\lambda+1}(x),$$

tenemos

$$S(C_n^\lambda) = -\frac{2(2\lambda)^2}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^{+1} [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx \\ - \frac{(2\lambda)^2}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^{+1} [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 \log[C_n^\lambda(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx. \quad (1.9)$$

El primer término de la derecha puede ser evaluado usando (1.7)

$$-\frac{2(2\lambda)^2}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^{+1} [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx = -\frac{2\pi 2^{1-2\lambda} \Gamma(2\lambda+n)}{\Gamma^2(\lambda)(n+\lambda)n!}.$$

En un tratamiento análogo al realizado con los polinomios de Chebyshev, el cálculo del segundo término requiere el conocimiento de una fórmula de Euler para los polinomios de Gegenbauer. Ante su inexistencia, vamos en primer lugar a obtener una fórmula de tipo Euler para los polinomios de Gegenbauer vía los polinomios ortogonales en el círculo unidad. Sean $p_n(x)$ los polinomios ortogonales en $[-1, +1]$ con respecto a la función peso $\omega(x)$ y $q_n(x)$ aquellos con función peso $(1-x^2)\omega(x)$. Si $\phi_n(x)$ son los polinomios ortonormales en el círculo unidad con peso $\omega(\cos \theta)|\sin \theta|$, entonces se verifica [SZE78, Sección 11.5] que

$$A_n p_n(x) = z^{-n} \phi_{2n}(z) + z^n \phi_{2n}(1/z), \\ \frac{z-z^{-1}}{2} B_n q_{n-1}(x) = z^{-n} \phi_{2n}(z) - z^n \phi_{2n}(1/z),$$

donde $z = e^{i\theta}$,

$$A_n = \sqrt{2\pi} \sqrt{1 + \frac{\phi_{2n}(0)}{\kappa_{2n}}}, \quad B_n = \sqrt{2\pi} \sqrt{1 - \frac{\phi_{2n}(0)}{\kappa_{2n}}},$$

y κ_{2n} es el coeficiente principal de $\phi_{2n}(z)$. De aquí encontramos para $x = \cos \theta$ y $z = e^{i\theta}$ que

$$A_n p_n(x) + i B_n \sin \theta q_{n-1}(x) = 2z^{-n} \phi_{2n}(z), \\ A_n p_n(x) - i B_n \sin \theta q_{n-1}(x) = 2z^n \phi_{2n}(1/z),$$

de modo que

$$A_n^2 p_n^2(x) + (1-x^2) B_n^2 q_{n-1}^2(x) = 4|\phi_{2n}(z)|^2, \quad (1.10)$$

que es la deseada generalización de la fórmula de Euler. Si tomamos $\omega(x) = (1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}}$, entonces, por (1.7), los polinomios ortonormales son

$$\begin{aligned} p_n(x) &= \Gamma(\lambda) \left(\frac{(n + \lambda)n!}{2^{1-2\lambda}\pi\Gamma(n + 2\lambda)} \right)^{1/2} C_n^\lambda(x), \\ q_{n-1}(x) &= \Gamma(\lambda + 1) \left(\frac{(n + \lambda)(n - 1)!}{2^{-1-2\lambda}\pi\Gamma(n + 2\lambda + 1)} \right)^{1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x), \end{aligned}$$

y para la función peso $|\sin \theta|^{2\lambda}$ en el círculo unidad se tiene $\phi_{2n}(0)/\kappa_{2n} = \lambda/(n + \lambda)$ [NEV87, GOL74] de modo que

$$A_n^2 = 2\pi \frac{n + 2\lambda}{n + \lambda}, \quad B_n^2 = 2\pi \frac{n}{n + \lambda},$$

y (1.10) se transforma en

$$[C_n^\lambda(x)]^2 + (1 - x^2) \frac{4\lambda^2}{(n + 2\lambda)^2} [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 = \frac{4\Gamma(n + 2\lambda)}{2^{2\lambda}n!(n + 2\lambda)\Gamma^2(\lambda)} |\phi_{2n}(z)|^2. \quad (1.11)$$

Usando este resultado puede transformarse el segundo término de la derecha de la ecuación (1.9), obteniéndose que

$$\begin{aligned} S(C_n^\lambda) &= -\frac{2^{1-2\lambda}\Gamma(n + 2\lambda)}{\Gamma^2(\lambda)(n + \lambda)^2n!} \\ &\quad \times \left(n\pi + (n + \lambda) \int_{-1}^{+1} |\phi_{2n}(z)|^2 \log[C_n^\lambda(x)]^2 (1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}} dx \right). \end{aligned}$$

Además

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} |\phi_{2n}(z)|^2 \log[C_n^\lambda(x)]^2 (1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}} dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\phi_{2n}(z)|^2 \log \left| z^n C_n^\lambda \left(\frac{z + z^{-1}}{2} \right) \right|^2 |\sin \theta|^{2\lambda} d\theta; \quad (z = e^{i\theta}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| z^n C_n^\lambda \left(\frac{z + z^{-1}}{2} \right) \right|^2 d\theta \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (|\phi_{2n}(z)|^2 |\sin \theta|^{2\lambda} - 1) \log \left| z^n C_n^\lambda \left(\frac{z + z^{-1}}{2} \right) \right|^2 d\theta. \end{aligned}$$

La primera integral del último miembro puede ser evaluada usando el teorema del valor medio para funciones armónicas y es igual a $2 \log c_n/2^n$, donde c_n es el coeficiente principal de $C_n^\lambda(x)$. Por [SZE78, (4.7.9)] esto da

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log \left| z^n C_n^\lambda \left(\frac{z + z^{-1}}{2} \right) \right|^2 d\theta = 2 \log \frac{\Gamma(n + \lambda)}{\Gamma(\lambda)n!}.$$

De otra parte, el resultado de [MAT87, Corolario 2.2, p. 243] permite escribir que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left| |\phi_n(z)|^2 |\sin \theta|^{2\lambda} - 1 \right| d\theta = 0,$$

de manera que se obtiene la siguiente fórmula para la entropía de los polinomios ortogonales de Gegenbauer $S(C_n^\lambda)$:

$$S(C_n^\lambda) = -\frac{2^{1-2\lambda}\pi\Gamma(n+2\lambda)}{\Gamma^2(\lambda)(n+\lambda)^2n!} \left(n + 2(n+\lambda) \log \frac{\Gamma(n+\lambda)}{\Gamma(\lambda)n!} [1 + o(1)] \right). \quad (1.12)$$

Para calcular la integral que involucra los polinomios ortonormales, $E(\hat{C}_n^\lambda)$, utilizamos

$$\hat{C}_n^\lambda(x) = \left(\frac{(n+\lambda)n!\Gamma(\lambda)^2}{\pi 2^{1-2\lambda}\Gamma(n+2\lambda)} \right)^{1/2} C_n^\lambda(x),$$

que usados en (1.12) da la entropía de los polinomios ortonormales de Gegenbauer, también llamada simplemente *entropía de los polinomios de Gegenbauer* $E(\hat{C}_n^\lambda)$:

$$\begin{aligned} E(\hat{C}_n^\lambda) &= -\int_{-1}^{+1} [\hat{C}_n^\lambda(x)] \log [\hat{C}_n^\lambda(x)] (1-x^2)^{\lambda-1/2} dx \\ &= -\frac{n}{n+\lambda} - 2 \log \frac{\Gamma(n+\lambda)}{\Gamma(\lambda)n!} [1 + o(1)] + \log \frac{\pi 2^{1-2\lambda}\Gamma(n+2\lambda)}{n!(n+\lambda)[\Gamma(\lambda)]^2} \\ &= -1 + (1-2\lambda) \log 2 + \log \pi + o(1), \end{aligned} \quad (1.13)$$

habiendo usado la fórmula de Stirling para obtener el resultado en la última ecuación.

1.2.3.- Otras integrales entrópicas

En este apartado vamos a hallar el valor exacto de algunas integrales que más tarde nos serán de gran utilidad. En concreto nos interesan integrales de la forma:

$$A_n^\lambda(f) = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 f(x) dx, \quad (1.14)$$

donde f es una función que no depende de n ni λ . En particular, son interesantes los casos en los que $f(x) = \log(1-x^2)$, con lo que la integral a estudiar es

$$J_1 = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 \log(1-x^2) dx, \quad (1.15)$$

para $f(x) = (1+x) \log(1+x)$, teniendo entonces

$$J_2 = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 (1+x) \log(1+x) dx, \quad (1.16)$$

y $f(x) = (1-x)^a(1+x)^{1-a}$, en cuyo caso se considera la integral

$$J_3 = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 (1-x)^a (1+x)^{1-a} dx. \quad (1.17)$$

Los valores encontrados para estas integrales vienen dados por los Teoremas 1.3, 1.4 y 1.5, respectivamente. Finalmente, se obtiene también una relación de recurrencia general para la determinación de las integrales $A_n^\lambda(f)$ haciendo uso de un resultado reciente de H. Dette [DET93].

Teorema 1.3 *Sea*

$$J_1 = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 \log(1-x^2) dx,$$

entonces

$$J_1 = \frac{\Gamma(2\lambda+n)2^{1-2\lambda}}{n!\Gamma^2(\lambda)} \frac{\pi}{\lambda+n} \left[2\psi(2\lambda+n) - 2\psi(\lambda+n) - 2\log 2 - \frac{1}{\lambda+n} \right]. \quad (1.18)$$

donde $\psi(x)$ denota la función psi, i.e. $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$.

Demostración. Sea $J(n, \lambda) := J_1$. Usando

$$-\frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \left[(1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \right]' = (1-x^2)^{\lambda-1/2} C_n^\lambda(x),$$

e integrando por partes se tiene

$$J(n, \lambda) = \frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \left[C_n^\lambda(x) \log(1-x^2) \right]' dx.$$

Con $[C_n^\lambda(x)]' = 2\lambda C_{n-1}^{\lambda+1}(x)$ encontramos

$$\begin{aligned} J(n, \lambda) &= \frac{4\lambda^2}{(2\lambda+n)n} J(n-1, \lambda+1) \\ &\quad - \frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} 2x C_{n-1}^{\lambda+1}(x) C_n^\lambda(x) dx. \end{aligned}$$

Al ser $2x C_{n-1}^{\lambda+1}(x) = \frac{n}{\lambda} C_n^\lambda(x) + \text{términos de orden más bajo}$, esto da, por ortogonalidad

$$\begin{aligned} J(n, \lambda) &= \frac{4\lambda^2}{(2\lambda+n)n} J(n-1, \lambda+1) - \frac{2}{2\lambda+n} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 dx \\ &= \frac{4\lambda^2}{(2\lambda+n)n} J(n-1, \lambda+1) - \frac{\pi 2^{2-2\lambda} \Gamma(n+2\lambda)}{(2\lambda+n)\Gamma^2(\lambda)(n+\lambda)n!}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Definiendo

$$K(n, \lambda) = \frac{n! \Gamma^2(\lambda) 2^{2\lambda}}{\Gamma(2\lambda + n)} J(n, \lambda),$$

tenemos que la expresión (1.19) se transforma en

$$K(n, \lambda) = K(n-1, \lambda+1) - \frac{4\pi}{(2\lambda+n)(n+\lambda)}.$$

que es una relación de recurrencia inhomogénea. Haciendo $B(k) = K(k, \lambda+n-k)$ con n fijo, tenemos la relación de recurrencia de primer orden

$$B(k) = B(k-1) - \frac{4\pi}{(2\lambda+2n-k)(\lambda+n)},$$

cuya solución es

$$B(n) = B(0) - \frac{4\pi}{\lambda+n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{2\lambda+2n-k},$$

y escrita en término de $K(n, \lambda)$ es

$$K(n, \lambda) = K(0, \lambda+n) - \frac{4\pi}{\lambda+n} [\psi(2\lambda+2n) - \psi(2\lambda+n)],$$

donde $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$. Para hallar la condición inicial utilizamos [PRU86, Vol. 2, Fórmula 2.6.10.25]

$$\int_0^a x^{\alpha-1} (a-x)^{\beta-1} \log(a-x) dx = a^{\alpha+\beta-1} B(\alpha, \beta) [\log a + \psi(\beta) - \psi(\alpha+\beta)], \quad (1.20)$$

con $a, \operatorname{Re}\alpha, \operatorname{Re}\beta > 0$ para hallar

$$J(0, \alpha) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\alpha+1/2)}{\Gamma(\alpha+1)} [\psi(\alpha+1/2) - \psi(\alpha+1)], \quad (1.21)$$

que se transforma, para $K(0, \alpha)$, en

$$K(0, \alpha) = \frac{2\pi}{\alpha} [\psi(\alpha+1/2) - \psi(\alpha+1)],$$

Aplicando la fórmula de duplicación de la función psi [ABR70]

$$2\psi(2z) = 2\log 2 + \psi(z) + \psi(z+1/2),$$

a $\psi(2n+2\lambda)$ obtenemos la expresión (1.18) buscada. ■

Para J_2 también podemos encontrar una fórmula explícita, necesitando para ello el siguiente lema

Lema 1.1 *Sea*

$$L(n, \lambda) = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) C_n^\lambda(x) \log(1+x) dx,$$

entonces

$$L(n, \lambda) = \frac{\pi}{n+\lambda} \frac{\Gamma(2\lambda+n+1)}{\Gamma(\lambda)\Gamma(\lambda+1)2^{2\lambda}(n-1)!} \\ \times \left(\frac{1}{2n+2\lambda+1} + \frac{1}{2n+2\lambda-1} - \frac{1}{2\lambda+n} \right).$$

Demostración. Utilizando

$$-\frac{2(\lambda+1)}{(2\lambda+n+1)(n-1)} \left[(1-x^2)^{\lambda+3/2} C_{n-2}^{\lambda+2}(x) \right]' = (1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x),$$

que es válida para $n \geq 2$, e integrando por partes se tiene

$$L(n, \lambda) = \frac{2\lambda+2}{(2\lambda+n+1)(n-1)} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda+3/2} C_{n-2}^{\lambda+2}(x) \left[C_n^\lambda(x) \log(1+x) \right]' dx.$$

Como $[C_n^\lambda(x)]' = 2\lambda C_{n-1}^{\lambda+1}(x)$, esto da

$$L(n, \lambda) = \frac{4\lambda(\lambda+1)}{(2\lambda+n+1)(n-1)} L(n-1, \lambda+1) \\ + \frac{2(\lambda+1)}{(2\lambda+n+1)(n-1)} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda+3/2} C_{n-2}^{\lambda+2}(x) C_n^\lambda(x) \frac{dx}{1+x}. \quad (1.22)$$

Para la última integral observamos que

$$(1-x^2)^{\lambda+3/2} C_{n-2}^{\lambda+2}(x) C_n^\lambda(x) (1+x)^{-1} \\ = (1-x^2)^{\lambda-1/2} C_n^\lambda(x) \left[(1-x^2)(1-x) C_{n-2}^{\lambda+2}(x) \right].$$

Si desarrollamos el polinomio entre corchetes en términos de polinomios de Gegenbauer $C_k^\lambda(x)$, entonces

$$(1-x^2)(1-x) C_{n-2}^{\lambda+2}(x) = \sum_{k=0}^{n+1} A_k C_k^\lambda(x),$$

con lo que solo tendremos que conocer el coeficiente A_n de $C_n^\lambda(x)$. Podemos hallar este coeficiente comparando los coeficientes de x^n , y teniendo en cuenta que

$$C_n^\lambda(x) = \frac{2^n \Gamma(\lambda+n)}{\Gamma(\lambda)n!} x^n + \pi_{n-1}(x),$$

donde $\pi_{n-1}(x)$ es un polinomio de grado $n - 1$, encontramos que

$$A_n \frac{2^n \Gamma(\lambda + n)}{\Gamma(\lambda) n!} = - \frac{2^{n-2} \Gamma(\lambda + n)}{\Gamma(\lambda + 2)(n - 2)!},$$

de modo que $A_n = -n(n - 1)/[4\lambda(\lambda + 1)]$. Por lo tanto

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (1 - x^2)^{\lambda+3/2} C_{n-2}^{\lambda+2}(x) C_n^\lambda(x) \frac{dx}{1+x} &= - \frac{n(n-1)}{4\lambda(\lambda+1)} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 dx \\ &= - \frac{n(n-1)}{4\lambda(\lambda+1)} \frac{\pi \Gamma(n+2\lambda) 2^{-2\lambda+1}}{(n+\lambda)n! \Gamma^2(\lambda)}, \end{aligned}$$

que introducida en (1.22) nos permite encontrar

$$\begin{aligned} L(n, \lambda) &= \frac{4\lambda(\lambda+1)}{(2\lambda+n+1)(n-1)} L(n-1, \lambda+1) \\ &\quad - \frac{\pi 2^{-2\lambda} \Gamma(n+2\lambda)}{\Gamma(\lambda) \Gamma(\lambda+1)(n+\lambda)(2\lambda+n+1)(n-1)!}. \end{aligned}$$

Para resolver esta relación de recurrencia, definimos

$$M(n, \lambda) = \frac{\Gamma(\lambda) \Gamma(\lambda+1) 2^{2\lambda} (n-1)!}{\Gamma(2\lambda+n+1)} L(n, \lambda),$$

con lo que

$$M(n, \lambda) = M(n-1, \lambda+1) - \frac{\pi}{(n+\lambda)(2\lambda+n+1)(2\lambda+n)}.$$

Disminuyendo n en uno e incrementando λ en uno sucesivamente, se tiene

$$M(n, \lambda) = M(1, n+\lambda-1) - \frac{\pi}{n+\lambda} \sum_{k=2}^n \frac{1}{(2n+2\lambda-k+1)(2n+2\lambda-k)}.$$

Descomponiendo en fracciones simples

$$\begin{aligned} \sum_{k=2}^n \frac{1}{(2n+2\lambda-k+1)(2n+2\lambda-k)} &= \sum_{k=2}^n \left[\frac{1}{2n+2\lambda-k} - \frac{1}{2n+2\lambda-k+1} \right] \\ &= \frac{1}{2\lambda+n} - \frac{1}{2n+2\lambda-1}, \end{aligned}$$

y entonces

$$M(n, \lambda) = M(1, n+\lambda-1) - \frac{\pi}{n+\lambda} \left[\frac{1}{2\lambda+n} - \frac{1}{2n+2\lambda-1} \right].$$

Solo tenemos que evaluar $M(1, n+\lambda-1)$. Observamos que

$$L(1, n+\lambda-1) = 2(n+\lambda-1) \int_{-1}^1 (1-x^2)^{n+\lambda-1/2} x \log(1+x) dx.$$

Utilizando

$$\left[(1-x^2)^{n+\lambda+1/2} \right]' = -(2n+2\lambda+1)x(1-x^2)^{n+\lambda-1/2},$$

entonces

$$\begin{aligned} L(1, n+\lambda-1) &= -\frac{2n+2\lambda-2}{2n+2\lambda+1} \int_{-1}^1 \log(1+x) \left[(1-x^2)^{n+\lambda+1/2} \right]' dx \\ &= \frac{2n+2\lambda-2}{2n+2\lambda+1} \int_{-1}^1 (1-x)^{n+\lambda+1/2} (1+x)^{n+\lambda-1/2} dx \\ &= (n+\lambda-1) 2^{2n+2\lambda+1} \frac{\Gamma^2(n+\lambda+1/2)}{\Gamma(2n+2\lambda+2)}, \end{aligned}$$

que para $M(1, n+\lambda-1)$

$$M(1, n+\lambda-1) = \frac{\pi}{n+\lambda} \frac{1}{2n+2\lambda+1},$$

y por lo tanto

$$M(n, \lambda) = \frac{\pi}{n+\lambda} \left(\frac{1}{2n+2\lambda+1} + \frac{1}{2n+2\lambda-1} - \frac{1}{2\lambda+n} \right),$$

de donde se obtiene el lema. ■

Con este resultado tenemos los elementos necesarios para encontrar una expresión exacta para la integral J_2 .

Teorema 1.4 *Sea*

$$J_2 = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 (1+x) \log(1+x) dx, \quad (1.23)$$

entonces

$$\begin{aligned} J_2 &= \frac{\pi \Gamma(2\lambda+n) 2^{-2\lambda}}{n! \Gamma^2(\lambda)} \left(\frac{2}{n+\lambda} [1 - \log 2 + \psi(2\lambda+n) - \psi(\lambda+n)] \right. \\ &\quad \left. - \frac{4(2\lambda-1)}{4(n+\lambda)^2-1} - \frac{1}{(n+\lambda)^2} \right). \end{aligned} \quad (1.24)$$

Demostración. Sea $J(n, \lambda) := J_2$. Utilizando

$$-\frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \left[(1-x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \right]' = (1-x^2)^{\lambda-1/2} C_n^\lambda(x),$$

e integrando por partes se tiene

$$\begin{aligned} J(n, \lambda) &= \frac{2\lambda}{(2\lambda + n)n} \int_{-1}^1 (1 - x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \left[C_n^\lambda(x)(1+x) \log(1+x) \right]' dx \\ &= \frac{4\lambda^2}{(2\lambda + n)n} \int_{-1}^1 (1 - x^2)^{\lambda+1/2} [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 (1+x) \log(1+x) dx \\ &\quad + \int_{-1}^1 (1 - x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) C_n^\lambda(x) [1 + \log(1+x)] dx. \end{aligned}$$

Al ser $C_{n-1}^{\lambda+1}(x)C_n^\lambda(x)$ una función impar se tiene

$$\int_{-1}^1 (1 - x^2)^{\lambda+1/2} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) C_n^\lambda(x) dx = 0,$$

y por lo tanto

$$J(n, \lambda) = \frac{4\lambda^2}{(2\lambda + n)n} J(n-1, \lambda+1) + \frac{2\lambda}{(2\lambda + n)n} L(n, \lambda),$$

donde $L(n, \lambda)$ es la expresión hallada en la lema previo. Si definimos

$$K(n, \lambda) = \frac{2^{2\lambda} \Gamma^2(\lambda) n!}{\Gamma(2\lambda + n)} J(n, \lambda),$$

y utilizamos la expresión para $L(n, \lambda)$, tenemos

$$K(n, \lambda) = K(n-1, \lambda+1) + \frac{8\pi}{4(n+\lambda)^2 - 1} - \frac{2\pi}{(n+\lambda)(2\lambda+n)}.$$

Resolviendo recursivamente

$$\begin{aligned} K(n, \lambda) &= K(0, \lambda+n) + \frac{8\pi n}{4(n+\lambda)^2 - 1} - \frac{2\pi}{n+\lambda} \sum_{k=1}^n \frac{1}{2\lambda + 2n - k} \\ &= K(0, \lambda+n) + \frac{8\pi n}{4(n+\lambda)^2 - 1} - \frac{2\pi}{n+\lambda} [\psi(2\lambda + 2n) - \psi(2\lambda + n)]. \end{aligned}$$

Todavía se necesita $K(0, n+\lambda)$. No es difícil encontrar, utilizando (1.20)

$$\begin{aligned} J(0, n+\lambda) &= 2^{2n+2\lambda} (2n+2\lambda+1) \frac{\Gamma^2(n+\lambda+1/2)}{\Gamma(2n+2\lambda+2)} \\ &\quad \times [\psi(2n+2\lambda+2) - \psi(n+\lambda+1) - \log 2], \quad (1.25) \end{aligned}$$

que usada en la fórmula previa da el resultado (1.24) deseado de la integral J_2 , haciendo uso de la fórmula de duplicación de la función Gamma. ■

También para J_3 tenemos una expresión exacta.

Teorema 1.5 *Sea*

$$J_3 = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-1/2} [C_n^\lambda(x)]^2 (1-x)^\alpha (1+x)^{1-\alpha} dx. \quad (1.26)$$

Entonces

$$J_3 = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\lambda + a + \frac{1}{2}) \Gamma(\lambda - a + \frac{3}{2})}{\Gamma(\lambda + 1) \Gamma(\lambda + \frac{3}{2})} \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 \times {}_5F_4 \left(\begin{matrix} -n, n + 2\lambda, \lambda, \lambda + a + \frac{1}{2}, \lambda - a + \frac{3}{2} \\ 2\lambda, \lambda + \frac{1}{2}, \lambda + 1, \lambda + \frac{3}{2} \end{matrix}; 1 \right). \quad (1.27)$$

Demostración. Utilizando la fórmula de Clausen [SZE78]

$$[C_n^\lambda(x)]^2 = \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n, n + 2\lambda, \lambda \\ 2\lambda, \lambda + \frac{1}{2} \end{matrix}; 1 - x^2 \right), \quad (1.28)$$

tenemos que (1.14) se transforma en

$$A_n^\lambda(f) = \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 \sum_{k=0}^n \frac{(-n)_k (n + 2\lambda)_k (\lambda)_k}{(2\lambda)_k (\lambda + \frac{1}{2})_k k!} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}+k} f(x) dx.$$

Si tomamos $f(x) = (1-x)^\alpha (1+x)^\beta$, entonces

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}+k} f(x) dx &= \int_{-1}^1 (1-x)^{\lambda-\frac{1}{2}+k+\alpha} (1+x)^{\lambda-\frac{1}{2}+k+\beta} dx \\ &= 2^{2\lambda+2k+\alpha+\beta} \frac{\Gamma(\lambda+k+\alpha+\frac{1}{2}) \Gamma(\lambda+k+\beta+\frac{1}{2})}{\Gamma(2\lambda+2k+\alpha+\beta+1)} \\ &= \sqrt{\pi} \frac{\Gamma(\lambda+k+\alpha+\frac{1}{2}) \Gamma(\lambda+k+\beta+\frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda+k+\frac{\alpha+\beta+1}{2}) \Gamma(\lambda+k+\frac{\alpha+\beta}{2}+1)}, \end{aligned}$$

donde para obtener la última igualdad hemos utilizado la fórmula de duplicación de la función Gamma. Entonces, llamando $A_n^\lambda(\alpha, \beta) = A_n^\lambda[(1-x)^\alpha (1+x)^\beta]$, tenemos

$$\begin{aligned} A_n^\lambda(\alpha, \beta) &= \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\lambda + \alpha + \frac{1}{2}) \Gamma(\lambda + \beta + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + \frac{\alpha+\beta+1}{2}) \Gamma(\lambda + \frac{\alpha+\beta}{2} + 1)} \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 \\ &\quad \times \sum_{k=0}^n \frac{(-n)_k (n + 2\lambda)_k (\lambda)_k (\lambda + \alpha + \frac{1}{2})_k (\lambda + \beta + \frac{1}{2})_k}{(2\lambda)_k (\lambda + \frac{1}{2})_k (\lambda + \frac{\alpha+\beta+1}{2})_k (\lambda + \frac{\alpha+\beta}{2} + 1)_k k!}, \end{aligned}$$

que puede escribirse también como

$$\begin{aligned} A_n^\lambda(\alpha, \beta) &= \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\lambda + \alpha + \frac{1}{2}) \Gamma(\lambda + \beta + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + \frac{\alpha+\beta+1}{2}) \Gamma(\lambda + \frac{\alpha+\beta}{2} + 1)} \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 \\ &\quad \times {}_5F_4 \left(\begin{matrix} -n, n + 2\lambda, \lambda, \lambda + \alpha + \frac{1}{2}, \lambda + \beta + \frac{1}{2} \\ 2\lambda, \lambda + \frac{1}{2}, \lambda + \frac{\alpha+\beta+1}{2}, \lambda + \frac{\alpha+\beta}{2} + 1 \end{matrix}; 1 \right). \quad (1.29) \end{aligned}$$

Observar que esta ${}_5F_4 \left(\begin{matrix} a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 \\ b_1, b_2, b_3, b_4 \end{matrix} ; 1 \right)$ es terminante y Saalschutziana, esto es, $1 + a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 = b_1 + b_2 + b_3 + b_4$, y con argumento unidad.

Haciendo $\alpha = a$ y $\beta = 1 - a$ obtenemos el resultado del teorema. ■

Otros expresiones interesantes se obtienen para $\alpha = \beta$, simplificandose la función hipergeométrica

$$A_n^\lambda(\alpha, \alpha) = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(\lambda + \alpha + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + \alpha + 1)} \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 {}_4F_3 \left(\begin{matrix} -n, n + 2\lambda, \lambda, \lambda + \alpha + \frac{1}{2} \\ 2\lambda, \lambda + \frac{1}{2}, \lambda + \alpha + 1 \end{matrix} ; 1 \right). \quad (1.30)$$

Otra simplificación tiene lugar cuando uno de los parametros es cero:

$$A_n^\lambda(0, \beta) = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(\lambda + \frac{1}{2})\Gamma(\lambda + \beta + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + \frac{\beta+1}{2})\Gamma(\lambda + \frac{\beta}{2} + 1)} \left(\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right)^2 \times {}_4F_3 \left(\begin{matrix} -n, n + 2\lambda, \lambda, \lambda + \beta + \frac{1}{2} \\ 2\lambda, \lambda + \frac{\beta+1}{2}, \lambda + \frac{\beta}{2} + 1 \end{matrix} ; 1 \right). \quad (1.31)$$

También podemos hallar una relación de recurrencia para $A_n^\lambda(f)$. Para ello utilizamos una fórmula de recurrencia para los cuadrados de los polinomios de Gegenbauer [DET93]:

$$\left(\frac{n}{2\lambda} \right)^2 [C_n^\lambda(x)]^2 = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\lambda + k}{\lambda} [C_k^\lambda(x)]^2 - (1 - x^2)[C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2. \quad (1.32)$$

Multiplicando ambos miembros por $(1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}} f(x)$ e integrando, entonces

$$\left(\frac{n}{2\lambda} \right)^2 A_n^\lambda(f) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\lambda + k}{\lambda} A_n^\lambda(f) - A_{n-1}^{\lambda+1}(f), \quad (1.33)$$

que es una recurrencia lineal en n y λ para $A_n^\lambda(f)$. Tomando (1.33) para n y restandole la misma ecuación para $n - 1$ obtenemos

$$\left(\frac{n}{2\lambda} \right)^2 A_n^\lambda(f) - \left(\frac{n-1}{2\lambda} \right)^2 A_{n-1}^\lambda(f) = \frac{n-1+\lambda}{\lambda} A_{n-1}^\lambda(f) + A_{n-2}^{\lambda+1}(f) - A_{n-1}^{\lambda+1}(f),$$

que, tras ordenar, da

$$\left(\frac{n}{2\lambda} \right)^2 A_n^\lambda(f) - \left(\frac{n+2\lambda-1}{2\lambda} \right)^2 A_{n-1}^\lambda(f) = A_{n-2}^{\lambda+1}(f) - A_{n-1}^{\lambda+1}(f). \quad (1.34)$$

Esta es una relación de recurrencia finita para cuatro $A_n^\lambda(f)$ 'contiguas'. Si se conoce el valor de $A_0^{\lambda+k}(f)$ para $k = 0, 1, \dots, n$, entonces podemos calcular $A_n^\lambda(f)$. Observar que la fórmula (1.32) conduce a

$$\begin{aligned} \left(\frac{n}{2\lambda}\right)^2 [C_n^\lambda(x)]^2 &- \left(\frac{n+2\lambda-1}{2\lambda}\right)^2 [C_{n-1}^\lambda(x)]^2 \\ &= (1-x^2)[C_{n-2}^{\lambda+1}(x)]^2 - (1-x^2)[C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2, \end{aligned}$$

de modo que $A_n^\lambda = (1-x^2)^\lambda [C_n^\lambda(x)]^2$ es para cada x una solución de la relación de recurrencia (1.34). La condición inicial para esta solución es $A_0^\lambda = (1-x^2)^\lambda$, mientras que las condiciones iniciales para las soluciones $A_n^\lambda(f)$ son

$$A_0^\lambda(f) = \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} f(x) dx.$$

En particular

$$A_0^\lambda(\alpha, \beta) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\lambda + \alpha + \frac{1}{2}) \Gamma(\lambda + \beta + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + \frac{\alpha+\beta+1}{2}) \Gamma(\lambda + \frac{\alpha+\beta}{2} + 1)}.$$

Las condiciones iniciales para J_1 y J_2 vienen dadas por (1.21) y (1.25), respectivamente.

1.3.- Polinomios ortogonales de la clase de Szëgo

En las dos secciones anteriores hemos considerado el cálculo de la entropía de dos sistemas de polinomios ortogonales con respecto a una función peso de intervalo acotado: Chebyshev y Gegenbauer. Solo en el caso de Chebyshev hemos podido encontrar el valor exacto de la entropía. Para los polinomios de Gegenbauer hemos estudiado el comportamiento asintótico de dicha magnitud, obteniendo resultados interesantes aunque susceptibles de mejora. El problema se agrava cuando se pretende evaluar no ya el valor exacto sino el valor asintótico de la entropía de los polinomios de Jacobi cuya función peso generaliza, como se sabe, las funciones peso de Chebyshev y Gegenbauer.

Aquí se considera y resuelve el cálculo asintótico de la entropía de los polinomios de la clase de Szëgo, a la que pertenecen todos los polinomios arriba mencionados, estudiándose a continuación la convergencia de dicha magnitud al

valor asintótico obtenido. Puede adelantarse, como uno de los resultados más importantes (ver Teorema 1.7), que el comportamiento asintótico de la entropía de los polinomios pertenecientes a la clase de Szëgo depende en gran medida de la entropía de Kullback-Leibler o entropía relativa entre la medida de equilibrio $\omega_0(x)$ y la función peso $\omega(x)$ con respecto a la cual son ortogonales tales polinomios, esto es de $I(\omega_0/\omega)$.

1.3.1.- Definición y propiedades

Se define la clase de Szëgo [SZE78] como el conjunto de funciones peso $\omega(x)$ tales que verifican

$$\int_{-1}^{+1} \omega_0(x) \log \omega(x) dx > -\infty, \quad (1.35)$$

donde $\omega_0(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$ es la medida de equilibrio en el intervalo $[-1, +1]$.

Si $\{p_n(x)\}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) son los polinomios ortonormales con respecto a dicha función peso

$$\int_{-1}^{+1} p_n(x) p_l(x) \omega(x) dx = \delta_{l,n}, \quad l, n \geq 0.$$

tenemos el siguiente teorema:

Teorema 1.6 [SZE78, Teorema 12.1.4] *Sea $\omega(x)$ una función peso en el intervalo $[-1, +1]$, tal que satisface la condición (1.35). Entonces se tiene que*

$$p_n(x) = \sqrt{2} \left(\frac{\omega_0(x)}{\omega(x)} \right)^{1/2} \cos(n\theta + \gamma(\theta)) + o(1), \quad (1.36)$$

uniformemente en $[-1, +1]$, con $\theta \in [0, \pi]$ $x = \cos \theta$ y $\omega_0(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$.

1.3.2.- Entropía. Comportamiento asintótico

En este apartado hallaremos el comportamiento asintótico de la entropía de los polinomios ortonormales de la clase de Szëgo. Para ello sustituiremos la representación asintótica dada por (1.36) en la expresión de la entropía

$$E(S_n) = - \int_{-1}^{+1} p_n^2(x) \log p_n^2(x) \omega(x) dx$$

$$\begin{aligned}
&\simeq -2 \int_{-1}^{+1} \left[\omega_0(x) \cos^2(n\theta + \gamma(\theta)) \right] \log \left[2 \frac{\omega_0(x)}{\omega(x)} \cos^2(n\theta + \gamma(\theta)) \right] dx \\
&= -2 \int_{-1}^{+1} \omega_0(x) \cos^2(n\theta + \gamma(\theta)) \frac{\omega_0(x)}{\omega(x)} dx \\
&\quad -2 \int_{-1}^{+1} \omega_0(x) \cos^2(n\theta + \gamma(\theta)) \log \cos^2(n\theta + \gamma(\theta)) dx. \tag{1.37}
\end{aligned}$$

Haciendo uso del siguiente lema

Lema 1.2 [APT94b, Lema 2.1] *Sea $g \in C(\mathbb{R})$, $g(\theta + \pi) = g(\theta)$, $f \in L^1([0, \pi])$ y $\gamma(\theta)$ es una función definida en $[0, \pi]$ medible y finita casi por doquier. Entonces para $n \rightarrow \infty$*

$$\int_0^\pi g(n\theta + \gamma(\theta)) f(\theta) d\theta \longrightarrow \frac{1}{\pi} \int_0^\pi g(\theta) d\theta \int_0^\pi f(\theta) d\theta,$$

tenemos que la ecuación (1.37) se transforma en

$$\begin{aligned}
E(S_n) &\simeq -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \omega_0(x) \log 2 \frac{\omega_0(x)}{\omega(x)} dx \int_0^\pi \cos^2 \theta d\theta \\
&\quad -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \omega_0(x) dx \int_0^\pi \cos^2 \theta \log \cos^2 \theta d\theta. \tag{1.38}
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned}
\int_0^\pi \cos^2 \theta d\theta &= \frac{2}{\pi}, \\
\int_0^\pi \cos^2 \theta \log \cos^2 \theta d\theta &= \frac{\pi}{2} - \pi \log 2,
\end{aligned}$$

y que

$$\int_{-1}^{+1} \omega_0(x) dx = 1,$$

se obtiene

Teorema 1.7 *Sea $\omega(x)$ una función peso en el intervalo $[-1, +1]$, tal que satisface la condición (1.35) y sea $\{p_n(x)\}$ el sistema de polinomios ortonormales asociados. Entonces tenemos que*

$$E(S_n) \equiv - \int_{-1}^{+1} p_n^2(x) \log p_n^2(x) \omega(x) dx = -1 + \log 2 - I(\omega_0/\omega) + o(1), \tag{1.39}$$

donde $I(\omega_0/\omega)$ denota la entropía relativa de $\omega_0(x)$ y $\omega(x)$, i.e.

$$I(\omega_0/\omega) = \int_{-1}^{+1} \omega_0(x) \log \frac{\omega_0(x)}{\omega(x)} dx.$$

1.3.3.- Convergencia de $E(S_n)$

Al utilizar la fórmula asintótica (1.39) para evaluar $E(S_n)$ para valores grandes de n , es importante saber como convergen los valores de $E(S_n)$ al valor asintótico dado por (1.39). Como ilustración, esto se lleva a cabo a continuación analíticamente en un caso (polinomios de Chebyshev) y numéricamente en otro (polinomios de Gegenbauer). De paso, aprovechamos la ocasión para predecir una mejora adicional de la fórmula asintótica (1.3.3) de los polinomios de Gegenbauer; mejora que queda pendiente de demostración rigurosa.

Por el Teorema 1.7 (ver Sección 1.3), sabemos que los polinomios de Chebyshev de segunda clase tienen una entropía $E(\hat{U}_n)$ cuyo valor exacto es:

$$E(\hat{U}_n) = -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} U_n^2(x) \log U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} dx = \frac{1}{n+1} - 1, \quad n \geq 0.$$

Al ser la entropía relativa para el peso de Chebyshev $I(\omega_0/\frac{2}{\pi}\sqrt{1-x^2}) = \log 2$, entonces la fórmula (1.39) indica que $E(\hat{U}_n) \rightarrow -1$, resultado que resulta evidente también de la expresión exacta. Se observa que el valor asintótico se alcanza con la velocidad $\frac{1}{n}$.

De acuerdo con (1.13) (ver Sección 1.2), tenemos que

$$E(\hat{C}_n^\lambda) = -1 + (1 - 2\lambda) \log 2 + \log \pi + o(1).$$

Por otro lado, al pertenecer los polinomios de Gegenbauer a la clase de Szëgo sabemos que

$$E(\hat{C}_n^\lambda) = -1 + \log 2 - I(\omega_0/\omega) + o(1),$$

donde $\omega(x) = (1-x^2)^{\lambda-1/2}$, que introducida en esta última nos da

$$E(\hat{C}_n^\lambda) = -1 + \log 2 + \frac{2 \log \pi}{\pi} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{2\lambda}{\pi} \int_0^1 \frac{\log(1-x^2)}{\sqrt{1-x^2}} dx.$$

Utilizando

$$\int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2},$$

$$\int_0^1 \frac{\log(1-x^2)}{\sqrt{1-x^2}} dx = -\pi \log 2,$$

comprobamos que ambos resultados, obtenidos utilizando técnicas completamente diferentes, coinciden.

También se ha analizado numéricamente la velocidad de convergencia de $E(S_n)$ para los polinomios de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$, $\lambda > -\frac{1}{2}$. Los resultados se muestran en la Tabla 1.1, donde la magnitud $(E(C_n^\lambda) - S)n$ (siendo S el comportamiento asintótico de $E(S_n)$ dado por (1.39)) se da para varios valores de λ y n . Se observa que la velocidad de convergencia en este caso es

$$E(\hat{C}_n^\lambda) = -1 + \log 2 - I(\omega_0, \omega) + \frac{k_\lambda}{n} + o\left(\frac{1}{n}\right),$$

donde la dependencia de k en λ se muestra en la Figura 1.1.

1.4.- Polinomios de Laguerre

La determinación analítica exacta de la entropía de los polinomios de Laguerre $L_n^\alpha(x)$ constituye hoy día un problema abierto de gran interés físico-matemático. Ante esta situación y dado que computacionalmente podemos conocer de manera sencilla y poco costosa los valores de la entropía para valores pequeños de n , parece natural plantearse analíticamente la determinación de la entropía allá donde el coste computacional es mucho más elevado, si es que es posible; nos referimos a la región de los valores grandes de n . El planteamiento de este problema tiene tanto más sentido cuanto que recientemente se ha desarrollado una nueva forma [APT94b] de abordar el comportamiento asintótico de los normas de un sistema de polinomios ortogonales $\{P_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ en el espacio $L^p[\omega(x) \geq 0, x \in \mathbb{R}]$, i.e. de las magnitudes

$$\int_{\mathbb{R}} |P_n(x)|^p \omega(x) dx.$$

En esta sección, se procede a la determinación del valor asintótico de la integral entrópica general (1.2) de los polinomios de Laguerre y, como caso particular, el de la entropía de tales polinomios. Para ello se hace uso del método de Aptekarev-Buyarov-Dehesa [APT94b] antes señalado y de la generalización de la fórmula de Plancherel-Rotach al caso de los polinomios ortogonales en intervalos no acotados. Los resultados principales están contenidos en el Teorema 1.45 de la integral general $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$ y en la fórmula (1.58a) que da el valor asintótico de la entropía de los polinomios de Laguerre $E(\hat{L}_n^\alpha) \equiv S_0(\hat{L}_n^\alpha)$, no sin antes haber encontrado el Teorema 1.8 fundamental para la estimación asintótica de las normas generalizadas $N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)$.

n	$\lambda = -1/4$	$\lambda = 0$	$\lambda = 1/4$	$\lambda = 1/2$	$\lambda = 3/4$
50	0.0669	0.	-0.0328	0.1000	0.434
100	0.0660	0.	-0.0333	0.0992	0.436
150	0.0656	0.	-0.0335	0.0990	0.436
200	0.0655	0.	-0.0336	0.0989	0.437

Tabla 1.1: Velocidad de convergencia de la entropía $E(S_n)$ de los polinomios de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$ expresada en terminos de la cantidad $(E(S_n) - S)n$ para varios valores de λ y n . Notar que esta magnitud tiende asintóticamente a k_λ .

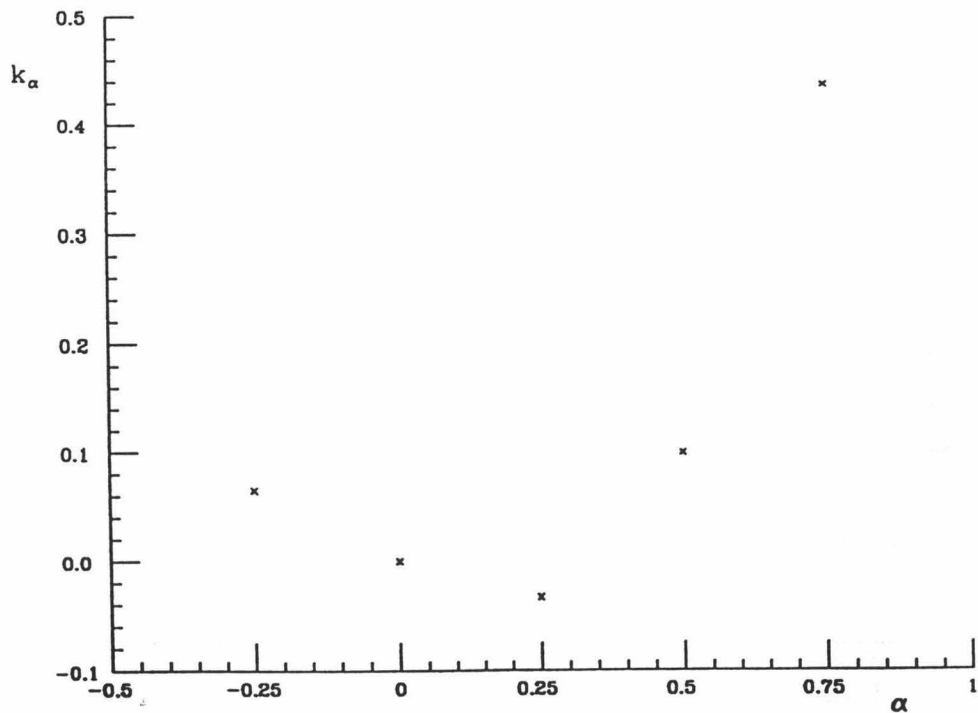


Figura 1.1: Gráfica de k_α para el polinomio de Gegenbauer $C_{200}^\alpha(x)$

1.4.1.- Definición y propiedades

Los polinomios de Laguerre son polinomios ortogonales respecto a la función peso $x^\alpha e^{-x}$ en el intervalo $[0, \infty)$,

$$\int_0^\infty x^\alpha e^{-x} L_n^\alpha(x) L_m^\alpha(x) dx = \frac{\Gamma(\alpha + n + 1)}{n!} \delta_{n,m},$$

de modo que los polinomios ortonormales de Laguerre son

$$\hat{L}_n^\alpha(x) = \left(\frac{n!}{\Gamma(n + \alpha + 1)} \right)^{1/2} L_n^\alpha(x).$$

El comportamiento asintótico de estos polinomios viene dado por la fórmula de Plancherel-Rotach [SZE78, Teorema 8.22.9]

$$\omega_\alpha^{1/2}(x) \hat{L}_n^\alpha(x) = \left[\frac{2}{\pi \sqrt{x(x_n - x)}} \right]^{1/2} \cos \left[N(\sin 2\phi - 2\phi) + \frac{\pi}{4} \right] + o(1), \quad (1.40)$$

uniformemente en $\epsilon \leq \phi \leq \frac{\pi}{2} - \frac{\epsilon}{\sqrt{n}}$, con

$$x_n = 4n + 2\alpha + 2, \quad (1.41a)$$

$$N = n + \frac{\alpha+1}{2}, \quad (1.41b)$$

y con $x = x_n \cos^2 \phi$

1.4.2.- Entropía. Comportamiento asintótico.

En esta sección hallaremos el comportamiento asintótico de integrales de tipo entrópico de los polinomios de Laguerre. En concreto encontraremos el comportamiento de las integrales

$$S_\beta(\hat{L}_n^\alpha) = - \int_0^\infty x^\beta \omega_\alpha(x) \left[\hat{L}_n^\alpha(x) \right]^2 \ln \left[\hat{L}_n^\alpha(x) \right]^2 dx, \quad \beta \geq 0,$$

con $\omega_\alpha(x) = x^\alpha e^{-x}$, la función peso respecto a la cual son ortogonales los polinomios de Laguerre. Estas integrales se reducen a la entropía usual para $\beta = 0$. Para ello, necesitamos el siguiente teorema:

Teorema 1.8 Sea

$$N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) = \int_0^\infty x^\beta |\omega_\alpha^{1/2} \hat{L}_n^\alpha(x)|^{2p} dx. \quad (1.42)$$

Entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)}{x_n^{\beta+1-p}} \equiv \bar{N}(\beta, p) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^p \frac{\Gamma(\beta+1-p/2)\Gamma(1-p/2)\Gamma(p+1/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta+2-p)\Gamma(p+1)}, \quad (1.43)$$

uniformemente para p en un intervalo que contiene a $p = 1$.

Demostración. Como se muestra en [APT94b], donde se analiza en detalle el comportamiento asintótico de las normas L_p de polinomios ortogonales en intervalos no acotados, la contribución principal a $N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)$ viene del intervalo donde la fórmula de Plancherel-Rotach (1.40) aproxima al polinomio uniformemente, de modo que

$$N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) = \int_\epsilon^{x_n(1-\epsilon)} x^\beta |\omega_\alpha^{1/2}(x)q_n(x)|^{2p} dx [1 + o(1)],$$

donde p está en algún intervalo que incluye a $p = 1$ y se usa la notación $q_n(x) \equiv \hat{L}_n^\alpha(x)$. Utilizando en esta expresión el comportamiento asintótico dado por (1.40), se obtiene

$$N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) = \int_\epsilon^{x_n(1-\epsilon)} x^\beta \left| \sqrt{2} \cos\left[N(\sin 2\phi - 2\phi) + \frac{\pi}{4}\right] \right|^{2p} \frac{dx}{[\pi\sqrt{x(x_n-x)}]^p} [1 + o(1)]. \quad (1.44)$$

Teniendo en cuenta que se puede hacer $\epsilon = 0$, como se describe en [APT94b], y con la notación $\zeta(\phi) = \sin 2\phi - 2\phi$, entonces

$$N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) = x_n^{\beta+1-p} 2 \left(\frac{2}{\pi}\right)^p \times \int_0^{\pi/2} (\cos \phi)^{2\beta} \left| \cos\left[N\zeta(\phi) + \frac{\pi}{4}\right] \right|^{2p} |\cos \phi \sin \phi|^{1-p} d\phi [1 + o(1)],$$

donde se ha hecho el cambio de variable $x = x_n \cos^2 \phi$. Por lo tanto,

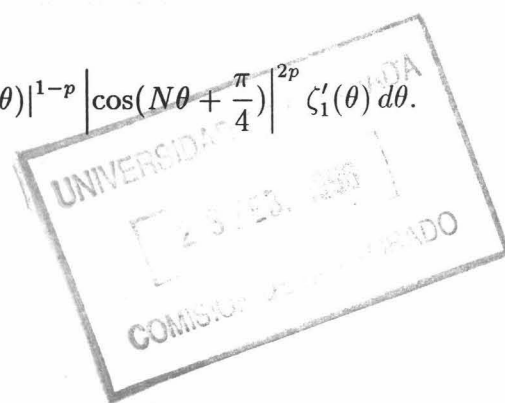
$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)}{x_n^{\beta+1-p}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{2}{\pi}\right)^p \int_0^{\pi/2} 2(\cos \phi)^{2\beta} |\cos \phi \sin \phi|^{1-p} \left| \cos\left[N\zeta(\phi) + \frac{\pi}{4}\right] \right|^{2p} d\phi.$$

Para calcular el límite de la derecha es conveniente hacer otro cambio de variable

$$\phi \rightarrow \theta : \phi = \zeta^{-1}(\zeta(\phi)) \equiv \zeta^{-1}(\theta) = \zeta_1(\theta).$$

Entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)}{x_n^{\beta+1-p}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{4}{\pi}\right)^p \int_0^\pi [\cos \zeta_1(\theta)]^{2\beta} |\sin 2\zeta_1(\theta)|^{1-p} \left| \cos\left(N\theta + \frac{\pi}{4}\right) \right|^{2p} \zeta_1'(\theta) d\theta.$$



Usando el lema 1.2 se tiene que el límite buscado es

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)}{x_n^{\beta+1-p}} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^p \frac{1}{\pi} \int_0^\pi [\cos \zeta_1(\theta)]^{2\beta} |\sin 2\zeta_1(\theta)|^{1-p} \zeta_1'(\theta) d\theta \\ \times \int_0^\pi |\cos \theta|^{2p} d\theta.$$

Deshaciendo el cambio de variable en la primera integral del segundo miembro, se obtiene fácilmente su valor exacto

$$\int_0^{\pi/2} [\cos \phi]^{2\beta} |\sin 2\phi|^{1-p} d\phi = \frac{\Gamma(\beta + 1 - p/2)\Gamma(1 - p/2)}{2^p \Gamma(\beta + 2 - p)}.$$

La segunda integral es

$$\int_0^\pi |\cos \theta|^{2p} d\theta = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(p + 1/2)}{\Gamma(p + 1)}.$$

Uniendo ambos resultados se tiene finalmente

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)}{x_n^{\beta+1-p}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^p \frac{\Gamma(\beta + 1 - p/2)\Gamma(1 - p/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta + 2 - p)} \frac{\Gamma(p + 1/2)}{\Gamma(p + 1)},$$

que es la expresión que buscábamos. ■

Con este teorema tenemos todos los elementos para encontrar el comportamiento asintótico de $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$.

Teorema 1.9 Sea

$$S_\beta(\hat{L}_n^\alpha) = - \int_0^\infty x^\beta \omega_\alpha(x) [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 \ln [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 dx, \quad \beta \geq 0. \quad (1.45)$$

Se verifica que

$$S_\beta(\hat{L}_n^\alpha) = - \frac{2^{2\beta+2}\Gamma(\beta + 3/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta + 2)} n^{\beta+1} + \frac{2^{2\beta}(\alpha + 1)\Gamma(\beta + 1/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta + 1)} n^\beta \ln n \\ - \frac{2^{2\beta-1}\Gamma(\beta + 1/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta + 1)} [2(\alpha + 1)\psi(\beta + 1) - (2\alpha + 1)\psi(\beta + 1/2) - 2 \ln \pi \\ - 4(\alpha + 1) \ln 2 + \gamma + 4 + 2(\alpha + 2\beta) + 4\alpha\beta] n^\beta + o(n^\beta). \quad (1.46)$$

Demostración. Comencemos considerando la primera derivada de $N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)$ con respecto a p . Su valor $\left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1}$ está dado por

$$\left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1} = \int_0^\infty x^\beta \omega_\alpha(x) q_n^2(x) \ln [\omega_\alpha(x) q_n^2(x)] dx,$$

donde $q_n(x) \equiv \hat{L}_n^\alpha(x)$. Teniendo en cuenta la definición de $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$, se tiene que

$$S_\beta(\hat{L}_n^\alpha) = - \left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1} - \mathcal{J}_1(\beta) + \alpha \mathcal{J}_2(\beta),$$

donde las integrales \mathcal{J}_1 y \mathcal{J}_2 viene dadas por

$$\mathcal{J}_1(\beta) = \int_0^\infty x^{\beta+1} \omega_\alpha(x) q_n^2(x) dx, \quad (1.47)$$

$$\mathcal{J}_2(\beta) = \int_0^\infty x^\beta \ln x \omega_\alpha(x) q_n^2(x) dx. \quad (1.48)$$

La definición de $N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)$ nos permite escribir

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_1(\beta) &= N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha), \\ \mathcal{J}_2(\beta) &= \frac{d}{d\beta} \mathcal{J}_1(\beta - 1) = \frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L}). \end{aligned}$$

Entonces

$$S_\beta(\hat{L}_n^\alpha) = - \left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1} - N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha) + \alpha \frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L}), \quad (1.49)$$

con lo que el estudio de la asintótica de $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$ se transforma en el estudio del comportamiento asintótico de $N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)$. Dicho comportamiento, dado por (1.43), nos permite hallar los valores asintóticos de las tres componentes $\left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1}$, $N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha)$ y $\frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L})$ de $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$. A causa de la convergencia uniforme [APT94b] se tiene

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dp} \left[\frac{N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha)}{x_n^{\beta+1-p}} \right] \right|_{p=1} &\rightarrow \left. \frac{d}{dp} \bar{N}(\beta, p) \right|_{p=1} \\ &= \frac{\Gamma(\beta + 1/2)}{2\pi^{1/2}\Gamma(\beta + 1)} [2 + \gamma - 2 \ln \pi - \psi(\beta + 1/2) + 2\psi(\beta + 1)], \end{aligned}$$

donde $\gamma = 0.577215664 \dots$ es la constante de Euler, de modo que

$$\left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1} = x_n^\beta \left. \frac{d}{dp} \bar{N}(\beta, p) \right|_{p=1} - N_{\beta,1}(\hat{L}) \ln x_n + o(x_n^\beta). \quad (1.50)$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la uniformidad en β de (1.43) para $\bar{N}(\beta, p)$ podemos derivar los primeros términos de las restantes componentes $N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha)$ y $\frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L})$ de $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$, esto es

$$N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha) = \frac{\Gamma(\beta + 3/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta + 2)} x_n^{\beta+1} + o(x_n^{\beta+1}), \quad (1.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L}) &= \frac{\Gamma(\beta + 1/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta + 1)} \\ &\quad \left\{ x_n^\beta \ln x_n + (\psi(\beta + 1/2) - \psi(\beta + 1)) x_n^\beta \right\} + o(x_n^\beta \ln x_n). \end{aligned} \quad (1.52)$$

Utilizando la definición de x_n , las expresiones (1.50)-(1.52) se escriben

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{L}_n^\alpha) \right|_{p=1} &= -\frac{2^{2\beta}\Gamma(\beta+1/2)}{\pi^{1/2}\Gamma(\beta+1)} n^\beta \ln n + \frac{2^{2\beta-1}\Gamma(\beta+1/2)}{\pi^{1/2}\Gamma(\beta+1)} \\ &\quad \times [2 + \gamma - 2 \ln \pi - 4 \ln 2 - \psi(\beta+1/2) + 2\psi(\beta+1)] n^\beta \\ &\quad + o(n^\beta), \end{aligned} \quad (1.53)$$

$$N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha) = \frac{2^{\beta+2}\Gamma(\beta+3/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta+2)} n^{\beta+1} + o(n^{\beta+1}), \quad (1.54)$$

y

$$\frac{dN_{\beta,1}(\hat{L})}{d\beta} = \frac{2^{\beta+2}\Gamma(\beta+1/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta+1)} \left\{ n^\beta \ln n + (\psi(\beta+1/2) - \psi(\beta+1))n^\beta \right\} + o(n^\beta \ln n). \quad (1.55)$$

Para sumar correctamente estas tres cantidades es conveniente tener expresiones más precisas para $N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha)$ y $\frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L})$ que las dadas por las ecuaciones (1.54) y (1.55). Para ello usaremos la fórmula, primero hallada por Schrödinger [SCH26a, SCH26b, SCH26c, SCH26d] y más tarde redescubierta por otros autores [NIE79a, NIE79b], para los polinomios ortonormales de Laguerre $\hat{L}_n^\alpha(x)$:

$$\int_0^\infty x^s e^{-x} [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 dx = \frac{n!}{\Gamma(n+\alpha+1)} \sum_{r=0}^n \binom{s-\alpha}{n-r}^2 \frac{\Gamma(s+r+1)}{r!},$$

valida para cualquier real $s > -1$. Por medio de esta fórmula podemos evaluar de forma exacta las integrales $N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha)$ y $\frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L})$

$$\begin{aligned} N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha) &= \frac{n!}{\Gamma(n+\alpha+1)} \sum_{r=0}^n \binom{\beta+1}{n-r}^2 \frac{\Gamma(\beta+\alpha+r+2)}{r!}, \\ \frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L}) &= \frac{n!}{\Gamma(n+\alpha+1)} \sum_{r=0}^n \binom{\beta}{n-r}^2 \frac{\Gamma(\beta+\alpha+r+1)}{r!} \\ &\quad \times [2\psi(\beta+1) + \psi(\beta+\alpha+r+1) - 2\psi(\beta+r+1-n)], \end{aligned}$$

de donde se obtiene

$$N_{\beta+1,1}(\hat{L}_n^\alpha) = \frac{2^{2\beta+2}\Gamma(\beta+3/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta+2)} \left[n^{\beta+1} + \frac{1}{2}(\beta+1)(\alpha+1)n^\beta \right] + o(n^\beta), \quad (1.56)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta} N_{\beta,1}(\hat{L}) &= \frac{2^{2\beta}\Gamma(\beta+1/2)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\beta+1)} \\ &\quad \left\{ n^\beta \ln n + [2 \ln 2 + \psi(\beta+1/2) - \psi(\beta+1)]n^\beta \right\} + o(n^\beta). \end{aligned} \quad (1.57)$$

Finalmente, utilizando las expresiones (1.53), (1.56) and (1.57) en la ecuación (1.49) se obtiene el resultado buscado para el comportamiento asintótico del funcional entrópico $S_\beta(\hat{L}_n^\alpha)$. ■

Es interesante mostrar que:

(i) Cuando $\beta = 0$, se tiene la entropía de los polinomios de Laguerre $E(\hat{L}_n^\alpha) = S_0(\hat{L}_n^\alpha)$:

$$\begin{aligned} E(\hat{L}_n^\alpha) &= - \int_0^\infty x^\alpha e^{-x} [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 \log [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 dx \\ &= -2n + (\alpha + 1) \log n - \alpha - 2 + \log(2\pi) + o(1). \end{aligned} \quad (1.58a)$$

(ii) Cuando $\beta = 1$, se tiene que

$$\begin{aligned} S_1(\hat{L}_n^\alpha) &= - \int_0^\infty x^{\alpha+1} e^{-x} [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 \log [\hat{L}_n^\alpha(x)]^2 dx \\ &= -6n^2 + 2(\alpha + 1)n \log n + (\log(2\pi) - 2\alpha - 4)n + o(n). \end{aligned} \quad (1.58b)$$

1.4.3.- Otras integrales de Laguerre útiles

El resultado principal de esta sección es el siguiente

Teorema 1.10 Sea

$$I_L^{(k)}(s; n, \alpha; m, \beta) = \int_0^\infty dx x^s e^{-x} (\ln x)^k L_n^\alpha(x) L_m^\beta(x),$$

con $n, m, k \in \mathbb{N}$, $\alpha, \beta, s \in \mathbb{R}$, $s > -1$. Entonces

$$\begin{aligned} I_L^{(k)}(s; n, \alpha; m, \beta) &= \Gamma(s+1) \sum_{r=0}^{\min(n,m)} (-1)^{n+m} \binom{s-\alpha}{n-r} \binom{s-\beta}{m-r} \binom{s+r}{r} \\ &\quad \times G_k(s, n, \alpha, m, \beta), \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} G_k(s, n, \alpha, m, \beta) &= G_{k-1}(s, n, \alpha, m, \beta) G_1(s, n, \alpha, m, \beta) \\ &\quad + \frac{d}{ds} G_{k-1}(s, n, \alpha, m, \beta), \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} G_1(s, n, \alpha, m, \beta) &= \psi(1 - \alpha + s) + \psi(1 - \beta + s) + \psi(1 + r + s) \\ &\quad - \psi(1 - \alpha - n + r + s) - \psi(1 - \beta - m + r + s). \end{aligned}$$

Demostración. Partimos de la expresión [SCH26a, SCH26b, SCH26c, SCH26d, NIE79a, NIE79b]

$$\begin{aligned} I_L(s; n, \alpha; m, \beta) &= \int_0^\infty dx x^s e^{-x} L_n^\alpha(x) L_m^\beta(x) \\ &= \Gamma(s+1) \sum_{r=0}^{\min(n,m)} (-1)^{n+m} \binom{s-\alpha}{n-r} \binom{s-\beta}{m-r} \binom{s+r}{r} \end{aligned} \quad (1.59)$$

con $n, m \in \mathbb{N}$, $\alpha, \beta, s \in \mathbb{R}$, $s > -1$. De aquí

$$I_L^{(k)}(s; n, \alpha; m, \beta) = \int_0^\infty dx x^s e^{-x} (\ln x)^k L_n^\alpha(x) L_m^\beta(x) = \frac{d^k}{ds^k} I_s(n, \alpha; m, \beta),$$

con $k \in \mathbb{N}$. Se puede hallar fácilmente $I_L^{(1)}(s; n, \alpha; m, \beta)$:

$$\begin{aligned} I_L^{(1)}(s; n, \alpha; m, \beta) &= \Gamma(s+1) \sum_{r=0}^{\min(n,m)} (-1)^{n+m} \binom{s-\alpha}{n-r} \binom{s-\beta}{m-r} \binom{s+r}{r} \\ &\quad \times G_1(s, n, \alpha, m, \beta), \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} G_1(s, n, \alpha, m, \beta) &= \psi(1-\alpha+s) + \psi(1-\beta+s) + \psi(1+r+s) \\ &\quad - \psi(1-\alpha-n+r+s) - \psi(1-\beta-m+r+s). \end{aligned}$$

Utilizando $I_L^{(k)}(s; n, \alpha, m, \beta) = \frac{d}{ds} I_L^{(k-1)}(s; n, \alpha, m, \beta)$, se demuestra fácilmente por inducción el resultado deseado. ■

Para $n = m$, $\alpha = \beta$, la expresión se reduce a

$$I_L^{(k)}(s; n, \alpha, n, \alpha) = \sum_{r=0}^n \binom{s-\alpha}{n-r}^2 \frac{\Gamma(s+r+1)}{r!} G_k(s, n, \alpha, n, \alpha), \quad (1.60)$$

con

$$G_k = G_{k-1} G_1 + \frac{d}{ds} G_{k-1},$$

y

$$G_1 = 2\psi(1-\alpha+2) + \psi(1+r+s) - 2\psi(1-\alpha-n+r+s).$$

Son interesantes los casos particulares siguientes

$$I_L^{(1)}(\alpha; n, \alpha, n, \alpha) = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} \psi(n+\alpha+1), \quad (1.61a)$$

y

$$I_L^{(1)}(\alpha+1; n, \alpha, n, \alpha) = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} [2n+1 + (2n+\alpha+1)\psi(n+\alpha+1)]. \quad (1.61b)$$

1.5.- Polinomios de Freud

El objeto de esta sección es el estudio del comportamiento asintótico de funcionales entrópicos de una clase amplia de polinomios ortogonales en el intervalo $(-\infty, +\infty)$, los polinomios de Freud, cuya función peso es $\exp(-|x|^m)$, $m > 0$. Específicamente, consideraremos las integrales

$$S_\beta(\hat{F}_n^m) = - \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta e^{-|x|^m} p_n^2(x) \log p_n^2(x) dx, \quad \beta \geq 0,$$

donde $\{p_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ denota la secuencia de polinomios ortonormales de Freud. Observe que (i) cuando $m = 2$, los polinomios de Freud son los polinomios de Hermite y (ii) cuando $\beta = 0$, esta expresión constituye la entropía de los polinomios $p_n(x)$.

La sección se inicia con el apartado 1.5.1 donde se describen una serie de propiedades no-triviales de los polinomios de Freud y, particularmente, el resultado de Rakhmanov sobre la asintótica fuerte de los polinomios ortogonales en la recta real. A continuación, en el apartado 1.5.2, se aborda la estimación asintótica de los funcionales entrópicos $S_\beta(\hat{F}_n^m)$ de los polinomios de Freud, obteniéndose resultados más finos para los polinomios de Hermite. De esta forma se hallan por métodos diferentes algunos resultados recientemente encontrados [APT94b, APT96], tales como la entropía de los polinomios de Freud y Hermite, y se generalizan y extienden otros. Específicamente, la forma de proceder es la siguiente. Primero se calcula (ver Lema 1.3) el valor asintótico de la integral

$$I_\beta(\hat{F}_n^m) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx,$$

lo cual junto con la fórmula de Rakhmanov nos permite encontrar el coeficiente principal de la estimación asintótica del funcional $S_\beta(\hat{F}_n^m)$ tal como se muestra en el Teorema 1.11. A continuación y con el fin de mejorar tal estimación en los polinomios de Hermite, se aborda la evaluación asintótica de las normas generalizadas $N_{\beta,p}(\hat{H}_n)$ de los polinomios de Hermite en espacios $L^p(e^{-x^2}, x \in \mathbb{R})$ definidos por

$$N_{\beta,p}(\hat{H}_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta |e^{-x^2/2} \hat{H}_n(x)|^{2p} dx,$$

tal como se indica en el Teorema 1.12. Las estimaciones resultantes son utilizadas posteriormente para obtener el valor asintótico de los funcionales $S_\beta(\hat{F}_n^2) \equiv S_\beta(\hat{H}_n)$, i.e. de las magnitudes

$$S_\beta(\hat{H}_n) = - \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta \hat{H}_n^2(x) \log \hat{H}_n^2(x) e^{-x^2} dx,$$

que está recogido en el Teorema 1.13. Se obtiene, en particular, que la entropía de los polinomios de Hermite $E(\hat{H}_n) \equiv S_0(\hat{H}_n)$, i.e.

$$\begin{aligned} E(\hat{H}_n) &= - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \hat{H}_n^2(x) \log \hat{H}_n^2(x) dx \\ &= -n + \log \sqrt{2n} - \frac{3}{2} + \log \pi + o(1), \end{aligned} \quad (1.62)$$

y que la entropía de los polinomios de Freud $E(\hat{F}_n^m) = S_0(\hat{F}_n^m)$, i.e.

$$\begin{aligned} E_n(\hat{F}) &= - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|x|^m} p_n^2(x) \log p_n^2(x) dx \\ &= -\frac{2n+1}{m} + \frac{1}{m} \log 2n - \frac{1}{m} \log \frac{\sqrt{2}\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)}{2\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)} + \log \pi - 1 + o(1), \end{aligned} \quad (1.63)$$

tal como también se muestra en [APT94b, APT96].

Finalmente, en el apartado 1.5.3 se calculan también otras integrales que involucran productos de polinomios de Hermite y funciones polinómicas, exponenciales y logarítmicas de la variable, que serán de utilidad en el próximo capítulo.

1.5.1.- Definición y propiedades

Sea $w(x)$ un peso de Freud, i.e.,

$$w(x) = \exp(-|x|^m), \quad x \in \mathbb{R}, \quad m > 0, \quad (1.64)$$

y sean $p_n(x)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) los polinomios ortonormales respecto a este peso

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_n(x) p_l(x) w(x) dx = \delta_{l,n}, \quad l, n \geq 0.$$

Nos referiremos a ellos como *polinomios de Freud*.

El caso $m = 2$ corresponde a los polinomios de Hermite, y de hecho los polinomios ortonormales $p_n(x) \equiv \hat{H}_n(x)$ son en este caso

$$p_n(x) = \left(\sqrt{\pi} 2^n n!\right)^{-1/2} H_n(x) \equiv k_n^{-1} H_n(x). \quad (1.65)$$

Los polinomios de Freud satisfacen una relación de recurrencia de la forma

$$xp_n(x) = A_{n+1}p_{n+1}(x) + A_n p_{n-1}(x), \quad (1.66)$$

con $A_n > 0$. Freud [FRE76] conjeturó que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_n}{n^{1/m}} = \frac{\beta_m}{2}, \quad (1.67)$$

donde

$$\beta_m = \left(\frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{m}{2})}{\Gamma(\frac{m+1}{2})} \right)^{1/m}. \quad (1.68)$$

Freud demostró esta conjetura para $m = 2, 4, 6$, pero el problema permaneció abierto para m en general, hasta que Magnus [MAG85] mostró el resultado para m pares y la conjetura completa (para funciones peso más generales $w(x) = \exp(-2Q(x))$ donde $Q(x) \sim x^m$ para $x \rightarrow \infty$) fué finalmente demostrada por Lubinsky, Mhaskar y Saff [LUB88].

El comportamiento asintótico debil viene del siguiente resultado de Nevai y Dehesa [NEV79a, Lema 3]

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int \left(\frac{x}{\beta_m n^{1/m}} \right)^M p_n^2(x) w(x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{t^M}{\sqrt{1-t^2}} dt,$$

para todo M entero. Si f es una función continua casi por doquier en $[-1, 1]$ que crece a lo sumo como un polinomio fuera de $[-1, 1]$, entonces el método de los momentos implica que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int f \left(\frac{x}{\beta_m n^{1/m}} \right) p_n^2(x) w(x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{f(t)}{\sqrt{1-t^2}} dt, \quad (1.69)$$

que será de utilidad más tarde.

En lo relativo al comportamiento asintótico de los polinomios, hay un importante resultado para los polinomios de Hermite ($m = 2$) conocido como fórmula de Plancherel-Rotach [SZE78, Teorema 8.22.9] que dice que para $x = \sqrt{2n+1} \cos \theta$ se verifica

$$e^{-x^2/2} H_n(x) = 2^{n/2+1/4} \sqrt{n!} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi n} \sin \theta}} \\ \times \left(\sin[(n/2 + 1/4)(\sin 2\theta - 2\theta) + 3\pi/4] + O(n^{-1}) \right),$$

uniformemente para $\epsilon \leq \theta \leq \pi - \epsilon$.

Nevai conjeturó una fórmula asintótica similar para pesos de Freud con $m > 1$ [NEV84a, NEV85], [NEV86, Conjetura 4.21.3]. Conjeturó que para $0 < \epsilon < \pi/2$ se

tiene

$$\begin{aligned} \exp(-|x|^m/2)p_n(x) &= \left(\frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(\frac{m}{2})\Gamma(\frac{m}{2}+1)} \right)^{1/2m} \frac{n^{-1/2m}}{\sqrt{\pi n \sin \theta}} \\ &\times \cos \left(n \left[\theta - \operatorname{sgn}(\cos \theta) |\cos \theta|^m \int_{|\cos \theta|}^1 t^{-m} \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}} \right] + \frac{\theta}{2} - \frac{\pi}{4} \right) + O(n^{-1-1/2m}), \end{aligned} \quad (1.70)$$

uniformemente para $n \in \mathbb{N}$ y $\epsilon \leq \theta \leq \pi - \epsilon$, donde

$$x = \left(\frac{n\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{m}{2})}{\Gamma(\frac{m+1}{2})} \right)^{1/m} \cos \theta.$$

Esta conjetura fue probada por Nevai [NEV84b] en el caso $m = 4$ y por Sheen [SHE87] para $m = 6$.

Lubinsky y Saff [LUB88] y Lubinsky [LUB89] han considerado una clase de pesos exponenciales mucho más general que la de Freud. En particular, la clase de pesos de la forma

$$w(x) = \exp(-2Q(x)), \quad x \in \mathbb{R}, \quad (1.71)$$

donde $Q(x)$ es par y continua en \mathbb{R} , donde $Q''(x)$ existe en $(0, \infty)$ y $Q'''(x)$ existe para x suficientemente grande, con

$$\begin{aligned} Q'(x) &> 0, \quad x \in (0, \infty), \\ C_1 &\leq \frac{(xQ'(x))'}{Q'(x)} \leq C_2, \quad x \in (0, \infty), \end{aligned}$$

y para algún x_0 suficientemente grande

$$\frac{x^2|Q'''(x)|}{Q'(x)} \leq C_3, \quad x \geq x_0.$$

Nótese que $w(x) = \exp(-|x|^m)$ satisface estas propiedades cuando $m > 0$ con $C_1 = C_2 = m$. Lubinsky [LUB89, Teorema I.4] demostró que cuando $C_1 > 3$ entonces la conjetura de Nevai se verifica con un término de orden apropiado

$$\sqrt{c_n} p_n(c_n x) \sqrt{w(c_n x)} (1-x^2)^{1/4} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \left(n\pi \int_x^1 \mu_{n,c_n}(t) dt + \frac{\theta}{2} - \frac{\pi}{4} \right) + O(n^{-\delta}),$$

para algún $\delta > 0$ y

$$c_n = a_n \left[1 + s \left(\frac{\log n}{n} \right)^{2/3} \right],$$

con s fijo pero suficientemente grande y a_n el número de Mhaskar-Rakhmanov-Saff, i.e., la raíz positiva de

$$n = \frac{2}{\pi} \int_0^1 a_n t Q'(a_n t) \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}}.$$

En este caso

$$\begin{aligned} \mu_{n,c_n}(x) &= \frac{2}{\pi^2} \int_0^1 \frac{\sqrt{1-x^2}}{\sqrt{1-t^2}} \frac{c_n t Q'(c_n t) - c_n x Q'(c_n x)}{n(t^2 - x^2)} dt \\ &+ \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \left(1 - \frac{2}{n\pi} \int_0^1 \frac{c_n t Q'(c_n t)}{\sqrt{1-t^2}} dt \right). \end{aligned}$$

Para $Q(x) = x^m/2$ tenemos

$$a_n = \left(\frac{n\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{m}{2})}{\Gamma(\frac{m+1}{2})} \right)^{1/m},$$

y

$$\mu_{n,c_n}(x) \sim \mu_{n,a_n}(x) = \frac{m}{\pi} \int_{|x|}^1 t^{m-1} \frac{dt}{\sqrt{t^2 - x^2}},$$

correspondiente a la expresión antes expuesta. Rakhmanov [RAK93] ha demostrado que el resultado también es cierto para pesos de la forma $w(x) = \exp(-|x|^m)$ con $m > 1$. Ha demostrado que se tiene

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} \exp(-|x|^m/2) (x_n^2 - x^2)^{1/4} p_n(x) - \cos \Phi_n(x) \rightarrow 0, \quad (1.72)$$

uniformemente para $|x/x_n| \leq 1 - \epsilon$ con $\epsilon > 0$ arbitrario, donde

$$x_n = \left(\frac{(n + \frac{1}{2})\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{m}{2})}{\Gamma(\frac{m+1}{2})} \right)^{1/m}, \quad (1.73)$$

y

$$\Phi_n(x) = (n + \frac{1}{2}) \int_x^{x_n} (1 - x^m/t^m) \frac{dt}{\sqrt{x_n^2 - t^2}} - \frac{\pi}{4}, \quad x \in [0, x_n], \quad (1.74)$$

con $\Phi_n(-x) = \pi n - \Phi_n(x)$.

Lubinsky y Saff [LUB88, Teorema 3.5] dan el comportamiento asintótico de γ_n , coeficiente principal de los polinomios ortonormales $p_n(x)$ con respecto a pesos $w(x) = \exp(-2Q(x))$ con $Q(x)$ satisfaciendo las condiciones antes mencionadas. Obtienen

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_n (a_n/2)^{n+1/2} \exp \left(-\frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 Q(a_n x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Rakhmanov [RAK93] obtuvo para $w(x) = \exp(-|x|^m)$ y $m > 1$ que

$$\gamma_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{2n+1}{2m} \log \frac{(2n+1)\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{m}{2})}{e^{2m+1}\Gamma(\frac{m+1}{2})} + O(n^{-1/3}) \right).$$

1.5.2.- Entropía. Comportamiento asintótico

En esta sección se halla el coeficiente principal del comportamiento asintótico de $S_\beta(\hat{F}_n^m)$, i.e.,

$$S_\beta(\hat{F}_n^m) = - \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta p_n^2(x) \log p_n^2(x) e^{-|x|^m} dx,$$

mediante una técnica totalmente diferente a la usada en [APT94b, APT96], así como el comportamiento asintótico de funcionales entrópicas $S_\beta(\hat{F}_n^2)$. Notar que $E(\hat{F}_n^m) = S_0(\hat{F}_n^m)$.

Antes nos hace falta el siguiente lema

Lema 1.3 *Sea*

$$I_\beta(\hat{F}_n^m) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx. \quad (1.75)$$

Entonces

$$I_\beta(\hat{F}_n^m) = \sqrt{\pi}^{\beta/m-1} \frac{\Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\beta}{2}+1\right)} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}\right)^{\beta/m} n^{\beta/m} + o(n^{\beta/m}). \quad (1.76)$$

Demostración. Utilizando la fórmula de Rakhmanov (1.72) en (1.75) tenemos

$$I_\beta(\hat{F}_n^m) = \frac{2}{\pi} \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^\beta \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{\sqrt{x_n^2 - x^2}} [1 + o(1)].$$

El cambio de variable $x = x_n t$ transforma la última ecuación en

$$I_\beta(\hat{F}_n^m) = \frac{2}{\pi} x_n^\beta \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} |t|^\beta \frac{\cos^2[N\phi(t) - \frac{\pi}{4}]}{\sqrt{1-t^2}} dt [1 + o(1)],$$

con $N = n + 1/2$ y

$$\phi(t) = \int_t^1 \left[1 - \left(\frac{t}{y}\right)^m\right] \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}}, \quad 0 < t < 1.$$

Teniendo en cuenta que podemos hacer $\epsilon \rightarrow 0$ [APT94b] y llevando a cabo el cambio de variable $s = \phi(t)$, $t = \psi(s)$ (siendo $\psi(s)$ la función inversa de $\phi(t)$), tenemos

$$I_\beta(\hat{F}_n^m) = \frac{2}{\pi} x_n^\beta \int_{\phi(-1)}^{\phi(1)} |\psi(s)|^\beta \frac{\cos^2[Ns - \frac{\pi}{4}]}{\sqrt{1-\psi^2(s)}} \psi'(s) ds [1 + o(1)].$$

Entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{I_\beta(\hat{F}_n^m)}{x_n^\beta} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2}{\pi} \int_{\phi(-1)}^{\phi(1)} |\psi(s)|^\beta \frac{\cos^2[Ns - \frac{\pi}{4}]}{\sqrt{1 - \psi^2(s)}} \psi'(s) ds,$$

que puede transformarse, usando el lema 1.2, en

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{I_\beta(\hat{F}_n^m)}{x_n^\beta} = \frac{1}{\pi} \int_{\phi(-1)}^{\phi(1)} \frac{|\psi(s)|^\beta}{\sqrt{1 - \psi^2(s)}} \psi'(s) ds.$$

Deshaciendo el cambio de variable y teniendo en cuenta

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{|t|^\beta}{\sqrt{1 - t^2}} dt = \frac{\Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2} + 1\right)},$$

se obtiene

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{I_\beta(\hat{F}_n^m)}{x_n^\beta} = \frac{\Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2} + 1\right)}.$$

Esta expresión conduce inmediatamente al resultado (1.75) buscado sin más que tener en cuenta la definición (1.73) de x_n . ■

Teorema 1.11 Sea

$$S_\beta(\hat{F}_n^m) = - \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta p_n^2(x) \log p_n^2(x) e^{-|x|^m} dx.$$

Entonces

$$S_\beta(\hat{F}_n^m) = \pi^{\beta/(2m)} \left[\frac{\Gamma(m/2)}{\Gamma((m+1)/2)} \right]^{\beta/m+1} \frac{\Gamma((\beta+m+1)/2)}{\Gamma((\beta+m)/2+1)} n^{\beta/m+1} + o(n^{\beta/m+1}). \quad (1.77)$$

Demostración. La fórmula de Rakhmanov (1.72) permite escribir que

$$p_n^2(x) = \frac{2}{\pi} \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{w(x) \sqrt{x_n^2 - x^2}} [1 + o(1)], \quad \left| \frac{x}{x_n} \right| \leq 1 - \epsilon.$$

Por lo tanto tenemos

$$\begin{aligned} S_\beta(\hat{F}_n^m) &= - \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^\beta p_n^2(x) \log p_n^2(x) w(x) dx \\ &\quad - \int_{|x| > x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) \log p_n^2(x) w(x) dx \\ &\quad - \int_{x_n(1-\epsilon) \leq |x| \leq x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) \log p_n^2(x) w(x) dx \\ &\equiv S_n^1 + S_n^2 + S_n^3, \end{aligned} \quad (1.78)$$

donde $\rho_n > 1$ será precisado más tarde. La integral S_n^1 entonces se escribe

$$\begin{aligned}
S_n^1 &\simeq -\frac{2}{\pi} \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^\beta \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{\sqrt{x_n^2 - x^2}} \log \left(\frac{2}{\pi} \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{w(x)\sqrt{x_n^2 - x^2}} \right) dx \\
&= -\frac{2}{\pi} \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^\beta \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{\sqrt{x_n^2 - x^2}} \log \left(\frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{x_n^2 - x^2}} \right) dx \\
&\quad - \frac{2}{\pi} \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^\beta \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{\sqrt{x_n^2 - x^2}} \log 2 \cos^2 \Phi_n(x) dx \\
&\quad - \frac{2}{\pi} \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^{\beta+m} \frac{\cos^2 \Phi_n(x)}{\sqrt{x_n^2 - x^2}} dx \\
&= S_n^{1,1} + S_n^{1,2} + S_n^{1,3}.
\end{aligned}$$

El cambio de variable $x = x_n t$ da

$$\begin{aligned}
S_n^{1,1} &= -\frac{2x_n^\beta}{\pi} \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} |t|^\beta \frac{\cos^2[(n + \frac{1}{2})\phi(t) - \pi/4]}{\sqrt{1-t^2}} \log \left(\frac{1}{\pi x_n \sqrt{1-t^2}} \right) dt, \\
S_n^{1,2} &= -\frac{2x_n^\beta}{\pi} \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} |t|^\beta \frac{\cos^2[(n + \frac{1}{2})\phi(t) - \pi/4]}{\sqrt{1-t^2}} \log 2 \cos^2[(n + \frac{1}{2})\phi(t) - \pi/4] dt, \\
S_n^{1,3} &= -\frac{2x_n^{\beta+m}}{\pi} \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} |t|^{\beta+m} \frac{\cos^2[(n + \frac{1}{2})\phi(t) - \pi/4]}{\sqrt{1-t^2}} dt,
\end{aligned}$$

donde

$$\phi(t) = \int_t^1 \left[1 - \left(\frac{t}{y} \right)^m \right] \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}}, \quad 0 < t < 1,$$

y $\phi(-t) = \pi - \phi(t)$. Notar que $\phi(t)$ es una función decreciente con $\phi(-1) = \pi$ y $\phi(1) = 0$. Claramente,

$$\begin{aligned}
S_n^{1,1} &= O(x_n^\beta \log x_n) = O(n^{\beta/m} \log n), \\
S_n^{1,2} &= O(x_n^\beta) = O(n^{\beta/m}), \\
S_n^{1,3} &= O(x_n^{\beta+m}) = O(n^{\beta/m+1}),
\end{aligned}$$

uniformemente en ϵ , con lo que el comportamiento asintótico de S_n^1 está dominado por $S_n^{1,3}$. Sea $\psi(s)$ la función inversa de $\phi(t)$, entonces $s = \phi(t)$ se corresponde con $t = \psi(s)$ y

$$S_n^{1,3} = -\frac{2x_n^{\beta+m}}{\pi} \int_{\phi(-1+\epsilon)}^{\phi(1-\epsilon)} \frac{\cos^2[(n + \frac{1}{2})s - \pi/4]}{\sqrt{1-\psi^2(s)}} |\psi(s)|^{\beta+m} \psi'(s) ds.$$

Entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{S_n^{1,3}}{x_n^{\beta+m}} = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{2}{\pi} \int_{\phi(-1+\epsilon)}^{\phi(1-\epsilon)} \frac{\cos^2[(n + \frac{1}{2})s - \pi/4]}{\sqrt{1 - \psi^2(s)}} |\psi(s)|^{\beta+m} \psi'(s) ds.$$

Utilizando el lema 1.2, se tiene que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{S_n^{1,3}}{x_n^{\beta+m}} = -\frac{1}{\pi} \int_{\phi(-1+\epsilon)}^{\phi(1-\epsilon)} \frac{1}{\sqrt{1 - \psi^2(s)}} |\psi(s)|^{\beta+m} \psi'(s) ds = -\frac{1}{\pi} \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} \frac{|t|^{\beta+m}}{\sqrt{1-t^2}} dt. \quad (1.79)$$

Para la integral S_n^2 utilizamos $-1/e \leq x \log x$ con lo que

$$-\frac{1}{e} \int_{-\infty}^{\infty} |x|^\beta w(x) dx \leq -S_n^2,$$

y $-S_n^2$ está acotada por debajo. Para una cota superior escribimos

$$-S_n^2 = \int_{|x| > x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) \log[p_n^2(x) w(x)] dx + \int_{|x| > x_n \rho_n} |x|^{\beta+m} p_n^2(x) w(x) dx.$$

Usando la cota $p_n^2(x) w(x) \leq C n^{1/3-1/m}$ ($-\infty < x < \infty$) (ver [LEV92, Corolario 1.4]) tenemos

$$\begin{aligned} & \int_{|x| > x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) \log[p_n^2(x) w(x)] dx \\ & \leq \left(\log C + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{m} \right) \log n \right) \int_{|x| > x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx. \end{aligned}$$

Por desigualdades de rango finito-infinito en L_p [LUB88, Teorema 7.2], se tiene

$$\int_{|x| > x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx = o(1) \int_{-\infty}^{\infty} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx = o(n^{\beta/m}),$$

donde se ha usado el lema 1.3, con $\rho_n = 1 + C \left(\frac{\log n}{n} \right)^{2/3}$. Por lo tanto tenemos

$$\int_{|x| > x_n \rho_n} p_n^2(x) w(x) \log[p_n^2(x) w(x)] dx = o(n^{\beta/m} \log n).$$

También tenemos, por (1.69), que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{|x| > x_n \rho_n} p_n^2(x) w(x) |x|^{\beta+m} dx = 0,$$

con lo que $|S_n^2| = o(n^{\beta/m} \log n)$. La integral $-S_n^3$ está también acotada por debajo, lo que se obtiene usando $-1/e \leq x \log x$, y para una cota superior usamos $p_n^2(x) w(x) \leq C n^{1/3-1/m}$ de modo que para $x_n(1-\epsilon) \leq |x| \leq x_n \rho_n$ tenemos $p_n^2(x) \leq C n^{1/3-1/m} e^{x_n^m \rho_n^m}$ y por lo tanto

$$\begin{aligned} & \int_{x_n(1-\epsilon) \leq |x| \leq x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) \log p_n^2(x) w(x) dx \\ & \leq \left(\log C + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{m} \right) \log n + x_n^m \rho_n^m \right) \int_{x_n(1-\epsilon) \leq |x| \leq x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx. \end{aligned}$$

Usando (1.69) hallamos

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{x_n(1-\epsilon) \leq |x| \leq x_n \rho_n} |x|^\beta p_n^2(x) w(x) dx = \frac{2}{\pi} x_n^\beta \int_{1-\epsilon}^1 \frac{|x|^\beta}{\sqrt{1-x^2}} dx,$$

y por lo tanto

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{|S_n^3|}{x_n^{\beta+m}} \leq C'' \frac{2}{\pi} \int_{1-\epsilon}^1 \frac{|x|^\beta}{\sqrt{1-x^2}} dx.$$

Combinando los resultados para S_n^1 , S_n^2 and S_n^3 se tiene

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} \frac{|t|^{\beta+m}}{\sqrt{1-t^2}} dt - C'' \frac{2}{\pi} \int_{1-\epsilon}^1 \frac{|x|^\beta}{\sqrt{1-x^2}} dx &\leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \frac{S_\beta(\hat{F}_n^m)}{x_n^{\beta+m}} \\ &\leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{S_\beta(\hat{F}_n^m)}{x_n^{\beta+m}} \leq -\frac{1}{\pi} \int_{-1+\epsilon}^{1-\epsilon} \frac{|t|^{\beta+m}}{\sqrt{1-t^2}} dt + C'' \frac{2}{\pi} \int_{1-\epsilon}^1 \frac{|x|^\beta}{\sqrt{1-x^2}} dx. \end{aligned}$$

Tomando $\epsilon \rightarrow 0$, usando (1.73) y

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{|t|^m}{\sqrt{1-t^2}} dt = \frac{2}{m\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(\frac{m+1}{2})}{\Gamma(\frac{m}{2})},$$

se obtiene finalmente el resultado (1.77) del Teorema 1.11 buscado, a saber

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{S_\beta(\hat{F}_n^m)}{n^{\beta/m+1}} = \pi^{\beta/(2m)} \left[\frac{\Gamma(m/2)}{\Gamma((m+1)/2)} \right]^{\beta/m+1} \frac{\Gamma((\beta+m+1)/2)}{\Gamma((\beta+m)/2+1)}.$$

■

Un resultado mucho más fino para $S_\beta(\hat{F}_n^2) \equiv S_\beta(\hat{H}_n)$, puede obtenerse por medio del siguiente

Teorema 1.12 Sea

$$N_{\beta,p}(\hat{H}_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta |e^{-x^2/2} \hat{H}_n(x)|^{2p} dx.$$

Entonces

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{H}_n)}{x_n^{\beta+1-p}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^p \frac{\Gamma(\frac{\beta}{2}+1) \Gamma(1-\frac{p}{2}) \Gamma(p+\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{\beta+3-p}{2}) \Gamma(p+1)} \equiv \bar{N}(\beta,p). \quad (1.80)$$

Demostración. Actuamos igual que en la demostración del Teorema 1.8. Al venir la máxima contribución a $N_{\beta,p}(\hat{H}_n)$ del intervalo donde la fórmula de Rakhmanov (1.72) converge uniformemente, podemos escribir

$$N_{\beta,p}(\hat{H}_n) = \int_{-x_n(1-\epsilon)}^{x_n(1-\epsilon)} |x|^\beta \left| \frac{2 \cos^2 \Phi_n(x)}{\pi \sqrt{x_n^2 - x^2}} \right|^p dx [1 + o(1)].$$

Al igual que en el Teorema 1.8, se puede tomar $\epsilon \rightarrow 0$, con lo que

$$N_{\beta,p}(\hat{H}_n) = \int_{-x_n}^{x_n} |x|^\beta \left| \frac{2 \cos^2 \Phi_n(x)}{\pi \sqrt{x_n^2 - x^2}} \right|^p dx [1 + o(1)].$$

Haciendo el cambio de variable $x = x_n t$ se tiene

$$N_{\beta,p}(\hat{H}_n) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^p x_n^{\beta+1-p} \int_{-1}^{+1} |t|^\beta \left| \frac{\cos^2[N\phi(t) - \frac{\pi}{4}]}{\sqrt{1-t^2}} \right|^p dt,$$

con $N = n + 1/2$ y

$$\phi(t) = \int_t^1 \left[1 - \left(\frac{t}{y}\right)^m \right] \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}}, \quad 0 < t < 1,$$

Por medio del cambio de variable $s = \phi(t)$, la ecuación anterior se escribe

$$N_{\beta,p}(\hat{H}_n) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^p x_n^{\beta+1-p} \int_{\phi(-1)}^{\phi(1)} |\psi(s)|^\beta \left| \frac{\cos^2[Ns - \frac{\pi}{4}]}{\sqrt{1-\psi(s)^2}} \right|^p \psi'(s) ds.$$

El uso del lema 1.2 nos da

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{\beta,p}(\hat{H}_n)}{x_n^{\beta+1-p}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^p \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 |t|^\beta \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}} \int_0^\pi \cos^{2p} s ds.$$

Con

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 |t|^\beta \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}} = \frac{\Gamma\left(\frac{\beta}{2} + 1\right) \Gamma\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta+3-p}{2}\right)},$$

y

$$\int_0^\pi \cos^{2p} s ds = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(p + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(p+1)},$$

obtenemos el resultado final del teorema. ■

Teorema 1.13 *Sea*

$$S_\beta(\hat{H}_n) = - \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta \hat{H}_n^2(x) \log \hat{H}_n^2(x) e^{-x^2} dx.$$

Entonces

$$\begin{aligned} S_\beta(\hat{H}_n) &= \frac{2^{\beta/2+1} \Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2} + 2\right)} n^{\beta/2+1} - \frac{2^{\beta/2-1} \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2} + 1\right)} n^{\beta/2} \log n \\ &+ \frac{2^{\beta/2-1} \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2} + 1\right)} \left[3 + \beta - \log 2 + \gamma - 2 \log \pi + \psi\left(\frac{\beta}{2} + 1\right) \right] n^{\beta/2} \\ &+ o(n^{\beta/2}), \end{aligned} \quad (1.81)$$

donde $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$.

Demostración. Para obtener este resultado actuamos de idéntico modo a como se actúa en la obtención de la fórmula (1.46) correspondiente a los polinomios de Laguerre. Tenemos que

$$\left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{H}_n) \right|_{p=1} = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta e^{-x^2} \hat{H}_n^2(x) \log[e^{-x^2} \hat{H}_n^2(x)] dx.$$

De la definición de $S_\beta(\hat{H}_n)$ se tiene

$$S_\beta(\hat{H}_n) = \left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{H}_n) \right|_{p=1} + \mathcal{J}(\beta + 2),$$

donde la integral $\mathcal{J}(\beta + 2)$ viene dada por

$$\mathcal{J}(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta e^{-x^2} \hat{H}_n^2(x) dx.$$

De (1.80) tenemos

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dp} \frac{N_{\beta,p}(\hat{H}_n)}{x_n^{\beta+1-p}} \right|_{p=1} &\rightarrow \left. \frac{d}{dp} \bar{N}(\beta, p) \right|_{p=1} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} [2 + \gamma - 2 \log \pi + \psi\left(\frac{\beta}{2} + 1\right)]. \end{aligned}$$

De aquí obtenemos

$$\left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{H}_n) \right|_{p=1} = x_n^\beta \left. \frac{d}{dp} \bar{N}(\beta, p) \right|_{p=1} - N_{\beta,1}(\hat{H}_n) \log x_n.$$

Teniendo en cuenta que, de (1.73), $x_n = \sqrt{2n+1}$, se tiene

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dp} N_{\beta,p}(\hat{H}_n) \right|_{p=1} &= -\frac{2^{\beta/2-1} \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2}+1\right)} n^{\beta/2} \log n \\ &\quad -\frac{2^{\beta/2-1} \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2}+1\right)} [2 - \log 2 + \gamma - 2 \log \pi + \psi\left(\frac{\beta}{2}+1\right)] n^{\beta/2} \\ &\quad + o(n^{\beta/2}). \end{aligned} \quad (1.82)$$

De (1.76) sabemos que

$$\mathcal{J}(\beta+2) = \frac{2^{\beta/2+1} \Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\beta}{2}+2\right)} n^{\beta/2+1} + o(n^{\beta/2+1}),$$

pero para sumar correctamente las dos cantidades nos hace falta un término más de $\mathcal{J}(\beta+2)$. De (1.85) podemos obtenerlo

$$\mathcal{J}(\beta+2) = \frac{\Gamma\left(\frac{\beta+3}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2^{\beta/2+1}}{\Gamma\left(\frac{\beta}{2}+2\right)} n^{\beta/2+1} + \frac{2^{\beta/2}}{\Gamma\left(\frac{\beta}{2}+1\right)} n^{\beta/2} \right] + o(n^{\beta/2}),$$

que junto con (1.82) nos da el resultado buscado. ■

1.5.3.- Otras integrales de Hermite útiles

Teorema 1.14 *Sea*

$$I_{\hat{H}}(\beta; n, m) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\beta e^{-x^2} \hat{H}_n(x) \hat{H}_m(x) dx. \quad (1.83)$$

Entonces

$$I_{\hat{H}}(\beta; n, m) = 0, \quad (1.84)$$

si $n+m$ es impar y

$$I_{\hat{H}}(\beta; n, m) = \frac{2^{\frac{n+m}{2}-\beta} \Gamma(\beta+1)}{\sqrt{n!m!}} \sum_{j=0}^{\min(n,m)} \frac{j!}{2^j} \binom{n}{j} \binom{m}{j} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\beta-n-m}{2}+j+1\right)}, \quad (1.85)$$

si $n+m$ es par

Demostración. Si $n + m$ es impar, la integral es impar, con lo que $I_{\hat{H}}(\beta; n, m)$ es 0. Si $n + m$ es par, tenemos

$$I_{\hat{H}}(\beta; n, m) = \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{m+n-2} n! m!} \int_0^{\infty} x^{\beta} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx.$$

Utilizando [PRU86, Volumen 2, Fórmula 2.20.16.15]

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-c^2 x^2} H_m(cx) H_n(cx) dx \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2^{\alpha-m-n} c^{\alpha}} \frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma\left(\frac{\alpha-n-m+1}{2}\right)} {}_2F_1\left(-m, -n; \frac{\alpha-m-n+1}{2}; 1/2\right), \end{aligned}$$

se obtiene

$$I_{\hat{H}}(\beta; m, n) = \frac{2^{\beta-\frac{m+n}{2}}}{\sqrt{n!m!}} \frac{\Gamma(\beta+1)}{\Gamma\left(\frac{\beta-m-n}{2}+1\right)} {}_2F_1\left(-m, -n; \frac{\beta-m-n}{2}+1; 1/2\right),$$

de donde se obtiene facilmente (1.85). ■

Teorema 1.15 *Sea*

$$I_{\hat{H}}^{(k)}(\beta; n, m) = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^{\beta} (\log|x|)^k e^{-x^2} \hat{H}_n(x) \hat{H}_m(x) dx, \quad k \in \mathbb{N}, \beta > -1. \quad (1.86)$$

Entonces

$$I_{\hat{H}}^{(k)}(\beta; n, m) = 0, \quad (1.87)$$

si $n + m$ es impar; y

$$\begin{aligned} I_{\hat{H}}^{(k)}(\beta; n, m) &= \frac{2^{\frac{n+m}{2}-\beta} \Gamma(\beta+1)}{\sqrt{n!m!}} \\ &\times \sum_{j=0}^{\min(n,m)} \frac{j!}{2^j} \binom{n}{j} \binom{m}{j} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\beta-n-m}{2}+j+1\right)} G_k(n, m) \quad (1.88) \end{aligned}$$

en caso contrario, con

$$G_k(n, m) = G_{k-1}(n, m) G_1(n, m) + \frac{d}{d\beta} G_{k-1}(n, m), \quad (1.89)$$

y

$$G_1(n, m) = \psi(\beta+1) - \frac{1}{2} \psi\left(\frac{\beta-m-n}{2}+j+1\right) - \log 2. \quad (1.90)$$

Demostración. Si $n+m$ es impar, la integral es impar, por lo tanto $I_{\hat{H}}^{(k)}(\beta; n, m) = 0$. Si $m+n$ es par, entonces se tiene

$$I_{\hat{H}}^{(k)}(\beta; n, m) = \frac{d^k}{d\beta^k} I_{\hat{H}}(\beta; n, m).$$

Se comprueba inmediatamente que

$$I_{\hat{H}}^{(1)}(\beta; n, m) = \frac{2^{\frac{n+m}{2}-\beta} \Gamma(\beta+1)}{\sqrt{n!m!}} \times \sum_{j=0}^{\min(n,m)} \frac{j!}{2^j} \binom{n}{j} \binom{m}{j} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\beta-n-m}{2} + j + 1\right)} G_1(n, m),$$

con $G_1(n, m)$ dado por (1.90). Utilizando

$$I_{\hat{H}}^{(k)}(\beta; n, m) = \frac{d}{d\beta} I_{\hat{H}}^{(k-1)}(\beta; n, m),$$

se obtiene facilmente por inducción el resultado buscado. ■

Particularmente interesante es el valor

$$I_{\hat{H}}^{(1)}(0; n, n) = -\frac{\gamma}{2} - \log 2 + \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-2)^j}{j+1} \binom{n}{n-k-1}.$$

1.6.- Entropía y potencial logarítmico

En esta sección se describe una forma general (Apartado 1.6.1) de determinación de la entropía de los polinomios $p_n(x)$ ortogonales con respecto a la medida $d\mu(x)$ en términos del potencial logarítmico de la medida $p_n^2(x)d\mu(x)$. A continuación, en los Apartados 1.6.2, 1.6.3 y 1.6.4, se aplican los resultados obtenidos a los polinomios ortogonales clásicos que juegan un papel central en esta memoria, a saber, los polinomios de Gegenbauer, Hermite y Laguerre respectivamente. Para ello se calculan previamente dentro de cada apartado los potenciales logarítmicos de las correspondientes medidas, lo que constituye por sí mismo una contribución a la moderna teoría del potencial.

1.6.1.- Teoría general

Si p_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) es un polinomio ortogonal con respecto a una medida $\mu(x)$ sobre la recta real, sus ceros $x_{j,n}$ ($j = 1, 2, \dots, n$) son todos reales y simples. Entonces podemos escribir $p_n(x) = k_n \prod_{j=1}^n (x - x_{j,n})$, siendo k_n el coeficiente principal de $p_n(x)$, para encontrar

$$\log p_n^2(x) = 2 \log k_n + 2 \sum_{j=1}^n \log |x - x_{j,n}|,$$

de modo que la expresión (1.4) se transforma en

$$E(P_n) = 2 \log k_n \int p_n^2(x) d\mu(x) + 2 \sum_{j=1}^n \int p_n^2(x) \log |x - x_{j,n}| d\mu(x).$$

Si μ es una medida de probabilidad, entonces

$$U(z; \mu) = \int \log \frac{1}{|z - x|} d\mu(x)$$

es el potencial logarítmico de la medida μ [LAN72, NIK92]. Considerando la distribución de ceros de $p_n(x)$, i.e.

$$\mu_n = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \delta(x - x_{j,n}),$$

entonces

$$\log |p_n(z)| = \log k_n - nU(z; \mu_n).$$

Si los polinomios son ortonormales el coeficiente principal se suele notar por γ_n ; entonces se tiene que

$$E(P_n) = 2 \log \gamma_n - 2n \int U(x; \mu_n) p_n^2(x) d\mu(x). \quad (1.91)$$

La integral doble

$$I(\mu, \nu) = \int \int \log \frac{1}{|x - y|} d\mu(x) d\nu(y)$$

es conocida como la energía mutua de las dos medidas μ y ν [LAN72, NIK92], y cuando $\mu = \nu$ entonces $I(\mu, \mu) \equiv I(\mu)$ es la energía logarítmica de μ . Si definimos para el polinomio $p_n(x)$ la medida de probabilidad

$$d\nu_n(x) = p_n^2(x) d\mu(x),$$

entonces tenemos la siguiente relación entre la entropía $E(P_n)$ y la energía mutua de las medidas μ_n y ν_n :

$$E(P_n) = 2 \log \gamma_n - 2nI(\mu_n, \nu_n). \quad (1.92)$$

Para la clase $M(1, 0)$ [NEV79b] se sabe que ambas medidas μ_n y ν_n convergen debilmente [ASS87] a la medida μ_0 dada por

$$d\mu_0(x) = \frac{1}{\pi} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}, \quad -1 < x < 1,$$

y que $\lim_{n \rightarrow \infty} \gamma_n^{1/n} = 2$, luego para los polinomios ortonormales en $M(1, 0)$, se espera que $E(P_n) \sim 2n \log 2 - 2nI(\mu_0)$, y como $I(\mu_0) = \log 2$ tenemos que $E(P_n)/n \rightarrow 0$.

Utilizando el teorema de Fubini, tenemos que (1.91) o (1.92) pueden escribirse como

$$E(P_n) = 2 \log \gamma_n - 2 \sum_{j=1}^n U(x_{j,n}; \nu_n), \quad (1.93)$$

lo cual nos relaciona la entropía $E(P_n)$ con el potencial logarítmico de la medida ν_n , i.e.

$$U(z; \nu_n) = \int p_n^2(x) \log \frac{1}{|z-x|} d\mu(x). \quad (1.94)$$

Si nos restringimos a medidas con soporte en el intervalo $[-1, 1]$, entonces μ_0 es la medida de equilibrio para $[-1, 1]$ que minimiza la energía $I(\mu)$ sobre todas las medidas de probabilidad con soporte en $[-1, 1]$. El potencial logarítmico $U(z; \mu_0)$ es constante en $[-1, 1]$ e igual a $\log 2$ [ASS87]. Además tenemos que, para cualquier medida en $[-1, 1]$,

$$\min_{z \in [-1, 1]} U(z; \mu) \leq I(\mu_0) = \log 2 \leq \max_{z \in [-1, 1]} U(z; \mu),$$

lo que muestra que $U(z; \nu_n)$ oscila alrededor de $\log 2$ para $z \in [-1, 1]$. Para encontrar los extremos consideramos

$$\frac{d}{dz} U(z; \nu_n) = \frac{d}{dz} \int_{-1}^1 p_n^2(x) \log \frac{1}{|z-x|} d\mu(x) = \int_{-1}^1 \frac{p_n^2(x)}{x-z} d\mu(x).$$

(Para $z \in (-1, 1)$ esta integral debe considerarse como el valor principal de Cauchy.) Esta última ecuación puede escribirse como

$$\int_{-1}^1 \frac{p_n^2(x)}{x-z} d\mu(x) = \int_{-1}^1 p_n(x) \frac{p_n(x) - p_n(z)}{x-z} d\mu(x) + p_n(z) \int_{-1}^1 \frac{p_n(x)}{x-z} d\mu(x).$$

Al ser $[p_n(x) - p_n(z)]/(x - z)$ un polinomio de grado menor que n en z , por ortogonalidad tenemos

$$\frac{d}{dz}U(z; \nu_n) = -p_n(z)q_n(z),$$

donde $q_n(z) = \int p_n(x)/(z - x) d\mu(x)$ es la función de segunda clase. Por lo tanto los extremos de $U(z; \nu_n)$ están localizados en los ceros de $p_n(x)$ y $q_n(x)$. Para ver si tratamos con máximos o mínimos consideramos la segunda derivada

$$\frac{d^2}{dz^2}U(z; \nu_n) = -p'_n(z)q_n(z) - p_n(z)q'_n(z),$$

que, evaluada en los ceros de $p_n(x)$, da

$$\frac{d^2}{dz^2}U(x_{j,n}; \nu_n) = -p'_n(x_{j,n})q_n(x_{j,n}).$$

Considerando los polinomios asociados

$$p_{n-1}^{(1)}(z) = \int \frac{p_n(z) - p_n(x)}{z - x} d\mu(x) = p_n(z)q_0(z) - q_n(z),$$

entonces, en los ceros de $p_n(x)$, se tiene $p_{n-1}^{(1)}(x_{j,n}) = -q_n(x_{j,n})$. Entonces,

$$\frac{d^2}{dz^2}U(x_{j,n}; \nu_n) = p_{n-1}^{(1)}(x_{j,n})p'_n(x_{j,n})$$

siendo esta cantidad positiva, ya que los ceros de $p_n(x)$ y $p_{n-1}^{(1)}$ se entrelazan. Luego los ceros de $p_n(x)$ son todos mínimos locales de $U(z; \nu_n)$.

1.6.2.- Polinomios de Gegenbauer

Utilizando

$$\int_{-1}^1 (1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}} dx = \frac{\sqrt{\pi}\Gamma(\lambda + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + 1)},$$

tenemos que la medida de probabilidad para los polinomios de Gegenbauer es

$$w_\lambda(x) = \frac{\Gamma(\lambda + 1)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\lambda + \frac{1}{2})} (1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}}, \quad (1.95)$$

siendo los polinomios ortonormales para esta medida de probabilidad

$$p_n^\lambda(x) = \left(\frac{n + \lambda}{\lambda} \frac{\Gamma(2\lambda)}{\Gamma(n + 2\lambda)} n! \right)^{1/2} C_n^\lambda(x), \quad (1.96)$$

y, por lo tanto

$$\int_{-1}^1 p_n^\lambda(x) p_m^\lambda(x) w_\lambda(x) dx = \delta_{m,n}.$$

En esta sección hallaremos el potencial logarítmico

$$V_n^\lambda(t) = - \int_{-1}^1 [C_n^\lambda(x)]^2 \log |x - t| (1 - x^2)^{\lambda - \frac{1}{2}} dx, \quad (1.97)$$

que está relacionado con el potencial logarítmico $U(t; \nu_n)$ por

$$\begin{aligned} U(t; \nu_n) &= \frac{n + \lambda}{\lambda} \frac{\Gamma(2\lambda)}{\Gamma(n + 2\lambda)} \frac{n! \Gamma(\lambda + 1)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\lambda + \frac{1}{2})} V_n^\lambda(t) \\ &:= \hat{V}_n^\lambda(t) = - \int_{-1}^1 [p_n^\lambda(x)]^2 \log |x - t| w_\lambda(x) dx. \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta

$$C_n^\lambda(x) = \frac{2^n \Gamma(n + \lambda)}{n! \Gamma(\lambda)} x^n + \dots \quad (1.98)$$

hallamos el coeficiente principal de los polinomios ortonormales $p_n^\lambda(x)$

$$\gamma_n = \frac{2^n \Gamma(\lambda + n + 1) \Gamma(2\lambda)}{\Gamma(\lambda + 1) \Gamma(n + 2\lambda)}, \quad (1.99)$$

Nos hace falta conocer el potencial V_n^λ en los ceros de $p_n^\lambda(x)$ para evaluar la entropía de los polinomios de Gegenbauer utilizando (1.93).

Consideremos primero los casos $\lambda = 0$ y $\lambda = 1$. Si $x, t \in [-1, 1]$, podemos encontrar $\theta, \phi \in [0, \pi]$ tal que $x = \cos \theta$ y $t = \cos \phi$. Entonces tenemos

$$\begin{aligned} |x - t| &= |\cos \phi - \cos \theta| \\ &= \frac{1}{2} |e^{i\phi} + e^{-i\phi} - e^{i\theta} - e^{-i\theta}| \\ &= \frac{1}{2} |e^{i\phi} - e^{i\theta}| |e^{i\phi} - e^{-i\theta}|. \end{aligned}$$

Luego

$$\log |x - t| = \log \frac{1}{2} + \log |e^{i\phi} - e^{i\theta}| + \log |e^{i\phi} - e^{-i\theta}|.$$

Usando la serie de Fourier [GRA80]

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k\varphi}{k} = -\log |1 - e^{i\varphi}|, \quad 0 < \varphi < 2\pi$$

encontramos

$$\begin{aligned}\log|x-t| &= \log\frac{1}{2} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k(\phi-\theta)}{k} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k(\phi+\theta)}{k} \\ &= \log\frac{1}{2} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} T_k(x) T_k(t).\end{aligned}\quad (1.100)$$

Utilizando

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda} C_n^\lambda(x) = \frac{2}{n} T_n(x), \quad n \neq 0,$$

hallamos

$$\hat{V}_n^0(t) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{n^2}{2\pi\lambda^2} V_n^\lambda(t) = -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_n^2(x) \log|x-t| \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}},$$

y para $-1 < t < 1$, de la ecuación (1.100), tenemos

$$\hat{V}_n^0(t) = \log 2 \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_n^2(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{T_j}{j} \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_n^2(x) T_j(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}.$$

Como $T_n(x) = \cos n\theta$ para $x = \cos \theta$, hallamos facilmente

$$T_n^2(x) = \frac{1}{2} [T_{2n}(x) + 1],$$

y utilizando la relación de ortogonalidad de los polinomios $T_n(x)$,

$$\frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_n(x) T_m(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \delta_{m,n}, \quad n, m \geq 1,$$

tenemos

$$\frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_n^2(x) T_j(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{1}{4} \delta_{j,2n},$$

con lo que

$$\hat{V}_n^0(t) = \log 2 + \frac{T_{2n}(t)}{2n}, \quad -1 < t < 1, \quad n \geq 1. \quad (1.101)$$

De forma similar

$$\hat{V}_n^1(t) = \frac{2}{\pi} V_n^1(t) = -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 U_n^2(x) \sqrt{1-x^2} \log|x-t| dx, \quad (1.102)$$

y, utilizando la fórmula de Euler

$$T_{n+1}^2(x) + (1-x^2)U_n^2(x) = 1, \quad (1.103)$$

tenemos

$$\begin{aligned}\hat{V}_n^1(t) &= -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 [1 - T_{n+1}^2(x)] \log|x-t| \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &= 2 \log 2 - \hat{V}_{n+1}^0(t)\end{aligned}\quad (1.104)$$

Como se observa de (1.101) y (1.104), los potenciales logarítmicos oscilan alrededor de $\log 2$, de acuerdo a lo que se vio en el apartado anterior.

Para otros valores de λ es más complicada la obtención del potencial $V_n^\lambda(t)$. Podemos utilizar la fórmula (1.32) de Dette, i.e.

$$\left(\frac{n}{2\lambda}\right)^2 [C_n^\lambda(x)]^2 = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\lambda+k}{\lambda} [C_k^\lambda(x)]^2 - (1-x^2)[C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2.$$

para obtener una recurrencia para $V_n^\lambda(t)$. Si multiplicamos por $(1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} \log|x-t|$ e integramos, obtenemos

$$\left(\frac{n}{2\lambda}\right)^2 V_n^\lambda(t) + V_{n-1}^{\lambda+1}(t) = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{j+\lambda}{\lambda} V_j^\lambda(t). \quad (1.105)$$

Esta relación de recurrencia nos permite obtener el potencial logarítmico $V_{n-1}^{\lambda+1}(t)$ siempre que conozcamos los potenciales $V_0^\lambda, V_1^\lambda, \dots, V_n^\lambda$. En particular, podemos obtener $V_n^\lambda(t)$ para valores enteros de λ , utilizando (1.101) y (1.104). No es fácil obtener una expresión cerrada, pero la recurrencia puede utilizarse siempre que λ no sea alto. Para $\lambda = 2$ obtenemos

$$\hat{V}_n^2(t) = \log 2 + \frac{n+1}{n+3} \frac{T_{2n+4}(t)}{2n+4} - \frac{U_{2n+2}(t)}{(n+1)(n+3)} + \frac{1}{(n+1)(n+3)}. \quad (1.106)$$

Al ser $|T_n(t)| \leq 1$ y $|U_n(t)| \leq n+1$ para $t \in [-1, 1]$, tenemos que $\hat{V}_n^2(t) = \log 2 + O(1/n)$ uniformemente en $[-1, 1]$.

Para calcular la entropía $E(C_n^\lambda)$, necesitamos evaluar el potencial logarítmico en los ceros del polinomio de Gegenbauer $C_n^\lambda(x)$. Para el polinomio de Chebyshev de primera clase, tenemos que $T_n(x_{j,n}) = 0$ implica $T_{2n}(x_{j,n}) = -1$; luego $\hat{V}_n^0(x_{j,n}) = \log 2 - \frac{1}{2n}$. La entropía, dada por (1.93), es

$$E(\hat{T}_n) = 1 - \log 2, \quad n \geq 1,$$

de acuerdo con el Teorema 1.1. Para los polinomios de Chebyshev de segunda clase, tenemos que $U_n(x_{j,n}) = 0$ implica $T_{2n+2}(x_{j,n}) = 1$, luego $\hat{V}_n^1(x_{j,n}) = \log 2 - \frac{1}{2n+2}$. Utilizando (1.93), tenemos

$$E(\hat{U}_n^1) = \frac{n}{n+1},$$

de acuerdo con el resultado del Teorema 1.2.

La recurrencia (1.105) puede simplificarse. Utilizando (1.8), i.e.

$$(1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} C_n^\lambda(x) = -\frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \left((1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) \right)',$$

hallamos

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 [C_n^\lambda(x)]^2 \log|x-t|(1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} dx \\ = -\frac{2\lambda}{n(2\lambda+n)} \int_{-1}^1 C_n^\lambda(x) \log|x-t| d\left((1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} C_{n-1}^{\lambda+1}(x)\right). \end{aligned}$$

Integrando por partes y utilizando la fórmula de diferenciación

$$(C_n^\lambda(x))' = 2\lambda C_{n-1}^{\lambda+1}(x),$$

se tiene

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 [C_n^\lambda(x)]^2 \log|x-t|(1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} dx = \\ \frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^1 \frac{C_{n-1}^{\lambda+1}(x)C_n^\lambda(x)}{x-t} (1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx \\ + \frac{(2\lambda)^2}{(2\lambda+n)n} \int_{-1}^1 [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 \log|x-t|(1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx. \end{aligned}$$

El primer miembro de la derecha puede ser evaluado utilizando (1.98)

$$\frac{C_n^\lambda(x) - C_n^\lambda(t)}{x-t} = \frac{2\lambda}{n} C_{n-1}^{\lambda+1}(x) + g_{n-2}(x),$$

donde $g_{n-2}(x)$ es un polinomio de grado $n-2$ a lo sumo. Utilizando la ortogonalidad de los polinomios de Gegenbauer, tenemos

$$\int_{-1}^1 \frac{C_{n-1}^{\lambda+1}(x)C_n^\lambda(x)}{x-t} (1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx = \frac{2\lambda}{n} \int_{-1}^1 [C_{n-1}^{\lambda+1}(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda+\frac{1}{2}} dx - C_n^\lambda(t)Q_{n-1}^{\lambda+1}(t),$$

donde

$$Q_n^\lambda(t) = \int_{-1}^1 \frac{C_n^\lambda(x)}{t-x} (1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} dx$$

es la función de Gegenbauer de segunda clase. Entonces

$$V_n^\lambda(t) = \frac{(2\lambda)^2}{(2\lambda+n)n} V_{n-1}^{\lambda+1}(t) + \frac{2\lambda}{(2\lambda+n)n} Q_{n-1}^{\lambda+1}(t)C_n^\lambda(t) - \frac{2\pi\Gamma(n+2\lambda)}{2^{2\lambda}n(n+\lambda)\Gamma^2(\lambda)n!}. \quad (1.107)$$

Utilizando esta expresión en (1.105) podemos eliminar $V_{n-1}^{\lambda+1}(t)$ para obtener una relación de recurrencia para $V_n^\lambda(t)$

$$n(n+\lambda)V_n^\lambda(t) = \lambda Q_{n-1}^{\lambda+1}(t)C_n^\lambda(t) - \frac{\pi\Gamma(n+2\lambda+1)}{2^{2\lambda}(n+\lambda)\Gamma^2(\lambda)n!} + 2\lambda^2 \sum_{j=0}^{n-1} \frac{j+\lambda}{\lambda} V_j^\lambda(t).$$

Haciendo $n \rightarrow n - 1$ en la última ecuación y restando ambas expresiones hallamos

$$\begin{aligned} n(n + \lambda)V_n^\lambda(t) = & \\ & (\lambda + n - 1)(2\lambda + n - 1)V_{n-1}^\lambda(t) + \lambda [Q_{n-1}^{\lambda+1}(t)C_n^\lambda(t) - Q_{n-2}^{\lambda+1}(t)C_{n-1}^\lambda(t)] \\ & - \frac{\pi\Gamma(n + 2\lambda)}{2^{2\lambda}\Gamma^2(\lambda)n!} \left(\frac{n + 2\lambda}{n + \lambda} - \frac{n}{n + \lambda - 1} \right). \end{aligned}$$

Esta es una relación de recurrencia no homogénea de primer orden. La solución general de la ecuación homogénea es

$$A \frac{(2\lambda)_n}{(n + \lambda)n!},$$

donde $A(t)$ es independiente de n . Buscando una solución de la forma

$$V_n^\lambda(t) = A_n(t) \frac{(2\lambda)_n}{(n + \lambda)n!},$$

encontramos

$$\begin{aligned} V_n^\lambda(t) = & \frac{\lambda(2\lambda)_n}{(n + \lambda)n!} \left(V_0^\lambda(t) + \sum_{k=1}^n \frac{(k-1)!}{(2\lambda)_k} [Q_{k-1}^{\lambda+1}(t)C_k^\lambda(t) - Q_{k-2}^{\lambda+1}(t)C_{k-1}^\lambda(t)] \right. \\ & \left. - \frac{\pi}{2^{2\lambda}\Gamma^2(\lambda)\Gamma(2\lambda)} \left(\frac{1}{n + \lambda} - \frac{1}{\lambda} + 2\lambda \sum_{k=1}^n \frac{1}{k(k + \lambda)} \right) \right). \end{aligned} \quad (1.108)$$

Cuando λ es entero, usando un método alternativo podemos también encontrar una expresión cerrada para $\hat{V}_n^\lambda(t)$ por medio de un desarrollo finito en términos de los polinomios de Chebyshev, cuyos coeficientes son valores de ciertos polinomios de Wilson. Veámoslo.

Si p_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) son polinomios ortogonales con respecto a una medida μ en $[-1, 1]$, podemos usar (1.100) para encontrar

$$\begin{aligned} - \int_{-1}^1 \log|x - t| p_n^2(x) d\mu(x) = & \\ & \log 2 \int_{-1}^1 p_n^2(x) d\mu(x) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{T_k(t)}{k} \int_{-1}^1 T_k(x) p_n^2(x) d\mu(x), \end{aligned}$$

que nos da un desarrollo en términos de polinomios de Chebyshev de primera clase, estando los coeficientes del desarrollo en términos de

$$\int_{-1}^1 T_k(x) p_n^2(x) d\mu(x).$$

Esta integral se puede calcular explícitamente para polinomios de Gegenbauer. Utilizando la fórmula de Clausen [GAS90]

$$[C_n^\lambda(x)]^2 = \left[\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right]^2 {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n, n+2\lambda, \lambda \\ 2\lambda, \lambda + \frac{1}{2} \end{matrix}; 1-x^2 \right),$$

encontramos

$$\int_{-1}^1 T_k(x) [C_n^\lambda(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} dx = \left[\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right]^2 \sum_{j=0}^n \frac{(-n)_j (n+2\lambda)_j (\lambda)_j}{(2\lambda)_j (\lambda + \frac{1}{2})_j j!} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{j+\lambda-\frac{1}{2}} T_k(x) dx.$$

Si λ es un entero, entonces $2n+2\lambda$ también lo es, y por ortogonalidad, la integral se anulará para $k > 2n+2\lambda$. Luego solo necesitamos considerar $k \leq 2n+2\lambda$. Por simetría la integral se anula para índices impares, luego tenemos

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^{\lambda+j-\frac{1}{2}} T_{2k}(x) dx = (-1)^k \frac{\pi \Gamma(2j+2\lambda+1)}{2^{2j+2\lambda} \Gamma(j+k+\lambda+1) \Gamma(j+\lambda+1-k)}.$$

Utilizando la fórmula de duplicación de la función gamma tenemos $\Gamma(2j+2\lambda+1) = 2^{2j+2\lambda} \pi^{-1/2} \Gamma(j+\lambda+\frac{1}{2}) \Gamma(j+\lambda+1)$, luego

$$\int_{-1}^1 [C_n^\lambda(x)]^2 (1-x^2)^{\lambda-\frac{1}{2}} T_{2k}(x) dx = \left[\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right]^2 \frac{(-1)^k \sqrt{\pi} \Gamma(\lambda + \frac{1}{2}) \Gamma(\lambda + 1)}{\Gamma(k+\lambda+1) \Gamma(\lambda+1-k)} {}_4F_3 \left(\begin{matrix} -n, n+2\lambda, \lambda, \lambda+1 \\ 2\lambda, \lambda+1+k, \lambda+1-k \end{matrix}; 1 \right).$$

Por lo tanto

$$V_n^\lambda(t) = \left[\frac{(2\lambda)_n}{n!} \right]^2 \sqrt{\pi} \left[\log 2 \frac{\Gamma(\lambda + \frac{1}{2})}{\Gamma(\lambda + 1)} {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n, n+2\lambda, \lambda \\ 2\lambda, \lambda+1 \end{matrix}; 1 \right) + \Gamma(\lambda + \frac{1}{2}) \Gamma(\lambda + 1) \right. \\ \left. \times \sum_{k=1}^{n+\lambda} (-1)^k T_{2k}(t) \frac{1}{k \Gamma(k+\lambda+1) \Gamma(\lambda+1-k)} {}_4F_3 \left(\begin{matrix} -n, n+2\lambda, \lambda, \lambda+1 \\ 2\lambda, \lambda+1+k, \lambda+1-k \end{matrix}; 1 \right) \right].$$

Se observa que en el intervalo $[-1, 1]$ el potencial logarítmico $V_n^\lambda(t)$ es un polinomio de grado $2n+2\lambda$ cuando λ es un entero. La serie ${}_3F_2$ es terminante y balanceada, luego utilizando el teorema de Saalschütz [SLA66], tenemos

$${}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n, n+2\lambda, \lambda \\ 2\lambda, \lambda+1 \end{matrix}; 1 \right) = \frac{\lambda \Gamma(2\lambda) n!}{(n+\lambda) \Gamma(2\lambda+n)}.$$

La serie ${}_4F_3$ es también balanceada, pero su evaluación es más compleja. Una función ${}_4F_3$ balanceada y terminante, con argumento unidad, puede ser un polinomio de Wilson o de Racah. El polinomio de Wilson W_n viene dado por [WIL80, KOE94]

$$\frac{W_n(x^2; a, b, c, d)}{(a+b)_n(a+c)_n(a+d)_n} = {}_4F_3 \left(\begin{matrix} -n, n+a+b+c+d-1, a+ix, a-ix \\ a+b, a+c, a+d \end{matrix} ; 1 \right)$$

Identificando parámetros tenemos

$${}_4F_3 \left(\begin{matrix} -n, n+2\lambda, \lambda, \lambda+1 \\ 2\lambda, \lambda+1+k, \lambda+1-k \end{matrix} ; 1 \right) = \frac{W_n(-\frac{1}{4}; \lambda + \frac{1}{2}, \lambda - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, -k + \frac{1}{2})}{(2\lambda)_n(\lambda+1+k)_n(\lambda+1-k)_n}.$$

Utilizando esta última expresión y la normalización tenemos

$$\frac{n+\lambda}{\lambda} \frac{\Gamma(2\lambda)}{\Gamma(n+2\lambda)} \frac{n!\Gamma(\lambda+1)}{\sqrt{\pi}\Gamma(\lambda+\frac{1}{2})} V_n^\lambda(t) = \hat{V}_n^\lambda(t),$$

y entonces

$$\begin{aligned} \hat{V}_n^\lambda(t) &= \log 2 \\ &+ \frac{2(n+\lambda)\Gamma^2(\lambda+1)}{\lambda n!} \sum_{k=1}^{n+\lambda} (-1)^k \frac{T_{2k}(t) W_n(-\frac{1}{4}; \lambda + \frac{1}{2}, \lambda - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, -k + \frac{1}{2})}{2k \Gamma(\lambda+k+n+1)\Gamma(\lambda-k+n+1)}. \end{aligned}$$

A fin de obtener una expresión más manejable de los coeficientes de este desarrollo, hacemos finalmente una serie de consideraciones sobre los polinomios de Wilson. Estos polinomios son invariantes frente a permutación de los parámetros. Son ortogonales en $[0, \infty)$ cuando los parámetros a, b, c, d son tales que $\Re(a, b, c, d) > 0$ y los parámetros no-reales ocurren en pares conjugados. En nuestro caso, uno de los parámetros, $-k+1/2$, puede ser negativo (también $\lambda-1/2$ cuando $\lambda < 1/2$). Si alguno de los parámetros es negativo, los polinomios de Wilson son ortogonales en $[0, \infty) \cup E$, donde E contiene las masas de la medida de ortogonalidad en $(-\infty, 0]$. La primera masa está localizada en $-1/4$, que es exactamente el punto donde se evalúa el polinomio de Wilson.

Si utilizamos la función generatriz de los polinomios de Wilson [WIL80, KOE94]

$${}_2F_1 \left(\begin{matrix} a+ix, b+ix \\ a+b \end{matrix} ; t \right) {}_2F_1 \left(\begin{matrix} c-ix, d-ix \\ c+d \end{matrix} ; t \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{W_n(x^2; a, b, c, d) t^n}{(a+b)^n (c+d)^n n!},$$

donde, en nuestro caso tenemos $a = \lambda + \frac{1}{2}$, $b = \lambda - \frac{1}{2}$, $c = k + \frac{1}{2}$, $d = -k + \frac{1}{2}$, o sea,

$$\begin{aligned} {}_2F_1 \left(\begin{matrix} \lambda, \lambda-1 \\ 2\lambda \end{matrix} ; t \right) {}_2F_1 \left(\begin{matrix} 1-k, k+1 \\ 1 \end{matrix} ; t \right) &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} W_n(-\frac{1}{4}; \lambda + \frac{1}{2}, \lambda - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, -k + \frac{1}{2}) \frac{t^n}{(2\lambda)_n (n!)^2}. \end{aligned}$$

podemos obtener la expresión analítica del polinomio W_n , siendo el resultado

$$W_n\left(-\frac{1}{4}; \lambda + \frac{1}{2}, \lambda - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, -k + \frac{1}{2}\right) = (2\lambda)_n (n!)^2 \sum_{j=0}^{k-1} \frac{(1-k)_j (k+1)_j (\lambda)_{n-j} (\lambda-1)_{n-j}}{(j!)^2 (2\lambda)_{n-j} (n-j)!}, \quad n \geq k-1.$$

que puede calcularse de forma computacional sencilla.

1.6.3.- Polinomios de Hermite

De un modo similar a como se ha hecho en la sección anterior, podemos obtener una relación de recurrencia para el potencial logarítmico de los polinomios de Hermite, i.e.

$$V_n(t) = - \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(x) \log|x-t| e^{-x^2} dx.$$

Como

$$\left(e^{-x^2} H_{n-1}(x)\right)' = -e^{-x^2} H_n(x),$$

tenemos que

$$V_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H_n(x) \log|x-t| d\left(e^{-x^2} H_{n-1}(x)\right).$$

Integrando por partes y usando

$$H_n'(x) = 2nH_{n-1}(x), \quad (1.109)$$

encontramos

$$V_n(t) = 2nV_{n-1}(t) - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{H_n(x)H_{n-1}(x)}{x-t} dx.$$

La última integral puede escribirse como

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{H_n(x)H_{n-1}(x)}{x-t} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) \frac{H_{n-1}(x) - H_{n-1}(t)}{x-t} dx \\ &\quad + H_{n-1}(t) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{H_n(x)}{x-t} dx, \end{aligned}$$

y por ortogonalidad tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{H_n(x)H_{n-1}(x)}{x-t} dx = -H_{n-1}(t)Q_n(t),$$

donde $Q_n(t)$ es la función de Hermite de segunda especie,

$$Q_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{H_n(x)}{t-x} dx.$$

Se encuentra así que el potencial logarítmico satisface la siguiente relación de recurrencia

$$V_n(t) = 2nV_{n-1}(t) + H_{n-1}(t)Q_n(t). \quad (1.110)$$

Para el peso normalizado $w(x) = \pi^{-1/2}e^{-x^2}$ los polinomios ortonormales son $p_n(x) = (2^n n!)^{-1/2} H_n(x)$, luego el potencial $\hat{V}_n(t)$ será

$$\text{hat}V_n(t) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} p_n^2(x) \log|x-t| dx = \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} V_n(t),$$

siendo para $\hat{V}_n(t)$ la recurrencia

$$\hat{V}_n(t) = \hat{V}_{n-1}(t) + \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} H_{n-1}(t) Q_n(t). \quad (1.111)$$

1.6.4.- Polinomios de Laguerre

Para el potencial logarítmico de los polinomios de Laguerre también podemos encontrar una fórmula de recurrencia. El potencial se define

$$V_n^\alpha(t) = -\int_0^\infty [L_n^{(\alpha)}(x)]^2 \log|x-t| x^\alpha e^{-x} dx.$$

Integrando por partes y utilizando la relación de estructura

$$(L_n^{(\alpha)}(x))' = -L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x),$$

y que

$$e^{-x} x^\alpha L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{n} \left(e^{-x} x^{\alpha+1} L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) \right)',$$

tenemos

$$\begin{aligned} V_n^\alpha(t) &= -\frac{1}{n} \int_0^\infty L_n^{(\alpha)}(x) \log|x-t| d \left(e^{-x} x^{\alpha+1} L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) \right) \\ &= -\frac{1}{n} \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} [L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x)]^2 \log|x-t| dx \\ &\quad + \frac{1}{n} \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} \frac{L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) L_n^{(\alpha)}(x)}{x-t} dx, \end{aligned}$$

Esta última integral la podemos escribir como

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} \frac{L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) L_n^{(\alpha)}(x)}{x-t} dx = \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) \frac{L_n^{(\alpha)}(x) - L_n^{(\alpha)}(t)}{x-t} dx \\ + L_n^{(\alpha)}(t) \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} \frac{L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x)}{x-t} dx,$$

y como

$$\frac{L_n^{(\alpha)}(x) - L_n^{(\alpha)}(t)}{x-t} = -\frac{1}{n} L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) + P_{n-2}(x, t),$$

donde $P_{n-2}(x, t)$ es un polinomio de grado a lo sumo $n-2$ en x con coeficientes dependientes de t . Luego, por ortogonalidad, tenemos

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} \frac{L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x) L_n^{(\alpha)}(x)}{x-t} dx = -\frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} - L_n^{(\alpha)}(t) Q_{n-1}^{(\alpha+1)}(t),$$

donde

$$Q_{n-1}^{(\alpha+1)}(t) = \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} \frac{L_{n-1}^{(\alpha+1)}(x)}{t-x} dx$$

es la función de Laguerre de segunda especie. Tenemos entonces

$$nV_n^\alpha(t) = V_{n-1}^{\alpha+1}(t) - \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} - L_n^{(\alpha)}(t) Q_{n-1}^{(\alpha+1)}(t). \quad (1.112)$$

El peso normalizado es $w_\alpha(x) = x^\alpha e^{-x} / \Gamma(\alpha+1)$, siendo los polinomios ortonormales $p_n(x) = (-1)^n \sqrt{n!} / (\alpha+1)_n L_n^{(\alpha)}(x)$. El potencial logarítmico normalizado es, por lo tanto

$$\hat{V}_n^\alpha(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} \int_0^\infty x^\alpha e^{-x} p_n^2(x) \log|x-t| dx = \frac{n!}{\Gamma(n+\alpha+1)} V_n^\alpha(t),$$

con lo que la recurrencia para $\hat{V}_n^\alpha(t)$ se escribe

$$\hat{V}_n^\alpha(t) = \hat{V}_{n-1}^{\alpha+1}(t) - \frac{1}{n} - \frac{(n-1)!}{\Gamma(n+\alpha+1)} L_n^{(\alpha)}(t) Q_{n-1}^{(\alpha+1)}(t). \quad (1.113)$$

Capítulo 2

Entropía de Boltzmann-Shannon de sistemas monoparticulares D -dimensionales: oscilador armónico y átomo de hidrógeno

En este capítulo se aborda en primer lugar, el problema de la determinación analítica de las entropías de posición y momento de una partícula D -dimensional en un potencial central general. Se muestra (Sección 2.1) que tales entropías pueden descomponerse en una parte radial, que depende de la forma del potencial, y na parte angular. Observamos que esta última, denominada entropía espacial de la partícula, esta controlada por la entropía de los polinomios de Gegenbauer.

La sección 2.2 contiene los resultados obtenidos para las entropías del oscilador armónico monodimensional, observándose que tales magnitudes dependen de la entropía de los polinomios de Hermite. Se analiza su comportamiento asintótico y se evalúan numéricamente las entropías para una amplia gama de estados excitados, además del fundamental y de los estados de energía más baja, en los que disponemos de los valores exactos. Un análisis similar se lleva a cabo en la sección 2.4 para el átomo de hidrógeno monodimensional. No obstante, han de hacerse dos puntualizaciones en este último caso. A saber, que la entropía de posiciones viene determinada por la integral entrópica de Laguerre, i.e. $S_1(L_{n-1}^1)$ y que la entropía de momentos puede calcularse exactamente para cualquier estado del sistema.

En la sección 2.3 se considera el estudio exhaustivo de las entropías de posición y momento totales, S_ρ y S_γ , de un oscilador armónico isótropo D -dimensional ($D > 1$). Se observa que, en ambos espacios, la entropía para cualquier estado del sistema, viene regida por la entropía de un polinomio de Laguerre. En particular, la entropía del estado fundamental se deja evaluar exactamente y se observa la saturación de la relación de incertidumbre de Bialynicki-Birula y Mycielski. Se obtienen analíticamente los valores de las entropías para los estados energéticamente muy excitados y se analiza numéricamente la dependencia de tales magnitudes con los números cuánticos que caracterizan el estado del sistema.

Finalmente, un estudio análogo se lleva a cabo para el átomo de hidrógeno D -dimensional ($D > 1$) en la sección 2.5. Se observa en particular, que si bien la entropía de momento total y la entropía de posición espacial pueden expresarse en términos de la entropía de un polinomios de Gegenbauer, no ocurre así con la parte radial de la entropía de posición que depende de la integral entrópica de un polinomio de Laguerre $S_1(L_k^\alpha)$. Además, se determinan analíticamente las entropías para los estados Rydberg del sistema y se lleva a cabo un estudio numérico de las dos entropías físicas en una región amplia del espectro de niveles del sistema. Para finalizar se estudia la dependencia de la entropía y otros valores esperados con la carga nuclear Z .

2.1.- Potencial Central D -dimensional

En esta sección se analiza el movimiento mecano-cuántico no-relativista de una partícula D -dimensional bajo la acción de un potencial central $V(r)$ con el fin de poder determinar su entropía de Boltzmann-Shannon en un estado físico arbitrario. Para ello, en el apartado 2.1.1, se describe brevemente la conocida solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger y la densidad de Born asociada, mostrándose que la entropía de la partícula puede descomponerse en la denominada entropía radial (que depende de la forma explícita del potencial) y la entropía espacial, que es la entropía de los armónicos hiperesféricos involucrados en el problema. A continuación, en el apartado 2.1.2 se muestra que la entropía espacial puede expresarse en términos de la entropía de los polinomios de Gegenbauer (noción ya analizada con detalle en la sección 1.2).

2.1.1.- Ecuación de Schrödinger, densidad de Born y entropía

La ecuación de Schrödinger de una partícula D -dimensional bajo la influencia de un potencial central $V(r)$ es

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}),$$

Al escribir el operador energía cinética $-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2$ en coordenadas esféricas polares (r, Ω_D) , ésta se transforma en

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{D-1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\Lambda^2}{r^2} \right) + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}),$$

cuyas soluciones $\Psi(\vec{r})$ son de la forma

$$\Psi(\vec{r}) = R(r)Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D) \quad (2.1)$$

donde $R(r)$ es la autofunción radial, i.e. la solución de la ecuación de Schrödinger radial

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{D-1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+D-2)}{r^2} \right) + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (2.2)$$

y $Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)$ son las autofunciones de la parte no radial del hamiltoniano, Λ^2 , i.e. [AVE89]

$$\Lambda^2 Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D) = l(l+D-2)Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D), \quad (2.3)$$

donde el número cuántico orbital l y los números cuánticos magnéticos $\{\mu\}$ son enteros que verifican

$$l = \mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_{D-1},$$

con $\mu_{D-1} = |m|$. Las funciones $Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)$ son los armónicos hiperesféricos, y su forma explícita es [LOU60b, AVE89, NIK91]

$$Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D) = N_{l,\{\mu\}} e^{im\varphi} \prod_{j=1}^{D-2} C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(\cos \theta_j) (\sin \theta_j)^{\mu_{j+1}}, \quad (2.4a)$$

con la constante de normalización

$$N_{l,\{\mu\}}^2 = \frac{1}{2\pi} \prod_{j=1}^{D-2} \frac{(\alpha_j + \mu_j)(\mu_j - \mu_{j+1})! [\Gamma(\alpha_j + \mu_{j+1})]^2}{\pi 2^{1-2\alpha_j - 2\mu_{j+1}} \Gamma(2\alpha_j + \mu_j + \mu_{j+1})} = \frac{1}{2\pi} \prod_{j=1}^{D-2} N_{l,\{\mu\}}^{(j)}. \quad (2.4b)$$

Aquí $2\alpha_j = D - j - 1$, $C_n^\lambda(t)$ es el polinomio de Gegenbauer de grado n y parametro λ , y los angulos $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{D-2}, \phi$ vienen dados por

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdots \sin \theta_{D-2} \cos \varphi, \\ x_2 &= r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdots \sin \theta_{D-2} \sin \varphi, \\ x_3 &= r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdots \cos \theta_{D-2}, \\ &\vdots \\ x_{D-1} &= r \sin \theta_1 \cos \theta_2, \\ x_D &= r \cos \theta_1, \end{aligned}$$

con $0 \leq \theta_j \leq \pi$, $j = 1, \dots, D - 2$, y $0 \leq \varphi < 2\pi$.

Señalemos que, en particular, se tiene en el caso bidimensional ($D = 2$) que

$$Y_m(\Omega_2) = \frac{e^{im\varphi}}{2\pi} \quad (2.5a)$$

con $|m| = 0, 1, \dots$, y en el tridimensional ($D = 3$)

$$Y_{l,m}(\Omega_3) = \left(\frac{(l + \frac{1}{2})(l - |m|)! \left[\Gamma\left(|m| + \frac{1}{2}\right) \right]^2}{2^{1-2|m|} \pi^2 (l + |m|)!} \right)^{1/2} e^{im\varphi} (\sin \theta)^{|m|} C_{l-|m|}^{|m|+1/2}(\cos \theta) \quad (2.5b)$$

con $l = 0, 1, \dots$ y $|m| = 0, 1, \dots$. La expresión (2.5b) se transforma en la más conocida de los armónicos esféricos tridimensionales [GAL89], en término de funciones de Legendre, sin más que usar la relación entre los polinomios de Gegenbauer y dichas funciones [GRA80]

$$C_{l-m}^{m+1/2}(t) = (-1)^m \frac{(1-t^2)^{-m/2} m! 2^m}{(2m)!} P_l^m(t) \quad (2.6)$$

Teniendo en cuenta que la densidad de probabilidad asociada a la función de onda (2.1) es $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$, y que el elemento de volumen en un espacio D -dimensional

$$d\vec{r} = r^{D-1} dr d\Omega_D, \quad d\Omega_D = \left(\prod_{j=1}^{D-2} \sin^{2\alpha_j} \theta_j d\theta_j \right) d\phi,$$

se tiene directamente que la entropía de Boltzmann-Shannon de una partícula D -dimensional en el potencial $V(r)$, i.e.

$$S_\rho = - \int \rho(\vec{r}) \log \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

puede descomponerse en las dos partes siguientes:

$$S_\rho = S(R; D) + S(Y; D) \quad (2.7)$$

donde

$$S(R; D) = - \int r^{D-1} R^2(r) \log R^2(r) dr \quad (2.8)$$

denota la contribución entrópica de la parte radial de la densidad de Born de la partícula, que denominaremos *entropía radial* de la partícula, y

$$S(Y; D) = - \int |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2 \log |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2 d\Omega_D \quad (2.9)$$

denota la contribución entrópica de la parte angular de la densidad de la partícula, que denominaremos *entropía angular* o *entropía espacial*.

Nótese que la entropía radial de la partícula no puede calcularse a no ser que conozcamos la expresión explícita del potencial $V(r)$ y seamos capaces de resolver la ecuación de Schrödinger radial (2.2). Por el contrario, la entropía espacial no depende de la forma del potencial central sino que, matemáticamente, es la *entropía de los armónicos hiperesféricos* cuyo estudio abordaremos en la próxima sección.

2.1.2.- Entropía espacial

Teniendo en cuenta la expresión (2.4a) de los armónicos hiperesféricos, podemos escribir que la entropía espacial de una partícula D -dimensional es

$$\begin{aligned} S(Y; D) &= - \int |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2 \log |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2 d\Omega_D \\ &= - \log N_{l,\{\mu\}}^2 + \sum_{j=1}^{D-2} N_{l,\{\mu\}}^{(j)} \left(S(C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}) - \mu_{j+1} I_{\{\mu\}}^{(j)} \right), \end{aligned} \quad (2.10a)$$

donde

$$S(C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}) \equiv - \int_{-1}^{+1} (1 - t^2)^{\alpha_j + \mu_{j+1} - \frac{1}{2}} \left[C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(t) \right]^2 \log \left[C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(t) \right]^2 dt \quad (2.10b)$$

$$I_{\{\mu\}}^{(j)} = \int_{-1}^{+1} (1 - t^2)^{\alpha_j + \mu_{j+1} - \frac{1}{2}} \left[C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(t) \right]^2 \log(1 - t^2) dt. \quad (2.10c)$$

donde $S(C_n^\alpha)$ es la entropía del polinomio de Gegenbauer de grado n y parametro α (ver Sección 1.2). Además la integral $I_{\{\mu\}}^{(j)}$ se puede calcular analíticamente

utilizando la ecuación (1.18) del Teorema (1.3), obteniéndose que

$$S(Y; D) = \log 2\pi - \sum_{j=1}^{D-2} \log N_{l, \{\mu\}}^{(j)} + \sum_{j=1}^{D-2} N_{l, \{\mu\}}^{(j)} S(C_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}) \quad (2.11)$$

$$- \sum_{j=1}^{D-2} \mu_{j+1} \left[2\psi(2\alpha_j + \mu_j + \mu_{j+1}) - 2\psi(\alpha_j + \mu_j) - 2\log 2 - \frac{1}{\alpha_j + \mu_j} \right]$$

Si expresamos la integral (2.10b) en termino de los polinomios ortonormales de Gegenbauer, tenemos finalmente que

$$S(Y; D) = \log 2\pi + \sum_{j=1}^{D-2} E(\hat{C}_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}) \quad (2.12a)$$

$$- \sum_{j=1}^{D-2} \mu_{j+1} \left[2\psi(2\alpha_j + \mu_j + \mu_{j+1}) - 2\psi(\alpha_j + \mu_j) - 2\log 2 - \frac{1}{\alpha_j + \mu_j} \right]$$

con

$$E(\hat{C}_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}) = - \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\alpha_j + \mu_{j+1} - \frac{1}{2}} \left[\hat{C}_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(t) \right]^2 \log \left[\hat{C}_{\mu_j - \mu_{j+1}}^{\alpha_j + \mu_{j+1}}(t) \right]^2 dt \quad (2.12b)$$

la entropía de los polinomios ortonormales de Gegenbauer de grado $\mu_j - \mu_{j+1}$ y parametro $\alpha_j + \mu_{j+1}$.

Se observa por tanto que la determinación de la entropía espacial de una partícula en un potencial central arbitrario se reduce al cálculo de la entropía de los polinomios de Gegenbauer. En particular, se tiene que:

(i) Para $D = 2$, la entropía $S(Y; D)$ es

$$S(Y; 2) = \log 2\pi. \quad (2.13)$$

Notar que $S(Y; 2)$ es independiente del numero cuántico magnetico m .

(ii) En el caso tridimensional, la ecuación (2.11) nos dice que la entropía espacial es

$$S(Y; 3) = - \int |Y_{lm}(\Omega_3)|^2 \log |Y_{lm}(\Omega_3)|^2 d\Omega_3$$

$$= \log 2\pi - \log \left[\frac{(l + \frac{1}{2})(l - |m|)! \left[\Gamma(|m| + \frac{1}{2}) \right]^2}{\pi 2^{-2|m|} (l + |m|)!} \right]$$

$$+ \frac{(l + 1/2)(l - |m|)! \left[\Gamma(|m| + \frac{1}{2}) \right]^2}{\pi 2^{-2|m|} (l + |m|)!} S(C_{l-|m|}^{|m| + \frac{1}{2}})$$

$$- |m| \left[2\psi(l + |m| + 1) - 2\psi(l + \frac{1}{2}) - 2\log 2 - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] \quad (2.14)$$

o bien

$$S(Y; 3) = \log 2\pi + E(\hat{C}_{l-|m|}^{|m|+\frac{1}{2}}) - |m| \left[2\psi(l + |m| + 1) - 2\psi(l + \frac{1}{2}) - 2\log 2 - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] \quad (2.15)$$

donde se ha hecho uso de la ecuación (2.12b), obteniéndose la entropía de los armónicos esféricos ordinarios en términos de la entropía de los polinomios ortonormales de Gegenbauer, ya analizada en la sección 1.2. Por completitud, digamos que la combinación de las ecuaciones (2.6) y (2.14) permite escribir la entropía espacial

$$S(Y; 3) = -\log \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right) + \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right) S(P_l^m) \quad (2.16a)$$

en términos de

$$S(P_l^m) = -\int_{-1}^{+1} [P_l^m(t)]^2 \log [P_l^m(t)]^2 dt \quad (2.16b)$$

que denota la entropía de la función de Legendre $P_l^m(t)$.

2.2.- Oscilador Armónico Monodimensional

En esta Sección se aborda el cálculo de la entropía del oscilador armónico monodimensional. Se muestra que dicha magnitud viene determinada por la entropía de los polinomios de Hermite (cuyo estudio fue considerado detalladamente en el apartado 1.5.2) tal como expresan las ecuaciones (2.24) y (2.29). Ante la imposibilidad de calcular de forma exacta esta última noción polinómica (al menos hasta el momento) en términos del grado del polinomio, se estudia analíticamente el comportamiento asintótico de las entropías físicas del sistema. Se obtienen las expresiones (2.30), que son aplicables en la región altamente excitada del espectro de niveles energéticos (precisamente allá donde las dificultades computacionales de tales entropías son más grandes). Finalmente, se lleva a cabo un estudio numérico de la convergencia de las entropías a tales valores asintóticos, observando su comportamiento para valores crecientes del número cuántico principal n .

2.2.1.- Densidad de Born y valores esperados

El oscilador armónico monodimensional viene caracterizado por el potencial

$$V(x) = -\frac{1}{2}\lambda^2 x^2$$

La solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger en el espacio de posiciones viene dada por [GAL89]

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\lambda^{1/2}}{2^n n! \pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2} H_n(\sqrt{\lambda}x)$$

donde $H_n(x)$ es el polinomio de Hermite de grado n . La energía correspondiente es

$$E_n = \lambda \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.17)$$

En el espacio de momentos, la correspondiente autosolución del oscilador es [GAL89]

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_n(p) &= \left(\frac{1}{2^n n! \pi^{1/2} \lambda^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2\lambda} p^2} H_n(p/\sqrt{\lambda}) \\ &= \frac{1}{\lambda} \psi_n(p/\lambda) \end{aligned}$$

y las densidades de Born son

$$\rho(x) = |\psi_n(x)|^2 = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \frac{1}{2^n n!} e^{-\lambda x^2} [H_n(\sqrt{\lambda}x)]^2, \quad (2.18a)$$

$$\gamma(p) = |\hat{\psi}_n(p)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda\pi} 2^n n!} e^{-p^2/\lambda} [H_n(p/\sqrt{\lambda})]^2, \quad (2.18b)$$

respectivamente en los espacios de posiciones y de momentos. En términos de los polinomios de Hermite ortonormales, $\hat{H}_n(x)$, estas densidades son

$$\rho(x) = \sqrt{\lambda} e^{-\lambda x^2} [\hat{H}_n(\sqrt{\lambda}x)]^2, \quad (2.19a)$$

$$\gamma(p) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} e^{-p^2/\lambda} [\hat{H}_n(p/\sqrt{\lambda})]^2. \quad (2.19b)$$

De paso, señalemos que los valores esperados radiales correspondientes a este sistema son:

$$\begin{aligned} \langle |x|^\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^\alpha \rho(x) dx \\ &= \lambda^{-\alpha/2} 2^{n-\alpha} \frac{\Gamma(\alpha+1)}{n!} \sum_{j=0}^n \frac{j!}{2^j} \binom{n}{j} \frac{1}{\Gamma(\alpha/2 - n + j + 1)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde se ha usado la ecuación (1.85).

De igual forma hallamos, utilizando (1.61a), el valor esperado logarítmico

$$\langle \log |x| \rangle = -\frac{1}{2} \log \lambda - \frac{\gamma_E}{2} - \log 2 + \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-2)^j}{j+1} \binom{n}{n-k-1} \quad (2.21)$$

donde la constante $\gamma_E = 0.5772156649\dots$ denota la constante de Euler.

Los correspondientes valores esperados en el espacio de momentos son

$$\begin{aligned} \langle |p|^\alpha \rangle &= \lambda^{\alpha/2} 2^{n-\alpha} \frac{\Gamma(\alpha+1)}{n!} \sum_{j=0}^n \frac{j!}{2^j} \binom{n}{j} \frac{1}{\Gamma(\alpha/2 - n + j + 1)} \\ &= \lambda^\alpha \langle |x|^\alpha \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \langle \log |p| \rangle &= \frac{1}{2} \log \lambda - \frac{\gamma_E}{2} - \log 2 + \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-2)^j}{j+1} \binom{n}{n-k-1} \\ &= \langle \log |x| \rangle + \log \lambda \end{aligned} \quad (2.23)$$

Es conveniente notar que el conocimiento de los valores esperados radiales y de momento, aparte de su significado físico intrínseco, caracterizan completamente las densidades monoparticulares $\rho(x)$ y $\gamma(p)$, respectivamente [GIL81]. Mencionemos finalmente que aunque las expresiones que acabamos de obtener para estos valores esperados eran conocidas y usadas en muchos casos especiales (valores específicos de α), no se conocían sus formas generales hasta hace poco [YAN94c, WEE94].

2.2.2.- Entropía

Teniendo en cuenta las expresiones (2.18a) y (2.18b) de las densidades de Born de este sistema, la entropía de Boltzman-Shannon es

$$\begin{aligned} S_\rho &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \log \rho(x) dx \\ &= \log(\sqrt{\pi} 2^n n! \lambda^{-\frac{1}{2}}) + n + \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} S(H_n), \end{aligned} \quad (2.24a)$$

en el espacio de posición, y

$$\begin{aligned} S_\gamma &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(p) \log \gamma(p) dp \\ &= \log(\sqrt{\pi} 2^n n! \lambda^{\frac{1}{2}}) + n + \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} S(H_n), \end{aligned} \quad (2.24b)$$

en el espacio de momentos. Como ya se hizo notar en el capítulo anterior, el símbolo

$$S(H_n) = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} [H_n(t)]^2 \log [H_n(t)]^2 dt \quad (2.25)$$

denota la entropía de los polinomios de Hermite. Sumando ambas ecuaciones, se obtiene que

$$S_\rho + S_\gamma = 2 \log(\sqrt{\pi} 2^n n!) + 2n + 1 + \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{n-1} n!} S(H_n) \quad (2.26)$$

observandose que la suma de entropías es independiente de la constante λ del oscilador.

Para el estado fundamental y primer estado excitado podemos hacer un cálculo exacto. Para el estado fundamental ($n = 0$) obtenemos

$$S_\rho = \frac{1}{2} \log(e\pi/\lambda), \quad (2.27a)$$

$$S_\gamma = \frac{1}{2} \log(e\pi\lambda), \quad (2.27b)$$

mientras que para el primer estado excitado ($n = 1$) la entropía es

$$S_\rho = -\frac{1}{2} \log \frac{\lambda e}{4\pi} + \gamma_E, \quad (2.28a)$$

$$S_\gamma = -\frac{1}{2} \log \frac{e}{4\pi\lambda} + \gamma_E, \quad (2.28b)$$

Se observa que en el estado fundamental la suma de entropías $S_\rho + S_\gamma = \log(e\pi)$. Por tanto, la relación de indeterminación de Bialynicki-Birula y Mycielski [BIA75] se satura. Ello es debido al carácter gaussiano de su función de onda.

En general no hemos sido capaces de calcular de forma exacta y cerrada las entropías de este sistema para un estado arbitrario debido a la imposibilidad de calcular analíticamente la entropía de los polinomios de Hermite $S(H_n)$ en términos del grado n . Ello si ha sido posible en el caso asintótico.

2.2.3.- Comportamiento asintótico de la entropía

Utilizando $H_n(x) = k_n \hat{H}_n(x)$, siendo $k_n^2 = \sqrt{\pi} 2^n n!$ el cuadrado de la norma de los polinomios de Hermite y $\hat{H}_n(x)$ los polinomios ortonormales de Hermite, en (2.25), tenemos

$$S(H_n) = -k_n^2 \log k_n^2 + k_n^2 E(\hat{H}_n)$$

Esta expresión junto con (2.24a) y (2.24b) permite obtener

$$S_\rho = -\frac{1}{2} \log \lambda + n + \frac{1}{2} + E(\hat{H}_n) \quad (2.29a)$$

$$S_\gamma = \frac{1}{2} \log \lambda + n + \frac{1}{2} + E(\hat{H}_n) \quad (2.29b)$$

respectivamente. Además, usando las fórmula asintótica (1.62), de la entropía de los polinomios de Hermite, i.e.

$$E(\hat{H}_n) = -n + \ln \sqrt{2n} - \frac{3}{2} + \log \pi + o(1)$$

en la expresiones de S_ρ y S_γ , obtenemos el comportamiento asintótico de ambas entropías

$$S_\rho = -\frac{1}{2} \log \lambda + \log \left(\frac{\pi}{e} \sqrt{2n} \right) + o(1) \quad (2.30a)$$

$$S_\gamma = \frac{1}{2} \log \lambda + \log \left(\frac{\pi}{e} \sqrt{2n} \right) + o(1) \quad (2.30b)$$

así como el de su suma

$$S_\rho + S_\gamma = \log \left(\frac{2\pi^2}{e^2} n \right) + o(1) \quad (2.30c)$$

independiente de la constante del oscilador. La suma verifica la desigualdad de Bialynicki-Birula y Mycielski.

El comportamiento logarítmico con n de ambas expresiones cabe ser esperado ya que $\exp(S_\rho + S_\gamma)$ está acotado por $\Delta x \Delta p$ [BIA75], que es igual a $n + \frac{1}{2}$

2.2.4.- Estudio numérico

En la Figura 2.1 se representan los valores de $S_\rho + \frac{1}{2} \log \lambda$ con respecto a n . Se observa su comportamiento creciente con respecto al número cuántico n . Esta magnitud es igual a $S_\gamma - \frac{1}{2} \log \lambda$, por lo que esta última no se representa.

En la Figura 2.2 se estudia la convergencia de $S_\rho + \frac{1}{2} \log \lambda$ a su valor asintótico $\log \left(\frac{\pi}{e} \sqrt{2n} \right)$.

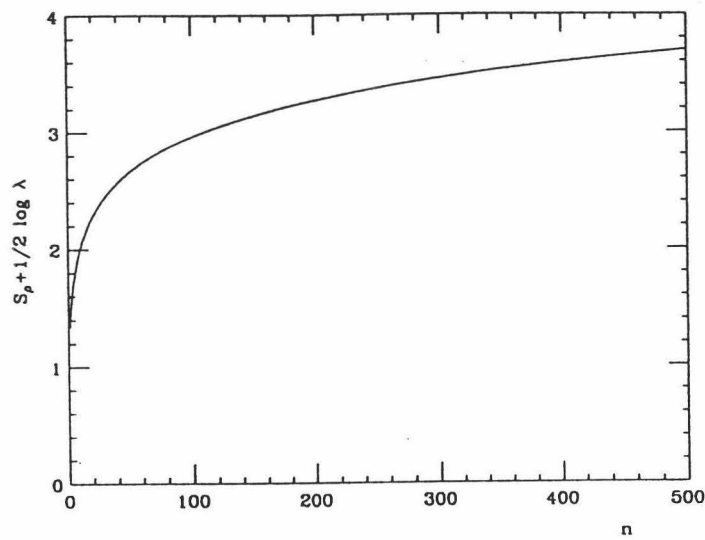


Figura 2.1: Valores numéricos de $S_\rho + \frac{1}{2} \log \lambda$ para el oscilador armónico monodimensional, de acuerdo a la ecuación (2.24a)

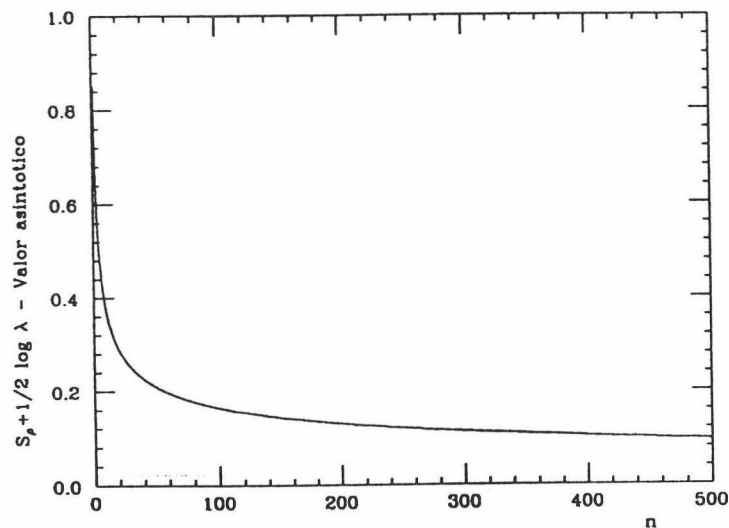


Figura 2.2: Estudio de la convergencia de la entropía del oscilador armónico monodimensional. Los valores numéricos de la entropía S_ρ y su comportamiento asintótico viene dados por las ecuaciones (2.24a) y (2.30a), respectivamente

2.3.- Oscilador Armónico D -Dimensional

En esta sección abordamos el estudio de las entropías de información de posiciones y momento de un oscilador armónico D -dimensional. Para ello se empieza recordando las densidades de Born del sistema y calculando los valores esperados radiales y logarítmicos correspondientes a tales densidades (ver Apartado 2.3.1). A continuación en el apartado 2.3.2, se pone de manifiesto que las entropías del oscilador quedan caracterizadas completamente por las entropías de los polinomios de Laguerre y de los armónicos esféricos. Y ello se hace dando las correspondientes expresiones analíticas para un estado arbitrario del sistema. Ha de decirse inmediatamente que, como la entropía de los armónicos esféricos puede expresarse en términos de los polinomios de Gegenbauer, todo se reduce al cálculo de las entropías de los polinomios de Laguerre y de Gegenbauer. Finalmente y dado que las entropías de estos últimos objetos han podido calcularse analíticamente solo cuando el grado de los polinomios involucrados es muy grande, hemos llevado a cabo un estudio asintótico de las entropías físicas del oscilador. Este estudio nos ha permitido el hallazgo de expresiones analíticas para las entropías del sistema en la región altamente excitada del espectro (ver Apartado 2.3.3) y nos ha llevado a estudiar numéricamente tales entropías en una variedad de estados excitados del oscilador (ver Apartado 2.3.4) observándose cómo las entropías alcanzan el valor asintótico anteriormente mencionado.

2.3.1.- Densidades de Born y valores esperados

El oscilador armónico D -dimensional ($D \geq 2$) es el sistema caracterizado por el potencial

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2} \lambda r^2$$

donde $r = (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_D^2)^{1/2}$. Las autofunciones de este potencial son [LOU60a, NIK91]

$$\Psi_{n,l,\{\mu\}}(\vec{r}) = \left[\frac{2n! \lambda^{l+\frac{D}{2}}}{\Gamma(n+l+\frac{D}{2})} \right]^{\frac{1}{2}} r^l e^{-\frac{\lambda r^2}{2}} L_n^{l+\frac{D}{2}-1}(\lambda r^2) Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D),$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$ y $l = 0, 1, 2, \dots$, siendo

$$E_{n,l} = \lambda \left(2n + l + \frac{D}{2} \right). \quad (2.31)$$

el autovalor energético correspondiente.

La transformada de Fourier de $\Psi_{n,l,\{\mu\}}(\vec{r})$ da la autofunción en el espacio de momentos:

$$\hat{\Psi}_{n,l,\{\mu\}}(\vec{p}) = \left[\frac{2n!\lambda^{-l-\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(n+l+\frac{D}{2}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} p^l e^{-\frac{p^2}{2\lambda}} L_n^{l+\frac{D}{2}-1} \left(\frac{p^2}{\lambda} \right) Y_{l,\{\mu\}}(\hat{\Omega}_D),$$

siendo $\hat{\Omega}_D$ el ángulo sólido en el espacio de momentos.

Las densidades de Born correspondientes a estas autofunciones son

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2n!\lambda^{l+\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(n+l+\frac{D}{2}\right)} r^{2l} e^{-\lambda r^2} \left[L_n^{l+\frac{D}{2}-1}(\lambda r^2) \right]^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2, \quad (2.32a)$$

$$\begin{aligned} \gamma(\vec{p}) &= \frac{2n!\lambda^{-l-\frac{D}{2}}}{\Gamma\left(n+l+\frac{D}{2}\right)} p^{2l} e^{-p^2/\lambda} \left[L_n^{l+\frac{D}{2}-1}(p^2/\lambda) \right]^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\hat{\Omega}_D)|^2 \\ &= \frac{1}{\lambda^D} \rho\left(\frac{\vec{p}}{\lambda}\right). \end{aligned} \quad (2.32b)$$

En términos de los polinomios ortonormales de Laguerre $\hat{L}_n^\alpha(x)$, las expresiones de ambas densidades se simplifican como sigue:

$$\rho(\vec{r}) = 2\lambda^{l+\frac{D}{2}} r^{2l} e^{-\lambda r^2} \left[\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}(\lambda r^2) \right]^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2, \quad (2.33a)$$

$$\gamma(\vec{p}) = 2\lambda^{-l-\frac{D}{2}} p^{2l} e^{-p^2/\lambda} \left[\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}(p^2/\lambda) \right]^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\hat{\Omega}_D)|^2 \quad (2.33b)$$

Usando estas densidades podemos hallar fácilmente los valores esperados radiales y de momento, con la ayuda de (1.59)

$$\langle r^\alpha \rangle = \frac{\lambda^{-\alpha/2} n!}{\Gamma\left(n+l+\frac{D}{2}\right)} \sum_{i=0}^n \binom{\alpha/2}{n-i}^2 \frac{\Gamma\left(l+\frac{D+\alpha}{2}+i\right)}{i!} \quad (2.34a)$$

$$\begin{aligned} \langle p^\alpha \rangle &= \frac{\lambda^{\alpha/2} n!}{\Gamma\left(n+l+\frac{D}{2}\right)} \sum_{i=0}^n \binom{\alpha/2}{n-i}^2 \frac{\Gamma\left(l+\frac{D+\alpha}{2}+i\right)}{i!} \\ &= \lambda^\alpha \langle r^\alpha \rangle \end{aligned} \quad (2.34b)$$

Mencionemos que los valores esperados $\langle r^\alpha \rangle$ fueron calculados para el oscilador isótropo tridimensional en [WAH66] y más recientemente en [WEE94]

Igualmente podemos hallar el valor del valor esperado logarítmico radial

$$\begin{aligned}
 \langle \log r \rangle &= \int_0^\infty \log r \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &= -\frac{1}{2} \log \lambda + \int_0^\infty t^{l+\frac{D}{2}-1} e^{-t} L_n^{l+\frac{D}{2}-1}(t) dt \\
 &= -\frac{1}{2} \log \lambda + \frac{1}{2} \psi(n+l+\frac{D}{2})
 \end{aligned} \tag{2.35a}$$

(donde se ha usado la expresión (1.61a)) y del valor esperado logarítmico en el espacio de momentos

$$\begin{aligned}
 \langle \log p \rangle &= \frac{1}{2} \log \lambda + \frac{1}{2} \psi(n+l+\frac{D}{2}) \\
 &= \langle \log r \rangle + \log \lambda
 \end{aligned} \tag{2.35b}$$

2.3.2.- Entropía

La entropía de Boltzman-Shannon para este sistema , utilizando las expresiones (2.32a) y (2.32b) son

$$\begin{aligned}
 S_\rho &= - \int \rho(\vec{r}) \log \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &= - \log \left(\frac{2n!}{\Gamma(n+l+D/2)} \right) + \frac{D}{2} (1 - \log \lambda) + 2n + l \\
 &\quad - \frac{n!}{\Gamma(n+l+D/2)} (lI_1 - S(L_n^{l+\frac{D}{2}-1})) + S(Y; D),
 \end{aligned} \tag{2.36a}$$

$$\begin{aligned}
 S_\gamma &= - \int \gamma(\vec{p}) \log \gamma(\vec{p}) d\vec{p} \\
 &= - \log \left(\frac{2n!}{\Gamma(n+l+D/2)} \right) + \frac{D}{2} (1 + \log \lambda) + 2n + l \\
 &\quad - \frac{n!}{\Gamma(n+l+D/2)} (lI_1 - S(L_n^{l+\frac{D}{2}-1})) + S(Y; D),
 \end{aligned} \tag{2.36b}$$

donde $S(Y; D)$ es la entropía de los armónicos hiperesféricos y las integrales I_1 e $S(L_n^{l+\frac{D}{2}-1})$ vienen dadas por las expresiones

$$I_1 = \int_0^\infty t^{l-1+D/2} e^{-t} \log t \left(L_n^{l-1+D/2}(t) \right)^2 dt, \tag{2.36c}$$

$$S(L_n^{l+\frac{D}{2}-1}) = - \int_0^\infty t^{l-1+D/2} e^{-t} \left(L_n^{l-1+D/2}(t) \right)^2 \log \left(L_n^{l-1+D/2}(t) \right)^2 dt, \tag{2.36d}$$

donde $S(L_n^{l+\frac{D}{2}-1})$ es la entropía del polinomios de Laguerre de grado n y parametro $l-1+\frac{D}{2}$.

Esta última integral se expresa en terminos de los polinomios ortonormales de Laguerre por medio de

$$S(L_n^{l+\frac{D}{2}-1}) = -k_n^2 \log k_n^2 + k_n^2 E(\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}).$$

donde

$$E(\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}) = \int_0^\infty t^{l-1+D/2} e^{-t} \left(\hat{L}_n^{l-1+D/2}(t) \right)^2 \log \left(\hat{L}_n^{l-1+D/2}(t) \right)^2 dt \quad (2.37)$$

es la entropía del polinomio ortonormal de Laguerre de grado n y parametro $l - 1 + \frac{D}{2}$, y

$$k_n^2 = \frac{\Gamma\left(n + l + \frac{D}{2}\right)}{n!}$$

es el cuadrado de la norma del polinomio $L_n^{l-1+D/2}(x)$. Entonces, las expresiones (2.36a) y (2.36b) toman la forma

$$S_\rho = 2n + l + \frac{D}{2}(1 - \log \lambda) - \log 2 - l\psi\left(n + l + \frac{D}{2}\right) + E(\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}) + S(Y; D) \quad (2.38a)$$

$$S_\gamma = 2n + l + \frac{D}{2}(1 + \log \lambda) - \log 2 - l\psi\left(n + l + \frac{D}{2}\right) + E(\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}) + S(Y; D) \quad (2.38b)$$

que muestran los valores exactos de las entropías de posición y momento, respectivamente, en términos de las entropías del armónico esférico y del polinomio de Laguerre asociado con el estado en cuestión. Como ya se ha señalado anteriormente, no se conoce analíticamente aún el valor de estas entropías matemáticas.

La suma de las entropías viene dada por

$$S_\rho + S_\gamma = 4n + 2l + D - 2\log 2 - 2l\psi\left(n + l + \frac{D}{2}\right) + 2E(\hat{L}_n^{l+\frac{D}{2}-1}) + 2S(Y; D)$$

que es independiente del parametro del oscilador λ .

Para el estado fundamental, las entropías S_ρ y S_γ valen

$$S_\rho = -\frac{D}{2} \log\left(\frac{\lambda}{\pi}\right) + \frac{D}{2}, \quad (2.39a)$$

$$S_\gamma = \frac{D}{2} \log(\lambda\pi) + \frac{D}{2}. \quad (2.39b)$$

siendo la suma de ambas

$$S_\rho + S_\gamma = D(1 + \log \pi)$$

que satura la relación de indeterminación de BBM [BIA75].

Veamos las expresiones en los casos bi- y tridimensional

Oscilador armónico bidimensional

Para el oscilador armónico bidimensional tenemos dos números cuánticos, n y m . El estado fundamental tiene la entropía usual y el primer estado excitado ($n = 0, |m| = 1$) tiene las entropías:

$$S_\rho = \log(e\pi/\lambda) + \gamma_E,$$

$$S_\gamma = \log(e\pi\lambda) + \gamma_E.$$

donde γ_E es la constante de Euler.

Para un estado excitado arbitrario, n, m , la entropía es, de las ecuaciones (2.38a) y (2.38b) con $D = 2$ y $l = |m|$,

$$S_\rho = 2n + |m| + 1 + \log(\pi/\lambda) - |m|\psi(n + |m| + 1) + E(\hat{L}_n^{|m|}) \quad (2.40a)$$

$$S_\gamma = 2n + |m| + 1 + \log(\pi\lambda) - |m|\psi(n + |m| + 1) + E(\hat{L}_n^{|m|}) \quad (2.40b)$$

donde la entropía $E(\hat{L}_n^{|m|})$ viene dada por (2.37). La entropía del armónico esférico bidimensional $S(Y; 2)$ se ha sustituido por su valor explícito, $S(Y; 2) = \log 2\pi$. Notar que las entropías de los estados (n, m) y $(n, -m)$ son iguales.

Oscilador armónico tridimensional

En el oscilador armónico tridimensional tenemos tres números cuánticos n, l y m . Para el estado fundamental tenemos las expresiones usuales (2.39a) y (2.39b). Para los primeros estados excitados ($n = 0, l = 1, |m|$), tenemos las entropías $S_\rho^{n,l,|m|}$:

$$S_\rho^{0,1,0} = \log[2(\pi/\lambda)^{3/2}] + \gamma_E + 1/2, \quad (2.41a)$$

$$S_\gamma^{0,1,0} = \log[2(\pi\lambda)^{3/2}] + \gamma_E + 1/2, \quad (2.41b)$$

$$S_\rho^{0,1,1} = \frac{3}{2} \log[\pi/\lambda] + \gamma_E + 3/2, \quad (2.41c)$$

$$S_\gamma^{0,1,1} = \frac{3}{2} \log[\pi\lambda] + \gamma_E + 3/2, \quad (2.41d)$$

donde γ_E es la constante de Euler.

Para un estado excitado arbitrario $(n, l, |m|)$ utilizamos las expresiones (2.38a) y (2.38b) con $D = 3$, siendo la integral $S(Y; 3)$ la correspondiente entropía de los armónicos esféricos en el espacio tridimensional, dada por (2.15).

Se obtiene

$$S_\rho = 2n + l + \frac{3}{2}(1 - \log \lambda) - l\psi(n + l + \frac{3}{2}) + E(\hat{L}_n^{l+\frac{1}{2}}) \\ + \log \pi + E(\hat{C}_{l-|m|}^{|m|+\frac{1}{2}}) \\ - |m| \left[2\psi(l + |m| + 1) - 2\psi(|m| + \frac{1}{2}) - 2 \log 2 - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] \quad (2.42a)$$

$$S_\gamma = 2n + l + \frac{3}{2}(1 + \log \lambda) - l\psi(n + l + \frac{3}{2}) + E(\hat{L}_n^{l+\frac{1}{2}}) \\ + \log \pi + E(\hat{C}_{l-|m|}^{|m|+\frac{1}{2}}) \\ - |m| \left[2\psi(l + |m| + 1) - 2\psi(|m| + \frac{1}{2}) - 2 \log 2 - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] \quad (2.42b)$$

Como en el caso bidimensional, notar que las entropías de los estados (n, l, m) y $(n, l, -m)$ son iguales.

2.3.3.- Comportamiento asintótico de la entropía

Utilizando en las expresiones (2.38a) y (2.38b) el comportamiento asintótico de la entropía $E(\hat{L}_n^\alpha)$ dado por (1.58a), obtenemos el comportamiento asintótico (i.e. para valores grandes de n) de la entropía de Boltzman-Shannon del oscilador armónico D -dimensional,

$$S_\rho = \frac{D}{2} \log n - \frac{D}{2} \log \lambda + \log \pi - 1 + S(Y; D) + o(1) \quad (2.43a)$$

$$S_\gamma = \frac{D}{2} \log n + \frac{D}{2} \log \lambda + \log \pi - 1 + S(Y; D) + o(1) \quad (2.43b)$$

en los espacios de posiciones y momentos, respectivamente. Su suma es

$$S_\rho + S_\gamma = D \log n + 2 \log \pi - 2 + 2S(Y; D) \quad (2.44)$$

Es interesante el caso bidimensional, en el que el comportamiento asintótico de las entropías se reduce a

$$S_\rho = \log n - \log \lambda + \log 2\pi^2 - 1 + o(1) \quad (2.45a)$$

$$S_\gamma = \log n + \log \lambda + \log 2\pi^2 - 1 + o(1) \quad (2.45b)$$

Observar la independencia de la asintótica de S_ρ y S_γ en el caso bidimensional con respecto a m .

2.3.4.- Estudio numérico

Ante la imposibilidad de calcular la entropía del oscilador armónico D -dimensional salvo en sus estados de más baja y más alta energía (i.e. para pequeños y grandes valores de n), a continuación hemos llevado a cabo un estudio numérico de tal magnitud para distintos estados excitados y varios tipos de osciladores multidimensionales. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 2.3-2.8. Las cuatro primeras se refieren al oscilador bidimensional mientras que las dos restantes (2.7 y 2.8) lo hacen al oscilador tridimensional.

Veamos en primer lugar el caso $D = 2$. En las Figuras 2.3 y 2.4 se analiza la dependencia con los números cuánticos n y m de las entropías S_ρ y S_γ del oscilador armónico bidimensional, con parametro de oscilador $\lambda = \frac{1}{2}$, así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, en los estados excitados ($n, |m| = 3$) con $n = 0 - 60$ y ($n = 4, |m|$) con $m = 0 - 55$, respectivamente. En ambas se observa un comportamiento global en n y $|m|$ similar al observado en el oscilador armónico monodimensional con n . Se debe recordar que en ambos casos la energía del sistema aumenta con el número cuántico principal n y también con $|m|$ en el oscilador armónico bidimensional, como muestran las ecuaciones (2.17) y (2.31), respectivamente.

En la Figura 2.5 se observan los valores numéricos de $S_\rho + \log \lambda$ (que, de acuerdo a la expresión (2.40a), es independiente del parametro del oscilador λ) para los estados excitados caracterizados por los numeros cuánticos ($n, m = 0$) con $n = 0 - 500$. En la Figura 2.6 se representa la diferencia entre la entropía desplazada $S_\rho + \log \lambda$ y su comportamiento asintótico, dado por la ecuación (2.45a), observandose la convergencia existente entre ambas.

En la Figura 2.7 se da la dependencia en n de las entropías S_ρ y S_γ , así como de su suma $S_\rho + S_\gamma$, para el oscilador armónico tridimensional con parámetro de oscilador $\lambda = \frac{1}{2}$ en los estados excitados ($n, l = 3, |m| = 2$) con $n = 0 - 50$. Se vuelve a observar un comportamiento similar al previamente encontrado en los casos mono- y bi-dimensional, posiblemente debido al hecho de que la energía de este sistema es creciente con n . Más interesante en este caso es el comportamiento de las entropías con el número cuántico magnético m al ser la energía degenerada en m . Esto se analiza en la figura 2.8, donde los valores de las entropías de posición y momento y su suma se muestran para los estados excitados ($n = 4, l, |m|$) con $l = 0 - 10$ y $|m| = 0 - l$. No hay unidades en el eje de abscisas, donde se presentan los valores de l y $|m|$. Debe recordarse que para cada l hay $l + 1$

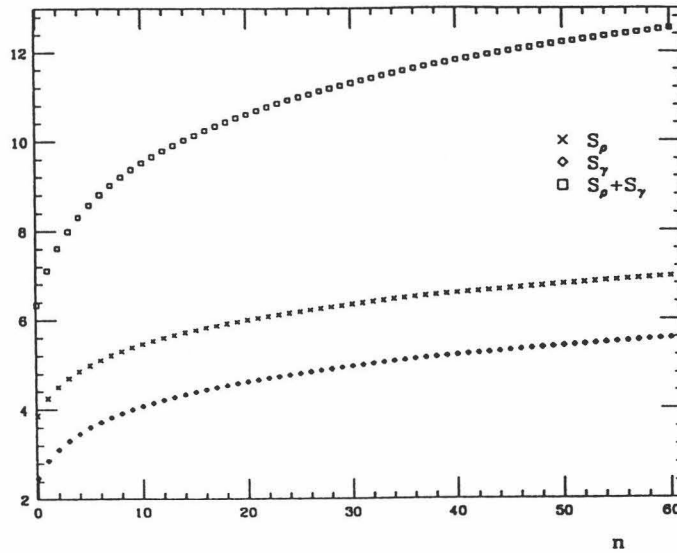


Figura 2.3: Entropías de Boltzman-Shannon en los espacios de posición S_ρ y de momentos S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, del oscilador armónico bidimensional con parámetro de oscilador $\lambda = \frac{1}{2}$, en los estados excitados ($n, |m| = 3$) con $n = 0 - 60$.

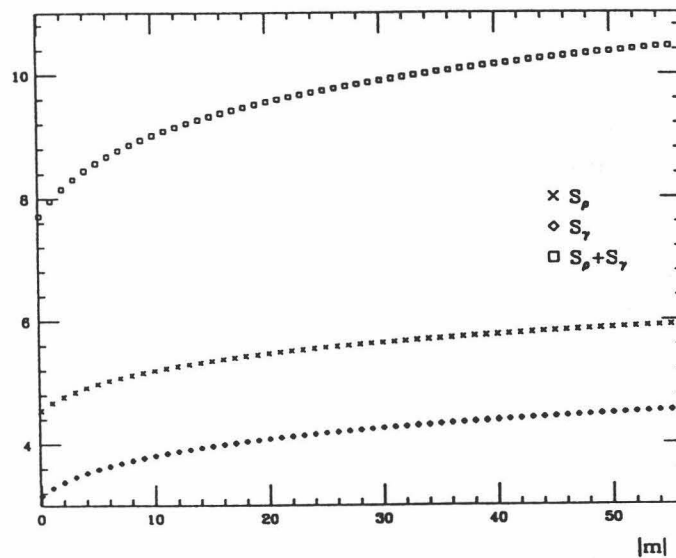


Figura 2.4: Entropías de Boltzman-Shannon en los espacios de posición S_ρ y de momentos S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, del oscilador armónico bidimensional con parámetro de oscilador $\lambda = \frac{1}{2}$, en los estados excitados ($n = 4, |m|$) con $m = 0 - 55$.

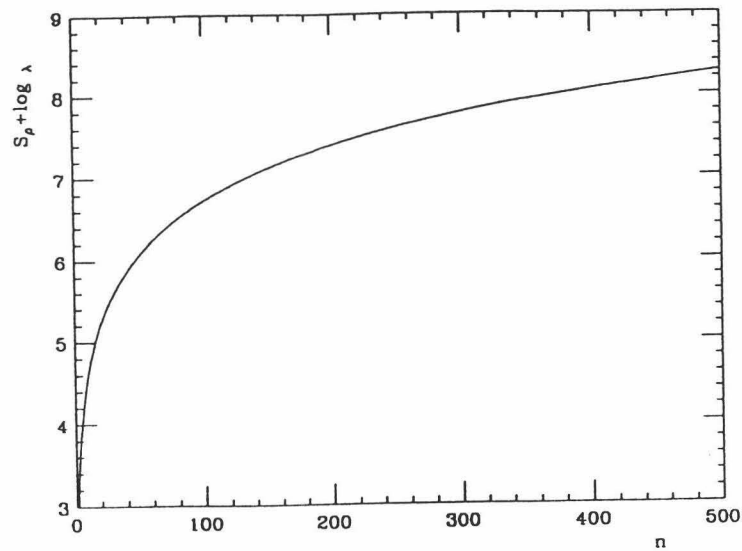


Figura 2.5: Entropía de Boltzman-Shannon desplazada $S_p + \log \lambda$, del oscilador armónico bidimensional, en los estados excitados $(n, |m| = 0)$ con $n = 0 - 500$.

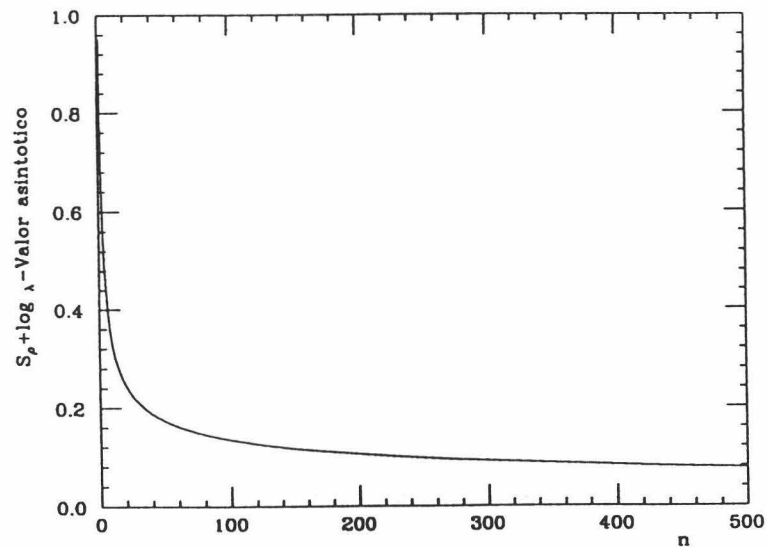


Figura 2.6: Diferencia entre la entropía de Boltzman-Shannon desplazada $S_p + \log \lambda$, y su comportamiento asintótico, del oscilador armónico bidimensional, en los estados excitados $(n, |m| = 0)$ con $n = 0 - 500$.

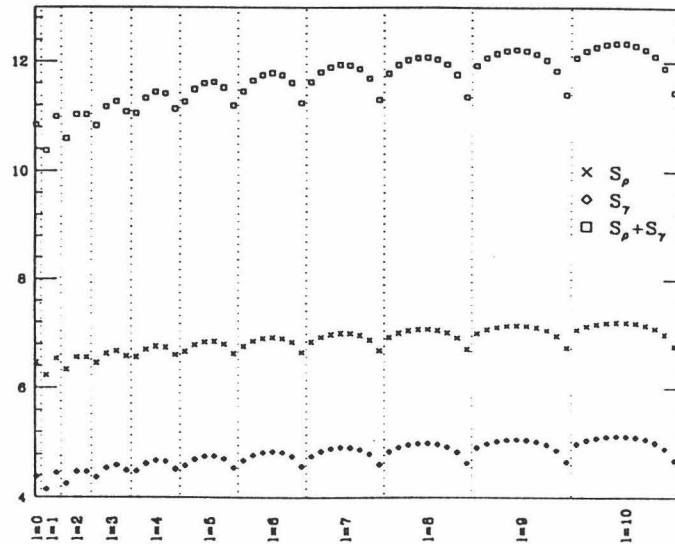


Figura 2.7: Entropías de Boltzman-Shannon en los espacios de posición S_ρ y de momentos S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, del oscilador armónico tridimensional con parámetro de oscilador $\lambda = \frac{1}{2}$, en los estados excitados $(n, l = 3, |m| = 2)$ con $n = 0 - 50$.

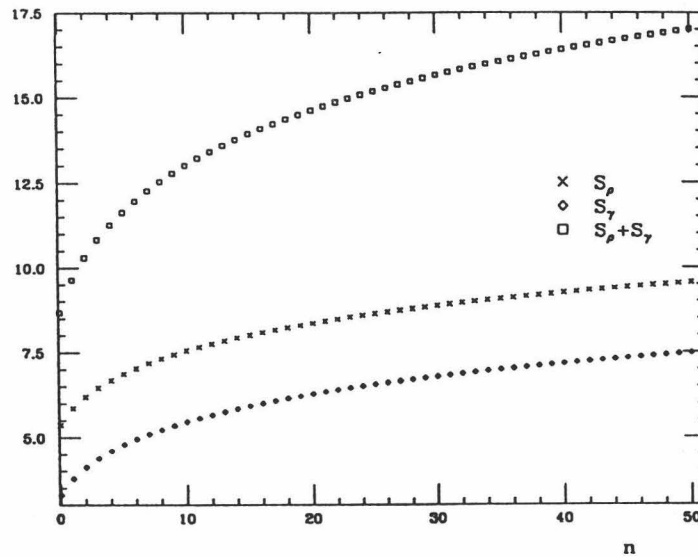


Figura 2.8: Entropías de Boltzman-Shannon en los espacios de posición S_ρ y de momentos S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, del oscilador armónico tridimensional con parámetro de oscilador $\lambda = \frac{1}{2}$, en los estados excitados $(n = 4, l, |m|)$ con $l = 0 - 10$ y $|m| = 0 - l$. Las líneas verticales separan los valores de las entropías correspondientes a estados con diferente número cuántico l .

valores de $|m|$ y entonces aparecen $l + 1$ valores de las correspondientes entropías, que presentan forma de arco. De acuerdo a las expresiones (2.38a) y (2.38b), este comportamiento se debe a la dependencia en m de la entropía del armónico esférico $Y_{l,m}(\Omega)$, $S(Y; 3)$. Los resultados numéricos mostrados en la figura 2.8 parecen indicar que ambas entropías alcanzan el valor más alto en $|m| = [(l + 1)/2]$ en el multiplete caracterizado por los números cuánticos (n, l) , donde $[a]$ es el entero más alto $\leq a$.

2.4.- Atomo de Hidrogeno Monodimensional

En esta sección se aborda el cálculo de la entropía de información del átomo de hidrógeno monodimensional, i.e. un sistema caracterizado por el potencial

$$V(x) = -\frac{1}{|x|}$$

Este sistema presenta dos peculiaridades interesantes [LOU59, DAV87, SIC88, TAN93]: un estado fundamental infinitamente ligado y estados excitados doblemente degenerados .

Aquí, después de describir las densidades de Born en los dos espacios de posición y momento y calcular los valores esperados radiales y logarítmicos correspondientes, pasaremos a mostrar que si bien la entropía de momentos puede calcularse exactamente para cualquier estado, no ocurre así con la entropía de posiciones S_p . Veremos que ello se debe a que esta magnitud está controlada por la entropía de los polinomios de Laguerre, cuyo valor solo es conocida para grandes valores del grado de tales polinomios. De aquí que estudiemos el comportamiento asintótico de la entropía S_p y analicemos numéricamente la convergencia de esta magnitud al valor asintótico analíticamente hallado.

2.4.1.- Densidades de Born y valores esperados

Empecemos señalando que la función de onda del estado fundamental de este sistema es [LOU59]

$$\Psi(x) = \alpha^{-1/2} e^{-\frac{|x|}{\alpha}}, \quad \alpha \rightarrow 0^+.$$

Tomando la transformada de Fourier obtenemos la función de onda en el espacio de momentos

$$\hat{\Psi}(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha^{1/2}}{1 + \alpha^2 p^2}, \quad \alpha \rightarrow 0^+.$$

Las correspondientes densidades en ambos espacios son

$$\rho(x) = \alpha^{-1} e^{-2\frac{|x|}{\alpha}}, \quad \alpha \rightarrow 0^+, \quad (2.46a)$$

$$\gamma(p) = \frac{2}{\pi} \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2 p^2)^2}, \quad \alpha \rightarrow 0^+. \quad (2.46b)$$

Para los estados excitados las funciones de onda son [LOU59]

$$\Psi_p(x) = \sqrt{\frac{2}{n^5}} e^{-|x|/n} |x| L_{n-1}^1(2|x|/n),$$

$$\Psi_i(x) = \sqrt{\frac{2}{n^5}} e^{-|x|/n} x L_{n-1}^1(2|x|/n),$$

donde $\Psi_p(x)$ es la función de onda de los estados pares y $\Psi_i(x)$ es la función de onda de los estados impares. Las funciones de onda en el espacio de momentos son [DAV87]

$$\hat{\Psi}_n(p) = \sqrt{\frac{2n}{\pi}} \frac{e^{\pm 2in \arctan(np)}}{1 + n^2 p^2},$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$. Los autovalores energéticos asociados son $E_n = -1/n^2$.

Consiguientemente, se tienen las expresiones

$$\rho(x) = \frac{2}{n^5} e^{-2|x|/n} x^2 \left[L_{n-1}^1(2|x|/n) \right]^2, \quad (2.47a)$$

$$\gamma(p) = \frac{2n}{\pi} \frac{1}{(1 + n^2 p^2)^2}. \quad (2.47b)$$

para las densidades de Born del sistema en los espacios de posición y momento, respectivamente. En términos de los polinomios ortonormales de Laguerre, $\rho(x)$ toma la forma

$$\rho(x) = \frac{2}{n^4} e^{-2|x|/n} x^2 \left[\hat{L}_{n-1}^1(2|x|/n) \right]^2$$

Los valores esperados radiales y logarítmicos de este sistema pueden ser calculados fácilmente, con la ayuda de (1.59) y (1.61b), siendo

$$\langle |x|^\alpha \rangle = \frac{n^{\alpha-2}}{2^{\alpha+1}} \sum_{i=0}^{n-1} \binom{\alpha+1}{n-i-1}^2 \frac{\Gamma(\alpha+i+3)}{i!}, \quad \alpha > -1 \quad (2.48a)$$

$$\langle \log |x| \rangle = \log \left(\frac{n}{2} \right) + 1 - \frac{1}{2n} + \psi(n+1) \quad (2.48b)$$

en el espacio de posiciones y

$$\langle |p|^\alpha \rangle = \frac{2}{\pi n^\alpha} \Gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3-\alpha}{2}\right), \quad -1 < \alpha < 3 \quad (2.49a)$$

$$\langle \log |p| \rangle = -\log n - 1 \quad (2.49b)$$

2.4.2.- Entropía

Utilizando las expresiones (2.47a) y (2.47b) calculamos las entropías de Boltzmann-Shannon del sistema

$$S_\rho = \ln 2n^3 + 3n + \frac{1}{n^2} \left(S_1(L_{n-1}^1) - \frac{1}{2} I_1 \right), \quad (2.50a)$$

$$S_\gamma = -\ln n + \ln 8\pi - 2, \quad (2.50b)$$

donde $S_1(L_{n-1}^1)$ e I_1 son las integrales

$$S_1(L_{n-1}^1) = -\int_0^\infty t^2 e^{-t} [L_{n-1}^1(t)]^2 \ln [L_{n-1}^1(t)]^2 dt. \quad (2.51a)$$

$$I_1 = \int_0^\infty t^2 e^{-t} \ln t [L_{n-1}^1(t)]^2 dt, \quad (2.51b)$$

Calculando I_1 por medio de (1.61b), expresamos (2.50a) como

$$S_\rho = \log 2n^3 + 3n - 2 + \frac{1}{n} - 2\psi(n+1) + \frac{1}{2n^2} S_1(L_{n-1}^1) \quad (2.52)$$

La suma de ambas magnitudes es

$$S_\rho + S_\gamma = 3n + 2 \log n + \frac{1}{n} + \log 16\pi - 4 - 2\psi(n+1) + \frac{1}{2n^2} S_1(L_{n-1}^1)$$

En el estado fundamental, las entropías vienen dadas por

$$S_\rho = 1 + \log \alpha, \quad (2.53a)$$

$$S_\gamma = -2 + \log 8\pi - \log \alpha, \quad (2.53b)$$

para $\alpha > 0$, siendo la suma de entropías

$$S_\rho + S_\gamma = \log 8\pi - 1, \quad (2.54)$$

independiente de α .

2.4.3.- Comportamiento Asintótico

Habida cuenta de que la integral entrópica $S_1(L_{n-1}^1)$ no puede calcularse analíticamente en términos de n , consideraremos aquí solo el caso asintótico (n grande) en el que dicha integral si se deja determinar como ya vimos en la sección 1.4. Para ello, empezamos expresando $S_1(L_{n-1}^1)$ en términos de los polinomios ortonormales de Laguerre, $\hat{L}_k^\nu(t)$, i.e.

$$S_1(L_{n-1}^1) = -2n^2 \log n + nS_1(\hat{L}_{n-1}^1)$$

donde

$$S_1(\hat{L}_{n-1}^1) = - \int_0^\infty t^2 e^{-t} [\hat{L}_{n-1}^1(t)]^2 \ln [\hat{L}_{n-1}^1(t)]^2 dt$$

Entonces, la ecuación (2.52) se escribe

$$S_\rho = 3n + \log 2n^2 + \frac{1}{n} - 2 - 2\psi(n+1) + \frac{1}{2n} S_1(\hat{L}_{n-1}^1)$$

Ahora bien, el comportamiento asintótico de $S_1(\hat{L}_{n-1}^1)$ viene dado por (1.58b). Por tanto, se obtiene directamente la expresión

$$S_\rho = 2 \log n + 2 \log 2 + \log \pi - 2 + o(1) \quad (2.55)$$

que nos da el valor asintótico de la entropía de posiciones S_ρ . Entonces, teniendo en cuenta el valor exacto (2.50b) de la entropía de momentos S_γ , se encuentra que el comportamiento asintótico de la suma de entropías es

$$S_\rho + S_\gamma = \log n + 5 \log 2 + 2 \log \pi - 4 + o(1) \quad (2.56)$$

que verifica la desigualdad de BBM.

2.4.4.- Estudio numérico

En la Figura 2.10 se representa la entropías de Boltzman-Shannon del átomo de hidrógeno monodimensional S_ρ y S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$. Se observa que ambas entropías son monótonas, creciente y decreciente, respectivamente, con el número cuántico n , de modo que la suma de ambas es creciente con n .

En la Figura 2.9 se observa la diferencia entre la entropía de Boltzman-Shanon en el espacio de posiciones, S_ρ y su comportamiento asintótico, dado por (2.55), observándose la convergencia entre ambas.

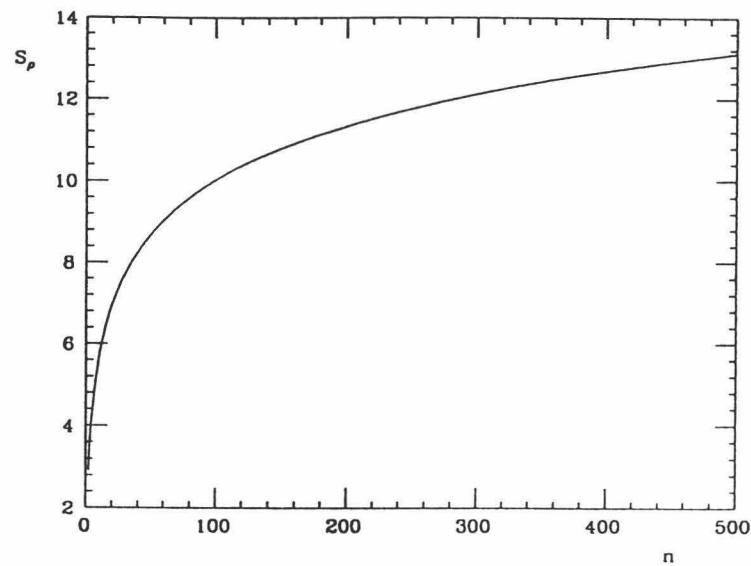


Figura 2.9: Diferencia entre la entropía del átomo de hidrógeno monodimensional en el espacio de posiciones y su comportamiento asintótico, dado por (2.55).

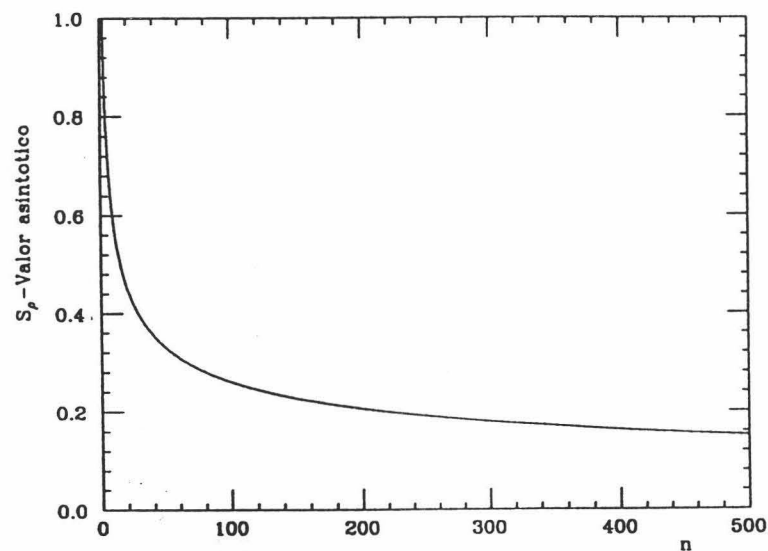


Figura 2.10: Entropías de Boltzmann-Shannon en los espacios de posición S_p y de momentos S_γ , así como su suma $S_p + S_\gamma$, del átomo de hidrógeno monodimensional en los estados excitados $n = 0 - 500$.

2.5.- Atomo de Hidrógeno D -Dimensional

En esta sección primero se calculan los valores esperados radiales y logarítmicos del átomo de hidrógeno multidimensional en los dos espacios de posiciones y de momentos y después, en el Apartado 2.5.2, se determinan las entropías físicas de este sistema en términos de dos nociones matemáticas: la entropía de los armónicos esféricos (y por tanto la entropía de los polinomios de Gegenbauer) y la integral entrópica $S_1(\hat{L}_n^\alpha)$ ya considerada en el Apartado 1.4.2.

La dificultad del tratamiento matemático de estos objetos ha impedido hasta ahora la determinación de las entropías físicas de este sistema salvo en el estado fundamental. Sin embargo, tal como se muestra en el Apartado 2.5.3, el conocimiento de tales entropías puede hacerse mucho más detallado en la región Rydberg del espectro de estados excitados dado que en tales casos los polinomios involucrados son de grado elevado y entonces las entropías matemáticas que se requieren pueden estimarse asintóticamente con alta precisión tal como ya se discutió en el primer capítulo de esta memoria. Finalmente, en el Apartado 2.5.4 se lleva a cabo un estudio numérico de dichas entropías físicas.

2.5.1.- Densidades de Born y valores esperados

El átomo de hidrógeno D -dimensional ($D \geq 2$) es el sistema cuyo potencial es

$$V(\vec{r}) = -\frac{1}{r}$$

donde $r = |\vec{r}|$, con $\vec{r} = (x_1, \dots, x_D)$.

La función de onda propia de este sistema en el espacio de posiciones es [NIE79a]

$$\Psi_{n,l,\{\mu\}}(\vec{r}) = N_{n,l} e^{-\frac{r}{2\lambda}} \left(\frac{r}{\lambda}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+D-2} \left(\frac{r}{\lambda}\right) Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D), \quad (2.57a)$$

donde $L_k^\nu(t)$ es el polinomio de Laguerre de grado k y parametro ν , $N_{n,l}$ es la constante de normalización, dada por

$$N_{n,l} = \lambda^{-D/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2\eta(n+l+D-3)!} \right)^{1/2}, \quad (2.57b)$$

con

$$\eta = n + \frac{D-3}{2}, \quad \lambda = \frac{\eta}{2}.$$

y con los números cuánticos $n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 0, 1, \dots, n - 1$. El autovalor energético correspondiente es

$$E_n = -\frac{1}{2\eta^2}.$$

La densidad de probabilidad asociada es entonces

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi_{n,l,\{\mu\}}(\vec{r})|^2 = N_{n,l}^2 e^{-\frac{r}{\lambda}} \left(\frac{r}{\lambda}\right)^{2l} \left(L_{n-l-1}^{2l+D-2} \left(\frac{r}{\lambda}\right)\right)^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2. \quad (2.58a)$$

Expresada en terminos de los polinomios ortonormales de Laguerre, la densidad se escribe

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2^{D-1}}{\eta^{D+1}} e^{-\frac{r}{\lambda}} \left(\frac{r}{\lambda}\right)^{2l} \left(\hat{L}_{n-l-1}^{2l+D-2} \left(\frac{r}{\lambda}\right)\right)^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\Omega_D)|^2. \quad (2.58b)$$

Utilizando una generalización del método descrito por Fock [AVE89], se encuentra que la función de onda en el espacio de momentos es

$$\hat{\Psi}_{n,l,\{\mu\}}(\vec{p}) = \frac{(2p_0)^{\frac{D}{2}+1}}{2^{1/2} (p^2 + p_0^2)^{\frac{D+1}{2}}} Y_{n-1,l,\{\mu\}}(\Omega_{D+1}),$$

donde $p_0^2 = -2E_n = \eta^{-2}$. Utilizando la relación existente entre los armónicos hiperesféricos en un espacio $(D + 1)$ -dimensional y los correspondientes en un espacio D -dimensional, la autofunción es igual a

$$\hat{\Psi}_{n,l,\{\mu\}}(\vec{p}) = K_{n,l} \frac{(\eta p)^l}{(1 + \eta^2 p^2)^{l + \frac{D+1}{2}}} C_{n-l-1}^{l + \frac{D-1}{2}} \left(\frac{1 - \eta^2 p^2}{1 + \eta^2 p^2}\right) Y_{l,\{\mu\}}(\hat{\Omega}_D), \quad (2.59a)$$

donde $C_n^\alpha(t)$ es el polinomio de Gegenbauer de grado n y parametro α , η tiene el mismo significado que en el espacio de posición y

$$K_{n,l} = \left(\frac{(n-l-1)!}{2\pi(n+l+D-3)!}\right)^{1/2} 2^{2l+D} \Gamma\left(l + \frac{D-1}{2}\right) \eta^{\frac{D+1}{2}}. \quad (2.59b)$$

Entonces, la densidad en el espacio de momentos es

$$\gamma(\vec{p}) = K_{n,l}^2 \frac{(\eta p)^{2l}}{(1 + \eta^2 p^2)^{2l+D+1}} \left[C_{n-l-1}^{l + \frac{D-1}{2}} \left(\frac{1 - \eta^2 p^2}{1 + \eta^2 p^2}\right) \right]^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\hat{\Omega}_D)|^2. \quad (2.60a)$$

que expresada en términos de los polinomios ortonormales, se escribe

$$\gamma(\vec{p}) = 2^{2l+D+1} \eta^D \frac{(\eta p)^{2l}}{(1 + \eta^2 p^2)^{2l+D+1}} \left[\hat{C}_{n-l-1}^{l + \frac{D-1}{2}} \left(\frac{1 - \eta^2 p^2}{1 + \eta^2 p^2}\right) \right]^2 |Y_{l,\{\mu\}}(\hat{\Omega}_D)|^2. \quad (2.60b)$$

En el espacio de posiciones, los valores esperados radiales y logarítmicos son

$$\langle r^\alpha \rangle = \frac{\eta^{\alpha-1} (n-l-1)!}{2^{\alpha+1} (n+l+D-3)!} \times \sum_{i=0}^{n-l-1} \binom{\alpha+1}{n-l-i-1}^2 \frac{\Gamma(\alpha+2l+D+i)}{i!} \quad (2.61a)$$

$$\langle \log r \rangle = \log \lambda + \frac{2n-2l-1}{2\eta} + \psi(n+l+D-2) \quad (2.61b)$$

donde se han utilizado (1.59) y (1.61b), respectivamente.

En el espacio de momentos, los valores esperados radiales

$$\begin{aligned} \langle p^\alpha \rangle &= \int p^\alpha \gamma(\vec{p}) d\vec{p} \\ &= \frac{K_{n,l}^2}{2^{2l+D+1} \eta^{D+\alpha}} \int_{-1}^{+1} (1-t)^{\nu+\frac{\alpha-1}{2}} (1+t)^{\nu-\frac{\alpha-1}{2}} [C_k^\nu(t)]^2 dt \end{aligned}$$

donde $k = n-l-1$ y $\nu = l + \frac{D-1}{2}$. Utilizando (1.27), hallamos finalmente

$$\begin{aligned} \langle p^\alpha \rangle &= \frac{2^{1-2\nu} \sqrt{\nu} (k+\nu) \Gamma(k+2\nu) \Gamma\left(\nu + \frac{\alpha+1}{2}\right) \Gamma\left(\nu + \frac{3-\alpha}{2}\right)}{k! \Gamma^2\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \Gamma(\nu+1) \Gamma\left(\nu + \frac{3}{2}\right)} \\ &\quad \times {}_5F_4 \left(\begin{matrix} -k, k+2\nu, \nu, \nu + \frac{\alpha+1}{2}, \nu + \frac{3-\nu}{2} \\ 2\nu, \nu + \frac{1}{2}, \nu+1, \nu + \frac{3}{2} \end{matrix} ; 1 \right). \end{aligned} \quad (2.62a)$$

El valor esperado logarítmico es

$$\begin{aligned} \langle \log p \rangle &= \int \log p \gamma(\vec{p}) d\vec{p} \\ &= \frac{K_{n,l}^2}{2^{2l+D+2} \eta^D} (-2 \log \eta + I_1 - I_2) \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\nu-\frac{1}{2}} (1+t) \log(1-t) [C_k^\nu(t)]^2 dt \\ I_2 &= \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\nu-\frac{1}{2}} (1+t) \log(1+t) [C_k^\nu(t)]^2 dt \end{aligned}$$

con $k = n-l-1$ y $\nu = l + \frac{D-1}{2}$. El valor de I_2 se conoce por (1.24). Para la integral I_1 se comprueba fácilmente que

$$I_1 = I_3 - I_2$$

con

$$I_3 = \int_{-1}^1 (1-t^2)^{\nu-1/2} [C_k^\nu(t)]^2 \log(1-t^2) dt$$

cuyo valor conocemos utilizando (1.18). Finalmente tenemos

$$\langle \log p \rangle = -\log \eta - 1 - \frac{2(2\nu-1)\eta}{4\eta^2-1} \quad (2.62b)$$

Estos valores esperados han sido abordados con técnicas diferentes por distintos autores [BOC74, DRA90, KOH82, YAN94c] aunque el tratamiento que aquí se ofrece es más global, elegante y completo.

2.5.2.- Entropía

Utilizando las expresiones de $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$, dadas por (2.58a) y (2.60a), respectivamente, hallamos las siguientes expresiones para las entropías

$$S_{\rho} = -\log N_{n,l}^2 + \lambda^D N_{n,l}^2 (J_1 - 2lJ_2 + S_1(L_k^\alpha)) + S(Y; D), \quad (2.63a)$$

donde

$$J_1 = \frac{(n+l+D-1)!}{(n-l-1)!} + 4 \frac{(n+l+D-2)!}{(n-l-2)!} + \frac{(n+l+D-3)!}{(n-l-3)!}, \quad (2.63b)$$

$$J_2 = \int_0^\infty t^{\alpha+1} e^{-t} \log t [L_k^\alpha(t)]^2 dt, \quad (2.63c)$$

$$S_1(L_k^\alpha) = -\int_0^\infty t^{\alpha+1} e^{-t} [L_k^\alpha(t)]^2 \log [L_k^\alpha(t)]^2 dt, \quad (2.63d)$$

con $k = n - l - 1$, $\alpha = 2l + D - 2$, y

$$S_\gamma = -\log K_{n,l}^2 + (2l + D + 1) \log 2 - \frac{K_{n,l}^2}{\eta^D 2^{2l+D+1}} (lJ_3 + (D+1)J_4 - S(C_k^\nu)) + S(Y; D), \quad (2.64a)$$

donde

$$J_3 = \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\nu-1/2} \log(1-t^2) [C_k^\nu(t)]^2 dt, \quad (2.64b)$$

$$J_4 = \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\nu-1/2} (1+t) \log(1+t) [C_k^\nu(t)]^2 dt, \quad (2.64c)$$

$$S(C_k^\nu) = -\int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\nu-1/2} [C_k^\nu(t)]^2 \log [C_k^\nu(t)]^2 dt, \quad (2.64d)$$

con $k = n - l - 1$ y $\nu = l + (D - 1)/2$.

Utilizando las ecuaciones (1.61b), (1.18) y (1.24) calculamos los valores de J_2 , J_4 y J_5 , respectivamente, quedando finalmente las expresiones de S_ρ y S_γ

$$S_\rho = -\log N_{n,l}^2 + \frac{1}{2\eta}(6n(n+D-3) - 2l(l+D-2) + (D-3)(D-4)) \\ - \frac{l(2n-2l-1)}{\eta} - 2l\psi(n+l+D-2) + \lambda^D N_{n,l}^2 S_1(L_k^\alpha) + S(Y; D) \quad (2.65)$$

$$S_\gamma = -\log \frac{K_{n,l}^2}{2^{2l+D+1}} - 2\zeta [\psi(n+l+D-2) - \psi(\eta) - \log 2] + \frac{\zeta}{\eta} \\ - \frac{D+1}{4\eta^2-1} [2\eta(2\eta+2\nu-1) - 1] + \frac{K_{n,l}^2}{2^{2l+D+1}\eta^D} S(C_k^\nu) + S(Y; D) \quad (2.66)$$

con $\zeta = l - \frac{D-1}{2}$.

Para el estado fundamental se tienen las siguientes expresiones para la entropía

$$S_\rho = D - \log \left(\frac{2^{2D-1} \Gamma(\frac{D}{2})}{(D-1)^{D+1} (D-2)! \pi^{D/2}} \right), \quad (2.67a)$$

$$S_\gamma = (D+1) \left(\log 2 - \frac{1}{2} \left(\psi\left(\frac{D}{2} + 1\right) - \psi\left(\frac{D+1}{2}\right) \right) \right) \\ - \log \left(\frac{(D-1)^{D+1} \Gamma(\frac{D-1}{2})}{2\pi^{\frac{D+1}{2}}} \right). \quad (2.67b)$$

La suma de las entropías es

$$S_\rho + S_\gamma = D \log(e\pi) + \log 2 + \frac{1}{2}(D+1) \left[\psi\left(\frac{D+1}{2}\right) - \psi\left(\frac{D}{2} + 1\right) \right], \quad (2.68)$$

Esta suma es siempre mayor que $D(1 + \log \pi)$, de acuerdo con la desigualdad de BBM. Más aún, la suma es $D(1 + \log \pi) + \log 2 - \frac{1}{2} + o(1)$, para valores altos de D .

2.5.3.- Estados Rydberg

Expresando las ecuaciones (2.65) y (2.66) en término de polinomios ortonormales

$$S_\rho = \log \frac{\eta^{D+1}}{2^{D-1}} + \frac{6n(n+D-3) - 2l(l+D-2) + (D-3)(D-4)}{2\eta} \\ - \frac{l(2n-2l-1)}{\eta} - 2l\psi(n+l+D-2) + \frac{S_1(\hat{L}_k^\alpha)}{2\eta} + S(Y; D)$$

$$S_\gamma = -D \log \eta - 2\zeta [\psi(n+l+D-2) - \psi(\eta) - \log 2] + \frac{\zeta}{\eta} \\ - \frac{D+1}{4\eta^2-1} [2\eta(2\eta+2\nu-1) - 1] + E(\hat{C}_k^\nu) + S(Y; D)$$

siendo las integrales $S_1(\hat{L}_k^\alpha)$ y $E(\hat{C}_k^\nu)$ dadas, respectivamente, por

$$S_1(\hat{L}_k^\alpha) = - \int_0^\infty t^{\alpha+1} e^{-t} [\hat{L}_k^\alpha(t)]^2 \log [\hat{L}_k^\alpha(t)]^2 dt, \quad (2.69)$$

$$E(\hat{C}_k^\nu) = - \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{\nu-1/2} (\hat{C}_k^\nu(t))^2 \log (\hat{C}_k^\nu(t))^2 dt, \quad (2.70)$$

con $k = n - l - 1$ y $\nu = l + \frac{D-1}{2}$. Utilizando los comportamientos asintóticos de $S_1(\hat{L}_k^\alpha)$ y $E(\hat{C}_k^\nu)$, dados por (1.58b) y (1.39) respectivamente, se obtiene, finalmente

$$S_\rho = 2D \log n + (2 - D) \log 2 + \log \pi + D - 3 + S(Y; D) + o(1) \quad (2.71)$$

$$S_\gamma = -D \log n + (D + 2) \log 2 + \log \pi - D - 2 + S(Y; D) + o(1) \quad (2.72)$$

siendo la suma

$$S_\rho + S_\gamma = D \log n + 4 \log 2 + 2 \log \pi - 5 + 2S(Y; D) + o(1) \quad (2.73)$$

2.5.4.- Estudio Numérico

En la Figura 2.11 se muestran las entropías de Boltzman-Shannon S_ρ y S_γ , así como su suma, del átomo de hidrógeno bidimensional en los estados excitados $(n, |m|)$ con $n = 1 - 11$ y todos los valores de m , i.e., $|m| = 0 - (n - 1)$. Se observa un comportamiento creciente con el número cuántico principal n en S_ρ y decreciente en S_γ , siendo la suma de ambos creciente con n . Además de este comportamiento se observa que para un n dado la entropía de posición decrece con $|m|$ y la entropía de momento primero crece hasta un valor máximo y después decrece con $|m|$ creciente. Esta dependencia unimodal con $|m|$ de S_γ , que se observa especialmente en estados con número cuántico principal alto, es aún más acentuada en la suma $S_\rho + S_\gamma$.

En la Figura 2.12 se muestran las entropías de posición y de momento del átomo de hidrógeno tridimensional en los estados excitados $(n, l, |m|)$ con $n = 1 - 6$, $l = 0 - (n - 1)$ y $|m| = 0 - l$. Las líneas verticales a rayas y a puntos se dibujan para separar los valores de la entropía de aquellos estados con diferente número cuántico principal n , y para un n dado, los estados con diferente número cuántico orbital l . Además del comportamiento con n , similar al observado en los casos mono- y bi-dimensionales, se observa que, (i) la entropía de posición decrece globalmente con l para n fijo y la dependencia en $|m|$, para (n, l) fijos, tiene forma de arco, (ii) la entropía de momento crece con l para n fijo y presenta un comportamiento unimodal o de arco con $|m|$ para (n, l) fijos; y (iii) los valores de la suma $S_\rho + S_\gamma$

presenta un comportamiento ligeramente creciente con la excitación del sistema en la región de números cuánticos $(n, l, |m|)$ considerada, y siempre de acuerdo con la desigualdad de BBM.

2.5.5.- Comportamiento con la carga nuclear.

Aquí estudiaremos brevemente el efecto que la consideración de la carga nuclear Z en el potencial coulombiano, i.e.

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}$$

produce en las propiedades del sistema que se han considerado en los apartados anteriores de este capítulo, esto es, sobre los valores esperados radiales y logarítmicos y las entropías en los espacios de posiciones y momentos. La relación entre la función de onda $\Psi_Z(\vec{r})$ del átomo hidrogenoide y la función de onda $\Psi_1(\vec{r})$ del átomo de hidrógeno, dada por (2.57) (en este caso la carga nuclear es 1) es [AVE89]

$$\Psi_Z(\vec{r}) = Z^{D/2} \Psi_1(Z\vec{r}).$$

En el espacio de momentos, la relación entre las funciones de onda $\hat{\Psi}_Z(\vec{p})$ y $\hat{\Psi}_1(\vec{p})$, correspondientes a las funciones de onda del átomo hidrogenoide y la del átomo de hidrógeno, respectivamente, es

$$\hat{\Psi}_Z(\vec{p}) = \frac{1}{Z^{D/2}} \hat{\Psi}_1(\vec{p}/Z)$$

donde $\hat{\Psi}_1(\vec{p})$ viene dada por (2.59a).

Utilizando estas dos últimas ecuaciones hallamos fácilmente las expresiones de las densidades $\rho_Z(\vec{r})$ y $\gamma_Z(\vec{p})$ del átomo hidrogenoide de carga nuclear Z en los espacios de posiciones y momentos, respectivamente

$$\rho_Z(\vec{r}) = Z^D \rho_1(z\vec{r}) \quad (2.74a)$$

$$\gamma_Z(\vec{p}) = \frac{1}{Z^D} \gamma_1(\vec{p}/Z) \quad (2.74b)$$

viniendo las expresiones de $\rho_1(\vec{r})$ y $\gamma_1(\vec{p})$ dadas por las ecuaciones (2.58) y (2.60), respectivamente.

La expresión de los valores esperados radiales y logarítmicos en el espacio de posiciones, son

$$\begin{aligned} \langle r^\alpha \rangle_Z &= \frac{1}{Z^\alpha} \langle r^\alpha \rangle_1 \\ \langle \log r \rangle_Z &= \langle \log r \rangle_1 - D \log Z \end{aligned}$$

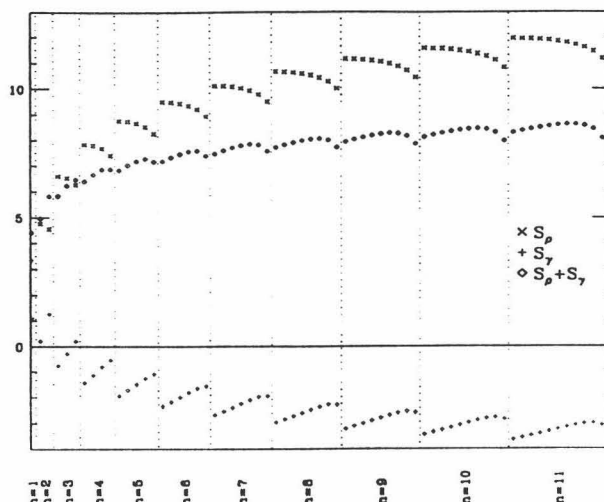


Figura 2.11: Entropías de Boltzman-Shannon en los espacios de posición S_ρ y de momentos S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, del átomo de hidrógeno bidimensional, en los estados excitados caracterizados por los números cuánticos $(n, |m|)$ con $n = 1 - 11$ y $|m| = 0 - (n - 1)$. Las líneas verticales separan los valores de las entropías correspondientes a estados con diferente número cuántico n .

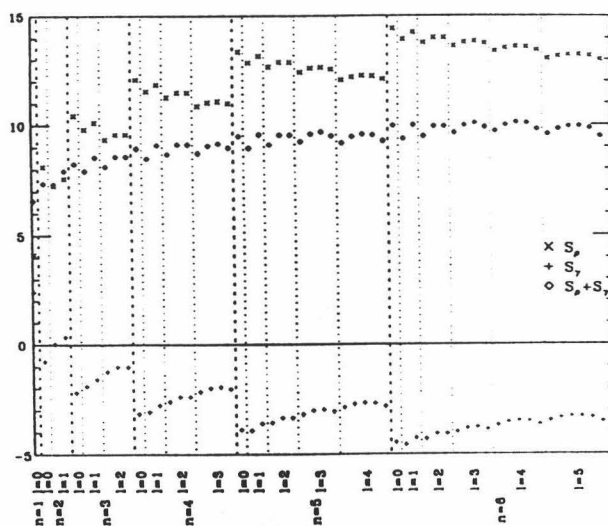


Figura 2.12: Entropías de Boltzman-Shannon en los espacios de posición S_ρ y de momentos S_γ , así como su suma $S_\rho + S_\gamma$, del átomo de hidrógeno tridimensional, en los estados excitados caracterizados por los números cuánticos $(n, l, |m|)$ con $n = 1 - 6$, $l = 0 - (n - 1)$ y $|m| = 0 - l$. Las líneas verticales a rayas y a puntos separan los valores de las entropías correspondientes a estados con diferente número cuántico n y con diferente número cuántico l para n dado, respectivamente.

respectivamente, donde $\langle r^\alpha \rangle_1$ y $\langle \log r \rangle_1$ son las expresiones de los valores esperados radiales y logarítmicos del átomo de hidrógeno, dadas por (2.61). Los valores esperados radiales y logarítmicos en el espacio de momentos vienen dados por

$$\begin{aligned}\langle p^\alpha \rangle_Z &= Z^\alpha \langle p^\alpha \rangle_1 \\ \langle \log p \rangle_Z &= \langle \log p \rangle_1 + D \log Z\end{aligned}$$

donde $\langle p^\alpha \rangle_1$ y $\langle \log p \rangle_1$ están dadas por las ecuaciones (2.62a) y (2.62b) y corresponden a los valores esperados radiales y logarítmicos del átomo de hidrógeno, respectivamente.

Podemos, asimismo, hallar la relación existente entre las entropías $S_\rho(Z)$ y $S_\gamma(Z)$, correspondientes al átomo hidrogenoide con carga nuclear Z , y las entropías $S_\rho(1)$ y $S_\gamma(1)$ del átomo de hidrógeno. Para ello utilizamos las expresiones (2.74), hallandose

$$S_\rho(Z) = S_\rho(1) - D \log Z \quad (2.75a)$$

$$S_\gamma(Z) = S_\gamma(1) + D \log Z \quad (2.75b)$$

estando $S_\rho(1)$ y $S_\gamma(1)$ dadas por las ecuaciones (2.65) y (2.66), respectivamente. Nótese que la suma de ambas entropías $S_\rho(Z) + S_\gamma(Z)$ no depende de la carga nuclear Z .



Segunda Parte

Sistemas de muchas partículas

Capítulo 3

Acotación de la entropía de un sistema físico

La determinación exacta de las entropías de Boltzmann-Shannon de un sistema de muchas partículas es un problema de difícil, si no imposible, solución. En efecto, acabamos de ver en la primera parte de la memoria que el cálculo exacto de tales magnitudes no es posible en el caso de sistemas monoparticulares como el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno, donde sólo se han podido encontrar expresiones analíticas para el estado fundamental y para el primer estado excitado.

Este capítulo tiene como objetivo la obtención de expresiones analíticas de tipo desigualdad que permitan relacionar de forma rigurosa las entropías de información de un sistema físico con otros funcionales de la densidad que caracterizan magnitudes fundamentales y/o experimentalmente medibles del sistema. Este problema fue iniciado por S.R. Gadre y R.D. Bendale a mediados de la década de los ochenta [GAD87] y continuado por J.C. Angulo y J.S. Dehesa [ANG92, ANG93a]. Estos autores obtuvieron cotas superiores de carácter variacional a las entropías de un sistema físico en términos de un valor esperado radial y el valor logarítmico medio. En particular destacamos que la susceptibilidad diamagnética $\langle r^2 \rangle$ de un sistema de N electrones permite acotar superiormente la entropía de posición S_ρ de la forma

$$S_\rho \leq N \log \left(\frac{2\pi e}{3} \langle r^2 \rangle \right)^{3/2} - \frac{5}{2} N \log N,$$

y que la energía cinética T lleva a cabo un papel análogo con la entropía de momento S_γ , a saber que

$$S_\gamma \leq \frac{3N}{2} \left(1 + \log \frac{4\pi T}{3} \right) - \frac{5}{2} N \log N.$$

Aquí se pretende extender estas desigualdades en el sentido de incluir otros funcionales de la densidad además de la energía cinética total T y los valores esperados de carga $\langle r^\alpha \rangle$ y de momento $\langle p^\alpha \rangle$, tales como e.g. los siguientes

- La energía cinética de Thomas-Fermi

$$T_0 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r}. \quad (3.1)$$

- La energía de intercambio de Dirac-Slater

$$K_0 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}. \quad (3.2)$$

- La densidad electrónica media

$$\langle \rho \rangle = \int [\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.3)$$

- La energía directa de Coulomb

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.4)$$

- La energía de Weizsäcker

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r}. \quad (3.5)$$

Se quiere así contribuir al firme establecimiento de una Teoría Funcional de la Densidad de los sistema multielectrónicos basada en desigualdades.

El capítulo está estructurado de la forma siguiente. En primer lugar, en la Sección 3.1, se define la función $\phi_{a,k}(x)$ y se muestran sus propiedades de monotonidad. Tales propiedades constituyen los elementos básicos para obtener, en la Sección 3.2, varias desigualdades entrópicas de validez universal para sistemas físicos D -dimensionales que relacionan la entropía de Boltzmann-Shannon con funcionales de la densidad muy generales. Los resultados así obtenidos se describen por medio de los Teoremas 3.5-3.8. A continuación, en la Sección 3.3, los Teoremas 3.9-3.12 conducen a cotas generales a la entropía de posición S_ρ en términos de los funcionales de Thomas-Fermi y de Dirac-Slater así como del funcional promedio de la densidad electrónica del sistema. Análogamente, en la Sección 3.4, los Teoremas 3.13-3.15 son utilizados para la obtención de cotas rigurosas a la entropía

de posición S_ρ de un sistema atómico por medio de uno o varios momentos de frecuencia de la densidad $\rho(\vec{r})$ y/o de la densidad de carga en el núcleo $\rho(0)$. La Sección 3.5 contiene las desigualdades que relacionan a la entropía de posición S_ρ con el funcional de Weizsäcker y/o la energía directa de Coulomb $J[\rho]$. Finalmente, en la Sección 3.6, se describen algunas relaciones encontradas de la entropía de posición con varios valores esperados radiales de carga y de momento, el radio logarítmico medio y/o un momento de frecuencia. Para su obtención se utilizan, en particular, las cotas superiores de caracter local (i.e. punto-a-punto) obtenidas para la densidad de carga atómica [KIN83a, GAL95].

Aunque a lo largo del capítulo se hace hincapié en la entropía de posición, similares desigualdades pueden obtenerse para la entropía de momento de los sistemas considerados.

3.1.- Definición y propiedades de la función $\phi_{a,k}(x)$

Consideremos el desarrollo de Taylor hasta el orden k -ésimo de $x^a \log x$ en torno a $x_0 = 1$, esto es

$$\pi_k(x) = \sum_{j=1}^k \left[\prod_{i=0}^{j-1} (a-i) \right] \left[\sum_{h=0}^{j-1} \frac{1}{a-h} \right] \frac{(x-1)^j}{j!}, \quad (3.6)$$

y definamos la función $\phi_{a,k}(x)$ de la forma:

$$\phi_{a,k}(x) = (-1)^a x^a \log x + (-1)^{a+1} \pi_k(x), \quad a \in \mathbb{N}, k \geq a. \quad (3.7)$$

Teniendo en cuenta que

$$\left[\prod_{i=0}^{j-1} (a-i) \right] = (-1)^j (-a)_j,$$

y que

$$\sum_{h=0}^{j-1} \frac{1}{a-h} = \psi(-a) - \psi(j-a),$$

se tiene que

$$\left[\prod_{i=0}^{j-1} (a-i) \right] \left[\sum_{h=0}^{j-1} \frac{1}{a-h} \right] = (-1)^{j+a+1} a! \Gamma(j-a), \quad (3.8)$$

donde se ha utilizado también que $\Gamma(z)$ tiene polos simples en $z = -n$, $n \in \mathbb{N}$, con residuo $(-1)^n/n!$ y que la función $\psi(z) = \Gamma'(z)/\Gamma(z)$ tiene polos simples en $z = -n$, $n \in \mathbb{N}$, con residuo -1 . Por otra parte, $(\alpha)_j = \alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+j-1)$ es el símbolo de Pochhammer.

La combinación de (3.7)-(3.8) permite reescribir la función $\phi_{a,k}(x)$ en la forma

$$\begin{aligned} \phi_{a,k}(x) = & (-1)^a x^a \log x + \sum_{j=a+1}^k (-1)^j a! \frac{(j-a-1)!}{j!} (x-1)^j \\ & + (-1)^{a+1} \sum_{j=1}^a \frac{a!}{(a-j)! j!} \left[\sum_{h=0}^{j-1} \frac{1}{a-h} \right] (x-1)^j. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Desarrollando $(x-1)^j$ en ambas sumas, operando y reagrupando términos, se encuentra la expresión de $\phi_{a,k}(x)$ en términos de potencias de x

$$\phi_{a,k}(x) = (-1)^a x^a \log x + (-1)^{a+1} \sum_{i=0}^k c_i(a,k) x^i, \quad (3.10a)$$

donde

$$c_i(a,k) = \begin{cases} (-1)^{i+a+1} \frac{a!}{i!} \frac{1}{i-a} \left[\frac{\Gamma(1-a+k)}{\Gamma(1-i+k)} - \frac{1}{\Gamma(a+1-i)} \right] \\ \quad + (-1)^{a-i} \frac{a!}{i!} \frac{1}{(a-i)(a-i)!} & i < a \\ -[\gamma + \psi(k-a+1)] + \sum_{j=0}^{a-1} \frac{1}{a-j} & i = a \\ (-1)^{i+a+1} \frac{a!}{i!} (i-a-1)! \binom{k-a}{i-a} & i > a. \end{cases} \quad (3.10b)$$

Veamos ahora diferentes propiedades de $\phi_{a,k}(x)$ que nos serán de gran utilidad más tarde. Primeramente calcularemos la primera derivada de $\phi_{a,k}(x)$ y después estudiaremos las propiedades de monotonidad (no-negatividad, convexidad y concavidad) de la función $\phi_{0,k}(x)$, primero, y $\phi_{a,k}(x)$, más tarde.

Teorema 3.1 *La función $\phi_{a,k}(x)$ verifica la fórmula de derivación siguiente:*

$$\frac{d}{dx} \phi_{a,k}(x) \equiv \phi'_{a,k}(x) = -a \phi_{a-1,k-1}(x), \quad a \geq 1. \quad (3.11)$$

Demostración. Derivando la expresión (3.9) de $\phi_{a,k}(x)$ tenemos

$$\begin{aligned} \phi'_{a,k}(x) &= (-1)^a a x^{a-1} \log x + (-1)^a x^{a-1} + \sum_{j=a+1}^k (-1)^j a! \frac{(j-a-1)!}{(j-1)!} (x-1)^{j-1} \\ &\quad + (-1)^{a+1} \sum_{j=1}^a \frac{a!}{(a-j)!(j-1)!} \left[\sum_{h=0}^{j-1} \frac{1}{a-h} \right] (x-1)^{j-1}. \end{aligned}$$

Haciendo $j \rightarrow j+1$ en las dos sumas, desarrollando x^{a-1} en torno a $x_0 = 1$ y reagrupando términos, la expresión anterior se escribe

$$\begin{aligned} \phi'_{a,k}(x) &= (-1)^a a x^{a-1} \log x - \sum_{j=a}^{k-1} (-1)^j a! \frac{(j-a)!}{j!} (x-1)^j \\ &\quad + (-1)^{a+1} \sum_{j=0}^{a-1} \frac{a!}{(a-j-1)!j!} \left[\sum_{i=0}^j \frac{1}{a-i} - \frac{1}{a} \right] (x-1)^j. \end{aligned}$$

De aquí obtenemos, tras cancelar términos y factorizar, que

$$\begin{aligned} \phi'_{a,k}(x) &= -a \left((-1)^{a-1} x^{a-1} \log x + \sum_{j=a}^{k-1} (-1)^j (a-1)! \frac{(j-a)!}{j!} (x-1)^j \right. \\ &\quad \left. + (-1)^a \sum_{j=1}^{a-1} \frac{(a-1)!}{(a-j-1)!j!} \left[\sum_{i=0}^{j-1} \frac{1}{a-i-1} \right] (x-1)^j \right). \end{aligned}$$

Comparando esta última expresión con (3.9), obtenemos el resultado del teorema. ■

Para estudiar el comportamiento de $\phi_{a,k}(x)$, necesitaremos primero estudiar como se comporta $\phi_{0,k}(x)$.

Teorema 3.2 *La función $\phi_{0,k}(x)$ satisface las siguientes propiedades de monotonidad:*

$$\phi_{0,2n+1}(x) \leq 0, \quad x \geq 0, \quad (3.12a)$$

$$\phi'_{0,2n+1}(x) \geq 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3.12b)$$

$$\phi'_{0,2n+1}(x) \leq 0, \quad x \geq 1, \quad (3.12c)$$

$$\phi''_{0,2n+1}(x) \leq 0, \quad x \geq 0, \quad (3.12d)$$

y

$$\phi_{0,2n}(x) \leq 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3.12e)$$

$$\phi_{0,2n}(x) \geq 0, \quad x \geq 1, \quad (3.12f)$$

$$\phi'_{0,2n}(x) \geq 0, \quad x \geq 0, \quad (3.12g)$$

$$\phi''_{0,2n}(x) \leq 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3.12h)$$

$$\phi''_{0,2n}(x) \geq 0, \quad x \geq 1, \quad (3.12i)$$

con $n \in \mathbb{N}$.

Demostración. Utilizando (3.7) hallamos

$$\phi_{0,k}(x) = \log x + \sum_{i=1}^k \frac{(-1)^i}{i} (x-1)^i.$$

Derivando se encuentra

$$\phi'_{0,k}(x) = \frac{1}{x} \left[1 + x \sum_{i=1}^k (-1)^i (x-1)^{i-1} \right].$$

Sumando y restando $\sum_{i=1}^k (-1)^i (x-1)^{i-1}$, la última ecuación se transforma en

$$\begin{aligned} \phi'_{0,k}(x) &= \frac{1}{x} \left[1 + \sum_{i=1}^k (-1)^i (x-1)^i + \sum_{i=1}^k (-1)^i (x-1)^{i-1} \right] \\ &= \frac{1}{x} \left[\sum_{i=0}^k (-1)^i (x-1)^i - \sum_{i=0}^{k-1} (-1)^i (x-1)^i \right] = \frac{(1-x)^k}{x}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

De aquí obtenemos

$$\phi''_{0,k}(x) = -\frac{(1-x)^{k-1}}{x^2} [1 + (k-1)x]. \quad (3.14)$$

Si $k = 2n + 1$, tenemos que $\phi''_{0,k}(x) \geq 0$ para $x > 0$. Igualmente se comprueba que $\phi'_{0,k}(x) \geq 0$ para $0 < x \leq 1$ y que $\phi'_{0,k}(x) \leq 0$ para $x \geq 1$. Además, como $\phi_{0,2n+1}(1) = 0$, utilizando el comportamiento de $\phi'_{0,2n+1}(x)$ hallamos que $\phi_{0,2n+1}(x) \leq 0$ para $x \geq 0$.

De manera similar se prueba el resultado para $k = 2n$. ■

Analicemos ahora el comportamiento de $\phi_{a,k}(x)$

Teorema 3.3 *La función $\phi_{a,k}(x)$ satisface las siguientes propiedades:*

$$\phi_{a,2n+1}(x) \leq 0, \quad x \geq 0, \quad (3.15a)$$

$$\phi_{a,2n}(x) \leq 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3.15b)$$

$$\phi_{a,2n}(x) \geq 0, \quad x \geq 1. \quad (3.15c)$$

Demostración. Se hará por inducción. Sabemos que (3.15a), (3.15b) y (3.15c) son ciertas para $a = 0$, según (3.12). Suponiendo que (3.15b) y (3.15c) son ciertas para a , veamos que (3.15a) es cierta para $a + 1$. Según el Teorema 3.1, sabemos que

$$\phi'_{a+1,2n+1}(x) = -(a+1)\phi_{a,2n}(x).$$

Entonces

$$\phi'_{a+1,2n+1}(x) \geq 0, \quad 0 \leq x \leq 1,$$

$$\phi'_{a+1,2n+1}(x) \leq 0, \quad x \geq 1,$$

de acuerdo a (3.15b) y (3.15c). Luego, al ser $\phi_{a+1,2n+1}(1) = 0$, tenemos que

$$\phi_{a+1,2n+1}(x) \leq 0 \quad \text{para } x \geq 0.$$

Supongamos ahora que (3.15a) es cierta para a . Entonces

$$\phi'_{a+1,2n}(x) = -(a+1)\phi_{a,2n-1}(x) \geq 0, \quad x \geq 0,$$

de acuerdo con (3.15a). Entonces, al ser $\phi_{a+1,2n}(1) = 0$, tenemos que

$$\phi_{a+1,2n}(x) \leq 0, \quad 0 \leq x \leq 1,$$

$$\phi_{a+1,2n}(x) \geq 0, \quad x \geq 1,$$

con lo que se ha demostrado el teorema. ■

También nos será útil estudiar la convexidad y concavidad de $\phi_{a,k}(x)$, respecto a x .

Teorema 3.4 *La función $\phi_{a,k}(x)$ satisface las propiedades de convexidad y concavidad siguientes:*

$$\phi''_{a,2n+1}(x) \leq 0, \quad x \geq 0, \quad (3.16a)$$

$$\phi''_{a,2n}(x) \leq 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (3.16b)$$

$$\phi''_{a,2n}(x) \geq 0, \quad x \geq 1. \quad (3.16c)$$

Demostración. Si $a = 0$, según las ecuaciones (3.12d), (3.12h) y (3.12i), el teorema es cierto.

En el caso $a = 1$. Sabemos que, según (3.11) y (3.13)

$$\phi''_{1,k}(x) = -\phi'_{0,k-1}(x) = -\frac{(1-x)^{k-1}}{x},$$

de donde es inmediato comprobar que el teorema se cumple en este caso.

Para $a > 1$, según el teorema 3.1, tenemos

$$\phi''_{a,k}(x) = a(a-1)\phi_{a-2,k-2}(x),$$

y, de acuerdo con (3.15), tenemos que (3.16) es cierta.

3.2.- Desigualdades entrópicas generales

Aquí se muestran varias desigualdades (Teoremas 3.5-3.8) que involucran a la entropía S_ρ y a diversos funcionales de la densidad muy generales. Son de validez universal en tanto en cuanto pueden aplicarse a cualquier sistema físico D -dimensional en un estado cualquiera caracterizado por la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r})$. Su utilidad se observará en las secciones posteriores al particularizarse en sistemas específicos para ciertos funcionales concretos de interés en tales sistemas.

Teorema 3.5 *Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva arbitraria. Entonces*

$$b(-1)^{a+1}S_\rho + b(-1)^{a+1}\langle \log g \rangle + (-1)^{a+1} \sum_{i=0}^{2n+1} c_i(a, 2n+1)R_{(i-a)b}[\rho, g] \leq 0, \quad (3.17a)$$

donde

$$R_k[\rho, g] = \int \frac{[\rho(\vec{r})]^{k+1}}{[g(\vec{r})]^k} d\vec{r}, \quad (3.17b)$$

siendo $b \in \mathbb{R}$, $a \in \mathbb{N}$ y los coeficientes $c_i(a, 2n+1)$ vienen dados por (3.10b).

Demostración. De acuerdo con (3.15a), $\phi_{a,2n+1}(x) \leq 0$. Tomando $x = \left(\frac{\rho(\vec{r})}{g(\vec{r})}\right)^b$ en (3.10) e integrando sobre $d\mu(\vec{r}) = [\rho(\vec{r})]^{1-ab}/[g(\vec{r})]^{-ab} d\vec{r}$ se obtiene el resultado buscado. ■

Son interesantes los casos $n = 0$ y $n = 1$.

Corolario 3.5.1 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva arbitraria. Entonces

$$bS_\rho \leq -b\langle \log g \rangle + R_{-b}[\rho, g] - N, \quad (3.18)$$

donde

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.19)$$

y $R_k[\rho, g]$ viene dado por (3.17b) y $b \in \mathbb{R}$.

Demostración. Basta con tomar $n = 0$ y $a = 0$ ó $a = 1$ en el teorema 3.5. ■

Corolario 3.5.2 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva arbitraria. Entonces

$$bS_\rho \leq -b\langle \log g \rangle + \frac{1}{3}R_{-b}[\rho, g] - R_b[\rho, g] + \frac{1}{6}R_{2b}[\rho, g] + \frac{N}{2}, \quad (3.20a)$$

$$bS_\rho \leq -\frac{11}{6}N + 3R_{-b}[\rho, g] - \frac{3}{2}R_{-2b}[\rho, g] + \frac{1}{3}R_{-3b}[\rho, g], \quad (3.20b)$$

donde $b \in \mathbb{R}$.

Demostración. Para (3.20a) basta tomar $n = 1$ y $a = 1$ ó $a = 4$. Para (3.20b) hay que tomar $n = 1$ y $a = 3$ ó $a = 2$. ■

Teorema 3.6 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva arbitraria. Entonces

$$\begin{aligned} b(-1)^a S_\rho + b(-1)^a \langle \log g \rangle + (-1)^a \sum_{i=0}^{2n+1} c_i(a, 2n+1) R_{(i-a)b}[\rho, g] \\ + (-1)^a \frac{(R_{(1-a)b}[\rho, g])^a}{(R_{-ab}[\rho, g])^{a-1}} \log \frac{R_{(1-a)b}[\rho, g]}{R_{-ab}[\rho, g]} \\ + (-1)^{a+1} \sum_{i=0}^{2n+1} c_i(a, 2n+1) \frac{(R_{(1-a)b}[\rho, g])^i}{(R_{-ab}[\rho, g])^{i-1}} \geq 0, \end{aligned} \quad (3.21a)$$

donde $b \in \mathbb{R}$, $a \in \mathbb{N}$, $R_k[\rho, g]$ viene dado por (3.17b) y $c_i(a, 2n+1)$ por (3.10b).

Demostración. Para demostrar este teorema utilizamos la desigualdad de Jensen [MIT93], i.e.

$$\varphi \left(\frac{\int f d\mu}{\int d\mu} \right) \leq \frac{\int \varphi(f) d\mu}{\int d\mu},$$

para toda función $\varphi(x)$ convexa, $\int f d\mu \leq \infty$ y $d\mu$ una medida no negativa. Entonces, usando la convexidad de $-\phi_{a,2n+1}(x)$, de acuerdo con (3.16a), y tomando $f = \left(\frac{\rho(\vec{r})}{g(\vec{r})}\right)^b$ y $d\mu = [\rho(\vec{r})]^{1-ab}/[g(\vec{r})]^{-ab} d\vec{r}$ obtenemos (3.21). ■

Es interesante el caso $n = 0$,

Corolario 3.6.1 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva arbitraria. Entonces

$$bS_\rho \leq -b\langle \log g \rangle + N \log \frac{R_{-b}[\rho, g]}{N}, \quad (3.22)$$

con $R_k[\rho, g]$ dado por (3.17b) y $b \in \mathbb{R}$.

Demostración. Tomar $n = 0$ y $a = 0$ ó $a = 1$ en (3.21). ■

Para $n = 1$, tenemos

Corolario 3.6.2 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva arbitraria. Entonces

$$bS_\rho \geq -b\langle \log g \rangle - \frac{3}{2} \frac{(R_b[\rho, g])^2}{N} + \frac{(R_b[\rho, g])^3}{3N^2} + \frac{3}{2} R_{2b}[\rho, g] - \frac{R_{3b}[\rho, g]}{3} + N \log \frac{N}{R_b[\rho, g]}, \quad (3.23a)$$

$$bS_\rho \leq -b\langle \log g \rangle - \frac{N^3}{6(R_{-b}[\rho, g])^2} + \frac{N^2}{R_{-b}[\rho, g]} - R_b[\rho, g] + \frac{R_{2b}[\rho, g]}{6} + N \log \frac{R_{-b}[\rho, g]}{N}, \quad (3.23b)$$

$$bS_\rho \geq -b\langle \log g \rangle - \frac{N}{2} + \frac{(R_{-b}[\rho, g])^2}{2R_{-2b}[\rho, g]} + \frac{(R_{-b}[\rho, g])^3}{3(R_{-2b}[\rho, g])^2} - \frac{R_b[\rho, g]}{3} - \frac{(R_{-b}[\rho, g])^2}{R_{-2b}[\rho, g]} \log \frac{R_{-b}[\rho, g]}{R_{-2b}[\rho, g]}, \quad (3.23c)$$

$$\begin{aligned}
bS_\rho \leq & -b\langle \log g \rangle - \frac{11}{6}N - 3 \frac{(R_{-2b}[\rho, g])^2}{R_{-3b}[\rho, g]} + \frac{11}{6} \frac{(R_{-2b}[\rho, g])^3}{(R_{-3b}[\rho, g])^2} \\
& + 3R_{-b}[\rho, g] - \frac{(R_{-2b}[\rho, g])^3}{(R_{-3b}[\rho, g])^2} \log \frac{R_{-2b}[\rho, g]}{R_{-3b}[\rho, g]}, \quad (3.23d)
\end{aligned}$$

donde $b \in \mathbb{R}$ y $R_k[\rho, g]$ esta dado por (3.17b).

Demostración. En todos los casos hay que tomar $n = 1$ en (3.21). Los valores de a son 0, 1, 2, 3 para las ecuaciones (3.23a), (3.23b), (3.23c) y (3.23d), respectivamente. ■

Es interesante notar que los Teoremas 3.5 y 3.6 son una generalización de la propiedad de positividad de la entropía relativa $I(\rho, f)$. En efecto, si tomamos $g(\vec{r}) = [f(\vec{r})]^{1/b}[\rho(\vec{r})]^{1-1/b}$, $n = 0$ y

$$\int f(\vec{r}) d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r},$$

en ambos teoremas, hallamos

$$\int \rho(\vec{r}) \log \left(\frac{\rho(\vec{r})}{f(\vec{r})} \right) d\vec{r} \geq 0,$$

que no es más que la positividad de $I(\rho, f)$.

Podemos también acotar la entropía de Boltzman-Shannon S_ρ en caso de que conozcamos una función que acote (superior o inferiormente) a $\rho(\vec{r})$.

Teorema 3.7 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva que acota superior o inferiormente a $\rho(\vec{r})$. Entonces, definiendo

$$\begin{aligned}
F_{a,n}^{(b)}[\rho, g] = & (-1)^{a+1} S_\rho + (-1)^{a+1} \langle \log g \rangle \\
& + \frac{(-1)^{a+1}}{b} \sum_{i=0}^{2n} c_i(a, 2n) R_{(i-a)b}[\rho, g], \quad (3.24a)
\end{aligned}$$

se verifica que

$$F_{a,n}^{(b)}[\rho, g] \leq 0, \quad (3.24b)$$

si $\rho(\vec{r}) \leq g(\vec{r})$, y

$$F_{a,n}^{(b)}[\rho, g] \geq 0, \quad (3.24c)$$

si $\rho(\vec{r}) \geq g(\vec{r})$, con $R_k[\rho, g]$ definido por (3.17b), $c_i(a, 2n)$ dado por (3.10b), $b \in \mathbb{R}$ y $a \in \mathbb{N}$.

Demostración. Si $b \geq 0$, $\rho(\vec{r}) \leq g(\vec{r})$ ó $b \leq 0$, $\rho(\vec{r}) \geq g(\vec{r})$ hay que hacer $x = (\rho/g)^b$ en (3.15b) e integrar sobre $[\rho(\vec{r})]^{1-ab}/[g(\vec{r})]^{-ab}d\vec{r}$. Si $b \leq 0$, $\rho(\vec{r}) \leq g(\vec{r})$ ó $b \geq 0$, $\rho(\vec{r}) \geq g(\vec{r})$ hay que hacer $x = (g/\rho)^b$ en (3.15c) e integrar sobre $[\rho(\vec{r})]^{1+ab}/[g(\vec{r})]^{+ab}d\vec{r}$. ■

Para $n = 0$ tenemos que

$$F_{0,0}^{(b)}[\rho, g] = -S_\rho - \langle \log g \rangle, \quad (3.25)$$

mientras que para $n = 1$ se obtienen los siguientes resultados

$$F_{0,1}^{(b)}[\rho, g] = -S_\rho - \langle \log g \rangle + \frac{3}{2b}N - \frac{2}{b}R_b[\rho, g] + \frac{R_{2b}[\rho, g]}{2b}, \quad (3.26a)$$

$$F_{1,1}^{(b)}[\rho, g] = S_\rho + \langle \log g \rangle - \frac{R_{-b}[\rho, g]}{2b} + \frac{R_b[\rho, g]}{2b}. \quad (3.26b)$$

No se muestra $F_{2,1}^{(b)}[\rho, g]$ ya que, como se comprueba facilmente, es equivalente a $F_{0,1}^{(b)}[\rho, g]$.

Teorema 3.8 Sea $\rho(\vec{r})$ una densidad de probabilidad D -dimensional, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y $g(\vec{r})$ una función positiva que acota superior o inferiormente a $\rho(\vec{r})$. Entonces, definiendo

$$\begin{aligned} G_{a,n}^{(b)}[\rho, g] &= (-1)^{a+1}S_\rho + (-1)^{a+1}\langle \log g \rangle \\ &+ \frac{(-1)^{a+1}}{b} \sum_{i=0}^2 nc_i(a, 2n) R_{(i-a)b}[\rho, g] \\ &+ \frac{(-1)^{a+1}}{b} \frac{(R_{(1-a)b}[\rho, g])^a}{(R_{-ab}[\rho, g])^{a-1}} \log \frac{R_{(1-a)b}[\rho, g]}{R_{-ab}[\rho, g]} \\ &+ \frac{(-1)^a}{b} \sum_{i=0}^{2n} c_i(a, 2n) \frac{(R_{(1-a)b}[\rho, g])^i}{(R_{-ab}[\rho, g])^{i-1}}, \end{aligned} \quad (3.27a)$$

se verifica que

$$G_{a,n}^{(b)}[\rho, g] \leq 0, \quad (3.27b)$$

si $\rho(\vec{r}) \leq g(\vec{r})$, y

$$G_{a,n}^{(b)}[\rho, g] \geq 0, \quad (3.27c)$$

si $\rho(\vec{r}) \geq g(\vec{r})$, con $R_k[\rho, g]$ definido por (3.17b), $c_i(a, 2n + 1)$ dado por (3.10b), $b \in \mathbb{R}$ y $a \in \mathbb{N}$.

Demostración. Utilizaremos de nuevo la desigualdad de Jensen [MIT93], i.e.

$$\varphi \left(\frac{\int f d\mu}{\int d\mu} \right) \leq \frac{\int \varphi(f) d\mu}{\int d\mu},$$

para toda función $\varphi(x)$ convexa, $\int f d\mu \leq \infty$ y $d\mu$ una medida no negativa. Si $b \geq 0$, $\rho(\vec{r}) \leq g(\vec{r})$ ó $b \leq 0$, $\rho(\vec{r}) \geq g(\vec{r})$ hay que tomar $f = [\rho(\vec{r})/g(\vec{r})]^b$, $d\mu = [\rho(\vec{r})]^{1-ab}/[g(\vec{r})]^{-ab}$ y $\varphi(x) = -\phi_{a,2n}(x)$, que es convexa para $x \leq 1$, de acuerdo con (3.16b). Si $b \leq 0$, $\rho(\vec{r}) \leq g(\vec{r})$ ó $b \geq 0$, $\rho(\vec{r}) \geq g(\vec{r})$ basta con tomar $f = [g(\vec{r})/\rho(\vec{r})]^b$, $d\mu = [\rho(\vec{r})]^{1+ab}/[g(\vec{r})]^{ab}$ y $\varphi(x) = \phi_{a,2n}(x)$, que es convexa para $x \geq 1$, de acuerdo con (3.16c). ■

Para $n = 0$ se obtiene

$$G_{0,0}^{(b)}[\rho, g] = -S_\rho - \langle \log g \rangle + \frac{N}{b} \log \frac{N}{R_b[\rho, g]}, \quad (3.28)$$

mientras que en el caso $n = 1$ obtenemos

$$\begin{aligned} G_{0,1}^{(b)}[\rho, g] &= -S_\rho - \langle \log g \rangle - \frac{(R_b[\rho, g])^2}{2Nb} + \frac{R_{2b}[\rho, g]}{2b} \\ &\quad + \frac{N}{b} \log \frac{N}{R_b[\rho, g]}, \end{aligned} \quad (3.29a)$$

$$\begin{aligned} G_{1,1}^{(b)}[\rho, g] &= S_\rho + \langle \log g \rangle - \frac{N^2}{2R_{-b}[\rho, g]b} + \frac{R_b[\rho, g]}{2b} \\ &\quad + \frac{N}{b} \log \frac{N}{R_{-b}[\rho, g]}, \end{aligned} \quad (3.29b)$$

$$\begin{aligned} G_{2,1}^{(b)}[\rho, g] &= -S_\rho - \langle \log g \rangle - \frac{3}{2b} \frac{(R_{-b}[\rho, g])^2}{R_{-2b}[\rho, g]} \\ &\quad - \frac{(R_{-b}[\rho, g])^2}{R_{-2b}[\rho, g]b} \log \frac{R_{-b}[\rho, g]}{R_{-2b}[\rho, g]}. \end{aligned} \quad (3.29c)$$

3.3.- Acotación de la entropía por varios funcionales de la densidad en sistemas de N electrones

En esta sección se utilizan los Teoremas 3.5 y 3.6 particularizados para $g(\vec{r}) = 1$ a fin de acotar inferiormente la entropía de Boltzmann-Shannon de un sistema de

N partículas en términos de varios funcionales de densidad de un tipo particular, a saber, los momentos de frecuencia de la densidad monoparticular $\rho(\vec{r})$ definidos por

$$\omega_a = \int [\rho(\vec{r})]^a d\vec{r}, \quad a > 0. \quad (3.30)$$

Nótese que $R_k[\rho, 1] = \omega_{k+1}$. Las cotas generales así obtenidas, que recogen los Teoremas 3.9-3.12, son utilizadas para correlacionar la entropía de Boltzmann-Shannon de un sistema de N electrones con varias energías físicas (e.g. Thomas-Fermi, Dirac-Slater) y otras magnitudes (e.g., densidad electrónica media) que vienen representadas por funcionales del tipo ω_a . Las cotas que nos suministran los Teoremas 3.9 y 3.10 dependen de un sólo momento de frecuencia, mientras que los Teoremas 3.11 y 3.12 dependen de dos o más momentos de frecuencia ω_a .

Teorema 3.9 *Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzmann-Shannon y ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$. Entonces,*

$$S_\rho \geq \frac{1}{a-1} [N - \omega_a], \quad (3.31a)$$

si $a > 1$ y

$$S_\rho \leq \frac{1}{1-a} [\omega_a - N], \quad (3.31b)$$

si $0 < a \leq 1$.

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = 1$ y $a = 1 - b$ en (3.18). ■

Esta expresión nos permite obtener las siguientes relaciones:

(1) Si $a = 5/3$, tenemos

$$S_\rho \geq \frac{3}{2} [N - \omega_{5/3}], \quad (3.32)$$

y utilizando la expresión (3.1) obtenemos una relación entre la entropía de Boltzmann-Shannon S_ρ , la energía cinética de Thomas-Fermi T_0 y el número de constituyentes del sistema N

$$S_\rho \geq \frac{3}{2} \left[N - \frac{10}{3} \left(\frac{1}{3\pi^2} \right)^{2/3} T_0 \right]. \quad (3.33)$$

Además, al ser la energía cinética exacta del sistema $T \geq T_0$ [LIE76, LIE81], se tiene fácilmente

$$T \geq \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \left(N - \frac{2}{3} S_\rho \right). \quad (3.34)$$

(2) Si $a = 4/3$, obtenemos

$$S_\rho \geq 3 \left[N - \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \right], \quad (3.35)$$

y usando (3.2) tenemos

$$S_\rho \geq 3 \left[N + \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} K_0 \right], \quad (3.36)$$

que nos relaciona la entropía de información y la energía de Dirac-Slater de un sistema de N electrones.

(3) Si $a = 2$, entonces

$$S_\rho \geq N - \langle \rho \rangle, \quad (3.37)$$

proporciona una cota a la entropía en términos de la densidad electrónica media.

Teorema 3.10 Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzmann-Shannon y ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$

$$\omega_a = \int [\rho(\vec{r})]^a d\vec{r}.$$

Entonces,

$$S_\rho \geq \frac{N}{a-1} \log \frac{N}{\omega_a}, \quad (3.38a)$$

si $a > 1$ y

$$S_\rho \leq \frac{N}{1-a} \log \frac{\omega_a}{N}, \quad (3.38b)$$

si $0 < a \leq 1$.

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = 1$ y $a = 1 - b$ en (3.22). ■

Este teorema permite hallar nuevas desigualdades rigurosas entre la entropía de información y cada una de las magnitudes siguientes: energía de Thomas-Fermi, energía de Dirac-Slater y la densidad electrónica media.

(i) Si $a = 5/3$ entonces

$$S_\rho \geq -\frac{3}{2}N \log \left[\frac{\int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}}{N} \right], \quad (3.39)$$

que, combinada con (3.1), nos da la siguiente relación entre T_0 y S_ρ

$$S_\rho \geq -\frac{3}{2}N \log \left[\frac{10/3 (3\pi^2)^{-2/3} T_0}{N} \right], \quad (3.40)$$

y, utilizando que $T \geq T_0$ [LIE76], se obtiene

$$T \geq \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} N \exp \left[-\frac{2S_\rho}{3N} \right]. \quad (3.41)$$

(2) Si $a = 4/3$ entonces

$$S_\rho \geq -3N \log \left[\frac{\int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}}{N} \right], \quad (3.42)$$

que, utilizando (3.2), se transforma en

$$S_\rho \geq -3N \log \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{K_0}{N} \right]. \quad (3.43)$$

(3) Si $a = 2$

$$S_\rho \geq -N \log \left[\frac{\langle \rho \rangle}{N} \right]. \quad (3.44)$$

Teorema 3.11 *Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzmann-Shannon y ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$. Entonces*

$$bS_\rho \geq \frac{11N}{6} - 3\omega_{1+b} + \frac{3}{2}\omega_{1+2b} - \frac{\omega_{1+3b}}{2}, \quad (3.45a)$$

con $b > -\frac{1}{3}$ y

$$S_\rho \leq \frac{N}{2b} + \frac{\omega_{1-b}}{3b} - \frac{\omega_{1+b}}{b} + \frac{\omega_{1+2b}}{6b}, \quad (3.45b)$$

con $-\frac{1}{2} < b < 1$.

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = 1$ en el corolario 3.5.2 ■

Haciendo $b = 1/3$ en (3.45a) se obtiene

$$S_\rho \geq \frac{9}{2} \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} - 9 \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} - \langle \rho \rangle + \frac{11}{2} N,$$

que, usando las definiciones (3.1) y (3.2), permite reescribir la anterior desigualdad como

$$S_\rho \geq \frac{15}{(3\pi^2)^{2/3}} T_0 + 12 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} K_0 - \langle \rho \rangle + \frac{11}{2} N. \quad (3.46)$$

Este tipo de relaciones es de gran interés en la física de los sistemas multielectrónicos. Recuérdese, por ejemplo, que la energía total del estado fundamental de un gas homogéneo de electrones es [MAH90]

$$E = A \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} - B \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} + CS_\rho + D \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \dots,$$

cuyos términos se dejan comparar correspondientemente con los de la relación anterior, aunque aquí A, B, C, D, \dots son parámetros diferentes.

Teorema 3.12 Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon y ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$. Entonces

$$bS_\rho \geq \frac{\omega_{1+b}^3}{3N^2} - \frac{3\omega_{1+b}^2}{2N} + \frac{3}{2}\omega_{1+2b} - \frac{\omega_{1+3b}}{3} - N \log \frac{\omega_{1+b}}{N}, \quad (3.47a)$$

con $b > -\frac{1}{3}$,

$$bS_\rho \leq \frac{N^2}{6\omega_{1-b}^2} + \frac{N^2}{\omega_{1-b}} - \omega_{1-b} + \frac{\omega_{1+2b}}{6} - N \log \frac{N}{\omega_{1-b}}, \quad (3.47b)$$

con $-\frac{1}{2} < b < 1$,

$$bS_\rho \geq -\frac{N}{2} + \frac{\omega_{1-b}^3}{3\omega_{1-2b}^2} + \frac{\omega_{1-b}^2}{2\omega_{1-2b}} - \frac{\omega_{1+b}}{3} - \frac{\omega_{1-b}^2}{\omega_{1-2b}} \log \frac{\omega_{1-b}}{\omega_{1-2b}}, \quad (3.47c)$$

con $-1 < b < \frac{1}{2}$,

$$bS_\rho \leq -\frac{11N}{6} + \frac{11\omega_{1-2b}^3}{6\omega_{1-3b}^2} - \frac{3\omega_{1-2b}^2}{\omega_{1-3b}} + 3\omega_{1-b} - \frac{\omega_{1-2b}^3}{\omega_{1-3b}^2} \log \frac{\omega_{1-2b}}{\omega_{1-3b}}, \quad (3.47d)$$

con $b < \frac{1}{3}$.

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = 1$ en el teorema 3.6.2.

Haciendo $b = 1/3$ en (3.47a), obtenemos

$$S_\rho \geq \frac{9}{2}\omega_{5/3} + \frac{\omega_{4/3}^3}{N^2} - \frac{9\omega_{4/3}^2}{2N} - \omega_2 - 3N \log \frac{\omega_{4/3}}{N},$$

que, utilizando (3.1), (3.2) y (3.3), se convierte en

$$S_\rho \geq 5 \left(\frac{3}{\pi^2} \right)^{1/3} T_0 - \frac{64}{81} \frac{\pi}{N^2} K_0^3 - \frac{8}{N} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} K_0^2 - \langle \rho \rangle - 3N \log \left[-\frac{4}{3N} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} K_0 \right], \quad (3.48)$$

que nos relaciona S_ρ , T_0 , K_0 , $\langle \rho \rangle$ y N de modo distinto a (3.46).

Si hacemos $b = -1/3$ en (3.47d), tenemos

$$S_\rho \geq \frac{11}{2}N - \frac{11}{2} \frac{\omega_{5/3}^3}{\omega_2^2} + 9 \frac{\omega_{5/3}^2}{\omega_2} - 9\omega_{4/3} + 3 \frac{\omega_{5/3}^3}{\omega_2^2} \log \frac{\omega_{5/3}}{\omega_2},$$

que utilizando (3.1), (3.2) y (3.3), podemos escribir como

$$S_\rho \geq \frac{11}{2}N - \frac{5500}{243\pi^4} \frac{T_0^3}{\langle \rho \rangle^2} + \frac{100}{9} \left(\frac{3}{\pi^4} \right)^{2/3} \frac{T_0^2}{\langle \rho \rangle} + 12 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} K_0 + \frac{1000}{81\pi^4} \frac{T_0^3}{\langle \rho \rangle^2} \log \left[\frac{10}{3} (3\pi^2)^{-2/3} \frac{T_0}{\langle \rho \rangle} \right]. \quad (3.49)$$

3.4.- Entropía, energías físicas y densidad de carga atómica en el núcleo

En esta sección utilizaremos los Teoremas 3.7 y 3.8 particularizados para $g(\vec{r}) = \rho_{\max}$, con lo que

$$R_k[\rho, \rho_{\max}] = \frac{\omega_{k+1}}{\rho_{\max}^k},$$

a fin de obtener cotas inferiores a la entropía de Boltzmann-Shannon de un sistema físico arbitrario en términos del valor máximo de su densidad monoparticular ρ_{\max} y de uno o varios momentos de frecuencia ω_a , dados por (3.30). Los resultados obtenidos están recogidos en los Teoremas 3.13-3.15. Después, estos resultados son aplicados al caso de átomos de N electrones en su estado fundamental, en cuyo caso el valor máximo de la densidad tiene lugar en el núcleo.

Teorema 3.13 Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzman-Shannon, ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$ y ρ_{\max} el valor máximo de $\rho(\vec{r})$. Entonces

$$S_\rho \geq -N \log \rho_{\max}. \quad (3.50)$$

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = \rho_{\max}$ en (3.25). ■

En átomos neutros en su estado fundamental, donde la densidad esféricamente promediada es decreciente, y por lo tanto $\rho_{\max} = \rho(0)$, tenemos que la relación (3.50) es

$$S_\rho \geq -N \log \rho(0), \quad (3.51)$$

que nos correlaciona dos magnitudes tan distintas como la entropía de información S_ρ y la densidad de carga atómica en el núcleo $\rho(0)$, en un ion de N electrones. Una cota inferior a la entropía S_ρ que involucra la densidad $\rho(0)$ junto con el centroide de la densidad se obtiene en la Sección 3.6.

Teorema 3.14 Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzmann-Shannon, ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$ y ρ_{\max} el valor máximo de $\rho(\vec{r})$. Entonces,

$$bS_\rho \geq \frac{3N}{2} - \frac{2\omega_{1+b}}{\rho_{\max}^b} + \frac{\omega_{1+2b}}{2\rho_{\max}^{2b}}, \quad (3.52a)$$

con $b > 0$ ó $-1/2 < b < 0$ y

$$bS_\rho \leq \frac{\rho_{\max}^b}{2} \omega_{1-b} - \frac{\omega_{1+b}}{2\rho_{\max}^b} - bN \log \rho_{\max}, \quad (3.52b)$$

con $0 < b < 1$ ó $-1 < b < 0$.

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = \rho_{\max}$ en (3.26). ■

Si hacemos $b = 1/3$ en (3.52a), tenemos

$$S_\rho \geq \frac{9N}{2} - \frac{6\omega_{4/3}}{\rho_{\max}^{1/3}} + \frac{3}{2} \frac{\omega_{5/3}}{\rho_{\max}^{2/3}} - N \log \rho_{\max},$$

que, teniendo en cuenta las definiciones (3.1) y (3.2) de la energía cinética de Thomas-Fermi y de la energía de intercambio de Dirac-Slater, respectivamente, tenemos

$$S_\rho \geq \frac{9N}{2} + \frac{5}{(3\pi^2)^{2/3}} \frac{T_0}{\rho_{\max}^{2/3}} + 8 \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{K_0}{\rho_{\max}^{1/3}} - N \log \rho_{\max}. \quad (3.53)$$

Teorema 3.15 Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad de probabilidad de un sistema físico, S_ρ su entropía de Boltzmann-Shannon, ω_a los momentos de frecuencia de $\rho(\vec{r})$ y ρ_{\max} el valor máximo de $\rho(\vec{r})$. Entonces,

$$bS_\rho \geq -\frac{\omega_{1+b}^2}{2N\rho_{\max}^{2b}} + \frac{\omega_{1+2b}}{2\rho_{\max}^{2b}} + N \log \frac{N}{\omega_{1+b}}, \quad (3.54a)$$

con $b > 0$ ó $-1/2 < b < 0$,

$$bS_\rho \leq \frac{N^2}{2\rho_{\max}^b \omega_{1-b}} + \frac{\omega_{1+b}}{2\rho_{\max}^b} + N \log \frac{N}{\omega_{1-b}}, \quad (3.54b)$$

con $0 < b < 1$ ó $-1 < b < 0$, y

$$bS_\rho \geq -\frac{3N}{2} + \frac{3}{2} \frac{\omega_{1-b}^2}{\omega_{1-2b}} - \frac{\omega_{1-b}^2}{\omega_{1-2b}} \log \frac{\omega_{1-b}^2}{\rho_{\max}^b \omega_{1-2b}}, \quad (3.54c)$$

con $0 < b < 1/2$ ó $b < 0$.

Demostración. Basta con hacer $g(\vec{r}) = \rho_{\max}$ en (3.29). ■

Haciendo $b = 1/3$ en (3.54a) tenemos

$$S_\rho \geq \frac{3}{2} \frac{\omega_{5/3}}{\rho_{\max}^{2/3}} - \frac{3}{2} \frac{\omega_{4/3}^2}{N\rho_{\max}^{2/3}} - N \log \frac{N}{\omega_{4/3}},$$

que se transforma en

$$S_\rho \geq \frac{5}{(3\pi^2)^{2/3}} \frac{T_0}{\rho_{\max}^{2/3}} - \frac{8}{3} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{K_0^2}{N\rho_{\max}^{2/3}} + 3N \log \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{N}{K_0} \right], \quad (3.55)$$

donde se ha utilizado (3.1) y (3.2).

Si $b = -1/3$ en (3.54c) entonces

$$S_\rho \geq -\frac{9N}{2} + \frac{9}{2} \frac{\omega_{4/3}^2}{\omega_{5/3}} + N \log \rho_{\max} - 3 \frac{\omega_{4/3}^2}{\omega_{5/3}} \log \frac{\omega_{4/3}}{\omega_{5/3}},$$

que también se puede escribir en término de T_0 y K_0

$$S_\rho \geq -\frac{9N}{2} + \frac{12\pi^2}{5} \frac{K_0^2}{T_0} + N \log \rho_{\max} - \frac{8\pi^2}{5} \frac{K_0^2}{T_0} \log \left[-\frac{2(3\pi^5)^{1/3} \rho_{\max}^{1/3} K_0}{5 T_0} \right]. \quad (3.56)$$

3.5.- Entropía y energía de Weiszäcker

El funcional de Weiszäcker T_w de un sistema multielectrónico en un estado caracterizado por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, dado por

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r},$$

juega un papel relevante en la descripción de las propiedades físicas y químicas del sistema dentro de la Teoría Funcional de la Densidad. Ello es debido no sólo a que [PAR89]

- (i) permite explicar el enlace de átomos y moléculas así como la estabilidad de iones negativos, y
- (ii) es la corrección de primer orden al término principal de Thomas-Fermi T_0 en el desarrollo en gradientes del funcional de energía cinética exacta T ,

sino que puede interpretarse [SEA80b] como una medida de la concentración espacial de $\rho(\vec{r})$. En este último sentido, constituye un concepto complementario de la entropía de Boltzmann-Shannon S_ρ que es una medida de la dispersión de la densidad electrónica.

La energía de Weiszäcker T_w , lo mismo que la entropía S_ρ , no puede calcularse exactamente; sólo se han encontrado recientemente algunas cotas variacionales en términos de ciertos valores esperados radiales [ROM94, ROM95] así como otro tipo de cotas basadas en ciertas propiedades de monotonidad de la densidad derivadas de cálculos autoconsistentes tipo Hartree-Fock.

Los resultados principales de esta sección son las desigualdades

$$S_\rho \geq -\frac{2}{\pi} T_w - N \log N, \quad (3.57)$$

y

$$S_\rho \geq \frac{N}{2} \log \frac{3^3 \pi^4 N}{2^7 T_w^3}, \quad (3.58)$$

que relacionan la energía de Weiszäcker y la entropía de posición S_ρ de un sistema de N electrones, y las desigualdades

$$S_\rho \geq 3 \left[N - (N T_w J[\rho])^{1/3} \right], \quad (3.59)$$

y

$$S_\rho \geq -N \log \left[\frac{NT_w J[\rho]}{N^3} \right], \quad (3.60)$$

que correlacionan las dos magnitudes anteriores con la energía directa de Coulomb del sistema.

La primera cota a S_ρ en términos de T_w puede obtenerse haciendo $\psi(\vec{r}) = \rho^{1/2}(\vec{r})/N^{1/2}$ en la desigualdad

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 \log |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \leq \frac{1}{\pi} \int |\nabla \psi(\vec{r})|^2, \quad (3.61)$$

con $\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$, que fué demostrada por Gross [GRO76, CAR91] haciendo uso de la famosa desigualdad de Jensen [HAR64].

La segunda cota a S_ρ en términos de T_w se obtiene haciendo uso del Teorema 3.10 con $a = 3$ y combinando el resultado obtenido con la desigualdad

$$T_w \geq \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{4/3} \omega_3^{1/3}, \quad (3.62)$$

obtenida por varios autores [GAD82, CSA83a, CSA83b, LIE83]. Vale la pena señalar en este momento que una cota similar a (3.58) se obtiene usando el Teorema 3.9 con $a = 3$ y combinando el resultado con la desigualdad (3.62); se obtiene que

$$S_\rho \geq \frac{N}{2} - \frac{2^6}{3^3 \pi^4} T_w^3. \quad (3.63)$$

Las dos cotas restantes (3.59) y (3.60) se obtienen directamente mediante la combinación de la relación [GAD79b, GAD91]

$$\omega_{4/3} \leq (NT_w J[\rho])^{1/3},$$

con el Teorema 3.9 para $a = 4/3$ y con el Teorema 3.10 para $a = 4/3$, respectivamente.

Finalmente, señalemos que pueden obtenerse otras relaciones más complejas que involucren la entropía S_ρ , la energía de Weizsäcker, la energía directa de Coulomb y un momento de frecuencia ω_a arbitrario. Para ello se requiere la utilización de la siguiente desigualdad que relaciona tres momentos de frecuencia o funcionales del tipo potencia de la densidad ω_α

$$\omega_a^{b-c} \omega_c^{a-b} \geq \omega_b^{a-c}, \quad (3.64)$$

siempre que $1 \leq c < b < a < \infty$. Esta relación puede obtenerse a partir de la desigualdad de Hölder [HAR64], según la cual se verifica

$$\int f(\vec{r})g(\vec{r})d\vec{r} \leq \left(\int |f(\vec{r})|^p d\vec{r} \right)^{1/p} \left(\int |g(\vec{r})|^q d\vec{r} \right)^{1/q},$$

donde $p \geq 1$ y $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$. Basta tomar

$$f(\vec{r}) = [\rho(\vec{r})]^\alpha \quad y \quad g(\vec{r}) = [\rho(\vec{r})]^\beta,$$

así como

$$\alpha + \beta = a, \quad \alpha p = b \quad y \quad \beta q = c,$$

para obtener la relación (3.64) buscada. El Teorema 3.9 y la desigualdad (3.64) producen la relación

$$S_\rho \geq \frac{1}{b-1} \left[N - \omega_a^{\frac{b-c}{a-c}} \omega_c^{\frac{a-b}{a-c}} \right], \quad (3.65)$$

con $1 \leq c < b < a < \infty$. La combinación de esta desigualdad para $a = 1$ y la relación (3.62) conduce directamente a la desigualdad general

$$S_\rho \geq \frac{1}{b-1} \left[N - (NJ[\rho]T_w)^{\frac{a-b}{3a-4}} \omega_a^{\frac{3b-4}{3a-4}} \right],$$

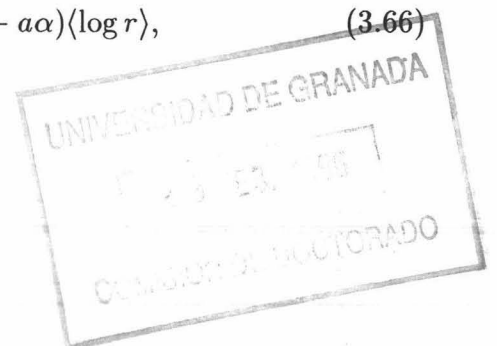
para $\frac{4}{3} < b < a < \infty$. Por otra parte, combinando la desigualdad (3.64) con el Teorema 3.10 para $a = \frac{4}{3}$ se obtiene una desigualdad de tipo similar, a saber

$$S_\rho \geq -\frac{N}{(b-1)(3a-4)} \log \left[\frac{(NJ[\rho]T_w)^{a-b} \omega_a^{3b-4}}{N^{3a-4}} \right].$$

3.6.- Entropía y valores esperados radiales

La acotación rigurosa y precisa de las entropías de posición y de momento de un sistema de N electrones a partir de valores esperados radiales y/o logarítmicos en cada uno de los dos espacios conjugados ha sido llevada a cabo recientemente por J.C. Angulo y J.S. Dehesa [ANG92, ANG93a] al generalizar resultados previos de S.R. Gadre y R.D. Bendale [GAD87]. En particular, cuando sólo se conoce un valor esperado radial $\langle r^\alpha \rangle$ y el radio logarítmico medio $\langle \log r \rangle$, estos autores mostraron que la entropía de posición está acotada superiormente por medio de

$$S_\rho \leq A_\alpha(a) + Na \log \langle r^\alpha \rangle + (3 - \alpha) \langle \log r \rangle, \quad (3.66)$$



para cualquier $a > 0$, $\alpha \neq 0$ y donde

$$A_\alpha(a) = N \log \frac{4\pi\Gamma(a)e^a}{|\alpha|a^\alpha N^{a+1}}.$$

Es interesante el caso en que $a = \frac{3}{\alpha}$ puesto que entonces la desigualdad resultante, esto es

$$S_\rho \leq A_\alpha + 3N \log \langle r^\alpha \rangle^{1/\alpha}; \quad \alpha > 0, \quad (3.67)$$

con $A_\alpha \equiv A_\alpha(3/\alpha)$, sólo contiene un valor esperado radial. Desigualdades análogas a (3.66) y (3.67) pueden encontrarse para la entropía de momento S_γ por medio de las magnitudes correspondientes $\langle p^\alpha \rangle$ y $\langle \log p \rangle$. Cuando $\alpha = 2$ se obtienen fácilmente las cotas superiores a S_ρ (en términos de la susceptibilidad diamagnética $\langle r^2 \rangle$) y a S_γ (via la energía cinética $T = N\langle p^2 \rangle/2$) que ya hemos señalado al iniciar el capítulo.

Es necesario subrayar que las cotas superiores que acabamos de describir son de carácter variacional y correlacionan las entropías de información del sistema en un espacio determinado (posiciones o momentos) con valores esperados radiales en dicho espacio. La combinación de tales cotas superiores con la relación de indeterminación de Bialynicki-Birula y Mycielski [BIA75, GAD85b], i.e.

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3N(1 + \log \pi) - 2N \log N,$$

conduce a la obtención de cotas inferiores a la entropía del sistema en un espacio por medio de los valores esperados radiales y logarítmicos en el espacio dual o complementario. En este proceso se pierde, sin embargo, mucha precisión debido no solamente a la concatenación de dos desigualdades sino también a la poca precisión de la desigualdad BBM. Se obtiene, en particular, que

$$S_\rho \geq \frac{3N}{2}(1 + \log \pi) + \frac{1}{2}N \log N - \frac{3}{2}N \log \frac{4T}{2},$$

y

$$S_\gamma \geq \frac{3N}{2}(1 + \log \pi) + \frac{1}{2}N \log N - \frac{3}{2}N \log \left(\frac{2}{3}N \langle r^2 \rangle \right).$$

El propósito de esta Sección es la determinación de nuevas cotas inferiores a la entropía de posición de los sistemas de N -electrones con un origen distinto. Las cotas obtenidas son de cuatro tipos, según los elementos utilizados para su expresión; a saber

- Un valor esperado $\langle p^k \rangle$.

- Un valor esperado radial $\langle r^k \rangle$ y el radio logarítmico medio.
- Un momento de frecuencia ω_t y el radio logarítmico medio.
- La energía cinética total T y el radio logarítmico medio.
- Centroide $\langle r \rangle$ y densidad electrónica en el núcleo $\rho(0)$.

Para su obtención no se ha hecho uso de la desigualdad BBM y no son, desde luego, variacionales. El primer tipo de cotas agrupa a las expresiones

$$S_\rho \geq \frac{3}{k} \left[N - \frac{k+3}{3(3\pi^2)^{k/3}} \langle p^k \rangle \right], \quad (3.68)$$

y

$$S_\rho \geq \frac{3N}{K} \log \frac{3(3\pi^2)^{k/3} N}{(k+3) \langle p^k \rangle}. \quad (3.69)$$

Han sido obtenidas de la combinación directa de la relación semiempírica de Pathak et al [PAT86]

$$\langle p^k \rangle \geq \frac{3(3\pi^2)^{k/3}}{k+3} \omega_{1+k/3}, \quad k = 1, 2, 3, 4,$$

y de los Teoremas 3.9 y 3.10, respectivamente.

Los cuatro tipos restantes están basados en las cotas superiores que localmente (i.e. punto-a-punto) han obtenido Y. Tal [TAL80] y F.W. King [KIN83a] y más recientemente F.J. Gálvez e I. Porras [GAL95]. Partiendo de la propiedad de monotonía decreciente que presenta la carga atómica, los últimos autores han mostrado que la densidad de carga esféricamente simétrica está acotada en todo punto de la forma

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

de donde se obtiene que la entropía de posición S_ρ está acotada inferiormente de la forma

$$S_\rho \geq k \langle \log r \rangle - N \log \frac{k \langle r^{k-3} \rangle}{4\pi}.$$

Análogamente, la cota superior a la densidad de carga

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

obtenida por los mismos autores [GAL95] permite la obtención de la siguiente cota inferior a la entropía de posición S_ρ :

$$S_\rho \geq \frac{3}{t} \langle \log r \rangle - \frac{N}{t} \log \frac{3}{4\pi} \omega_t.$$

De otra parte, las cotas a $\rho(\vec{r})$

$$\rho(r) \leq \frac{T}{2\pi r},$$

de King [KIN83a], y

$$\rho(r) \leq \frac{(2NT)^{1/2}}{4\pi r^2},$$

de Hoffmann-Ostenhof et al [HOF78] conducen a las siguientes cotas excepcionalmente simples a S_ρ :

$$S_\rho \geq \langle \log r \rangle - N \log \frac{T}{2\pi},$$

y

$$S_\rho \geq 2\langle \log r \rangle - N \log \frac{(2NT)^{1/2}}{4\pi r^2},$$

respectivamente.

Finalmente, la cota [TAL80]

$$\rho(r) \leq \rho(0)e^{-2Zr},$$

permite la obtención de la siguiente acotación inferior a la entropía

$$S_\rho \leq 2Z\langle r \rangle - N \log \rho(0).$$

Capítulo 4

Análisis de máxima entropía de las densidades de carga y momento atómicas

La Teoría Funcional de la Densidad de los sistemas multielectrónicos (átomos, moléculas, clusters, sólidos) subraya, aún más si cabe, la necesidad de incrementar el enorme esfuerzo que tanto experimental [COP77, WIL77, BON78, KAI78, BEN79, PRO88, COP91, COP92] como teóricamente [HOF78, TAL80, KIN83a, KIN83b, KIN83c, KIN83d, YUE84, ANG93a, ANG93b, ZAR93, ANT94, GAL95] se viene haciendo acerca de la determinación de sus ingredientes principales, a saber las densidades de carga y de momento, y de otras funciones relacionadas tales como el perfil de Compton $J(q)$ y la carga contenida en una esfera de radio r , $Q(r)$.

Normalmente, sin embargo, el conocimiento que sobre tales magnitudes se adquiere es limitado. En efecto, a menudo solo se obtiene el valor de ciertas propiedades macroscópicas, particularmente los momentos de órdenes más bajos. Se plantea entonces el problema de reconstruir una cierta densidad a partir del conocimiento de un número finito de momentos. Dado que el intervalo soporte de dicha densidad, tanto en el espacio de configuración como en su espacio dual, es $[0, \infty)$, se tiene entonces un problema de momentos de Stieltjes finito [SHO63] que, como se sabe, admite numerosas soluciones. Por tanto, se nos plantea la cuestión de determinar una densidad que sea consistente con los momentos conocidos y que sea

la más razonable en algún sentido. Esta situación no es nueva; de hecho se ha planteado ya en otras situaciones físicas [COL65, POR65, COL67, POW70, ANT91].

Una técnica de resolución de este problema, que será la que usaremos aquí, se basa en la utilización del Principio de Máxima Entropía de Jaynes [JAY57a, JAY57b] que fué enunciado por primera vez como una regla general de inferencia en mecánica estadística. Una discusión global de esta idea fué hecha por Brillouin [BRI62] y una descripción detallada de su uso en mecánica estadística ha sido realizada por Katz [KAT67]. Este principio, cuyo elemento básico es la noción de entropía de Boltzmann-Shannon, afirma que de todas las distribuciones que tengan los momentos referidos anteriormente, debemos escoger la que posea el valor más grande de la entropía asociada a la variable cuya densidad de probabilidad desconocemos. La densidad así obtenida o densidad de máxima entropía es la menos prejuiciada posible por el conocimiento que de ella se posee, a saber, los momentos mencionados. Una descripción breve de este método y algunas consideraciones específicas para el caso de Stieltjes, i.e. cuando el intervalo soporte es semi-infinito se lleva a cabo en la sección 4.1.

Digamos finalmente que en este capítulo se utiliza el método de máxima entropía para estudiar el perfil de Compton atómico $J(q)$ y las densidades mono-particulares de carga y de momento esféricamente promediadas, $\rho(r)$ y $\gamma(p)$ respectivamente, en los átomos neutros. Los resultados obtenidos en cada caso están contenidos en las Secciones 4.2 y 4.3, respectivamente.

4.1.- Método de máxima entropía: descripción

El problema que se afronta es el de, conocidos varios valores esperados radiales de una densidad, cómo obtener información acerca de dicha densidad en cualquier punto. Esto nos lleva a un problema de momentos indeterminado, para el cual se pueden adoptar varias soluciones [COR77, LAN87, CIU91]. Teniendo en cuenta la limitada información de la que se dispone, i.e. varios valores esperados radiales, queda claro que no existe una única solución, i.e. hay un número infinito de densidades cuyos primeros momentos son los que conocemos.

El método de máxima entropía elige de entre todas las densidades admisibles, la que ‘menos’ información posea, compatible con la que tenemos [JAY57a, JAY57b]. Considerando la densidad $\omega(x)$ como una densidad de probabilidad estadística (i.e.

función definida no-negativa y normalizada a la unidad), la elección se lleva a cabo maximizando el funcional de Boltzmann-Shannon

$$S_\omega = - \int_{\Omega} \omega(x) \log \omega(x) dx, \quad (4.1)$$

con las ligaduras impuestas por el conocimiento de los valores esperados. Este funcional es, como ya se ha comentado, una medida de la incertidumbre o carencia de información en la densidad ω . Si el intervalo soporte Ω es finito, la densidad que tiene entropía máxima es la densidad uniforme. Por tanto, cualquier desviación de la uniformidad indica la presencia perturbadora de información.

El teorema de concentración de Jaynes [JAY57a, JAY57b] afirma que, de entre todas las distribuciones compatibles con una información incompleta dada, la distribución de máxima entropía es aquella que ocurre de un mayor número de formas, y que la mayoría de ellas tiene una entropía muy próxima al máximo. El método de máxima entropía ha sido aplicado en una gran variedad de campos, incluyendo e.g. radioastronomía [SKI84], estimación espectral de parámetros [LIU90], física de partículas [ANT91] o física atómica y multifermiónica [SEA81, KOG84, ANG94, ANT94]

Matemáticamente, el problema de la maximización del funcional S_ω dado por (4.1) y sujeto a las ligaduras

$$\mu_n = \int_{\Omega} x^n \omega(x) dx \quad (n = 0, 1, \dots, M),$$

puede formularse como un problema de cálculo variacional en la forma siguiente:

$$\delta \left[- \int_{\Omega} \omega(x) \log \omega(x) dx + \sum_{n=0}^M \lambda_n \left(\mu_n - \int_{\Omega} x^n \omega(x) dx \right) \right] = 0,$$

donde $\lambda_0, \dots, \lambda_M$ son multiplicadores de Lagrange. Puede mostrarse que la solución de máxima entropía (si existe) es

$$\omega_{12\dots M}(x) = A \exp \left(- \sum_{n=1}^M \lambda_n x^n \right),$$

donde $A = e^{1-\lambda_0}$ es la constante de normalización; los restantes multiplicadores de Lagrange $\lambda_1, \dots, \lambda_M$ deben ser numéricamente calculados del sistema de ecuaciones no lineales

$$\int_{\Omega} x^n \omega_{12\dots M}(x) dx = \mu_n, \quad (n = 1, \dots, M),$$

donde los subíndices $12 \dots M$ indican los momentos incluidos como ligaduras.

Se tiene así un sistema de $M + 1$ ecuaciones no-lineales con $M + 1$ incógnitas. Su solución para $M \geq 2$ es, caso de existir, generalmente no-trivial.

Llegados a este punto, se hace necesario considerar las dos cuestiones siguientes: la existencia de la denominada densidad de máxima entropía obtenida a partir de los M momentos conocidos de antemano, y la convergencia de dicha estimación de máxima entropía a la densidad exacta, desconocida, cuando se aumenta el número de momentos.

El problema de la existencia ha sido completamente resuelto en el caso de un intervalo finito [CSI75, MEA84, FRO94b], encontrándose que las condiciones necesarias y suficientes para la existencia de una solución de máxima entropía son las mismas que las de un problema de momentos de Hausdorff determinado [SHO63]. En este caso, el problema de la convergencia está asimismo bien establecido [BOR91].

En los casos en que el intervalo soporte Ω sea infinito, i.e. $(-\infty, +\infty)$, o semi-infinito $[0, +\infty)$, las condiciones necesarias y suficientes de existencia de una densidad de máxima entropía han sido encontradas recientemente por Frontini y Tagliani [FRO94a]. Estos autores han mostrado que tales condiciones son las mismas que han de satisfacer los problemas de momentos finitos asociados de Hamburger y Stieltjes, respectivamente, salvo en aquellas situaciones en las que los momentos se dejen acotar superiormente. En cuanto al problema de convergencia para estos dos casos, solo se ha encontrado una condición suficiente [FRO94a]. Más recientemente, el mismo grupo de Milán [FRO95] ha mostrado en ambos casos que las estimaciones de máxima entropía “convergen en entropía” a la densidad exacta siempre que esté determinado el problema finito de momentos asociado; esto es, que

$$\lim_{M \rightarrow \infty} S[\rho_M] = S[\rho],$$

donde $S[\rho]$ es la entropía de la densidad exacta y $S[\rho_M]$ es la entropía de la estimación de máxima entropía $\rho_M(x)$ a $\rho(x)$ obtenida de forma que sus primeros $M + 1$ momentos μ_j , $j = 0, 1, \dots, M$ son iguales a los conocidos de antemano.

Específicamente en el caso de que el intervalo Ω sea $[0, +\infty)$, también llamado caso de Stieltjes (que es el que se nos presenta en nuestro estudio), las condiciones

necesarias y suficientes de existencia de una solución de máxima entropía son, siempre que los momentos no admitan una cota superior, las siguientes desigualdades determinantes de Hankel:

$$\Delta_n > 0 \quad ; \quad n = 0, 1, \dots, N, \quad (4.2a)$$

$$\Delta_n^{(1)} > 0 \quad ; \quad n = 0, 1, \dots, N-1, \quad (4.2b)$$

cuando el número M de momentos es par ($M = 2N$), y

$$\Delta_n > 0 \quad ; \quad n = 0, 1, \dots, N, \quad (4.3a)$$

$$\Delta_n^{(1)} > 0 \quad ; \quad n = 0, 1, \dots, N, \quad (4.3b)$$

cuando el número M de momentos es impar ($M = 2N + 1$). Los símbolos Δ_n y $\Delta_n^{(1)}$ denotan los determinantes de Hankel

$$\Delta_n = \begin{vmatrix} \mu_0 & \cdots & \mu_n \\ \dots & \dots & \dots \\ \mu_n & \cdots & \mu_{2n} \end{vmatrix} \geq 0, \quad (4.4a)$$

$$\Delta_n^{(1)} = \begin{vmatrix} \mu_1 & \cdots & \mu_{n+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ \mu_{n+1} & \cdots & \mu_{2n+1} \end{vmatrix} \geq 0. \quad (4.4b)$$

Explícitamente, digamos que cuando $M = 1$ siempre existe una solución de máxima entropía y ésta puede encontrarse analíticamente. Y cuando $M = 2$, la condición necesaria y suficiente de existencia de la densidad de máxima entropía es [WRA70, DOW73]

$$\mu_1^2 < \mu_0 \mu_2 \leq 2\mu_1^2. \quad (4.5)$$

Cuando $M = 3$, o sea cuando conozcamos los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3\}$, entonces el problema de máxima entropía tiene solución siempre que

$$\bar{\mu}_2 \equiv \frac{\mu_2 \mu_0}{\mu_1^2} > 1, \quad (4.6a)$$

$$\bar{\mu}_3 \equiv \frac{\mu_3 \mu_0^2}{\mu_1^3} > \bar{\mu}_2^2, \quad (4.6b)$$

$$\bar{\mu}_3 < f(\bar{\mu}_2), \quad \text{cuando } 1 < \bar{\mu}_2 < 2, \quad (4.6c)$$

donde $f(t)$ puede calcularse tanto numéricamente [KOC86] como analíticamente [TAG93] por medio de la razón de Mills [BAR54]. Para el caso $M = 4$ las condiciones de existencia se obtienen directamente de las desigualdades (4.2).

Finalmente, vale la pena mencionar otros trabajos relativos a este tema como son [ING62, SID75, COL77, CIU91, TAG92, TAG94]. Digamos también que cuando un problema de máxima entropía no presenta solución en un sentido estrictamente matemático (o sea, no exista una densidad de máxima entropía, por ejemplo cuando el intervalo $\Omega = [0, +\infty)$ y $M = 2$; esto ocurre si $\mu_2\mu_0 \geq 2\mu_1^2$), la entropía está acotada. En la práctica uno puede aproximarse a la cota superior de Boltzmann-Shannon por algunas densidades [COL77, ANG92].

Naturalmente, la aplicación del método de máxima entropía en nuestro estudio habrá de tener en cuenta las condiciones aquí señaladas.

4.2.- Estudio del perfil de Compton atómico

En la moderna Teoría Funcional de la Densidad, las propiedades estructurales de las densidades $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$ juegan un papel importante en la descripción de los sistemas de muchos cuerpos. Sin embargo, no es fácil acceder experimentalmente a este tipo de magnitudes. Probablemente, la principal manera de obtener datos experimentales de tales densidades monoparticulares es la medida del perfil de Compton isótropo [CAR76, WIL77, COO85]:

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{p \geq q} \frac{\gamma(\vec{p})}{p} d\vec{p}. \quad (4.7)$$

La difusión inelástica de fotones [MAN86, EUR87, MAR87], la difusión Compton de alta resolución [MAN88], la espectroscopía ($e, 2e$) de coincidencia [COO84] y la difusión Compton magnética [COO86] son algunos experimentos que proporcionan información sobre $J(q)$.

Sin embargo, todos estos experimentos permiten medir el perfil de Compton $J(q)$ hasta un valor máximo q_{\max} (que depende del tipo de experimento) del momento transferido. Para calcular propiedades de las densidades monoparticulares $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$, tales como valores esperados radiales, se necesita extrapolar $J(q)$ más allá de q_{\max} o asumir un modelo asintótico [THA80].

En este apartado, se utiliza el método de máxima entropía para obtener aproximaciones a $J(q)$ en términos de los primeros valores esperados radiales $\langle p^a \rangle$ de la densidad de momento $\gamma(\vec{p})$. Algunos de estos valores esperados tienen significado físico [FRA68, BEN73, BON78, PUC82, KIN88, FRA90, POR90] (e.g., $\langle p^2 \rangle$ es el

doble de la energía cinética, $\langle p^4 \rangle$ proporciona la corrección relativista a esta energía) o son experimentalmente medibles [EPS73, COR77, COO85, MAN86, ANG91], e.g. $\langle p^{-1} \rangle$ es el doble de la altura del perfil de Compton. Aquí se extienden resultados previos relativos al análisis de máxima entropía de $J(q)$ [GAD79a, SEA81, KOG83, KOG84]. En [SEA81] se obtienen aproximaciones de máxima entropía a algunos perfiles de Compton atómicos y moleculares en término de dos valores esperados, concretamente $\langle p \rangle$ y $\langle p^n \rangle$ ($n = 2, 3, 4$), lo cual proporciona relaciones semiempíricas entre $J(0)$, N (el número de electrones), $\langle p \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$. En [KOG84] se obtienen diferentes aproximaciones de máxima entropía a la misma cantidad, cuando solo se conoce la energía de sistema. Además se analizan las condiciones de existencia de las soluciones de máxima entropía para un conjunto dado de momentos para todos los átomos neutros con $N = 1 - 92$ en un marco Hartree-Fock.

4.2.1.- Formulación del problema

El conocimiento de cualquier valor esperado radial $\langle p^n \rangle$ ($n \geq 0$) de la densidad de momento $\gamma(\vec{p})$ permite calcular, utilizando (4.7), el n -ésimo momento del perfil de Compton

$$\begin{aligned} \mu_n &\equiv \int_0^\infty q^n J(q) dq \\ &= \frac{\langle p^n \rangle}{2(n+1)}, \quad (5 > n > -1), \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde el límite superior en n es debido al comportamiento asintótico de $J(q) \sim q^{-6}$ para q alto.

Para un conjunto finito de momentos $\{\mu_n\}$ dado que contengan la constante de normalización $\mu_0 = N/2$ (siendo N el número de constituyentes del sistema), existe un número infinito de funciones normalizadas de μ_0 , $J_\alpha(q)$, cuyos momentos correspondientes coinciden con el conjunto dado $\alpha = \{\mu_n\}$. La elección de la función con menos información la proporciona el método de máxima entropía. Dicha solución viene dada por la maximización del funcional

$$S_J = - \int_0^\infty J(q) \log J(q) dq,$$

sujeto a las ligaduras dadas por los $M + 1$ momentos $\{\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_M\}$ dados por

$$\int_0^\infty q^n J_{1\dots M}(q) dq = \mu_n; \quad n = 1, \dots, M.$$

Como se vio en la sección anterior, la solución a este problema (si existe) viene dada por

$$J_{1\dots M}(q) = \exp\left(-1 - \sum_n \lambda_n q^n\right), \quad (4.9)$$

donde los multiplicadores de Lagrange λ_n deben calcularse a través del sistema de ecuaciones

$$\mu_n = \int_0^\infty q^n J_{1\dots M}(q) dq, \quad n = 0, \dots, M.$$

4.2.2.- Soluciones de máxima entropía

La existencia de la solución de máxima entropía depende (i) del número de momentos y (ii) de los valores de dichos momentos. Sea M es el número de momentos considerados (excluyendo la normalización $\mu_0 = N/2$). Según se vio en el Apartado 4.1, para $M = 1$ siempre existe una solución analítica al problema de máxima entropía. Para los perfiles de Compton atómicos, se obtienen las siguientes soluciones de máxima entropía $J_k(q)$ en términos de $\{\mu_0, \mu_k\}$ ($k > 0$):

$$J_k(q) = \frac{\mu_0 k}{\Gamma(1/k)} \left(\frac{\mu_0}{k\mu_k}\right)^{1/k} \exp\left(-\frac{\mu_0}{k\mu_k} q^k\right), \quad (k > 0), \quad (4.10)$$

o, de manera equivalente

$$J_k(q) = \frac{Nk}{2\Gamma(1/k)} \left(\frac{(k+1)N}{n\langle p^k \rangle}\right)^{1/k} \exp\left(-\frac{(k+1)N}{n\langle p^k \rangle} q^k\right), \quad (k > 0), \quad (4.11)$$

que generaliza algunas expresiones ya conocidas (ver, e.g. [SEA81]). Esta expresión proporciona aproximaciones a la altura del pico de Compton $J(0)$ y a $q_{0.5}$, que se define como el valor de q para el cual $J(q) = \frac{1}{2}J(0)$, esto es

$$q_{0.5}^{(k)} = \left[\frac{k \log 2}{(k+1)N} \langle p^k \rangle\right]^{1/k}.$$

También podemos usar los momentos de la densidad de máxima entropía (4.11) para obtener aproximaciones a los valores esperados radiales $\langle p^j \rangle$, $j \neq 0, k$

$$\langle p^j \rangle \approx \langle p^j \rangle^{(k)} \equiv N \frac{\Gamma\left(\frac{j+k+1}{k}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+1}{k}\right)} \left(\frac{k}{(k+1)N} \langle p^k \rangle\right)^{j/k}. \quad (4.12)$$

Son ejemplos interesantes los correspondientes a los casos $k = 1$ y 2 , para los cuales las aproximaciones de máxima entropía son, respectivamente

$$J_1(q) = \frac{N^2}{\langle p \rangle} \exp \left\{ -\frac{2N}{\langle p \rangle} q \right\}, \quad (4.13a)$$

$$J_2(q) = \left(\frac{3N^3}{2\pi \langle p^2 \rangle} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{3N}{2\langle p^2 \rangle} q^2 \right\}. \quad (4.13b)$$

Las aproximaciones a $\langle p^j \rangle$ son, respectivamente

$$\langle p^j \rangle^{(1)} = N\Gamma(j+2) \left(\frac{\langle p \rangle}{2N} \right)^j, \quad (4.14a)$$

$$\langle p^j \rangle^{(2)} = \frac{2N\Gamma\left(\frac{j+3}{2}\right)}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2\langle p^2 \rangle}{3N} \right)^{j/2}. \quad (4.14b)$$

En este trabajo se han analizado también las condiciones de existencia del perfil de Compton de máxima entropía en los casos de dos y tres ligaduras, dadas por (4.5) [WRA70, DOW73] y (4.6) [KOC86, TAG93], para todos los átomos neutros en el estado fundamental, desde el Hidrógeno ($N = 1$) al Uranio ($N = 92$), usando para ellos las funciones de onda atómicas de Clementi y Roetti [CLE74] ($N = 1 - 54$) y McLean y McLean [LEA81] ($N = 55 - 92$). Se observa que la condición de existencia de dos momentos (esto es, cuando μ_0, μ_1 y μ_2 son conocidos) se verifica solamente para el Hidrógeno y el Helio. Cuando se consideran los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3\}$, la aproximación de máxima entropía $J_{123}(q)$ al perfil de Compton existe para todos los átomos con $N = 3 - 92$ tal como se ilustra en la Figura 4.1. En ella se muestra la región de valores permitidos (región I) para los momentos relativos $\bar{\mu}_2 \equiv \frac{\mu_2 \mu_0}{\mu_1^2}$ y $\bar{\mu}_3 \equiv \frac{\mu_3 \mu_1}{\mu_2^2}$ de acuerdo a las condiciones de Kociszewski (4.6). La región II es una región prohibida porque en ella se viola la condición (4.6c), que es la condición estricta de máxima entropía adicional a las condiciones de existencia de solución del problema de momentos de Stieltjes asociado (4.6a) y (4.6b).

A continuación, se analiza la bondad de los perfiles de Compton de máxima entropía en dos átomos concretos: Helio y Carbono. En las Figuras 4.2 y 4.3 se comparan las aproximaciones de máxima entropía $J_{12}(q)$ y $J_{1234}(q)$ del Helio y $J_1(q)$ y $J_{123}(q)$ del Carbono, respectivamente, con los valores Hartree-Fock correspondientes del perfil de Compton, observándose una mejora global apreciable en la aproximación a medida que aumenta el número de momentos considerado.

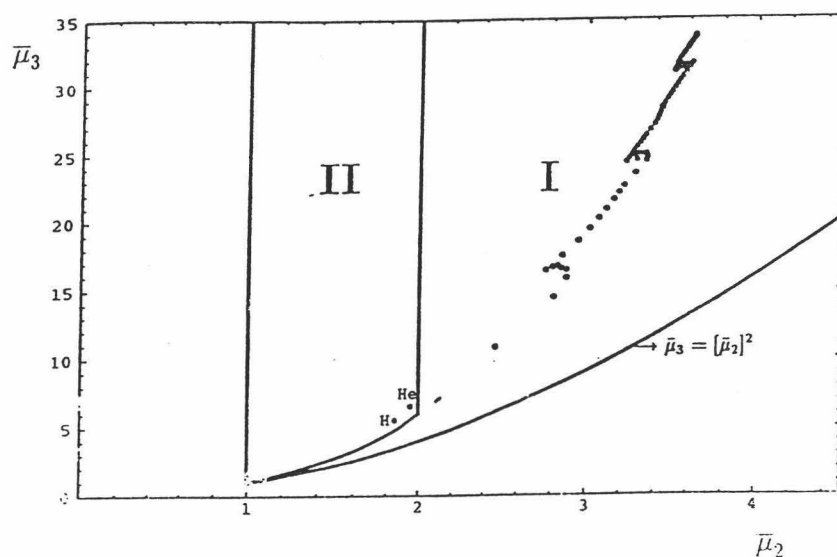


Figura 4.1: Análisis de las condiciones de existencia para las aproximaciones de máxima entropía al perfil de Compton teniendo fijados los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3\}$ por medio de los momentos relativos $\bar{\mu}_2 = \mu_0\mu_2/\mu_1^2$ y $\bar{\mu}_3 = \mu_0^2\mu_3/\mu_1^3$. Las regiones I y II son las regiones de Kociszewski permitida y prohibida, respectivamente, tal como se explica en el texto.

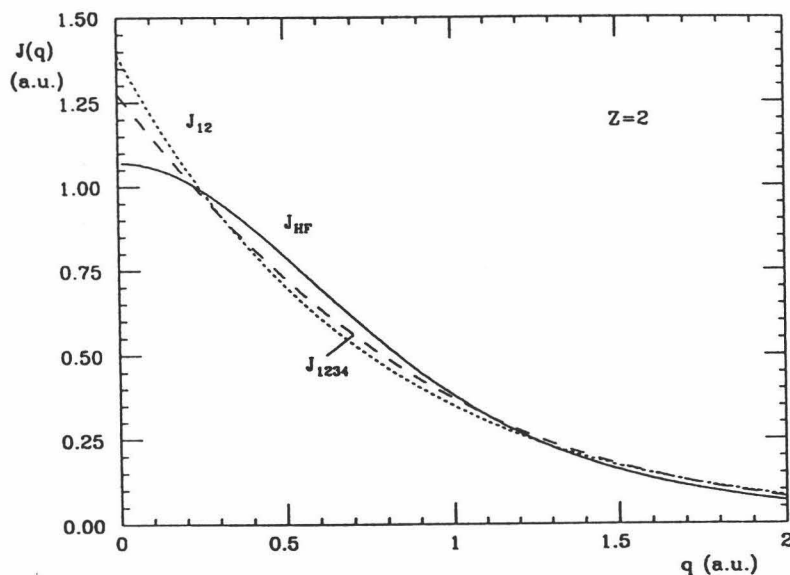


Figura 4.2: Perfil de Compton Hartree-Fock $J_{HF}(q)$ y aproximaciones de máxima entropía $J_{12}(q)$ y $J_{1234}(q)$ para el átomo de Helio ($N = 2$).

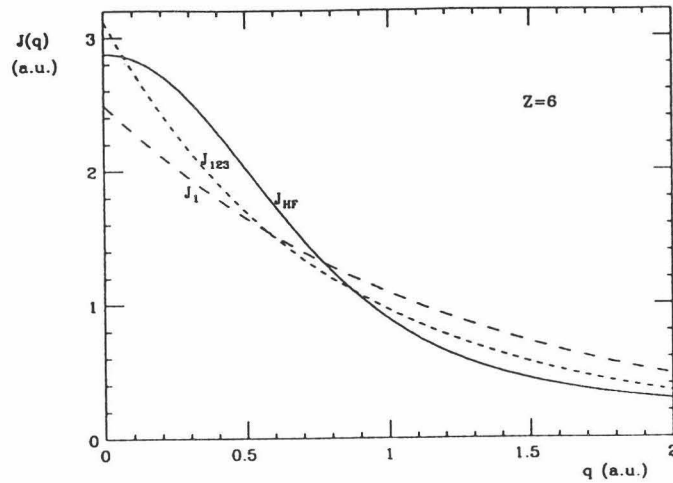


Figura 4.3: Perfil de Compton Hartree-Fock $J_{HF}(q)$ y aproximaciones de máxima entropía $J_1(q)$ y $J_{123}(q)$ para el átomo de Carbono ($N = 6$).

Merece la pena mencionar que también se pueden obtener aproximaciones de máxima entropía a la derivada $J'(q)$ del perfil de Compton en términos de las cantidades $\langle p^n \rangle$. Para ello es suficiente tener en cuenta que $-J'(q) = 2\pi q\gamma(q)$; entonces

$$\nu_n \equiv - \int_0^\infty q^n J'(q) dq = \frac{\langle p^{n-1} \rangle}{2}, \quad (6 > n > -2). \quad (4.15)$$

Debido a la relación entre $J'(q)$ y $\gamma(q)$, las aproximaciones a $-J'(q)$ en términos de sus momentos $\{\nu_n\}$ se pueden considerar aproximaciones de máxima entropía a la densidad de momento $\gamma(p)$ en términos de los valores esperados de momento radiales $\langle p^n \rangle$, diferentes de las obtenidas al aplicar directamente la técnica de máxima entropía a la función $\gamma(p)$ con las ligaduras $\{\langle p^n \rangle\}$.

El comportamiento asintótico exponencial de las aproximaciones de máxima entropía difiere fuertemente del comportamiento Hartree-Fock $J(q) \sim q^{-6}$. Debido a esto, las predicciones $\langle p^j \rangle^{(k)}$ de los valores esperados desconocidos y otros obtenidos por medio de las aproximaciones de máxima entropía con un número más alto de ligaduras no son muy precisas, debido a que la evaluación de estas magnitudes involucran valores de $J(q)$ para q grandes. Sin embargo, las predicciones de magnitudes locales (e.g. $J(0)$ ó $q_{0.5}$) son mejores. En unidades atómicas, se obtiene por ejemplo que $J(0) = 2.8773$ para el Carbono ($N = 6$), mientras $J_1(0) = 2.4893$, $J_2(0) = 1.1697$ y $J_{123}(0) = 3.2492$. Análogamente, para el Helio, $J(0) = 1.0703$, $J_{12}(0) = 1.3891$ y $J_{1234}(0) = 1.2726$.

4.3.- Estudio de las densidades monoparticulares atómicas

Las densidades monoparticulares de un sistema multifermiónico en los espacios de posición y momento, que se denotan por $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$ respectivamente, son los ingredientes básicos del estudio de numerosas propiedades físicas desde el punto de vista de la Teoría Funcional de la Densidad [PAR89], tal como ya hemos discutido anteriormente.

Desde un punto de vista teórico, no se conoce demasiada información rigurosa de $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$, a pesar del esfuerzo de muchos autores en los últimos años. Para sistemas atómicos, algunas propiedades rigurosas son bien conocidas [KAT57, BEN73, HOF77, THA87]. Además, muchas otras propiedades estructurales [SPE71, GAD83, GAD84, GAL89, ANG90, ANG91], cálculos numéricos [GAD81, WES85, KRY89] y desigualdades involucrando momentos esperados [GAD81, KIN84, YUE84, ANG90, ANG93a, ANT93, ZAR93] han sido derivadas recientemente.

En vista de la escasa información disponible de las densidades monoparticulares $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$, y teniendo en cuenta que algunos valores esperados son físicamente significativos [FRA68, BEN73, BON78, PUC82, KIN88, POR90, FRA90] y/o experimentalmente medibles [EPS73, COR77, COO85, MAN87, ANG91], es de gran interés obtener aproximaciones fiables y simples a estas densidades usando la limitada información que nos proporcionan tales valores esperados radiales.

En esta Sección se utiliza el formalismo de máxima entropía para obtener aproximaciones a $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$ en términos de sus primeros valores esperados radiales, dados por

$$\mu_n = \int_0^\infty r^n \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\langle r^{n-2} \rangle}{4\pi}, \quad (n = 0, \dots, M), \quad (4.16a)$$

$$\nu_n = \int_0^\infty p^n \gamma(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{\langle p^{n-2} \rangle}{4\pi}, \quad (n = 0, \dots, M). \quad (4.16b)$$

Además, estas aproximaciones permiten calcular otras magnitudes físicas que pueden ser comparadas con diferentes modelos o datos experimentales.

4.3.1.- Formulación del problema

El problema de la determinación de estimaciones de máxima entropía a las densidades monoparticulares a partir de los valores esperados radiales (momentos) más bajos de tales densidades, es básicamente un problema de momentos de Stieltjes finito cuya solución no es única [COR77, LAN87, CIU91]. Existen, de hecho, un número infinito de funciones densidad con un número finito de momentos iguales. Formalmente, la elección se lleva a cabo maximizando el funcional

$$S_\rho = - \int_0^\infty \rho(r) \log \rho(r) dr,$$

sujeto a las ligaduras dadas por los momentos $\{\mu_n\}$

$$\int_0^\infty r^n \rho_{1\dots M}(r) dr = \mu_n, \quad n = 0, 1, \dots, M.$$

Se obtiene así que la aproximación de máxima entropía a $\rho(\vec{r})$, caso de existir, es

$$\rho_{1\dots M}(r) = \exp \left(-1 - \sum_n \lambda_n r^n \right), \quad (4.17)$$

donde los multiplicadores de Lagrange $\{\lambda_n\}$ deben calcularse a través del sistema de ecuaciones

$$\mu_n = \int_0^\infty r^n \rho_{1\dots M}(r) dr, \quad n = 0, \dots, M.$$

Análogamente, se calcula la aproximación de máxima entropía $\gamma_{1\dots M}(\vec{p})$ a la densidad de momentos $\gamma(\vec{p})$ en términos de los M primeros momentos ν_n dados por (4.16b).

A continuación se describen las soluciones de estos dos problemas de máxima entropía, considerándose las condiciones de existencia de tales soluciones y la precisión de las aproximaciones obtenidas por medio de su comparación con los correspondientes valores Hartree-Fock.

4.3.2.- Soluciones de máxima entropía

En el caso elemental $M = 1$ siempre existe una aproximación analítica de máxima entropía, a saber

$$\rho_1(r) = \frac{\mu_0^2}{\mu_1} \exp \left\{ -\frac{\mu_0}{\mu_1} r \right\}. \quad (4.18)$$

De igual modo, se obtiene la solución de máxima entropía más general

$$\rho_k(r) = \frac{k\mu_0}{\Gamma(1/k)} \left(\frac{\mu_0}{k\mu_k} \right)^{1/k} \exp \left\{ -\frac{\mu_0}{k\mu_k} r^k \right\} \quad (k > 0), \quad (4.19)$$

sujeto a las ligaduras $\{\mu_0, \mu_k\}$. En términos de los valores esperados radiales, la última ecuación se escribe

$$\rho_k(r) = \frac{k\langle r^{-2} \rangle}{4\pi\Gamma(1/k)} \left(\frac{\langle r^{-2} \rangle}{k\langle r^{k-2} \rangle} \right)^{1/k} \exp \left\{ -\frac{\langle r^{-2} \rangle}{k\langle r^{k-2} \rangle} r^k \right\}, \quad (4.20)$$

lo cual nos proporciona la aproximación de máxima entropía a $\rho(\vec{r})$ en términos de $\langle r^{-2} \rangle$ y $\langle r^{k-2} \rangle$. Algunos ejemplos interesantes son

$$\begin{aligned} \rho_1(r) &= \frac{\langle r^{-2} \rangle^2}{4\pi\langle r^{-1} \rangle} \exp \left\{ -\frac{\langle r^{-2} \rangle}{\langle r^{-1} \rangle} r \right\}, \\ \rho_2(r) &= \left(\frac{\langle r^{-2} \rangle^3}{8\pi^3 N} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{\langle r^{-2} \rangle}{2N} r^2 \right\}. \end{aligned}$$

Para (4.20), las estimaciones de máxima entropía a los valores esperados radiales son, en términos de $\langle r^{-2} \rangle$ y $\langle r^{k-2} \rangle$,

$$\langle r^n \rangle_k^{ME} = 4\pi \int_0^\infty r^{n+2} \rho_k(r) dr = \frac{\Gamma((n+3)/k) (k\langle r^{k-2} \rangle)^{(n+2)/k}}{\Gamma(1/k) \langle r^{-2} \rangle^{(n+2-k)/k}}. \quad (4.21)$$

En particular, para $k = 1$ y 2 se obtienen los siguientes valores de máxima entropía

$$\begin{aligned} \langle r^k \rangle_1^{ME} &= \Gamma(k+3) \frac{\langle r^{-1} \rangle^{k+2}}{\langle r^{-2} \rangle^{k+1}}, \quad (k > -3), \\ \langle r^k \rangle_2^{ME} &= \left[\frac{(2N)^{(k+2)}}{\pi} \right]^{1/2} \frac{\Gamma[(k+3)/2]}{\langle r^{-2} \rangle^{k/2}}, \quad (k > -3). \end{aligned}$$

Análogamente, para la densidad de momentos $\gamma(\vec{p})$ se obtiene la siguiente aproximación de máxima entropía:

$$\gamma_k(p) = \frac{k\langle p^{-2} \rangle}{4\pi\Gamma(1/k)} \left(\frac{\langle p^{-2} \rangle}{k\langle p^{k-2} \rangle} \right)^{1/k} \exp \left\{ -\frac{\langle p^{-2} \rangle}{k\langle p^{k-2} \rangle} p^k \right\}, \quad 1 \leq k < 7. \quad (4.22)$$

Asimismo, las estimaciones de máxima entropía para los valores esperados radiales son:

$$\langle p^n \rangle_k^{ME} = 4\pi \int_0^\infty p^{n+2} \gamma_k(p) dp = \frac{\Gamma((n+3)/k) (k\langle p^{k-2} \rangle)^{(n+2)/k}}{\Gamma(1/k) \langle p^{-2} \rangle^{(n+2-k)/k}}, \quad 1 \leq k < 7. \quad (4.23)$$

En el caso $M = 2$, o sea, cuando se conocen los tres primeros momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2\}$, debe verificarse la condición (4.5)

$$\mu_1^2 \leq \mu_0 \mu_2 \leq 2\mu_1^2,$$

para que exista una solución de máxima entropía [DOW73]. Hemos comprobado, utilizando las funciones de onda Hartree-Fock de Clementi y Roetti [CLE74] y McLean y McLean [LEA81], que dicha condición de existencia se verifica solamente para el átomo de hidrógeno ($Z = 1$) en el espacio de posiciones y para los átomos $Z = 1, 2, 8, 9, 10$ en el espacio de momentos. Por tanto, la aproximación de máxima entropía a la densidad de carga atómica, $\rho_{12}(r)$, no existe excepto para el Hidrógeno y la densidad de momento de máxima entropía, $\gamma_{12}(p)$, existe solo para los átomos antes mencionados.

Para $M = 3$, o sea en el caso que la información conocida esté compuesta por los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3\}$ en el caso del espacio de posiciones ó $\{\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3\}$ en el caso del espacio de momentos, la solución de máxima entropía existe siempre que se verifiquen las condiciones de Kociszewski (4.6). Trabajando en el marco Hartree-Fock anteriormente mencionado, hemos observado que tales condiciones son satisfechas por todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1 - 92$, para $\rho(\vec{r})$ y $Z = 3, \dots, 7, 11, \dots, 92$ para $\gamma(\vec{p})$. Se encuentra así que existen las aproximaciones de máxima entropía, $\rho_{123}(\vec{r})$ y $\gamma_{123}(\vec{p})$, a las densidades de carga y momento para todos los átomos en los que no existen las funciones $\rho_{12}(\vec{r})$ y $\gamma_{12}(\vec{p})$, respectivamente.

Un estudio más exhaustivo de esta cuestión se lleva a cabo en la Figura 4.4 para la densidad de carga y en la Figura 4.5 para la densidad de momento. En estas figuras se representan los valores de los momentos relativos $(\bar{\mu}_3, \bar{\mu}_2)$, $\bar{\mu}_n = \mu_0^{n-1} \mu_n / \mu_1^n$, (ya discutidos en la sección 4.1), para todos los átomos neutros desde el Hidrógeno (H) hasta el Fósforo (P), inclusive, en el caso de la densidad de posiciones $\rho(\vec{r})$ y desde el Hidrógeno (H) hasta el Litio (Li) para la densidad de momentos $\gamma(\vec{p})$. El cumplimiento o no de las condiciones de Kociszewski (4.6), i.e.

$$\bar{\mu}_2 > 1, \quad \bar{\mu}_3 > \bar{\mu}_2^2, \quad \text{y} \quad \bar{\mu}_3 < f(\bar{\mu}_2) \text{ cuando } 1 < \bar{\mu}_2 < 2,$$

configura la existencia de una región permitida (I) y una región prohibida (II). Todos los átomos neutros con carga nuclear $1 \leq Z \leq 92$ para $\rho(\vec{r})$ y $3 \leq Z \leq 7$ y $11 \leq Z \leq 92$ para $\gamma(\vec{p})$, y no solo los considerados en las figuras, caen dentro de la región permitida I. Resulta interesante, de paso, percatarse de la diferencia entre

estas regiones y la región constituida por los puntos en que el asociado problema de momentos de Stieltjes finito está determinado, a saber por los puntos que verifican las desigualdades (4.6a) y (4.6b) solamente.

Para $M \geq 4$, o sea cuando conocemos los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_M\}$, $M \geq 4$, el problema de máxima entropía siempre presenta solución [TAG93].

Nótese que las soluciones de máxima entropía solo dejan determinarse analíticamente en el caso $M = 1$.

Finalmente, para tener una idea de la precisión de las aproximaciones de máxima entropía a las densidades de carga y de momento atómicas, se han calculado las densidades aproximadas $\rho_1(r)$, $\rho_2(r)$, $\rho_{123}(r)$ para el Aluminio ($Z = 13$) y $\gamma_1(p)$, $\gamma_2(p)$, $\gamma_{12}(p)$ y $\gamma_{1234}(p)$ para el Helio ($Z = 2$) utilizando las funciones de onda Hartree-Fock de Clementi y Roetti [CLE74]. Estas aproximaciones son comparadas con las Hartree-Fock en las Figuras 4.6 y 4.7. Señalemos que la estimación $\rho_1(r)$ es mucho mejor aproximación que $\rho_2(r)$ a la densidad Hartree-Fock del átomo de Aluminio. Ello es debido a que, aunque en ambas se parte del conocimiento de μ_0 (y por tanto de $\langle r^{-2} \rangle$), para obtener la primera estimación se utiliza además μ_1 (y por tanto $\langle r^{-1} \rangle$) mientras que para la segunda la información adicional no es μ_1 sino μ_2 (o sea, $\langle r^0 \rangle = N$); y, como se sabe, el valor esperado $\langle r^{-1} \rangle$ es una información mucho más fuerte que $\langle r^0 \rangle$ en la región de la densidad de carga electrónica más próxima al núcleo. Una observación análoga puede hacerse, aunque menos enfáticamente, sobre las estimaciones $\gamma_1(p)$ y $\gamma_2(p)$ a la densidad de momentos del Helio. Por lo demás, se observa que a medida que consideramos una información mayor (i.e., cuantos más momentos o valores esperados incluyamos en el proceso de maximización entrópica), la precisión de las estimaciones de máxima entropía aumenta encontrándose que $\rho_{123}(r)$ y $\gamma_{1234}(p)$ son ya muy próximas a las densidades Hartree-Fock de los átomos considerados.

Finalmente, en la Tabla 4.1 se comparan los valores de la densidad de momentos en el origen, $\gamma(0)$, y de los valores esperados $\langle p^n \rangle$, $n = 1, 2, 3$, predichos por cuatro aproximaciones de máxima entropía a $\gamma(p)$, con los correspondientes valores Hartree-Fock en el Helio. Nótese que las aproximaciones con un momento proporcionan predicciones precisas a pesar de la escasa información utilizada. Como era de esperar, las predicciones obtenidas de $\gamma_{12}(p)$ and $\gamma_{1234}(p)$ mejoran sustancialmente los valores dados por las aproximaciones con un momento $\gamma_1(p)$ y $\gamma_2(p)$

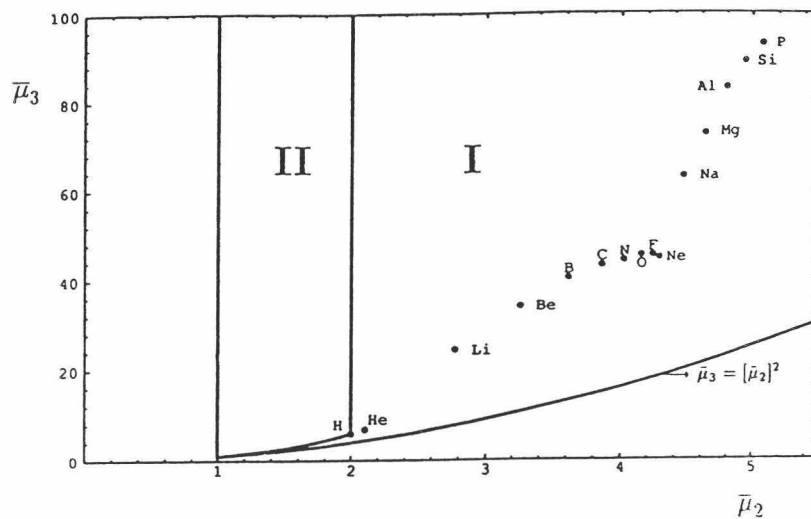


Figura 4.4: Estudio de las condiciones de existencia para las aproximaciones de máxima entropía a la densidad de carga de todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1, \dots, 15$ cuando solo se conocen los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3\}$. Por conveniencia, se utilizan los momentos relativos $\bar{\mu}_2 = \mu_0\mu_2/\mu_1^2$ y $\bar{\mu}_3 = \mu_0^2\mu_3/\mu_1^3$ tal como se explica en el texto. Solamente los puntos de la región I satisfacen las condiciones de Kociszewski.

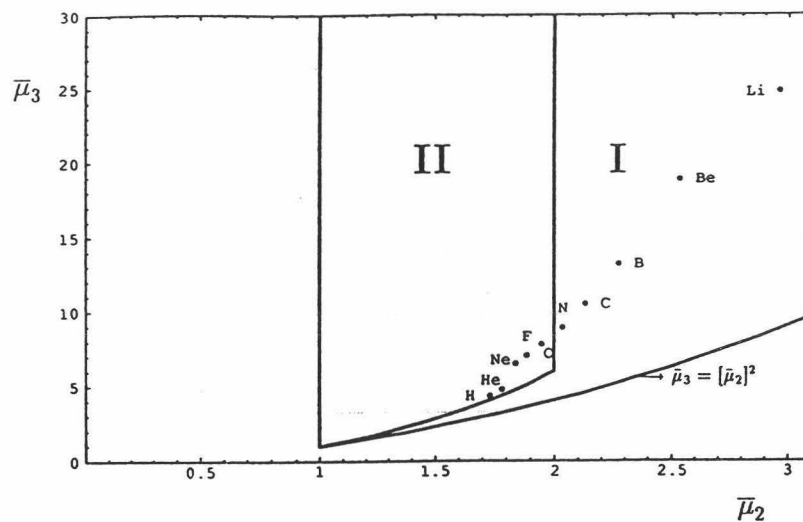


Figura 4.5: Estudio de las condiciones de existencia para las aproximaciones de máxima entropía a la densidad de momento de todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1, \dots, 92$ cuando solo se conocen los momentos $\{\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3\}$. Por conveniencia, se utilizan los momentos relativos $\bar{\mu}_2 = \mu_0\mu_2/\mu_1^2$ y $\bar{\mu}_3 = \mu_0^2\mu_3/\mu_1^3$ tal como se explica en el texto. Solamente los puntos de la región I satisfacen las condiciones de Kociszewski.

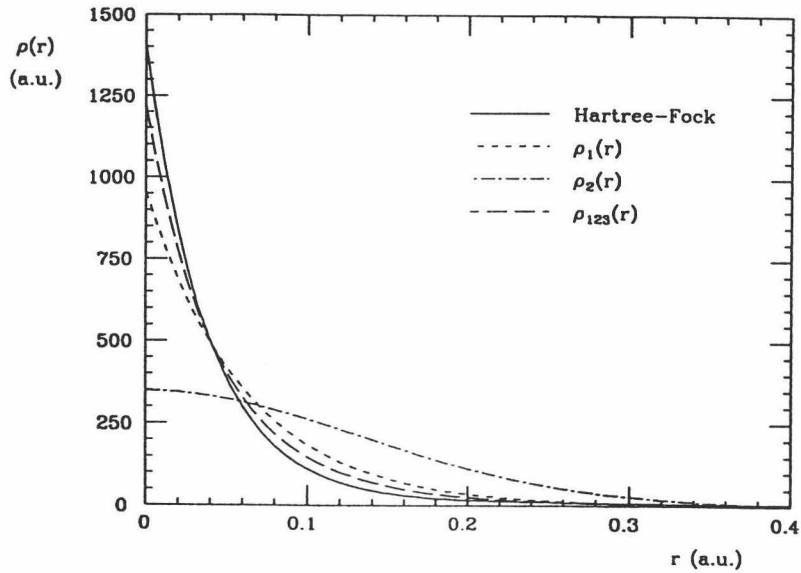


Figura 4.6: Densidad de carga Hartree-Fock y aproximaciones de máxima entropía $\rho_1(r)$, $\rho_2(r)$ and $\rho_{123}(r)$ para el átomo de Aluminio ($Z = 13$).

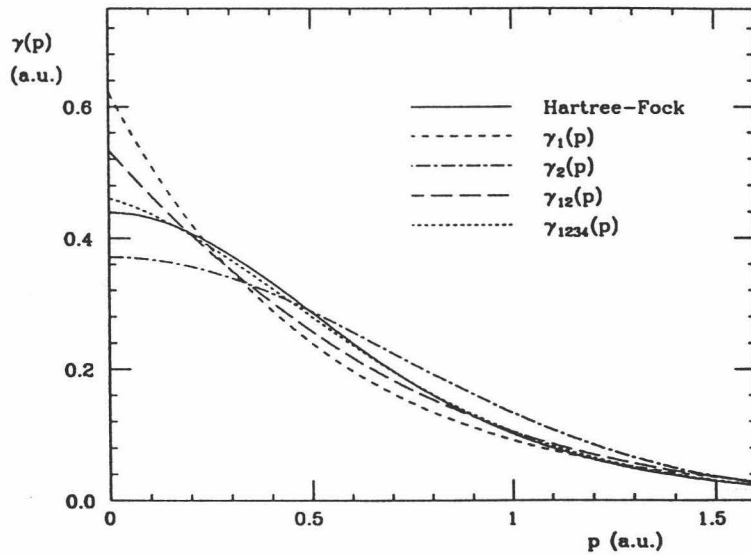


Figura 4.7: Densidad de momento Hartree-Fock y aproximaciones de máxima entropía $\gamma_1(p)$, $\gamma_2(p)$, $\gamma_{12}(p)$ and $\gamma_{1234}(p)$ para el átomo de Helio ($Z = 2$).

	$\gamma(0)$	$\langle p \rangle$	$\langle p^2 \rangle$	$\langle p^3 \rangle$
γ_{HF}	0.44	2.80	5.72	17.99
γ_1	0.62	3.52	7.37	19.29
γ_2	0.37	2.23	2.93	4.37
γ_{12}	0.53	2.56	4.06	7.54
γ_{1234}	0.46	2.80	5.72	16.65

Tabla 4.1: Comparación entre los valores Hartree-Fock y la predicciones de máxima entropía para la densidad de momento en el origen $\gamma(0)$ y los valores esperados $\langle p \rangle$, $\langle p^2 \rangle$ and $\langle p^3 \rangle$.

Capítulo 5

Estudio numérico de la entropías atómicas

En este capítulo se estudian las entropías de Boltzmann-Shannon de los estados fundamentales de los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1, 2, \dots, 92$ tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos. Tales magnitudes, que serán denotadas por S_ρ y S_γ respectivamente, proporcionan una medida de la deslocalización o distribución de la nube electrónica en los correspondientes espacios. Así, una gran probabilidad de encontrar algún electrón con un momento en torno a un cierto valor del momento viene reflejado por un valor pequeño de la entropía S_γ mientras que una concentración electrónica alta alrededor de una posición espacial determinada se manifiesta de forma análoga en la entropía S_ρ .

Este estudio ha de ser necesariamente numérico en todos los casos, salvo en los átomos hidrogenoides. En efecto, para estos átomos no solo se conocen analíticamente las densidades electrónicas $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$ dadas por

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} \\ \gamma(\vec{p}) &= \frac{2Z^8}{\pi} \frac{1}{(Z^2 + p^2)^4}\end{aligned}$$

sino también las magnitudes entrópicas asociadas, a saber

$$\begin{aligned}
 S_\rho(Z) &= 3 + \log \pi - 3 \log Z \\
 S_\gamma(Z) &= 2 \log \pi + 5 \log 2 - \frac{10}{3} + 3 \log Z
 \end{aligned}$$

Nótese que la entropía de posición decrece al aumentar Z ; ello se debe a que el crecimiento de la carga nuclear provoca que el único electrón del sistema se sienta atraído más fuertemente por el núcleo, haciendo que la distribución o esparcimiento de la nube electrónica sea menor y por tanto que el electrón se halle menos deslocalizado, lo cual se manifiesta por un valor más bajo de la entropía S_ρ . El fenómeno inverso ocurre en el espacio conjugado o espacio de momentos, debido a que, según el principio de incertidumbre de Heisenberg, una mayor localización del sistema respecto a una variable (e.g. posición, momento) conlleva una indeterminación más grande del valor de la variable conjugada. Además, la suma de entropías $S_\rho + S_\gamma$ (llamada también entropía suma o entropía combinada) presenta un valor constante, $3 \log \pi + 5 \log 2 - 10/3$, independiente de la carga nuclear, satisfaciéndose la relación de incertidumbre generalizada de Byalinicki-Birula y Mycielski [BIA75]

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3(1 + \log \pi)$$

En todos los cálculos que se llevarán a cabo en este capítulo se utilizan densidades normalizadas a la unidad, i.e.

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

Cuando se necesite conocer la entropía de una densidad normalizada al número de electrones N del sistema, que se denota por $S(N)$, bastará usar la expresión

$$S(N) = N(S - \log N)$$

donde S describe la entropía de la misma densidad normalizada a la unidad.

La estructura del capítulo es la siguiente. La Sección 5.1 contiene la descripción de los diferentes tipos de funciones de onda utilizados en los cálculos realizados en el

capítulo. Los valores numéricos de las entropías de posición y momento para todos los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1, 2, \dots, 92$ se muestran en la Sección 5.2, seguidos de la pertinente discusión. A fin de lograr una mayor introspección en el conocimiento de estos valores, se calculan en la Sección 5.3 las entropías de posición y de momento de los subcapas y capas electrónicas de los átomos, así como de las agrupaciones de electrones con momento angular orbital dado. Finalmente, en la Sección 5.4 se estudia la calidad de distintos conjuntos de funciones de onda atómicas utilizando como indicador la entropía de Boltzmann-Shannon.

5.1.- Funciones de onda atómicas

En esta sección se van a describir los distintos tipos de funciones de onda atómicas utilizados en esta parte de la memoria; a saber, funciones de onda Roothan-Hartree-Fock expresadas en base de Slater y funciones de onda Hartree-Fock numéricas. La configuración electrónica del estado fundamental de los átomos considerados en este estudio se muestran en la Tabla 5.1

5.1.1.- Funciones de onda Hartree-Fock: Base de Slater

La función de onda atómica en un entorno Hartree-Fock es un determinante de Slater construido con funciones de onda monoparticulares ϕ_j :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n, \sigma_n) & \phi_2(\vec{r}_n, \sigma_n) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n, \sigma_n) \end{vmatrix} \quad (5.1)$$

donde (\vec{r}_i, σ_i) representa la posición y el spín de la partícula i -ésima.

En este caso cada orbital ϕ_j está desarrollado en base de orbitales de Slater

$$\phi_i(\vec{r}, \sigma) = \sum_k C_k^{(i)} \chi_k^{(i)}(r) Y_{l,m}(\Omega) \Big|_{\frac{1}{2}, \sigma}$$

donde $C_k^{(i)}$ es una constante y la forma de las funciones de Slater $\chi_k(r)$ es

$$\chi_k^{(i)}(r) = A_k^{(i)} r^{n_k^{(i)} - 1} e^{-\alpha_k^{(i)} r}$$

donde $A_k^{(i)}$ es una constante que viene dada por

$$A_k^{(i)} = \frac{(2\alpha_k^{(i)})^{n_k^{(i)}+1/2}}{[(2n_k^{(i)})!]^{1/2}}$$

y $Y_{l,m}(\Omega)$ es un armónico esférico.

La densidad $\rho(\vec{r})$ del sistema es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n,l} \rho_{n,l}(\vec{r})$$

donde las densidades monoparticulares $\rho_{n,l}(\vec{r})$ son

$$\rho_{n,l}(\vec{r}) = N_{n,l} |\phi_{n,l}(\vec{r})|^2$$

siendo $N_{n,l}$ el número de electrones en el orbital (n, l) .

La densidad esféricamente promediada $\rho(r)$

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

es, por lo tanto

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l} N_{n,l} \left| \sum_k C_k^{(n,l)} \chi_k^{(l)}(r) \right|^2$$

Los coeficientes $C_k^{(n,l)}$, $n_k^{(l)}$ y $\alpha_k^{(l)}$ vienen tabulados. Las distintas tabulaciones que se han utilizado en esta memoria son las siguientes:

- CRR Conjunto de funciones de onda de E. Clementi y C. Roetti [CLE74]. Comprende átomos en su estado fundamental y estados excitados e iones para $2 \leq Z \leq 54$.
- RCR Es una reoptimización de la compilación CRR de E. Clementi y C. Roetti realizada por T. Koga y otros [KOG93a]. Comprende átomos en su estado fundamental para $2 \leq Z \leq 54$.
- DET Conjunto de funciones de onda de T. Koga y otros [KOG93b]. Mientras en el resto de los conjunto de funciones de onda utilizados en esta memoria se produce una optimización respecto de los exponentes $\alpha_k^{(i)}$, en éste todos

los exponentes se generan de acuerdo a dos series geométricas para cada momento angular, i.e.

$$\alpha_k^{(l)} = \begin{cases} \alpha_l \beta_l^k & \text{para } k = 1, 2, \dots, K_l \\ \bar{\alpha}_l \bar{\beta}_l^k & \text{para } k = K_l + 1, K_l + 2, \dots, N_l \end{cases}$$

reduciendo de este modo los parámetros respecto al cual hay que realizar la optimización a $\alpha_l, \bar{\alpha}_l, \beta_l^k, \bar{\beta}_l^k$. Comprende átomos en su estado fundamental para $2 \leq Z \leq 54$.

- BUN Conjunto de funciones de onda de C. Bunge y otros [BUN92]. Comprende átomos en su estado fundamental para $2 \leq Z \leq 54$.
- KOG Conjunto de funciones de onda de T. Koga y otros generado (i) aumentando el tamaño de las bases utilizadas en BUN y (ii) optimizando para los exponentes $n_k^{(l)}$. [KOG95] Comprende átomos en su estado fundamental e iones para $1 \leq Z \leq 54$.
- MCM Conjunto de funciones de onda de A.D. McLean y R.S. McLean [LEA81]. Comprende átomos en su estado fundamental y estados excitados para $55 \leq Z \leq 92$.
- IMM Conjunto de funciones de onda de T. Koga y otros, generado aumentando el tamaño de la base utilizada en MCM. [KOG93c]. Comprende átomos en su estado fundamental para $55 \leq Z \leq 92$.

5.1.2.- Funciones de onda Hartree-Fock numéricas

La expresión de la función de onda es la mostrada en (5.1) al estar trabajando en un marco Hartree-Fock. La diferencia se encuentra en que en este caso no se desarrollan las funciones de onda monoparticulares ϕ_j en una base analítica (como es la base de Slater), sino que dichas funciones de onda vienen dadas en un conjunto de puntos r_i , que, en unidades atómicas, está dado por

$$r_i = \frac{1}{Z} e^{-x_0 + (i-1)h}, i = 1, \dots, N$$

donde Z representa la carga nuclear. x_0, h y N nos dan el punto inicial, el paso y el número de puntos en el que se ha calculado la función de onda. En esta memoria se han utilizado los valores $x_0 = -6, h = 0.03$ y $N = 1024$ para todos los átomos

con $2 \leq Z \leq 86$. Para realizar los cálculos se ha utilizado una versión ligeramente modificada del programa MCHF72 de C. Froese Fischer [FRO72]. Las funciones de onda resultantes serán denotadas por las siglas HFN de ahora en adelante.

Al venir las funciones de onda monoparticulares dadas en un conjunto discreto de puntos, lo mismo ocurre con las densidades monoparticulares y la densidad total.

5.2.- Entropías atómicas

Aquí se calculan por medio de las funciones de onda KOG e IMM (ver sección anterior) y discuten los valores numéricos de las entropías de posición S_ρ y de momento S_γ de los átomos neutros con carga nuclear $Z = 1, 2, \dots, 92$ correspondientes a las densidades monoeléctricas del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$ esféricamente promediadas y normalizadas a la unidad. Con ello se pretende mejorar y extender a toda la tabla periódica y con funciones de mejor calidad el estudio numérico que J.C. Angulo y J.S. Dehesa [ANG92, ANG93a] han llevado a cabo recientemente en los átomos del He al Xe mediante las funciones de onda CRR de Clementi y Roetti.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.2 y en las Figuras 5.1-5.4. En ellas se pone de manifiesto que, a diferencia de lo que ocurre en los sistemas hidrogenoides, las entropías S_ρ y S_γ , así como su suma, presentan determinadas irregularidades a medida que aumenta la carga nuclear Z aunque el comportamiento global es muy similar al de los átomos hidrogenoides, en el sentido de que la entropía depende de forma casi lineal con $\log Z$.

En efecto, se satisfacen generalmente las tendencias decreciente de S_ρ y creciente de S_γ aunque la suma entrópica $S_\rho + S_\gamma$ deja de ser constante, aumentando en general al crecer Z . Digamos también que la entropía de información de un átomo de carga Z es sistemáticamente mayor que la del correspondiente átomo hidrogenoide de igual carga. Esto es probablemente debido a que la repulsión interelectrónica provoca un mayor esparcimiento de la nube de carga de los átomos multielectronicos, lo cual conlleva un incremento de la entropía de posición y, como consecuencia del principio de incertidumbre, una mayor localización o concentración de la nube de probabilidad en el espacio conjugado, lo que conduce a un valor más pequeño de la entropía de momento del sistema.

Ambos efectos se observan claramente en la Figura 5.1, siendo tanto más acentuados cuanto más grande es el número de electrones que posee el sistema. La suma de entropías $S_\rho + S_\gamma$ presenta también un crecimiento monótono al aumentar el número de electrones, según muestra la misma figura. Ello constituye una manifestación cuantitativa de que la carencia de información, indeterminación o desconocimiento global del sistema es tanto más grande cuanto mayor es el número de electrones que contribuyen a la nube de probabilidad mecano-cuántica.

Las irregularidades o roturas de la tendencia general de decrecimiento de $S_\rho(Z)$ y crecimiento de $S_\gamma(Z)$ al aumentar Z están asociadas con la estructura de capas de los sistemas atómicos; esto es, ocurren alrededor de capas completamente llenas y manifiestan, en algunos casos, las anomalías conocidas en el llenado regular de dichas capas. Específicamente, se observa que la entropía de posición (i) disminuye sistemáticamente para aquellos átomos en que se van llenando las subcapas $1s$, $2s$, $2p$, $3p$, $4p$ y $4f$, (ii) aumenta, también de forma sistemática, durante el llenado de las subcapas $3s$, $4s$, $5s$, $6s$, $7s$ y $6d$ y (iii) presenta un comportamiento menos regular cuando se llenan las subcapas $5p$, $6p$, $3d$, $4d$ y $5d$. Con respecto a este último punto precisemos que, no obstante, se mantiene una variación monótona de la entropía de los átomos que se obtienen al ir llenando estas subcapas con algunas excepciones. Así,

- la entropía de los átomos en los que se llena la subcapa $4p$ (o sea, cuando $Z = 49, \dots, 54$) tiene un carácter decreciente salvo para el In ($Z = 49$);
- la entropía de los átomos de la subcapa $6p$ ($Z = 81, \dots, 86$) crece regularmente salvo para el Rn ($Z = 86$);
- el carácter de la entropía de los átomos de las subcapas $3d$ ($Z = 21, \dots, 30$) y $5d$ ($Z = 71, \dots, 80$) es asimismo decreciente salvo para el Cr ($Z = 24$) y el Hg ($Z = 80$), respectivamente;
- la entropía de los átomos de la subcapa $4d$ presenta un comportamiento más complejo: decrece cuando la carga nuclear cae en los intervalos $39, \dots, 42$ y $44, \dots, 46$, y crece para Tc ($Z = 43$), Ag ($Z = 47$) y Cd ($Z = 48$). Ello no debe extrañar habida cuenta de que estos átomos corresponden a una de las regiones de la tabla periódica donde se presentan más anomalías en el llenado de capas.

Estas anomalías pueden ser interpretadas en gran medida por medio de las consideraciones que regulan el llenado de las capas atómicas, salvo los casos $Z = 49$ y 86 que requieren un tratamiento más detallado. La rotura de la regularidad en los valores de la entropía de los átomos de la subcapa $3d$ (i.e. del grupo de transición del Hierro) que presenta el Cr ($Z = 24$) se debe a que un electrón de la subcapa $4s$, que estaba llena en el V, pasa a la subcapa $3d$, esto es, que la configuración no es $4s^23d^4$ sino $4s3d^5$. Esta competitividad entre los orbitales s y d se vuelve a poner de manifiesto en el valor anómalo que presenta el Hg con respecto a los elementos del grupo del Platino (i.e. átomos en los que se llena la subcapa $5d$) y los átomos de Ag y Cd con respecto a sus compañeros del grupo de transición del Paladio, que llenan la subcapa $4d$. En resumen, el llenado de las capas permite interpretar generalmente las anomalías que presenta la variación de la entropía de posición del estado fundamental de los átomos de la tabla periódica de manera análoga a como lo hace con las irregularidades que presenta el potencial de ionización.

Por lo que respecta a la entropía de momento $S_\gamma(Z)$, apenas si son apreciables las manifestaciones de irregularidad o rotura de la tendencia general creciente con respecto a la carga nuclear. Solo aparecen como excepción los casos de los átomos correspondientes al llenado de las capas $5s$, $6s$ y $7s$; en particular los átomos de Sr, Cs, Ba y Fr. Esta magnitud es, por tanto, poco sensible a las características de la estructura de capas salvo en lo que se refiere a los electrones Rydberg ns . El enmascaramiento de tales características se produce igualmente en la entropía combinada $S_\rho(Z) + S_\gamma(Z)$. Véase, a este respecto, las Figuras 5.2-5.4 donde se observa un comportamiento prácticamente lineal de la entropía con respecto a la carga. En efecto, solo aparecen leves inflexiones de la linealidad en casos tales como por ejemplo cuando $Z = 46, \dots, 48$, que refleja el fenómeno de cambio de la configuración $5s^04d^{10}$ hacia $5s^24d^{10}$, y $Z = 64$ que corresponde a la inclusión de un electrón en la subcapa $5d$ en lugar de la $4f$.

En conclusión, se observa una dependencia cuasilineal de las entropías de posición S_ρ y de momento S_γ así como de la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ como funciones de $\log Z$ para los estados fundamentales de los átomos de la tabla periódica, análogamente a la que presentan los átomos hidrogenoides. No obstante, la pendiente de las correspondientes líneas difieren notablemente según se trate de átomos neutros o de átomos hidrogenoides, especialmente en el caso de la entropía combinada. Este hecho se explica porque la repulsión interelectrónica tiende a

dispersar la nube electrónica de forma más intensa en los átomos neutros que en los hidrogenoides, lo que provoca un incremento de la entropía de posición y consiguientemente una disminución de la entropía de momento. Las fluctuaciones o desviaciones de la linealidad que se observan constituyen fundamentalmente manifestaciones de la estructura de capas electrónicas en los correspondientes átomos. Más aún, las anomalías en el llenado de las capas pueden apreciarse razonablemente bien en la entropía de posición de tales átomos. Ello acentúa el interés en llevar a cabo un estudio detallado de tales entropías para cada capa e incluso subcapa de los átomos de la tabla periódica.

5.3.- Entropía de subcapas y capas atómicas

En esta sección se lleva a cabo un estudio numérico de las entropías de posición, de momento y combinada de las subcapa (n y l fijos), capas (n fijo) y grupos de electrones con l dado (i.e. S , P , D , F) de los átomos de la Tabla Periódica con carga nuclear $Z = 1, 2, \dots, 92$ por medio de las funciones de onda Hartree-Fock optimizadas por Koga. De esta manera se pretende lograr una mayor introspección en el conocimiento de las correspondientes entropías atómicas evaluadas en la sección anterior. En particular, se quiere investigar de qué forma la deslocalización de la nube electrónica total de un átomo está condicionada por el desorden interno de las capas, las subcapas o de las agrupaciones de electrones con momento angular orbital dado (e.g. S , P , D , F). Se interpreta este desorden como la deslocalización o esparcimiento de la nube electrónica correspondiente, medida ésta por medio de la entropía de la agrupación que estemos considerando.

Debe recordarse en este momento una característica notable del funcional entropía; a saber, que si bien no es aditivo (i.e. la entropía de la suma de dos funciones densidad no es igual a la suma de las entropías correspondientes a cada densidad), sí presenta la propiedad de convexidad. Esto es, la entropía del promedio de dos funciones densidad es mayor o igual que el promedio de las correspondientes entropías. Veamos cómo se expresa matemáticamente esta propiedad en el caso de queelijamos un tipo particular de agrupación de electrones; por ejemplo, el de subcapas.

Consideremos que $\rho(\vec{r})$ y $\rho_{nl}(\vec{r})$ denotan la densidad de electrones total y de la subcapa (nl) del átomo, respectivamente, normalizadas a la unidad; i.e.,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 1, \quad \int \rho_{nl}(\vec{r}) d\vec{r} = 1$$

Llamando N_{nl} al número de ocupación de la subcapa nl , se verifica que

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \sum_{n,l} N_{nl} \rho_{nl}(\vec{r})$$

Entonces, la convexidad entrópica permite afirmar que

$$\Delta_{\rho}(nl) \equiv S_{\rho} - \Sigma_{\rho}(nl) \geq 0 \quad (5.2)$$

donde $\Sigma_{\rho}(nl) = \sum_{n,l} \frac{N_{nl}}{Z} S_{\rho_{nl}}$, siendo S_{ρ} y $S_{\rho_{nl}}$ las entropías asociadas a las densidades $\rho(\vec{r})$ y $\rho_{nl}(\vec{r})$, respectivamente. Análogas expresiones se satisfacen para las entropías de momento (S_{γ} , $S_{\gamma_{nl}}$) y para las entropías combinadas ($S_{\rho} + S_{\gamma}$, $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$). Es decir, la entropía total del átomo es siempre mayor o igual que la suma ponderada de las entropías de todas sus subcapas electrónicas ocupadas. Habida cuenta de que la entropía de una densidad constituye una medida del grado de desinformación que se tiene sobre esa densidad, la expresión (5.2) nos indica que la falta de información sobre $\rho(\vec{r})$ proviene no solo de la existente sobre las densidades electrónicas de las subcapas individuales, $\rho_{nl}(\vec{r})$, sino también de la mezcla o interferencia que tiene lugar entre las subcapas en la construcción de la densidad total.

Resulta por tanto natural e interesante la determinación de las entropías de las subcapas atómicas $S_{\rho_{nl}}$ para conocer cómo contribuye cada subcapa a la desinformación total, así como la diferencia $\Delta_{\rho}(nl)$ dada por (5.2) a fin de conocer la contribución de la interferencia o mezcla de subcapas a dicha magnitud. Análogamente, consideramos en este estudio las correspondientes magnitudes $S_{\gamma_{nl}}$ y $\Delta_{\gamma}(nl)$ asociadas a la entropía de momento y $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ y $\Delta_{\rho\gamma}(nl)$ asociadas a la entropía combinada. Más aún, calcularemos también las correspondientes magnitudes entrópicas asociadas con las densidades de posición y de momento de las capas (ρ_n , γ_n) y de los grupos de electrones de un determinado momento angular orbital (ρ_l , γ_l); esto es, las magnitudes $[S_{\rho_n}, \Delta_{\rho}(n)]$, $[S_{\gamma_n}, \Delta_{\gamma}(n)]$ y $[S_{\rho_n} + S_{\gamma_n}, \Delta_{\rho\gamma}(n)]$ para las capas, y $[S_{\rho_l}, \Delta_{\rho}(l)]$, $[S_{\gamma_l}, \Delta_{\gamma}(l)]$ y $[S_{\rho_l} + S_{\gamma_l}, \Delta_{\rho\gamma}(l)]$ para las agrupaciones electrónicas con l dado.

Los resultados obtenidos con las funciones de onda Hartree-Fock de Koga para las entropías de posición, de momento y combinada de cada una de las tres agrupaciones electrónicas consideradas se muestran en las Figuras 5.5-5.13 (subcapas), Figuras 5.14-5.16 (capas) y Figuras 5.17-5.18 (grupos con l dado).

Consideramos en primer lugar el caso de las subcapas con arreglo a las Figuras 5.5-5.13. En cuanto a la entropía de posición $S_{\rho_{nl}}$, se observa una clara tendencia

decreciente con la carga nuclear para todas las subcapas con algunas excepciones que responden al llenado de las mismas, ya comentado anteriormente. Destacamos que esta magnitud es decreciente sistemáticamente (i.e., sin excepciones) con Z para las subcapas $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ y $4p$; independientemente, por tanto, de si están completas o no. El mismo fenómeno ocurre para las subcapas $4s$ y $3d$, con las excepciones que presentan el Cr ($Z = 24$) y el Cu ($Z = 29$) que reflejan la anomalía del llenado de dichos átomos consistente en el paso de un electrón de la subcapa $4s$ a la subcapa $3d$, contrariamente a la configuración electrónica de sus vecinos más próximos. En cuanto a la subcapa $5s$, las anomalías se presentan en el Tc ($Z = 43$), Pr ($Z = 59$) y Tb ($Z = 65$): su aparición se debe a una inestabilidad similar a la anterior aunque ahora referida a las subcapas $5s$ y $4d$ en el Tc y a las subcapas $5d$ y $4f$ en los otros dos casos. Un efecto análogo aparece reflejado en los valores de las entropías de posición de las subcapas $5p$, $6s$, $4f$ y $5d$. Por lo que respecta a las entropías de las subcapa $4d$ a lo largo de la tabla periódica, los datos muestran desviaciones de la regularidad decreciente general en los átomos Ru, Rh, Pd y Ag ($Z = 44, \dots, 47$) debido nuevamente a la fuerte competitividad entre las subcapas $5s$ y $4d$ a la hora del llenado y que tiene como consecuencia la pérdida de uno o los dos electrones por parte de la primera en beneficio de la segunda.

Adicionalmente, las entropías de posición de las subcapas $6s$ y $5d$ presentan sendas protuberancias en el Pt ($Z = 78$) y en el U ($Z = 92$) debido al paso de un electrón de la subcapa $6s$ a la $5d$ en el primer caso, y a que la subcapa $5f$ gana un electrón a costa de la $6d$. Esto sugiere que la naturaleza prefiere la configuración $6s^1 5d^9$ frente a la $6s^2 5d^8$ en el caso del platino, y la $6d^0 5f^4$ frente a la $6d^1 5f^3$. Por último, la variación de las entropías de posición de las subcapas $6p$ y $7s$ con la carga Z sigue siendo regularmente decreciente salvo en los átomos de Th, Pa y U ($Z = 90, \dots, 92$) en donde la competitividad se produce ahora entre las subcapas $6d$ y $5f$ con ganancia de esta última.

En cuanto a los datos de las entropías de momento de las subcapas $S_{\gamma_{nl}}$ aportados por las mismas Figuras 5.5-5.13 para todos los átomos con $Z = 1, 2, \dots, 92$, se observa un comportamiento regularmente creciente con la carga, con algunas excepciones. El número de estas últimas es bastante menor al de irregularidades en la tendencia decreciente que acabamos de poner de manifiesto para las magnitudes $S_{\rho_{nl}}$, lo que parece indicar que la entropía de momento es menos sensible a la estructura estratificada intrínseca del sistema que la entropía de posición. Comentemos no obstante algunas de las irregularidades encontradas en el compor-

tamiento globalmente creciente de la función $S_{\gamma_{nl}}(Z)$. Las entropías de momento de las primeras subcapas ($1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ y $4s$) presentan alteraciones del comportamiento regular en los mismos átomos y por las mismas razones que en el caso de las entropías de posición.

Las diferencias de comportamiento de ambas magnitudes con Z empiezan a apreciarse para las subcapas $3d$, $4p$ y $4d$ en tanto en cuanto el paso de electrones de una subcapa s a una d no rompen el comportamiento creciente de la entropía de momento. También se aprecian ligeras diferencias de comportamiento en los átomos en que se llena la subcapa $5s$; en efecto, las entropías de posición decrecen, las entropías de momento crecen para los mismos átomos salvo para el Ru y el Rh ($Z = 44$ y 45) en los que se produce un decrecimiento de la entropía de momento. Los valores de la entropía de momento de la subcapa $4d$ presentan un aumento sistemático con la carga frente a lo que ocurría para la entropía complementaria de dicha subcapa, mientras que los datos de las subcapas $5p$, $6s$, $4f$, $5d$, $6p$, $7s$, $6d$ y $5f$ muestran características similares para ambas entropías con dos excepciones; a saber, Pt y Pa en la subcapa $6s$ y Pt en la $5d$.

En cuanto a los valores numéricos de las entropías suma o entropías combinadas $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ que presentan las Figuras 5.5-5.13, se observa un crecimiento prácticamente global para todas las subcapas a lo largo de la tabla periódica. Existen, no obstante, numerosas excepciones debidas a alteraciones o roturas leves de ese crecimiento que, a veces, no son ostensibles en las figuras señaladas debido a la escala utilizada. Señalemos algunas de ellas.

Contrariamente a lo que sucede con las entropías individuales de posición y momento, la suma de ambas no presenta el caracter prácticamente monótono observado para aquellas en lo que a las cinco primeras subcapas se refiere. La entropía suma de la subcapa $1s$ de los átomos que se van formando a medida que se va llenando tal subcapa (i.e. H y He), crece y, una vez llena, decrece. Este fenómeno se observa también para la subcapa $2p$, pero no para las subcapas $2s$, $3s$ y $3p$. Sin embargo, vale la pena subrayar que las irregularidades que se aprecian para la subcapa $3s$ son idénticas a las que se encuentran en las entropías individuales para las subcapas $4s$ y $3d$. Es decir, aunque las alteraciones del llenado de esas subcapas no se aprecian en las entropías individuales de la subcapa $3s$, sí lo hacen en la entropía suma de dicha subcapa.

Algo similar ocurre en la entropía suma de la subcapa $4s$: en ella, no solo se aprecian los efectos observados individualmente para dicha subcapa sino también

algunos de los que ocurrían en las subcapas $5s$, $5p$, $6s$, $4f$ y $5d$. Esto es, dichos efectos se manifiestan en la entropía suma con anterioridad a cuando ocurrían en las entropías individuales.

Las entropías suma de las subcapas $3d$, $4p$, $5s$, $6p$, $7s$, $6d$ y $5f$ presentan alteraciones de comportamiento en los mismos átomos en que mostraban irregularidades las entropías individuales salvo para el Th en el caso de la subcapa $6d$. En este último caso, no hay rotura del crecimiento sistemático de la entropía suma mientras que las entropías individuales de tal subcapa sí presentan irregularidades. Señalemos finalmente que las diferencias más notables entre la variación con Z de las entropías de posición y de momento, por una parte, y la entropía suma, por otra, ocurren en las subcapas $4d$, $5p$, $6s$, $4f$ y $5d$.

Un estudio similar al que acabamos de describir para las subcapas, se ha llevado a cabo para agrupaciones menos finas de los electrones, como son las capas (grupos de electrones en estados con el mismo número cuántico principal n) y los grupos de electrones con el mismo número cuántico orbital l . Las entropías de posición S_{ρ_n} , de momento S_{γ_n} y combinada $S_{\rho_n} + S_{\gamma_n}$ de las capas K , L , M , N , O , P y Q de los átomos de la tabla periódica con carga $Z = 1, 2, \dots, 92$ presentan un comportamiento global regular (ver Figuras 5.14-5.16) aunque con numerosas alteraciones que se prestan a una interpretación basada en el llenado electrónico de las capas, de forma análoga a la realizada anteriormente para explicar las anomalías en las entropías correspondientes de las subcapas. Vale la pena señalar la regularidades siguientes:

- La entropía de posición de las capas atómicas presenta una disminución con Z , que es monótona para las dos primeras capas. La rotura de la monotonía creciente para la capa M está dominada por la subcapa $3d$.
- La entropía de momento de las capas atómicas crece globalmente al aumentar Z , y conserva un comportamiento monótono para las tres primeras capas. Las alteraciones que presentan las capas N , O y P se deben esencialmente a las subcapas $4s$, $5s$ y $5p$, y $6s$, respectivamente.

En cuanto a los grupos de electrones con número cuántico orbital definido (i.e. grupos S , P , D y F), sus entropías de posición S_{ρ_l} , de momento S_{γ_l} y combinada $S_{\rho_l} + S_{\gamma_l}$ también muestran (ver Figuras 5.17-5.18) regularidades, aunque no tan claras y de una interpretación más difícil en términos del llenado electrónico.

Finalmente, analizaremos la variación con el número atómico Z de las magnitudes Δ_ρ , Δ_γ y $\Delta_{\rho\gamma}$ para cada una de las tres agrupaciones electrónicas consideradas usando las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga. Se quiere así contribuir al esclarecimiento de la importancia relativa que la información sobre cada agrupación posee con respecto de la nube electrónica global en cada uno de los átomos de la tabla periódica. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 5.19-5.30.

En las figuras 5.19-5.21 se compara la entropía de posición atómica global S_ρ con cada una de las sumas ponderadas de las entropías de posición parciales, referidas a las tres agrupaciones consideradas en este estudio (a saber, $\Sigma_\rho(nl)$ para subcapas, $\Sigma_\rho(n)$ para capas y $\Sigma_\rho(l)$ para grupos de l dado), respectivamente. Así, por ejemplo, la figura 5.19 muestra claramente la diferencia entrópica $\Delta_\rho(nl)$ definida por la expresión (5.2). Análogamente, las Figuras 5.22-5.24 nos informan sobre las diferencias entrópicas de momentos $\Delta_\gamma(nl)$, $\Delta_\gamma(n)$ y $\Delta_\gamma(l)$, respectivamente; en particular, en la Figura 5.22 se representa la entropía de momento atómica global S_γ y la suma ponderada de las entropías de momento de las subcapas, i.e., $\Sigma_\gamma(nl)$. Así también, las Figuras 5.25-5.27 permiten conocer las diferencias entrópicas combinadas de posición-momento $\Delta_{\rho\gamma}(nl)$, $\Delta_{\rho\gamma}(n)$ y $\Delta_{\rho\gamma}(l)$, respectivamente; en particular, en la Figura 5.25 se representa gráficamente la entropía combinada atómica global $S_\rho + S_\gamma$ y la suma ponderada de las entropías combinadas de las subcapas electrónicas $\Sigma_{\rho\gamma}(nl)$.

Las figuras 5.19-5.27 permiten hacer numerosas consideraciones. Aquí señalaremos solamente algunas de forma breve. En cuanto a las referidas a las magnitudes entrópicas de posición, Figuras 5.19-5.21, se observa que las irregularidades de la entropía global S_ρ pueden apreciarse, aunque en menor medida, en las sumas ponderadas Σ_ρ para cada una de las tres agrupaciones electrónicas. Además, aunque $\Sigma_\rho(nl) \leq \Sigma_{rho}(n)$, ambas magnitudes son casi idénticas en todos los átomos. Ello hace pensar que el conocimiento del momento angular l de los electrones de una capa dada no constituye un aporte sustancial de información. Por contra, se observa que $\Sigma_\rho(nl)$ difiere mucho más apreciablemente de $\Sigma_\rho(l)$; en efecto, aquella es mucho menor que esta. Parece que el conocimiento de la capa a la que pertenecen los electrones con un momento angular dado es más importante a la hora de estudiar la estructura global de la nube electrónica de un átomo en su estado fundamental. Una discusión de la misma índole cabe hacer para las magnitudes entrópicas de momento (véanse las figuras 5.22-5.24 y de posición-momento (véan-

se las Figuras 5.25-5.27), aunque en tales casos las contribuciones Σ_γ y $\Sigma_{\rho\gamma}$ a las entropías totales S_γ y $S_\rho + S_\gamma$, respectivamente, presenta una mayor estructura que estas últimas, contrariamente a lo que sucedía para las magnitudes entrópicas de posición.

Finalmente, señalemos que en las Figuras 5.28-5.30 se lleva a cabo un análisis de las diferencias entrópicas de posición (Δ_ρ), de momento (Δ_γ) y de posición momento ($\Delta_{\rho\gamma}$) en los tres casos que se consideran en este estudio (a saber, subcapas, capas y grupos de l dado), respectivamente. Se observa que tales magnitudes presentan una rica estructura a lo largo de toda la tabla periódica. Esta estructura es casi idéntica en los casos de capas y subcapas. Más aún, se encuentra que se verifica (i) que $\Delta(nl) > \Delta(n) \gg \Delta(l)$ de forma sistemática tanto en los dos posiciones y de momentos, como en la suma, y (ii) que $\Delta_\rho > \Delta_\gamma$ para capas y subcapas, de forma igualmente sistemática.

En resumen, se observa que la estructura global de los sistemas atómicos viene condicionada por la localización de los electrones en las diferentes capas y subcapas, así como por la interacción entre ellas, siendo especialmente significativo el efecto que tiene el llenado de capas sobre dicha estructura.

5.4.- Suma de entropías y calidad de funciones de onda atómicas

En la sección 5.2 se han puesto de manifiesto las tendencias generales de las entropías de posición S_ρ , de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ a lo largo de la tabla periódica. En particular se ha visto que las entropías de posición y combinada crecen y la entropía de momento decrece al aumentar la carga nuclear.

Aquí vamos a centrar la atención en la suma de entropías atómicas de posición y momento, también llamada entropía combinada, $S_\rho + S_\gamma$. En efecto, además de la desigualdad de Bialynicki-Birula & Mycielski [BIA75] que verifica, esta magnitud tiene una serie de características destacables que no poseen las entropías individuales de posición y momento. La primera de ellas es la de haber permitido a S.R. Gadre y R.D. Bendale [GAD85a, GAD85b, GAD85c] extender de forma natural el Principio de Máxima Entropía de Jaynes al caso en que se tengan ligaduras de ambos espacios complementarios (posición y momento). Convencionalmente, este

método se aplica al caso en que se quiere construir la densidad de probabilidad en un solo espacio (con sujeción a cualesquiera ligaduras conocidas) tal como se ha mostrado en el Capítulo 4 para la obtención de densidades monoparticulares atómicas a partir de los valores esperados que se conocían de antemano. Ahora bien, no debe olvidarse que los espacios de posición y momento están relacionados por una transformación de Fourier que hace que las densidades de posición $\rho(\vec{r})$ y de momento $\gamma(\vec{p})$ posean un carácter complementario. Esto permite inferir que un aumento de la entropía de información en un espacio no asegure una ganancia en la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$. Entonces, parece natural pensar que el principio de máxima entropía deba modificarse cuando se tengan ligaduras en ambos espacios. El nuevo principio de máxima entropía dice que: Las densidades de probabilidad $\rho(\vec{r})$ y $\gamma(\vec{p})$ que están sujetas a ligaduras en ambos espacios (y que están conectadas a través de la transformada de Fourier de las correspondientes funciones de onda) deben maximizar la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$.

Otra característica de la entropía de información combinada es que, contrariamente a las entropías individuales S_ρ y S_γ , es invariante con respecto a transformaciones de escala; esto es, el valor de $S_\rho + S_\gamma$ no se altera por el reescalamiento uniforme de las coordenadas electrónicas en un factor k . En efecto, para la función de onda reescalada de un sistema de N electrones

$$\psi_k(\vec{r}) = k^{3N/2} \psi(k\vec{r}_1, k\vec{r}_2, \dots, k\vec{r}_N)$$

las entropías de información y de momento, S_{ρ_k} y S_{γ_k} , respectivamente, están relacionadas con las correspondientes entropías sin reescalar S_ρ y S_γ por medio de las expresiones

$$\begin{aligned} S_{\rho_k} &= S_\rho - 3N \log k \\ S_{\gamma_k} &= S_\gamma + 3N \log k \end{aligned}$$

Esta invariancia de la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ es interesante porque pone claramente de manifiesto que todas las funciones de onda relacionadas por medio de un alargamiento o una reducción uniforme de las coordenadas electrónicas conduce a una entropía combinada idéntica.

Estas características llevaron a Gadre et al [GAD85b, GAD85c] y recientemente al grupo de Kingston [HO94, HO96], a explorar la utilización de la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ como una medida de la calidad de las funciones de onda atómicas. La disponibilidad de un buen indicador es de vital importancia para valorar

e.g. esta calidad de la densidad de carga generada a partir de una función de onda aproximada. Gadre et al investigó tal posibilidad en ocho átomos elegidos al azar pero todos ellos por debajo del Xe, con las funciones CRR, single-zeta y double-zeta (que son funciones de onda Roothan-Hartree-Fock desarrolladas en orbitales de tipo Slater) de Clementi y Roeti [CLE74]; obtuvieron que la entropía combinada es máxima para las funciones CRR y mínima para las funciones single-zeta, mostrando así que $S_\rho + S_\gamma$ aumenta al mejorar la calidad de la función de onda. Esto es, indicando que las funciones de onda que describen mejor las propiedades atómicas presentan un mayor valor de la entropía combinada. Recientemente, el grupo de Kingston extendió este estudio calculando el valor de $S_\rho + S_\gamma$ en los átomos del segundo y del tercer periodo de la tabla (i.e. Li-Cl; $Z = 3, \dots, 17$) usando varias funciones de onda atómicas desarrolladas en orbitales de tipo gaussiano. Específicamente usaron, a parte de la base STO-3G standard, las bases 3-21G y 631G. Obtuvieron que la entropía combinada aumenta al pasar de la base STO-3G a bases de calidad mejor para todos los átomos estudiados en el caso de que las diferencias en términos de la energía sean relativamente grandes, no existiendo una sistemática similar a la que presentan las energías (que es el criterio convencional usado al valorar la calidad de una base).

En esta memoria se lleva a cabo una extensión de los dos estudios anteriores en el sentido de que se analizan los valores de las entropías de posición, de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ para todos los átomos de la tabla periódica usando siete conjuntos de funciones de onda Hartree-Fock diferentes: HFN, KOG, BUN, DET, RCR, CRR, IMM y MCM ya comentadas en la sección 5.1. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 5.3 (HFN), 5.2 (KOG, IMM), 5.4 (BUN), 5.5 (DET), 5.7 (CRR) y 5.8 (MCM). Ha de mencionarse que en la Tabla 5.3 no se muestran los valores numéricos de las entropías de momento y combinada debido a que aún no ha podido generarse de forma fiable la densidad de momento con las funciones de onda HFN.

Un análisis comparativo de estos resultados para cada átomo y para cada una de las tres magnitudes entrópicas consideradas $S_\rho/S_\gamma/S_\rho + S_\gamma$ puede resumirse de la forma siguiente:

	HFN	KOG	BUN	DET	RCR
KOG	45/-/-				
BUN	52/-/-	44/15/32			
DET	37/-/-	37/36/43	35/38/41		
RCR	51/-/-	49/17/48	45/27/45	36/13/32	
CRR	32/-/-	31/19/32	31/19/32	34/16/27	18/32/20

para los 53 átomos con carga nuclear $2 \leq Z \leq 54$, y

	HFN	IMM
IMM	32/-/-	
MCM	31/-/-	36/00/19

para los 32 átomos de carga nuclear $55 \leq Z \leq 92$ (86 en la comparación con las funciones HFN).

En estos cuadros cada calda recoge tres números; el primero se refiere a los átomos en que la entropía de posición S_ρ calculada con las funciones de onda de la fila es mayor que la correspondiente calculada con las funciones de onda de la columna. El segundo, a los átomos en que tal cosa ocurre para la entropía de momento S_γ y, finalmente, el tercero corresponde al número de átomos cuya entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ es mayor para las funciones de onda fila que con respecto a las funciones de onda columna. Así, por ejemplo, la entropía de posición $S_\rho(HFN)$ es mayor que $S_\rho(KOG)$ en 45 átomos, la entropía de momento $S_\gamma(KOG)$ es mayor que $S_\gamma(DET)$ en 36 átomos, y la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma(BUN)$ es mayor que la $S_\rho + S_\gamma(RCR)$ en 27 átomos.

Dejando a parte los resultados referentes a las funciones de onda CRR de Clementi y Roetti (cuya naturaleza es un tanto errática o irregular, como se ha comentado repetidamente en la literatura), estos resultados muestran que ni la entropía combinada ni la entropía de posición (y, aún menos, la entropía de momento) pueden ser consideradas como una buena medida de la calidad de las funciones de onda al mismo nivel que la energía del sistema, para la cual se verifica de forma sistemática que

$$E_{HFN} < E_{KOG} < E_{BUN} < E_{DET} < E_{RCR} < E_{CRR}$$

para los átomos con $2 \leq Z \leq 54$ y

$$E_{HFN} < E_{IMM} < E_{MCM}$$

para los átomos con $55 \leq Z \leq 92$. Tal sistemática no ocurre para ninguna de las tres magnitudes entrópicas consideradas en nuestro estudio. Sin embargo, si se observa en los dos cuadros anteriores que

- las funciones de onda HFN presentan valores de S_p que son mayores que los obtenidos con las demás funciones de onda consideradas casi a lo largo de toda la tabla periódica.
- las funciones de onda KOG presentan para la mayor parte de los átomos de los períodos segundo, tercero, cuarto y quinto de la tabla periódica (i.e. cuando $2 \leq Z \leq 54$) una entropía de posición y una entropía combinada $S_p + S_\gamma$ más grande que el resto de las funciones de onda consideradas salvo, claro está, las funciones de onda HFN).
- las funciones de onda IMM presentan valores de S_p más grandes que las funciones MCM en prácticamente todos los átomos en que se utilizan (a saber, en la región $55 \leq Z \leq 92$), mientras que tal aseveración solo es cierta para la entropía combinada en el sesenta por ciento de los átomos de dicha región.

5.5.- Tablas

En esta sección se hallan las Tablas 5.1 y 5.8, referenciadas en las secciones anteriores de este capítulo.

Atomo	Z	Configuración electrónica	Término
H	1	$1s^1$	1S
He	2	$1s^2$	1S
Li	3	$1s^2 2s^1$	2S
Be	4	$1s^2 2s^2$	1S
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	2P
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	3P
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	4S
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	3P
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	2P
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	1S
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	2S
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	1S
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	2P
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	3P
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	4S
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3P
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	2P
Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	1S
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	2S
Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	1S
Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	2D
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	3F
V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	4F
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	7S
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	6S
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	5D
Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$	4F
Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	3F
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	2S
Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	1S
Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$	2P
Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$	3P
As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$	4S
Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$	3P
Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	2P
Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	1S
Rb	37	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$	2S
Sr	38	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$	1S
Y	39	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^1$	2D
Zr	40	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$	3F
Nb	41	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^4$	6D
Mo	42	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$	7S
Tc	43	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$	6S
Ru	44	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$	5F
Rh	45	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^8$	4F
Pd	46	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$	1S

continua en la página siguiente

Tabla 5.1: Configuraciones electrónicas de los estados fundamentales atómicos para todos los átomos de la Tabla Periódica.

Atomo	Z	Configuración electrónica	Término
Ag	47	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$	2S
Cd	48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$	1S
In	49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$	2P
Sn	50	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$	3P
Sb	51	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$	4S
Te	52	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$	3P
I	53	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$	2P
Xe	54	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$	1S
Cs	55	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$	2S
Ba	56	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$	1S
La	57	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$	2D
Ce	58	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^1$	3H
Pr	59	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$	4I
Nd	60	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^4$	5I
Pm	61	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^5$	6H
Sm	62	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^6$	7F
Eu	63	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$	8S
Gd	64	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7 5d^1$	9D
Tb	65	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^9$	6H
Dy	66	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{10}$	5I
Ho	67	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{11}$	4I
Er	68	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{12}$	3H
Tm	69	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{13}$	2F
Yb	70	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14}$	1S
Lu	71	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^1$	2D
Hf	72	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2$	3F
Ta	73	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^3$	4F
W	74	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$	5D
Rh	75	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$	6S
Os	76	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6$	5D
Ir	77	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^7$	4F
Pt	78	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^9$	3D
Au	79	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	2S
Hg	80	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$	1S
Tl	81	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$	2P
Pb	82	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	3P
Bi	83	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	4S
Po	84	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	3P
At	85	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$	2P
Rn	86	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	1S
Fr	87	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^1$	1S
Ra	88	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2$	1S
Ac	89	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 6d^1$	2D
Th	90	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 6d^2$	3F
Pa	91	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 6d^1 5f^2$	4J
U	92	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^4$	5I

Tabla 5.1: Configuraciones electrónicas de los estados fundamentales atómicos para todos los átomos de la Tabla Periódica.

Z	S_p	S_γ	$S_p + S_\gamma$
1	4.14473000	2.42186241	6.56659241
2	2.69851208	3.91341241	6.61192449
3	3.70143830	3.99682009	7.69825839
4	3.62386989	4.19018480	7.81405469
5	3.40544550	4.70589997	8.11134547
6	3.10602492	5.15657664	8.26260156
7	2.80169029	5.54933956	8.35102985
8	2.55054027	5.86735184	8.41789211
9	2.29882692	6.16332765	8.46215458
10	2.05513838	6.43706396	8.49220234
11	2.33009265	6.48309108	8.81318373
12	2.39540070	6.51498005	8.91038075
13	2.44566443	6.61934708	9.06501151
14	2.41913938	6.73370453	9.15284391
15	2.35902032	6.84865436	9.20767468
16	2.29931884	6.94938663	9.24870547
17	2.22174346	7.05243004	9.27417350
18	2.13383545	7.15541534	9.28925079
19	2.30176304	7.17242222	9.47418526
20	2.36303932	7.18003079	9.54307011
21	2.29811810	7.30319598	9.60131408
22	2.21855326	7.42692531	9.64547857
23	2.13512476	7.54716850	9.68229325
24	1.95589708	7.75134112	9.70723820
25	1.96257596	7.77686949	9.73944545
26	1.88213746	7.88264380	9.76478127
27	1.80001237	7.98611206	9.78612443
28	1.71826634	8.08645223	9.80471857
29	1.56322372	8.25076547	9.81398919
30	1.55626554	8.27866921	9.83493475
31	1.57444122	8.32388281	9.89832403
32	1.56746926	8.37149975	9.93896901
33	1.54980323	8.41827901	9.96808224
34	1.53425162	8.45850616	9.99275779
35	1.51064465	8.49958029	10.01022494
36	1.48146223	8.54092017	10.02238240
37	1.57627248	8.54427359	10.12054607
38	1.62142876	8.54227365	10.16370241
39	1.61434017	8.59049290	10.20483307
40	1.59463254	8.64052660	10.23515914
41	1.52486367	8.73235456	10.25721823
42	1.49117154	8.78233000	10.27350154
43	1.50762930	8.79074282	10.29837212
44	1.43047796	8.87559820	10.30607617
45	1.39635187	8.92206773	10.31841959
46	1.30482202	8.98909004	10.29391205

continua en la página siguiente

Tabla 5.2: Entropías de posición S_p , de momento S_γ y su suma $S_p + S_\gamma$ para todos los átomos neutros en su estado fundamental con carga nuclear $Z = 1, 2, \dots, 92$, calculado con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de Koga. Todos los valores vienen dados en unidades atómicas.

Z	S_ρ	S_γ	$S_\rho + S_\gamma$
47	1.32347304	9.01390713	10.33738017
48	1.33133168	9.02612636	10.35745805
49	1.35192603	9.04892047	10.40084650
50	1.35701997	9.07295255	10.42997251
51	1.35484505	9.09683965	10.45168471
52	1.35345958	9.11718579	10.47064537
53	1.34658812	9.13832803	10.48491615
54	1.33574602	9.15993632	10.49568234
55	1.40552423	9.15880067	10.56432490
56	1.44287731	9.15438508	10.59726239
57	1.44428749	9.18162661	10.62591410
58	1.41113471	9.23124662	10.64238133
59	1.34610129	9.30092023	10.64702152
60	1.31167620	9.34913713	10.66081333
61	1.27697230	9.39672371	10.67369601
62	1.24173940	9.44385812	10.68559752
63	1.20602912	9.49055442	10.69658354
64	1.19941028	9.51909255	10.71850283
65	1.13743917	9.58050768	10.71794685
66	1.10268170	9.62482535	10.72750705
67	1.06802473	9.66852777	10.73655250
68	1.03351031	9.71161603	10.74512634
69	0.99892247	9.75422889	10.75315136
70	0.96422705	9.79640399	10.76063104
71	0.95794835	9.82294551	10.78089385
72	0.94692041	9.84963896	10.79655937
73	0.93412285	9.87602652	10.81014937
74	0.91996914	9.90210205	10.82207119
75	0.90435919	9.92801499	10.83237418
76	0.88971190	9.95270461	10.84241651
77	0.87363064	9.97734532	10.85097596
78	0.83103347	10.02052337	10.85155684
79	0.81302414	10.04424963	10.85727376
80	0.82096406	10.04982782	10.87079188
81	0.83700937	10.06134588	10.89835525
82	0.84419894	10.07342299	10.91762193
83	0.84693433	10.08556119	10.93249552
84	0.85026091	10.09565896	10.94591986
85	0.85035458	10.10613298	10.95648756
86	0.84794922	10.11704749	10.96499671
87	0.89567042	10.11433838	11.01000880
88	0.92341434	10.10971862	11.03313296
89	0.92960758	10.12396864	11.05357622
90	0.93152363	10.13884191	11.07036554
91	0.90271552	10.17551743	11.07823295
92	0.87080190	10.21130236	11.08210426

Tabla 5.2: Entropías de posición S_ρ , de momento S_γ y su suma $S_\rho + S_\gamma$ para todos los átomos neutros en su estado fundamental con carga nuclear $Z = 1, 2, \dots, 92$, calculado con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de Koga. Todos los valores vienen dados en unidades atómicas.

Z	S_p
2	2.69857608
3	3.70152157
4	3.62394054
5	3.40550244
6	3.10606908
7	2.80171746
8	2.55055561
9	2.29883082
10	2.05513104
11	2.33008918
12	2.39539831
13	2.44565483
14	2.41913586
15	2.35901688
16	2.29930642
17	2.22172427
18	2.13381258
19	2.30174691
20	2.36302132
21	2.29809867
22	2.21852683
23	2.13509394
24	1.95586541
25	1.96253728
26	1.88209578
27	1.79996787
28	1.71821957
29	1.56318114
30	1.55621041
31	1.57438471
32	1.56740961
33	1.54974241
34	1.53419454
35	1.51058136
36	1.48139964
37	1.57621076
38	1.62138135
39	1.61432185
40	1.59456786
41	1.52479651
42	1.49110216
43	1.50756173
44	1.43040372

Tabla 5.3: Valores de la entropía de posición S_p para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $2 \leq Z \leq 86$, calculadas con las funciones de onda HFN (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

Z	S_p
45	1.39628165
46	1.30474601
47	1.32339462
48	1.33125353
49	1.35184673
50	1.35693932
51	1.35476026
52	1.35337440
53	1.34650770
54	1.33566116
55	1.40548412
56	1.44281726
57	1.44422703
58	1.41108892
59	1.34608210
60	1.31166179
61	1.27696471
62	1.24173836
63	1.20602988
64	1.19938740
65	1.13748341
66	1.10273471
67	1.06809630
68	1.03359853
69	0.99902836
70	0.96434854
71	0.95804701
72	0.94694922
73	0.93410321
74	0.91993145
75	0.90431327
76	0.88965653
77	0.87364337
78	0.83122710
79	0.81328194
80	0.82096091
81	0.83708884
82	0.84413511
83	0.84689591
84	0.85022767
85	0.85026741
86	0.84787049

Tabla 5.3: Valores de la entropía de posición S_p para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $2 \leq Z \leq 86$, calculadas con las funciones de onda HFN (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

Z	S_ρ	S_γ	$S_\rho + S_\gamma$
1	4.14473000	2.42186241	6.56659241
2	2.69850814	3.91341410	6.61192224
3	3.70143787	3.99681978	7.69825765
4	3.62385625	4.19018798	7.81404423
5	3.40544495	4.70590025	8.11134519
6	3.10602721	5.15657732	8.26260453
7	2.80168874	5.54933984	8.35102858
8	2.55054068	5.86735199	8.41789267
9	2.29882752	6.16332761	8.46215513
10	2.05513816	6.43706419	8.49220235
11	2.33009038	6.48309473	8.81318511
12	2.39539828	6.51498006	8.91037833
13	2.44565786	6.61934964	9.06500751
14	2.41914139	6.73370386	9.15284525
15	2.35902720	6.84865017	9.20767738
16	2.29931835	6.94938751	9.24870586
17	2.22174129	7.05242898	9.27417027
18	2.13383244	7.15541303	9.28924547
19	2.30176293	7.17242391	9.47418685
20	2.36304042	7.18003360	9.54307402
21	2.29811870	7.30319868	9.60131738
22	2.21855041	7.42693128	9.64548169
23	2.13512184	7.54717030	9.68229214
24	1.95588947	7.75134675	9.70723622
25	1.96256960	7.77687571	9.73944530
26	1.88213236	7.88264912	9.76478149
27	1.80000706	7.98611877	9.78612583
28	1.71826303	8.08645582	9.80471885
29	1.56321615	8.25076836	9.81398451
30	1.55625507	8.27867611	9.83493118
31	1.57443412	8.32388458	9.89831870
32	1.56746183	8.37150536	9.93896719
33	1.54979947	8.41827893	9.96807840
34	1.53425085	8.45851052	9.99276137
35	1.51063862	8.49958415	10.01022276
36	1.48145827	8.54091985	10.02237812
37	1.57626072	8.54429556	10.12055628
38	1.62143781	8.54227144	10.16370926
39	1.61437545	8.59046000	10.20483546
40	1.59462460	8.64053800	10.23516260
41	1.52485605	8.73236230	10.25721835
42	1.49116580	8.78233063	10.27349643
43	1.50762246	8.79074160	10.29836406
44	1.43046609	8.87560711	10.30607320
45	1.39634497	8.92206842	10.31841339
46	1.30481344	8.98908138	10.29389482
47	1.32345814	9.01391336	10.33737150
48	1.33131675	9.02613543	10.35745218
49	1.35190669	9.04892036	10.40082705
50	1.35700885	9.07294798	10.42995683
51	1.35483362	9.09684481	10.45167843
52	1.35345028	9.11718994	10.47064022
53	1.34658232	9.13832291	10.48490523
54	1.33573704	9.15993758	10.49567462

Tabla 5.4: Valores de la entropía de posición S_ρ , de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $1 \leq Z \leq 54$, calculadas con las funciones de onda BUN (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

Z	S_ρ	S_γ	$S_\rho + S_\gamma$
1	4.14473000	2.42186241	6.56659241
2	2.69850901	3.91341244	6.61192145
3	3.70144721	3.99682839	7.69827560
4	3.62387475	4.19017925	7.81405400
5	3.40547798	4.70589492	8.11137291
6	3.10600678	5.15657651	8.26258329
7	2.80166787	5.54933612	8.35100399
8	2.55052936	5.86734577	8.41787512
9	2.29881687	6.16332032	8.46213719
10	2.05512129	6.43705568	8.49217697
11	2.33008601	6.48307563	8.81316164
12	2.39537545	6.51497371	8.91034916
13	2.44561750	6.61934900	9.06496650
14	2.41909209	6.73369433	9.15278642
15	2.35900706	6.84864254	9.20764960
16	2.29927464	6.94937590	9.24865054
17	2.22168958	7.05241576	9.27410534
18	2.13377433	7.15539480	9.28916914
19	2.30172769	7.17243213	9.47415982
20	2.36306682	7.17996437	9.54303119
21	2.29810898	7.30318002	9.60128900
22	2.21850535	7.42690891	9.64541426
23	2.13524531	7.54705705	9.68230236
24	1.95596560	7.75126574	9.70723134
25	1.96268507	7.77679229	9.73947736
26	1.88223490	7.88257912	9.76481402
27	1.80009725	7.98605732	9.78615457
28	1.71833487	8.08640893	9.80474381
29	1.56292550	8.25093434	9.81385983
30	1.55628911	8.27865287	9.83494198
31	1.57439267	8.32388683	9.89827950
32	1.56743312	8.37148866	9.93892178
33	1.54977574	8.41824722	9.96802296
34	1.53422584	8.45846499	9.99269083
35	1.51059657	8.49955556	10.01015213
36	1.48141439	8.54089599	10.02231038
37	1.57627221	8.54422258	10.12049479
38	1.61999831	8.54340984	10.16340815
39	1.61428388	8.59050397	10.20478784
40	1.59465934	8.64049869	10.23515804
41	1.52478439	8.73236783	10.25715222
42	1.49109454	8.78233225	10.27342679
43	1.50765423	8.79070407	10.29835829
44	1.43060306	8.87549223	10.30609529
45	1.39640132	8.92200472	10.31840603
46	1.30470911	8.98906053	10.29376964
47	1.32336352	9.01395217	10.33731570
48	1.33135048	9.02610790	10.35745838
49	1.35189202	9.04892810	10.40082011
50	1.35700756	9.07295480	10.42996236
51	1.35482662	9.09684737	10.45167399
52	1.35343233	9.11719474	10.47062707
53	1.34656039	9.13832916	10.48488955
54	1.33571887	9.15994179	10.49566066

Tabla 5.5: Valores de la entropía de posición S_ρ , de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $1 \leq Z \leq 54$, calculadas con las funciones de onda DET (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

Z	S_ρ	S_γ	$S_\rho + S_\gamma$
1	4.14473000	2.42186241	6.56659241
2	2.69851199	3.91341297	6.61192496
3	3.70144635	3.99680857	7.69825492
4	3.62387248	4.19017834	7.81405082
5	3.40544408	4.70589712	8.11134120
6	3.10602201	5.15657540	8.26259741
7	2.80168073	5.54933772	8.35101846
8	2.55051949	5.86734703	8.41786652
9	2.29879561	6.16331828	8.46211389
10	2.05509823	6.43705152	8.49214975
11	2.33004409	6.48313139	8.81317549
12	2.39530856	6.51501889	8.91032745
13	2.44561072	6.61933333	9.06494405
14	2.41910558	6.73368235	9.15278793
15	2.35899538	6.84862839	9.20762378
16	2.29932049	6.94938667	9.24870717
17	2.22174241	7.05242993	9.27417234
18	2.13383568	7.15541390	9.28924958
19	2.30174898	7.17242053	9.47416950
20	2.36302212	7.18003478	9.54305690
21	2.29810532	7.30319609	9.60130141
22	2.21854011	7.42692831	9.64546842
23	2.13511227	7.54717227	9.68228453
24	1.95588712	7.75134257	9.70722969
25	1.96256627	7.77687603	9.73944230
26	1.88212871	7.88265044	9.76477915
27	1.80000465	7.98611833	9.78612298
28	1.71825966	8.08645912	9.80471878
29	1.56321643	8.25076767	9.81398409
30	1.55625708	8.27867598	9.83493306
31	1.57442597	8.32388389	9.89830986
32	1.56745736	8.37150166	9.93895902
33	1.54979480	8.41827705	9.96807186
34	1.53424723	8.45850797	9.99275520
35	1.51063608	8.49958067	10.01021674
36	1.48145494	8.54091689	10.02237184
37	1.57592149	8.54473679	10.12065828
38	1.62104086	8.54275626	10.16379711
39	1.61336813	8.59095411	10.20432224
40	1.59361811	8.64100295	10.23462106
41	1.52230776	8.73297122	10.25527897
42	1.48881284	8.78284519	10.27165803
43	1.50655393	8.79114475	10.29769868
44	1.42817032	8.87606888	10.30423920
45	1.39433506	8.92250560	10.31684065
46	1.30192952	8.98894968	10.29087920
47	1.32204443	9.01432390	10.33636832
48	1.33020118	9.02664085	10.35684203
49	1.35085800	9.04938184	10.40023984
50	1.35614031	9.07332033	10.42946064
51	1.35409549	9.09714263	10.45123812
52	1.35264456	9.11743908	10.47008364
53	1.34576683	9.13852665	10.48429347
54	1.33494358	9.16009400	10.49503758

Tabla 5.6: Valores de la entropía de posición S_ρ , de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $1 \leq Z \leq 54$, calculadas con las funciones de onda RCR (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

Z	S_ρ	S_γ	$S_\rho + S_\gamma$
1	4.14473000	2.42186241	6.56659241
2	2.69841658	3.91351245	6.61192904
3	3.70140717	3.99688227	7.69828944
4	3.62387472	4.19014272	7.81401744
5	3.40539731	4.70591746	8.11131477
6	3.10604167	5.15653467	8.26257633
7	2.80161051	5.54935336	8.35096387
8	2.55062229	5.86737258	8.41799487
9	2.29886488	6.16336748	8.46223236
10	2.05525628	6.43707941	8.49233569
11	2.33004832	6.48313394	8.81318227
12	2.39503097	6.51529883	8.91032980
13	2.44555549	6.61922137	9.06477685
14	2.41896564	6.73379514	9.15276079
15	2.35881591	6.84868775	9.20750366
16	2.26004762	7.00244609	9.26249370
17	2.22189195	7.05218028	9.27407223
18	2.13384130	7.15536187	9.28920317
19	2.30166602	7.17262936	9.47429538
20	2.36304842	7.18009504	9.54314346
21	2.29811185	7.30329458	9.60140643
22	2.21868236	7.42679508	9.64547745
23	2.13515296	7.54715588	9.68230884
24	1.95571143	7.75143699	9.70714842
25	1.96258819	7.77690333	9.73949152
26	1.88217546	7.88263101	9.76480647
27	1.80010206	7.98610531	9.78620737
28	1.71830999	8.08649779	9.80480778
29	1.56330329	8.25049951	9.81380280
30	1.55631724	8.27862478	9.83494202
31	1.57428818	8.32392007	9.89820825
32	1.56730175	8.37152574	9.93882749
33	1.54975099	8.41825926	9.96801025
34	1.53419944	8.45842258	9.99262202
35	1.51058014	8.49950526	10.01008540
36	1.48143615	8.54092133	10.02235748
37	1.57617012	8.54433132	10.12050144
38	1.62134158	8.54234629	10.16368787
39	1.61403478	8.59064760	10.20468238
40	1.59441784	8.64067192	10.23508976
41	1.52334284	8.73277669	10.25611953
42	1.49052993	8.78243639	10.27296632
43	1.50757060	8.79077492	10.29834552
44	1.42994007	8.87564799	10.30558806
45	1.39541222	8.92224593	10.31765815
46	1.30188738	8.98882050	10.29070788
47	1.32323139	9.01398391	10.33721530
48	1.33289313	9.02501184	10.35790496
49	1.35183302	9.04895208	10.40078510
50	1.35702043	9.07297517	10.42999560
51	1.35493089	9.09678296	10.45171385
52	1.35353398	9.11714114	10.47067512
53	1.34665826	9.13829090	10.48494915
54	1.33575372	9.15996446	10.49571819

Tabla 5.7: Valores de la entropía de posición S_ρ , de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $1 \leq Z \leq 54$, calculadas con las funciones de onda CRR (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

Z	S_ρ	S_γ	$S_\rho + S_\gamma$
55	1.40544844	9.15893201	10.56438045
56	1.44283254	9.15449147	10.59732401
57	1.44407272	9.18182985	10.62590258
58	1.41082206	9.23158456	10.64240663
59	1.34543015	9.30145630	10.64688645
60	1.31084662	9.34977196	10.66061858
61	1.27598341	9.39744654	10.67342995
62	1.24063082	9.44462124	10.68525206
63	1.20482530	9.49135009	10.69617539
64	1.19853472	9.51970802	10.71824274
65	1.13581790	9.58150465	10.71732254
66	1.10089298	9.62591513	10.72680811
67	1.06591560	9.66977090	10.73568650
68	1.03127667	9.71290059	10.74417725
69	0.99661365	9.75552729	10.75214093
70	0.96178960	9.79774029	10.75952990
71	0.95644875	9.82398784	10.78043658
72	0.94580220	9.85047735	10.79627954
73	0.93338976	9.87671869	10.81010844
74	0.91937173	9.90270646	10.82207819
75	0.90383294	9.92856720	10.83240014
76	0.88931739	9.95322360	10.84254099
77	0.87345837	9.97775080	10.85120916
78	0.83102415	10.02089587	10.85192002
79	0.81307678	10.04457976	10.85765653
80	0.82086778	10.05016948	10.87103727
81	0.83683645	10.06157609	10.89841254
82	0.84394306	10.07361998	10.91756304
83	0.84681858	10.08569146	10.93251004
84	0.85013840	10.09569218	10.94583057
85	0.85025372	10.10621075	10.95646447
86	0.84779363	10.11722349	10.96501713
87	0.89559026	10.11445628	11.01004653
88	0.92342016	10.10975437	11.03317453
89	0.92948526	10.12414261	11.05362787
90	0.93140636	10.13899810	11.07040446
91	0.90259300	10.17564007	11.07823308
92	0.87078070	10.21140199	11.08218269

Tabla 5.8: Valores de la entropía de posición S_ρ , de momento S_γ y combinada $S_\rho + S_\gamma$ para el estado fundamental de todos los átomos con carga nuclear $1 \leq Z \leq 54$, calculadas con las funciones de onda MCM (vease Sección 5.1 del texto). Se usan unidades atómicas.

5.6.- Figuras

En esta sección se hallan las Figuras 5.1-5.30 , que se hallan referenciadas en las secciones anteriores de este capítulo.

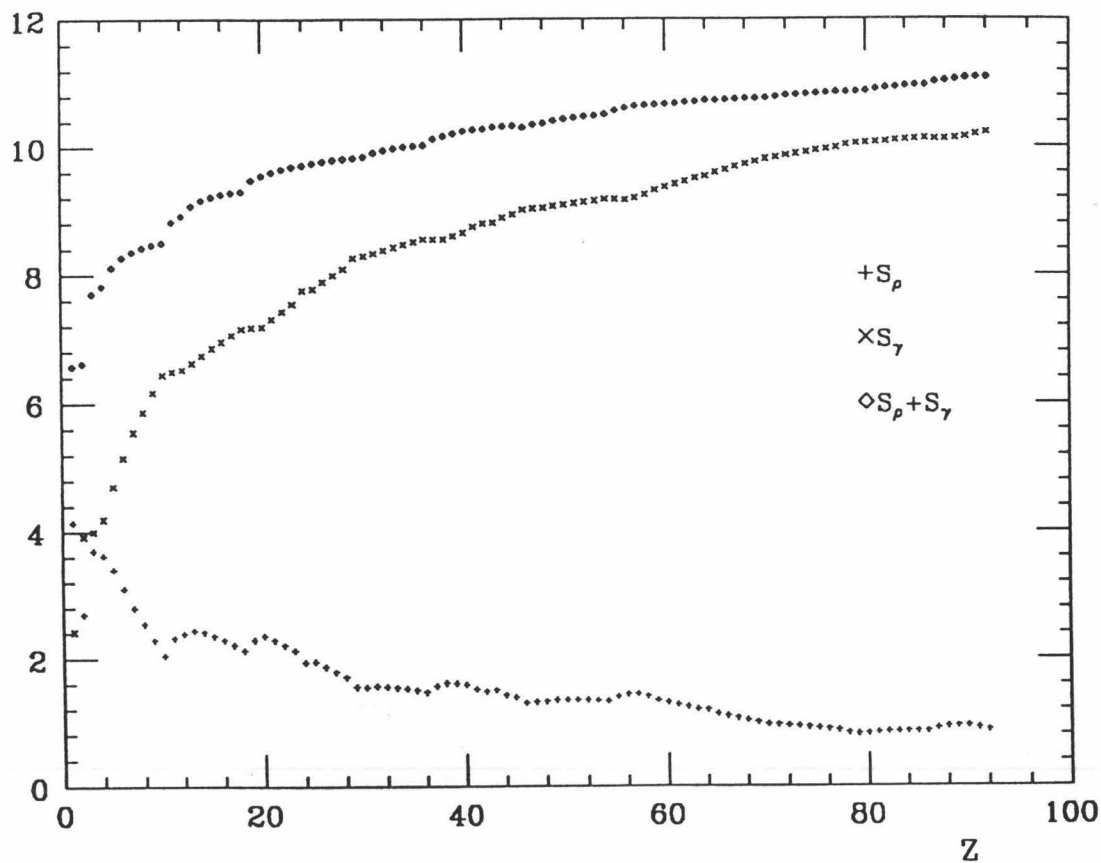


Figura 5.1: Entropías de posición S_ρ , de momento S_γ y su suma $S_\rho + S_\gamma$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

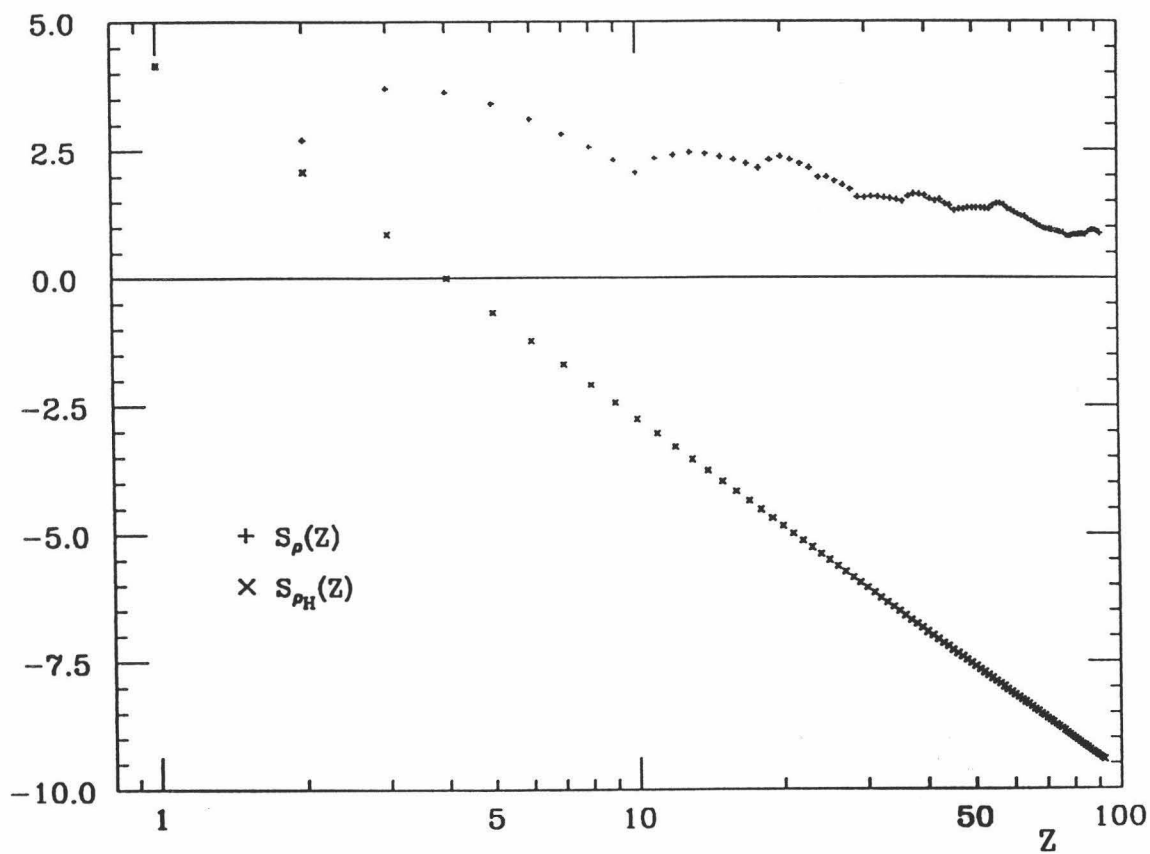


Figura 5.2: Entropía de posición S_ρ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga. Nótese la escala logarítmica en abscisas.

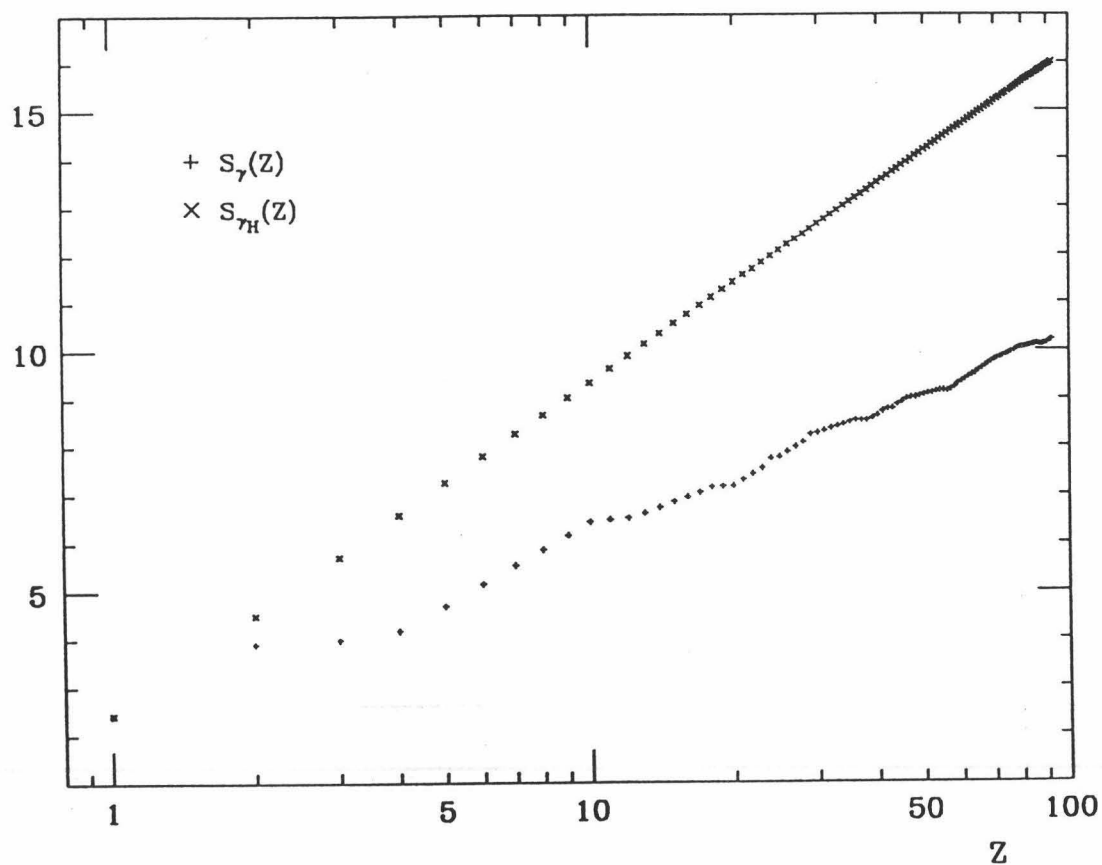


Figura 5.3: Entropía de momento S_γ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga. Nótese la escala logarítmica en abscisas.

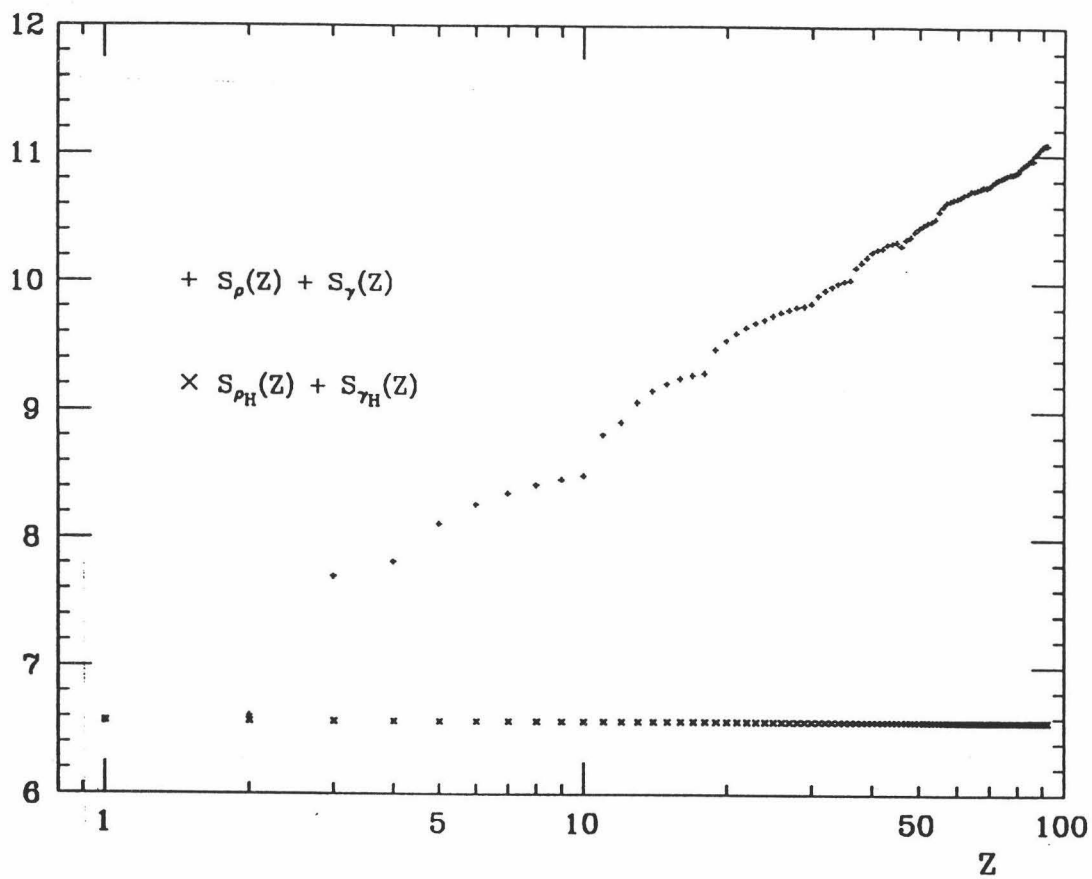


Figura 5.4: Entropía suma $S_\rho + S_\gamma$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga. Nótese la escala logarítmica en abscisas.

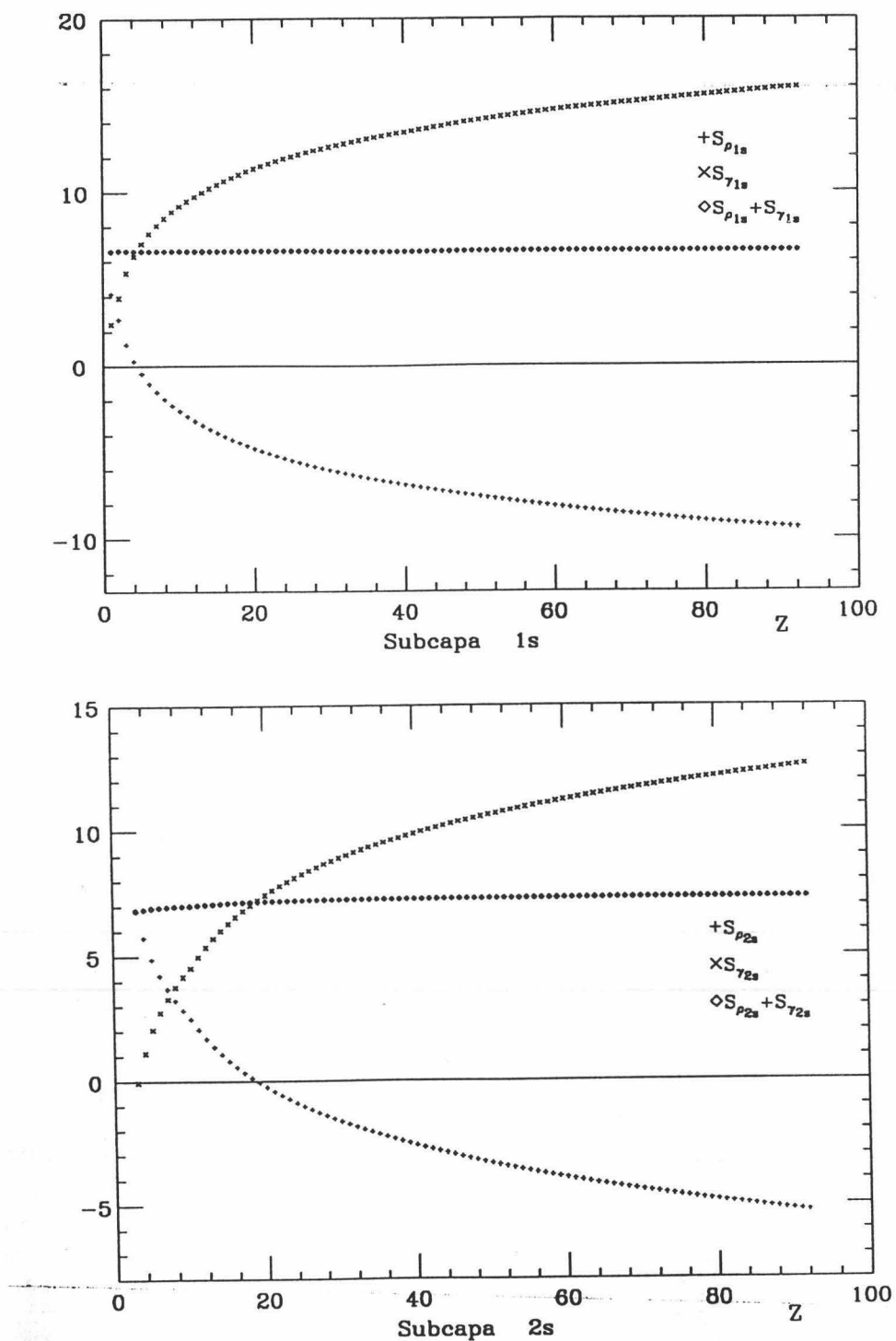


Figura 5.5: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 1s$ y $2s$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

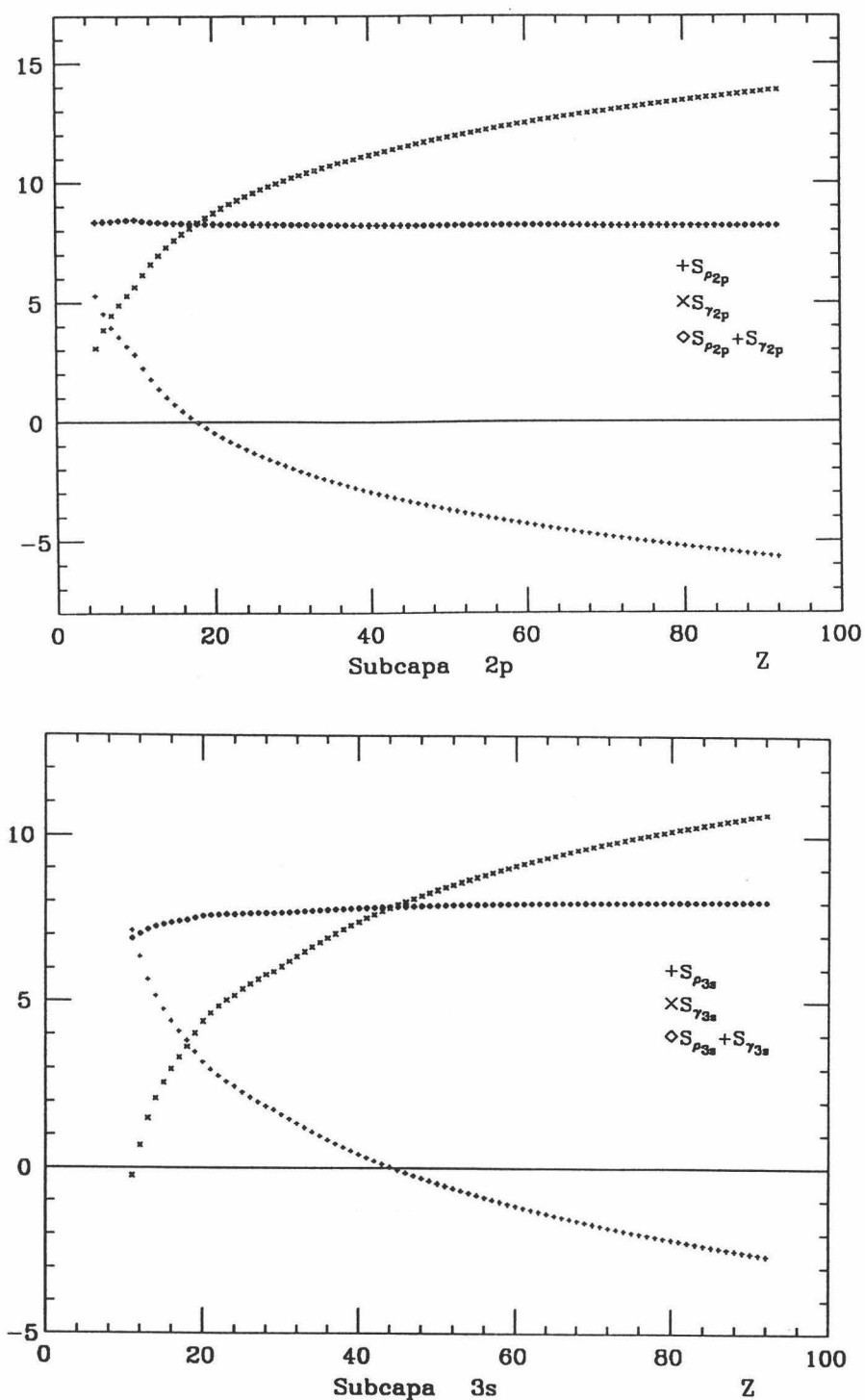


Figura 5.6: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas (nl) = 2p y 3s de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

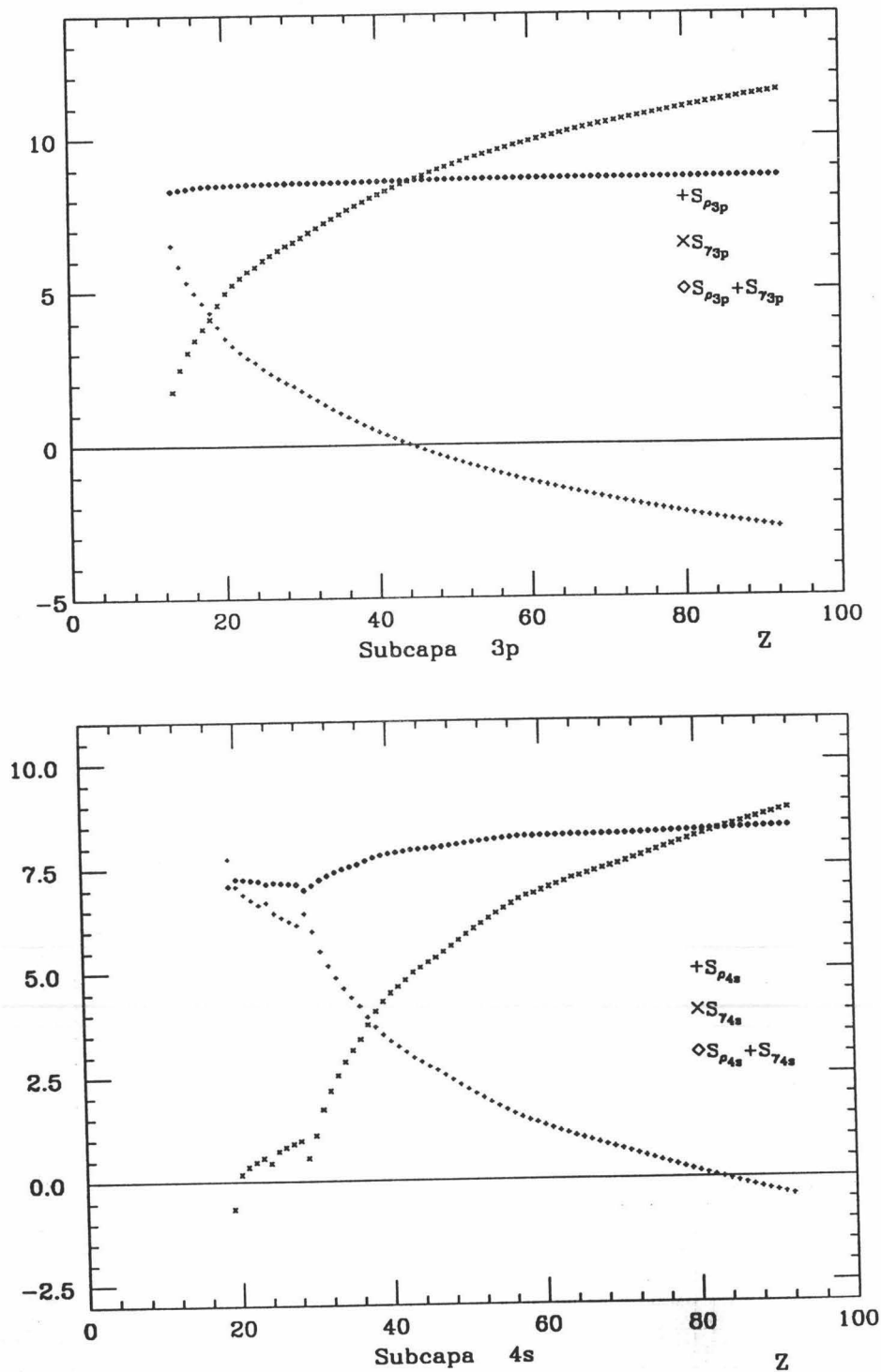


Figura 5.7: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 3p$ y $4s$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

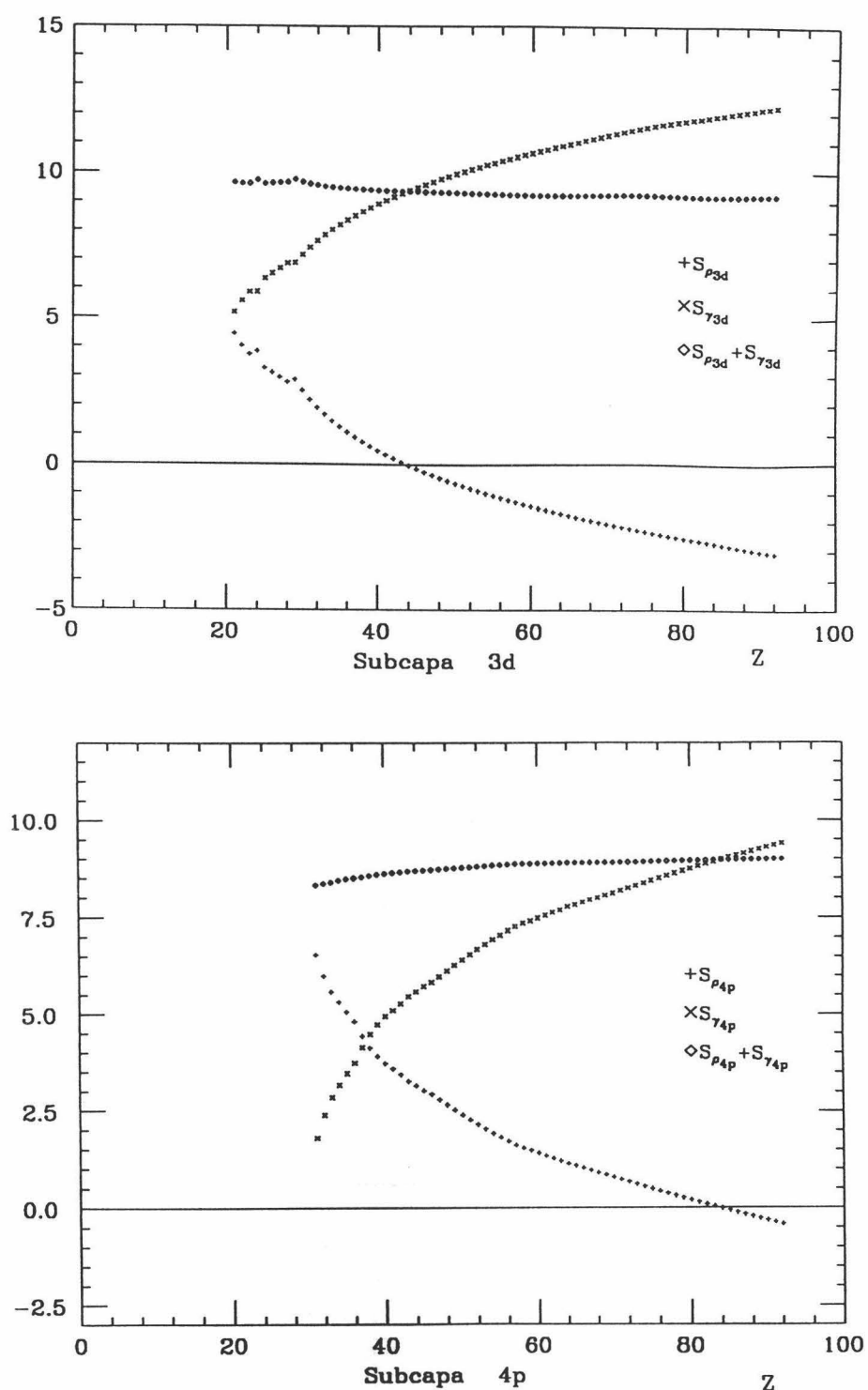


Figura 5.8: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 3d$ y $4p$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

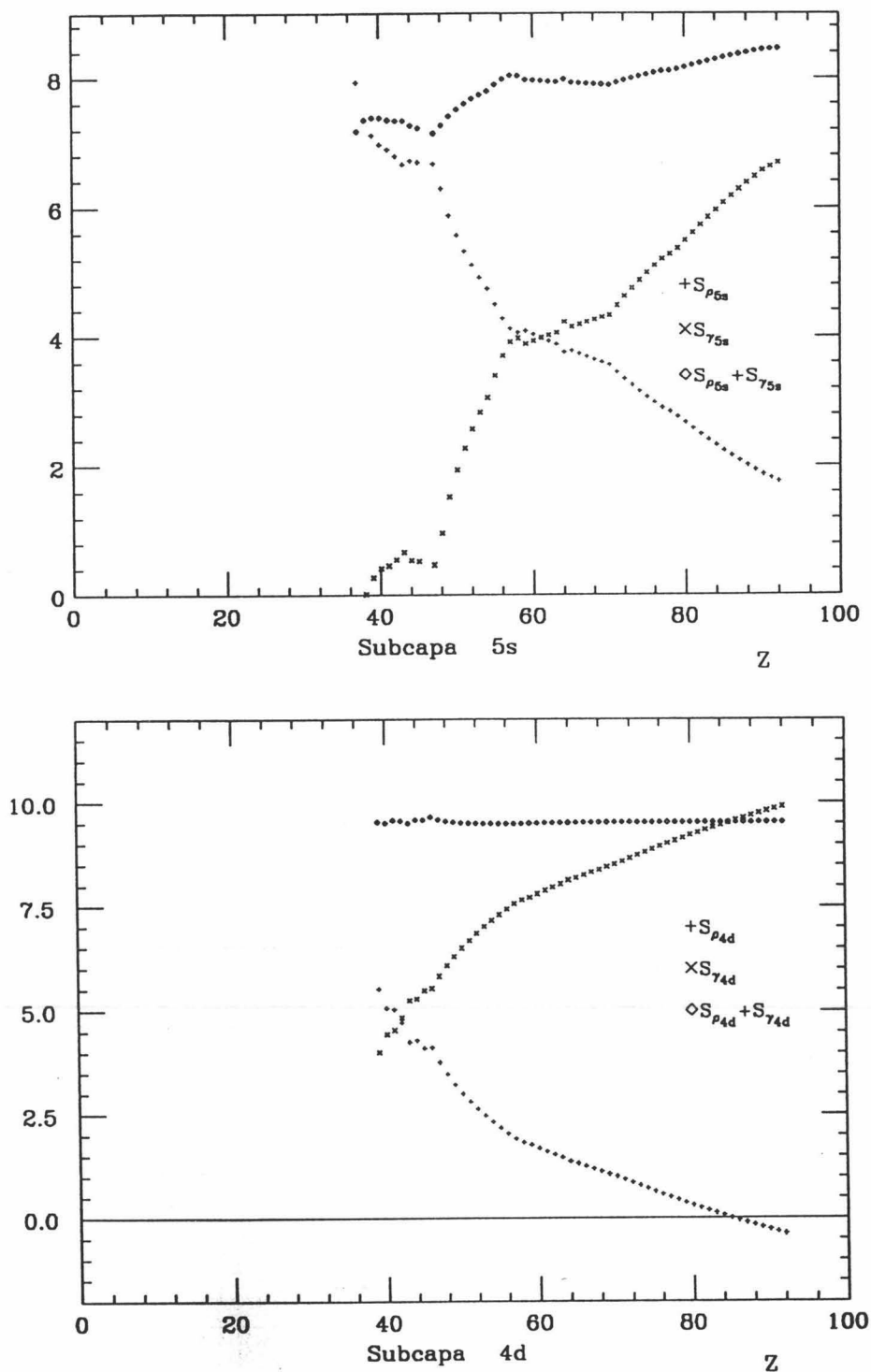


Figura 5.9: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 5s$ y $4d$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

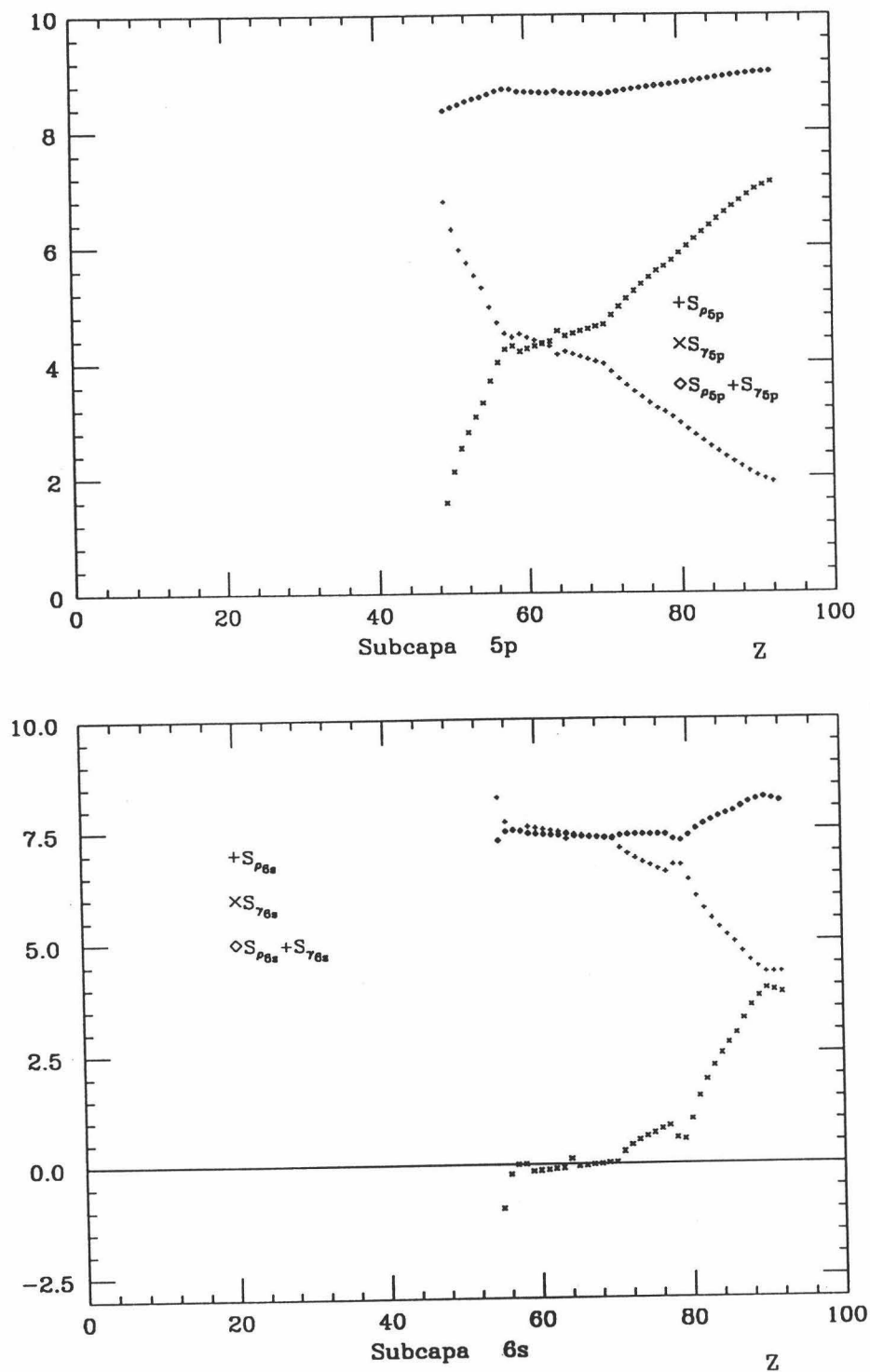


Figura 5.10: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 5p$ y $6s$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

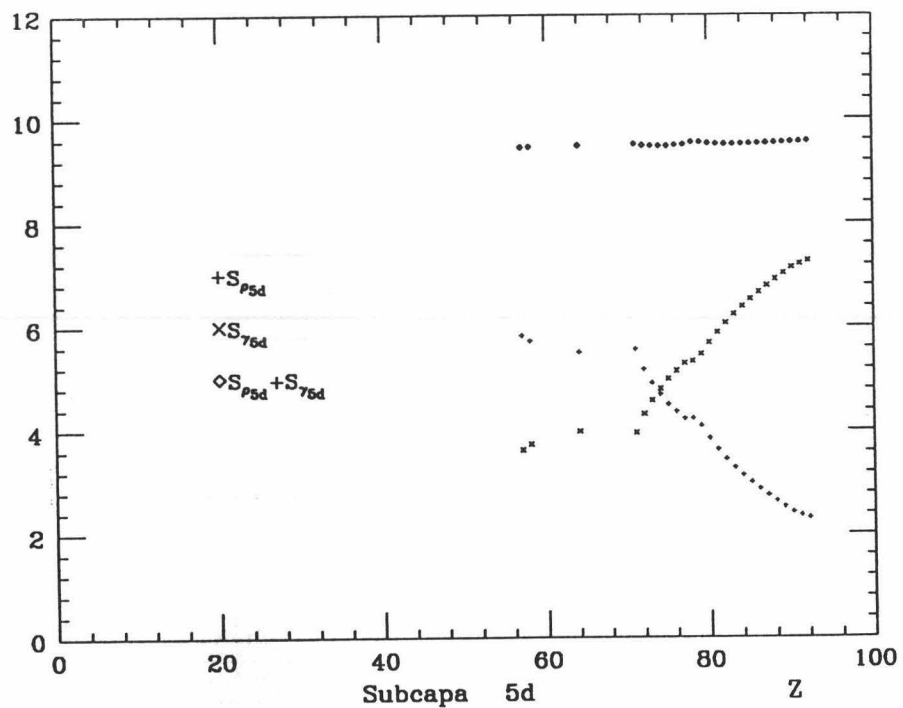
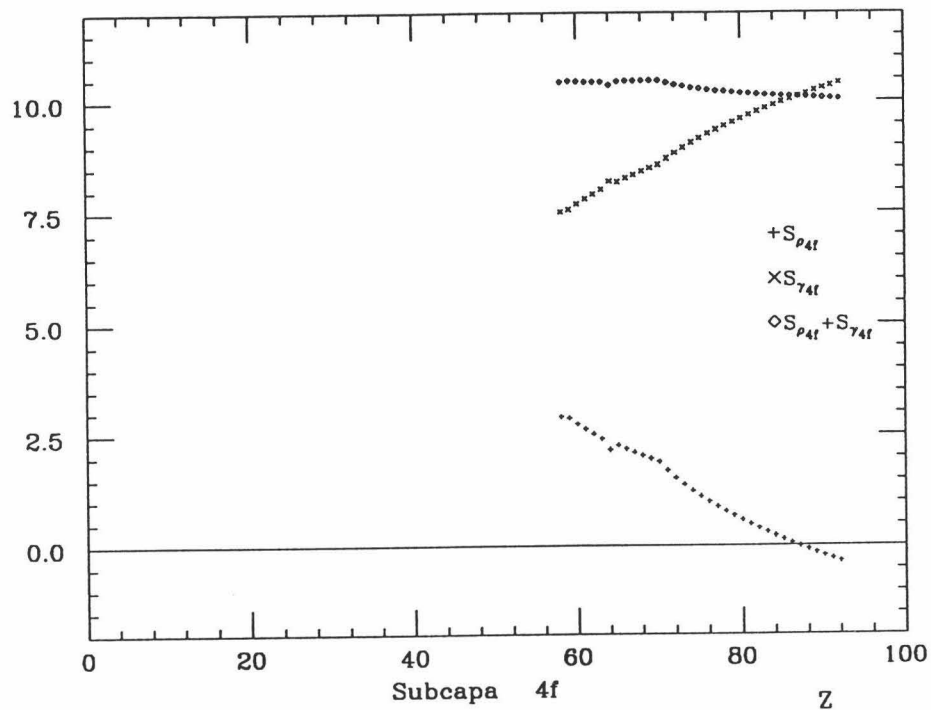


Figura 5.11: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 4f$ y $5d$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

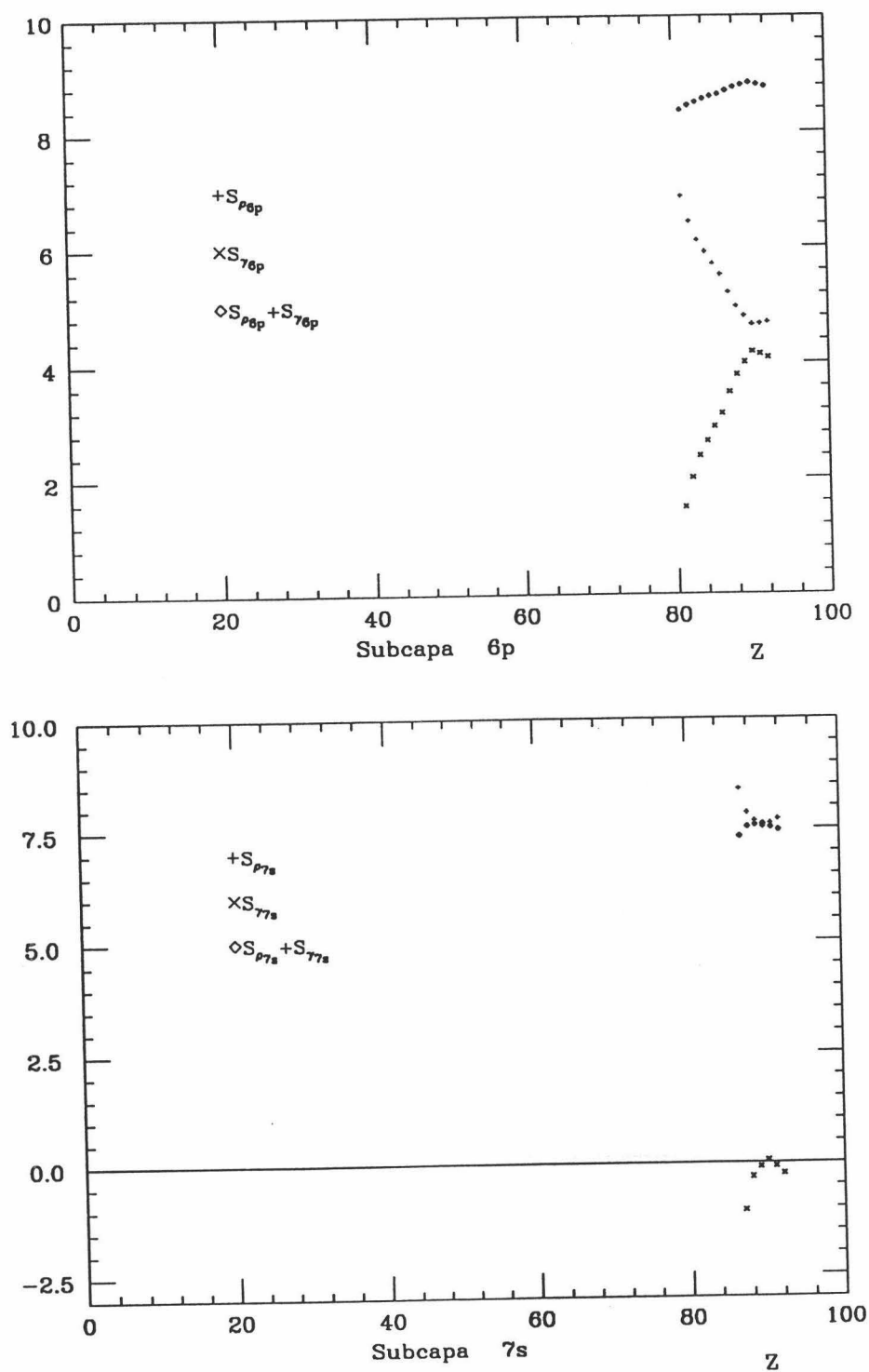


Figura 5.12: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas (nl) = $6p$ y $7s$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

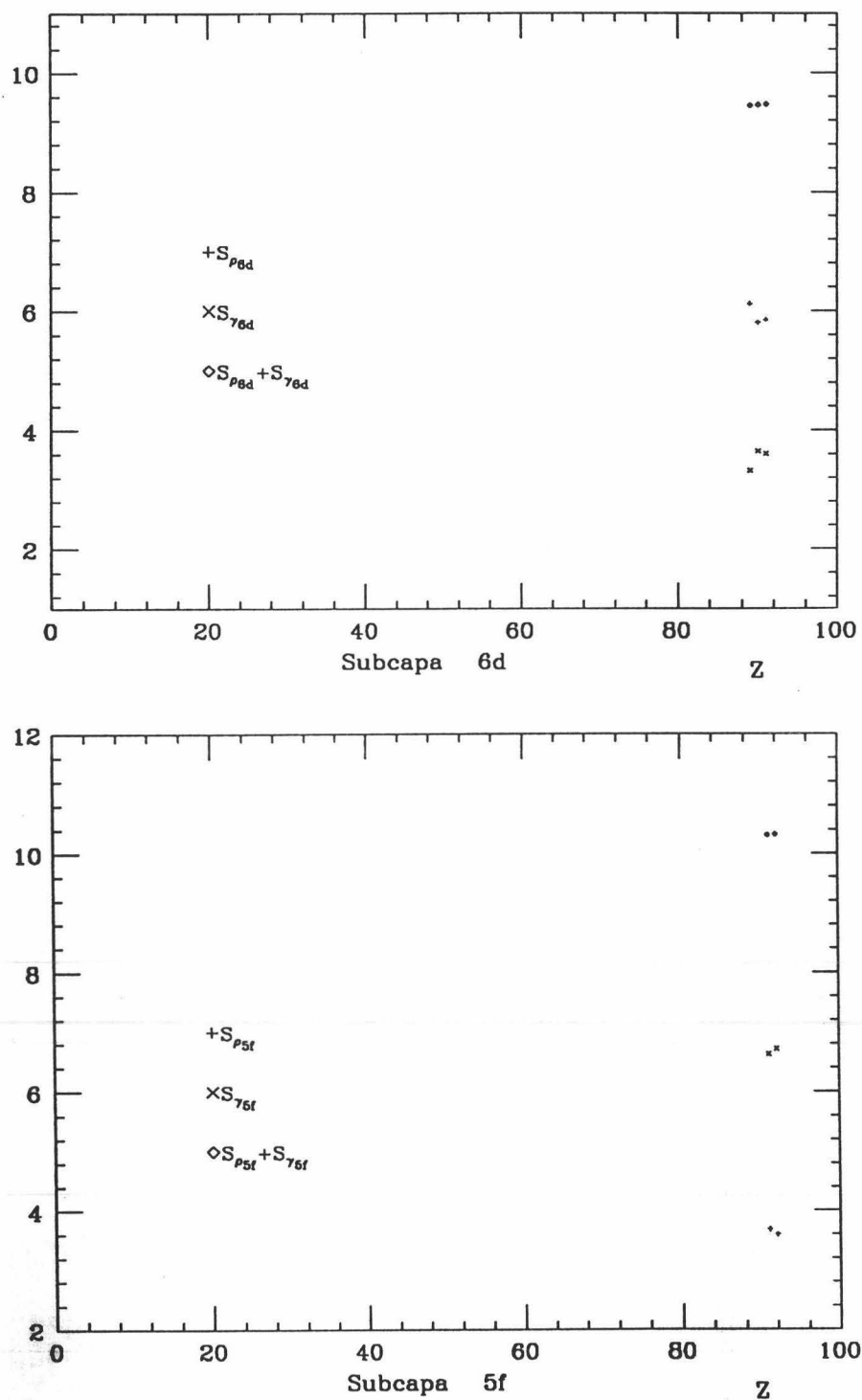


Figura 5.13: Entropías de posición $S_{\rho_{nl}}$, de momento $S_{\gamma_{nl}}$ y su suma $S_{\rho_{nl}} + S_{\gamma_{nl}}$ de las subcapas $(nl) = 6d$ y $5f$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

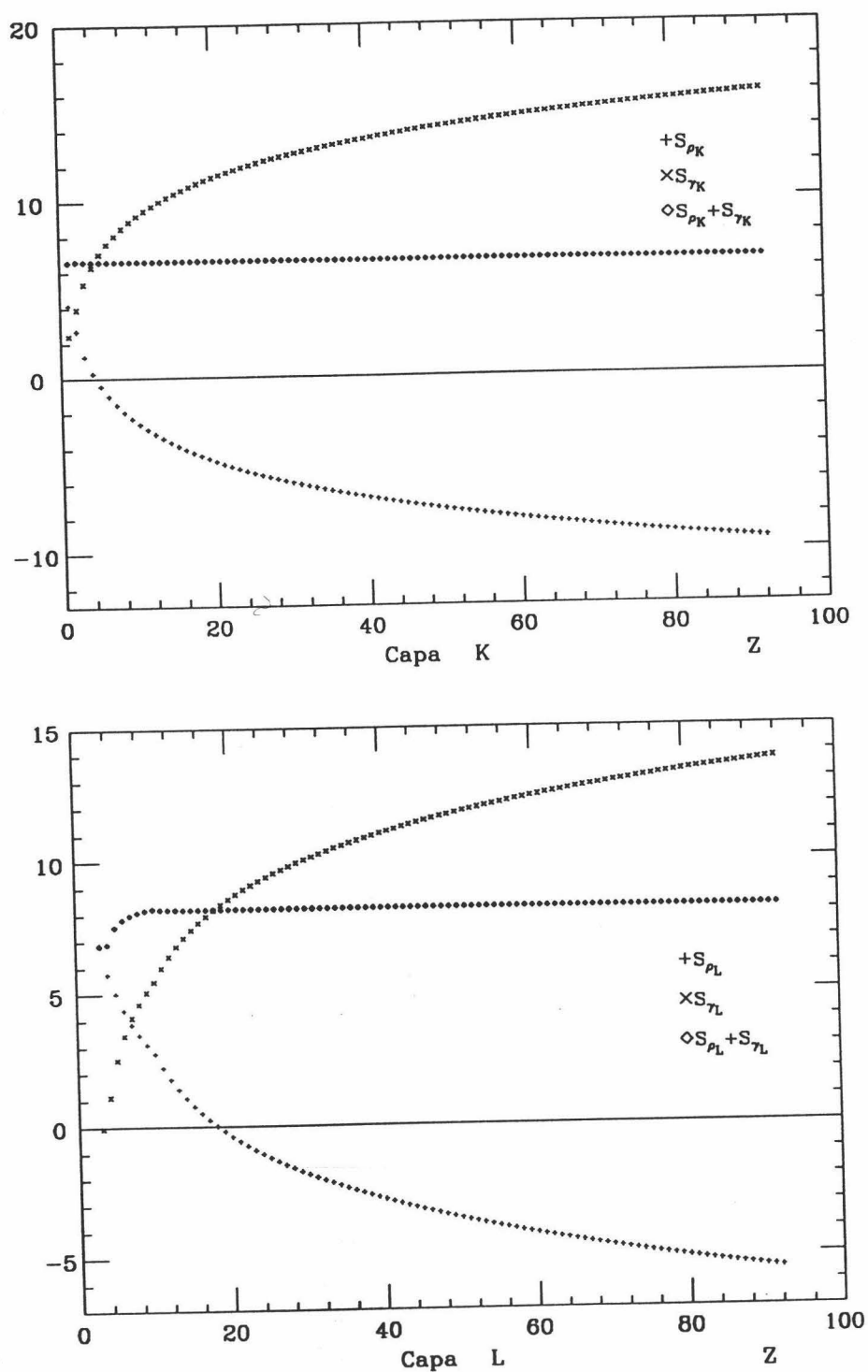


Figura 5.14: Entropías de posición S_{ρ_n} , de momento S_{γ_n} y su suma $S_{\rho_n} + S_{\gamma_n}$ de las capas electrónicas K y L de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

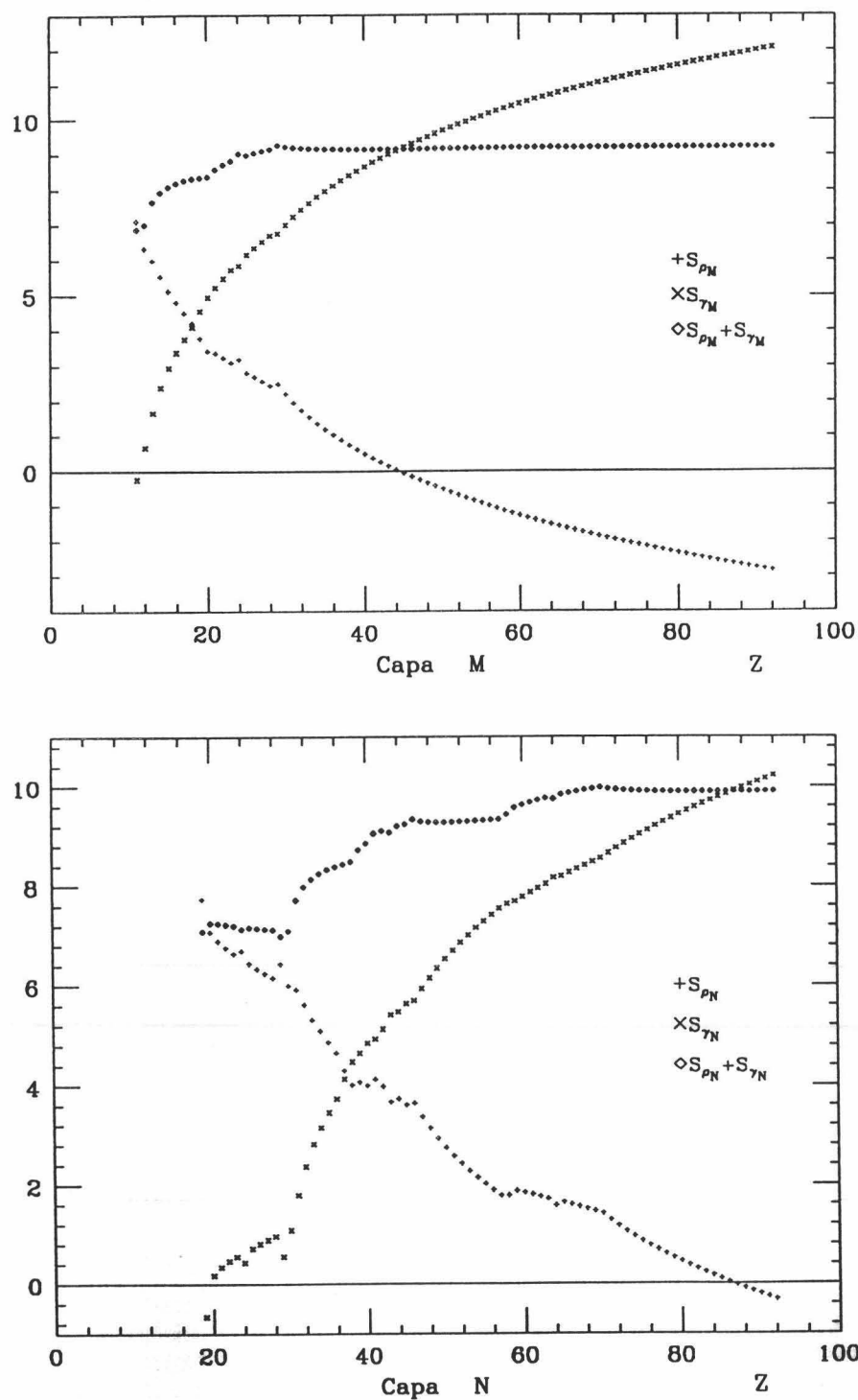


Figura 5.15: Entropías de posición S_{ρ_n} , de momento S_{γ_n} y su suma $S_{\rho_n} + S_{\gamma_n}$ de las capas electrónicas M y N de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

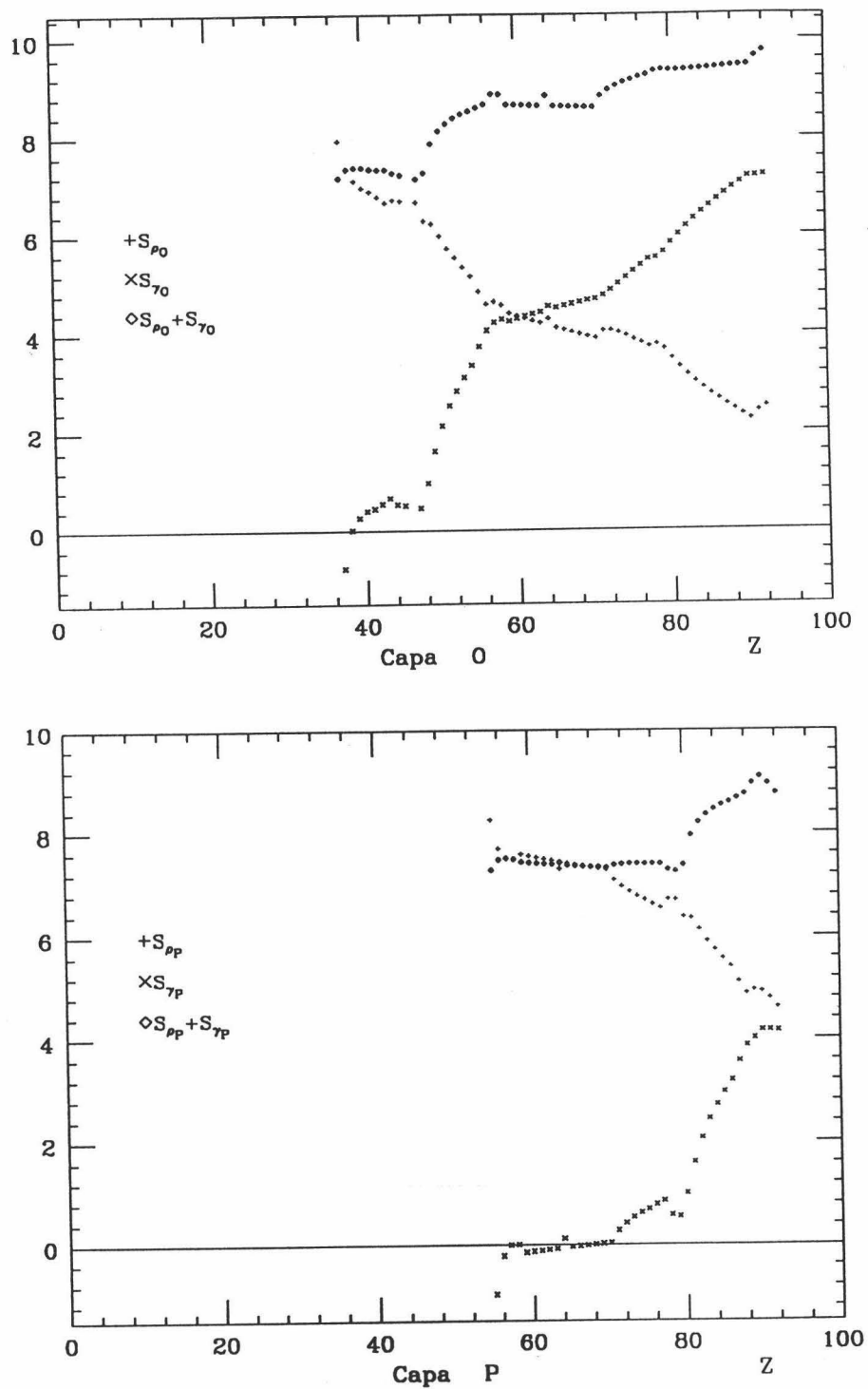


Figura 5.16: Entropías de posición S_{ρ_n} , de momento S_{γ_n} y su suma $S_{\rho_n} + S_{\gamma_n}$ de las capas electrónicas O y P de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

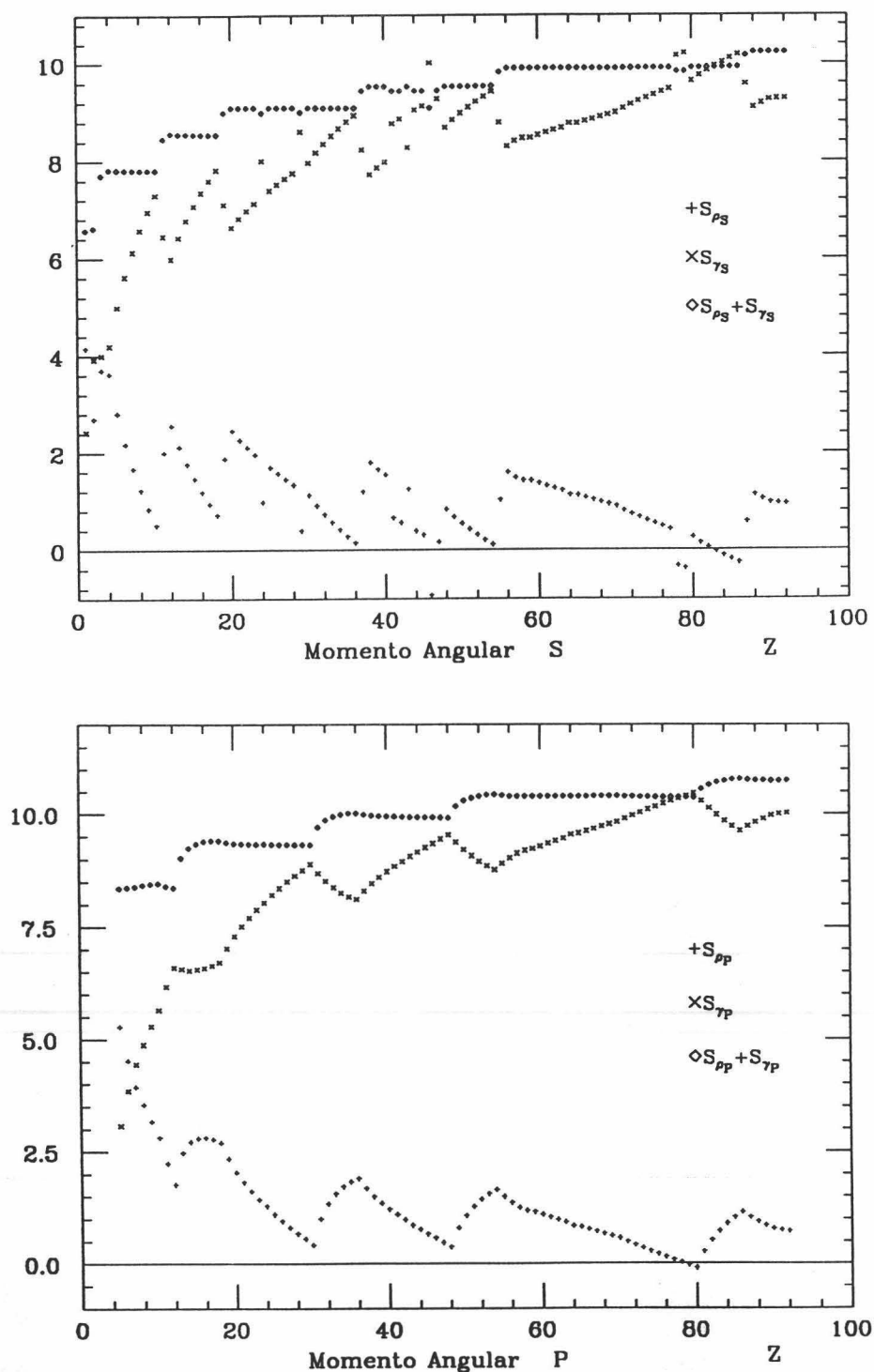


Figura 5.17: Entropías de posición S_{ρ_l} , de momento S_{γ_l} y su suma $S_{\rho_l} + S_{\gamma_l}$ de los grupos electrónicos con $l = o(S)$ y $1(P)$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

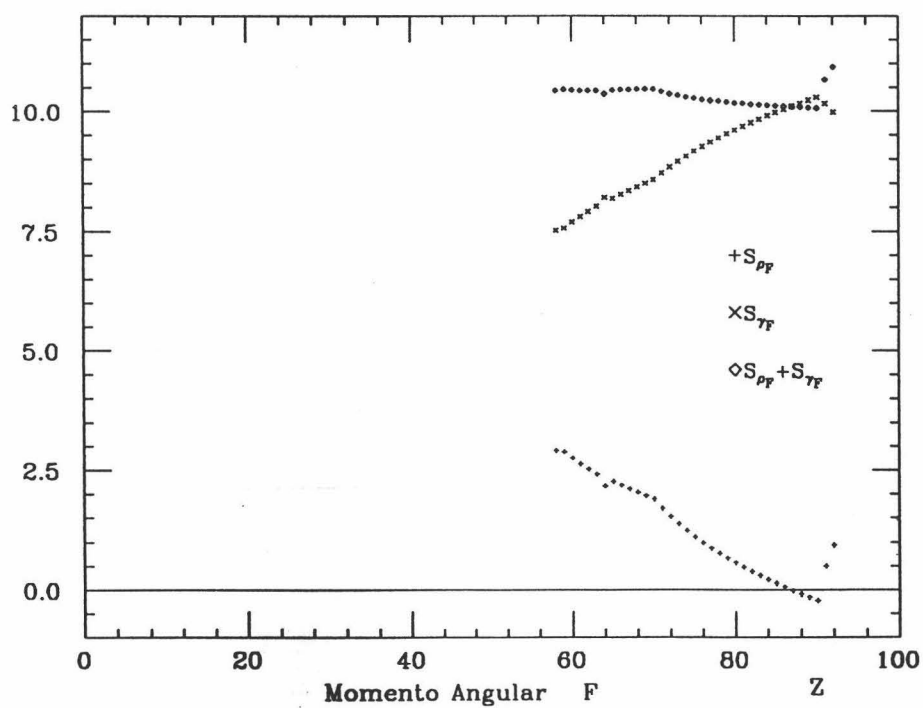
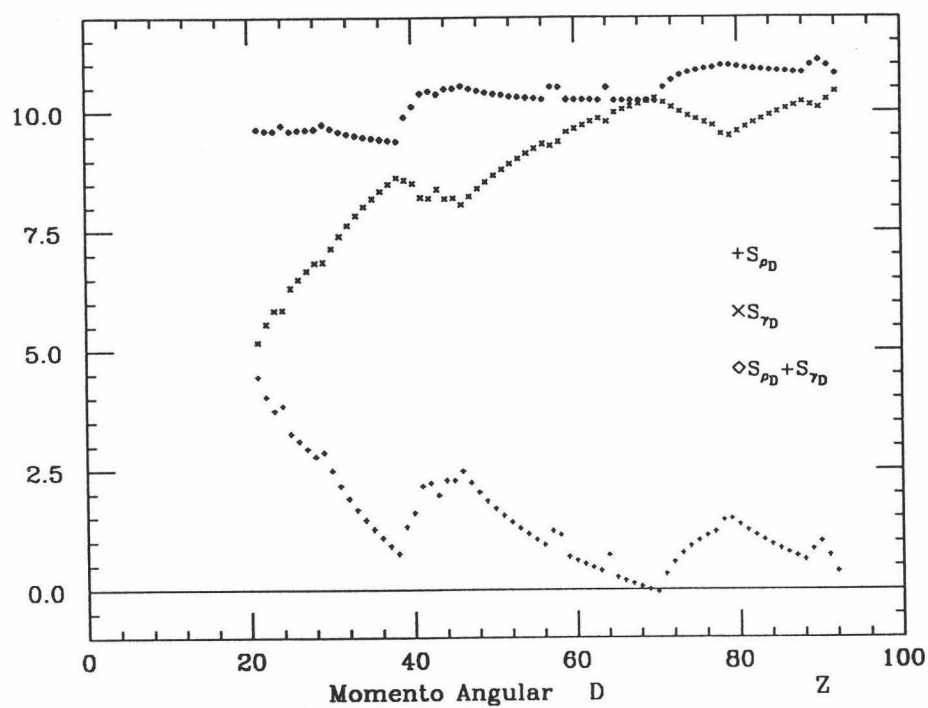


Figura 5.18: Entropías de posición S_{ρ_l} , de momento S_{γ_l} y su suma $S_{\rho_l} + S_{\gamma_l}$ de los grupos electrónicos con $l = 2(D)$ y $3(F)$ de los átomos de la tabla periódica. Se han utilizado las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

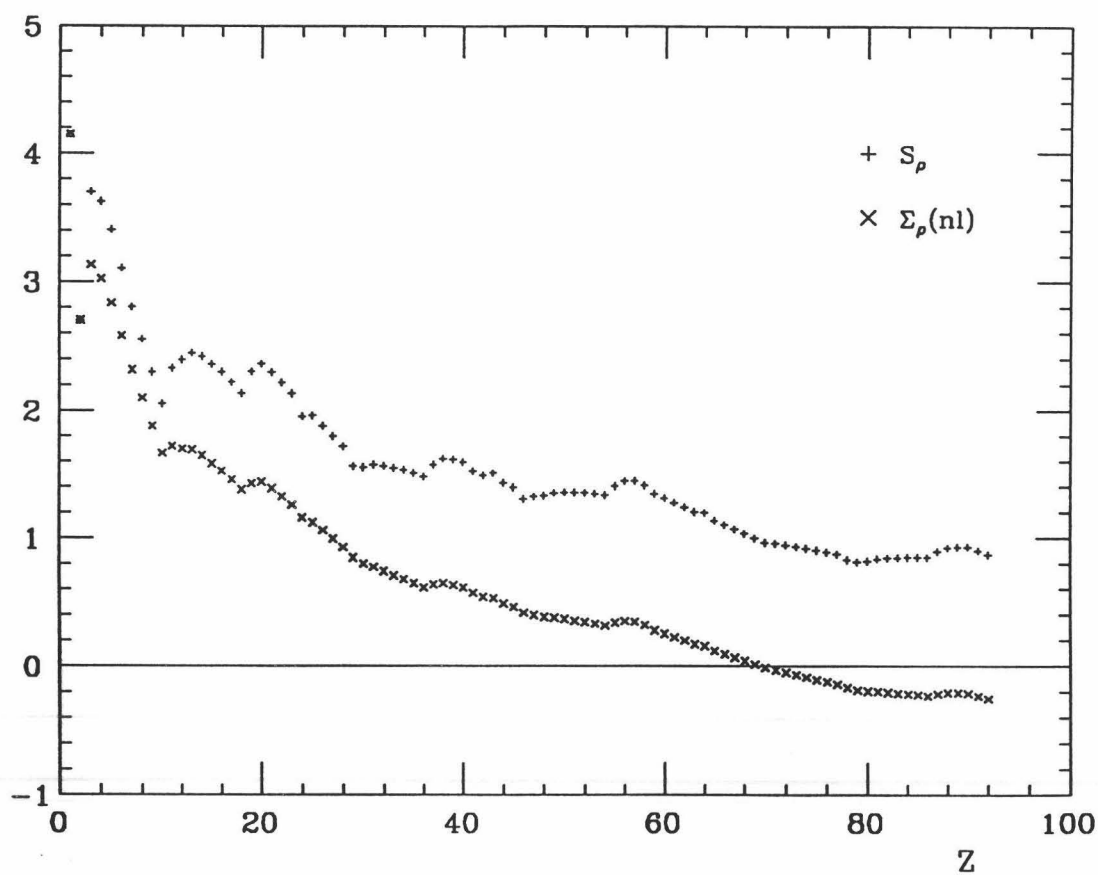


Figura 5.19: Valores de la entropía de posición S_ρ y de la suma ponderada de las entropías de posición de las subcapas, $\Sigma_\rho(nl)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

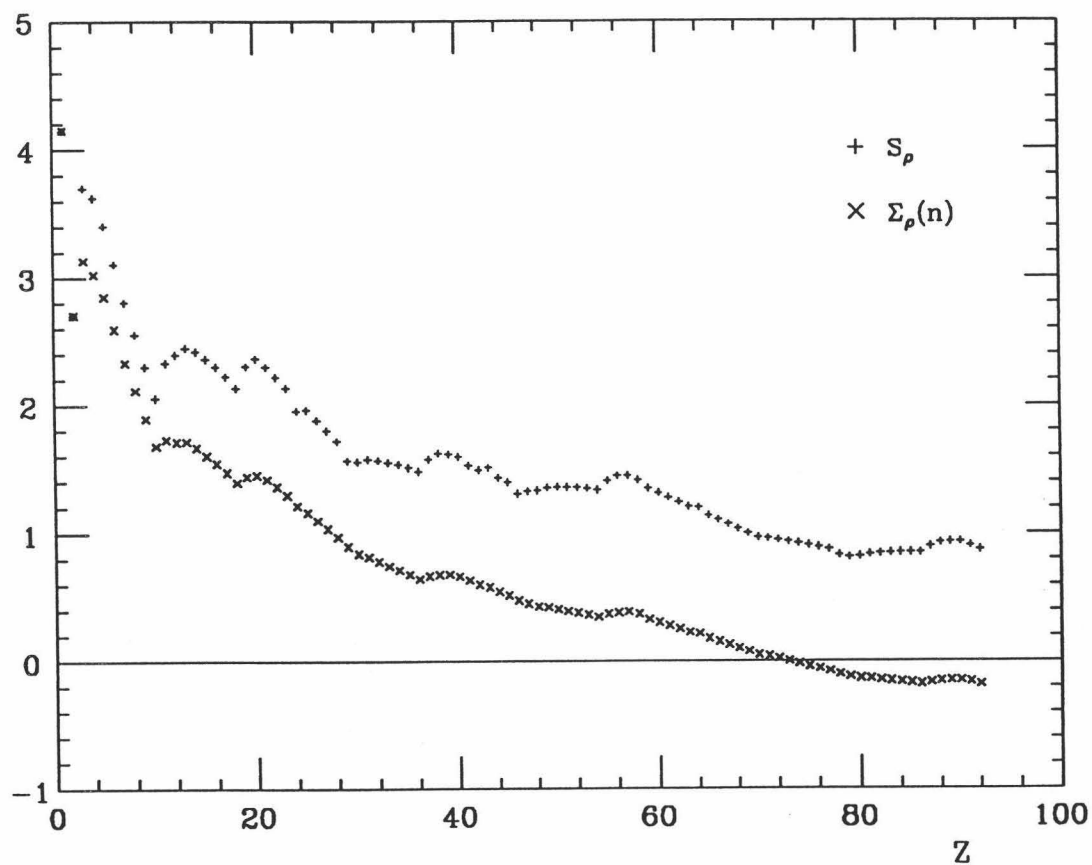


Figura 5.20: Valores de la entropía de posición S_ρ y de la suma ponderada de las entropías de posición de las capas, $\Sigma_\rho(n)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

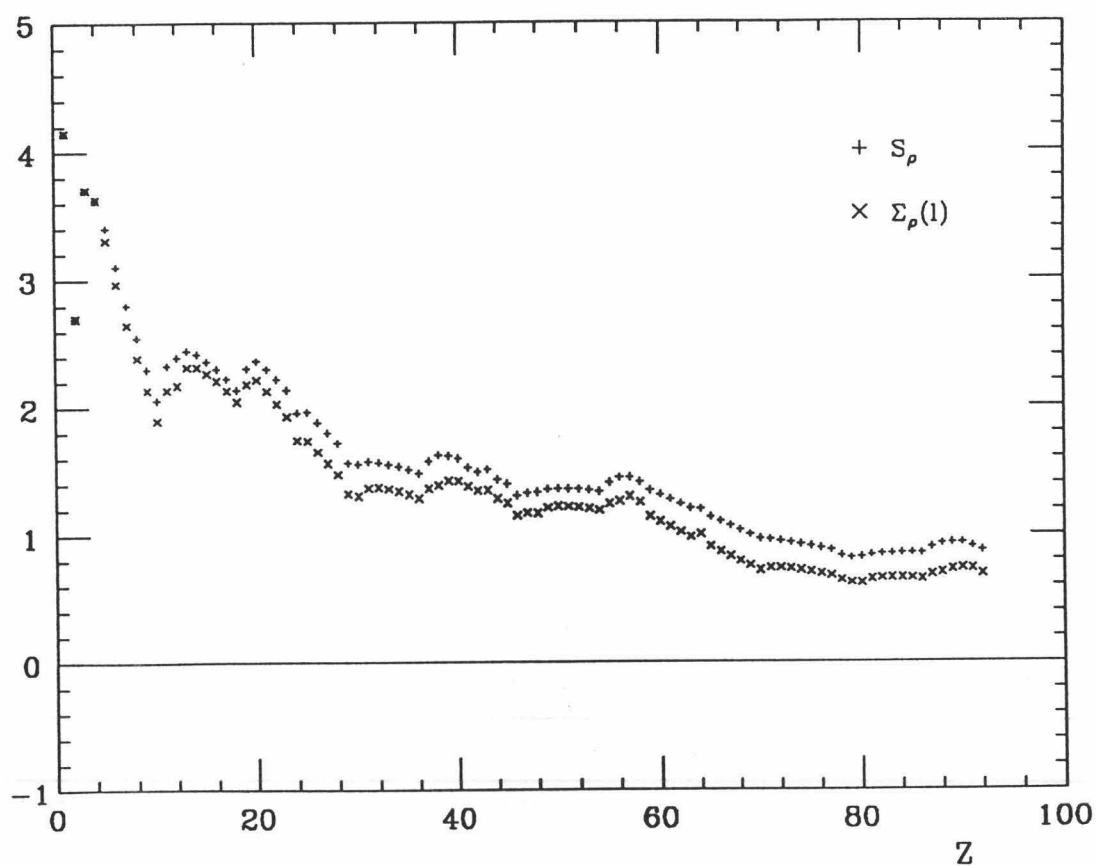


Figura 5.21: Valores de la entropía de posición S_ρ y de la suma ponderada de las entropías de posición de los grupos de electrones de momento angular dado, $\Sigma_\rho(l)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

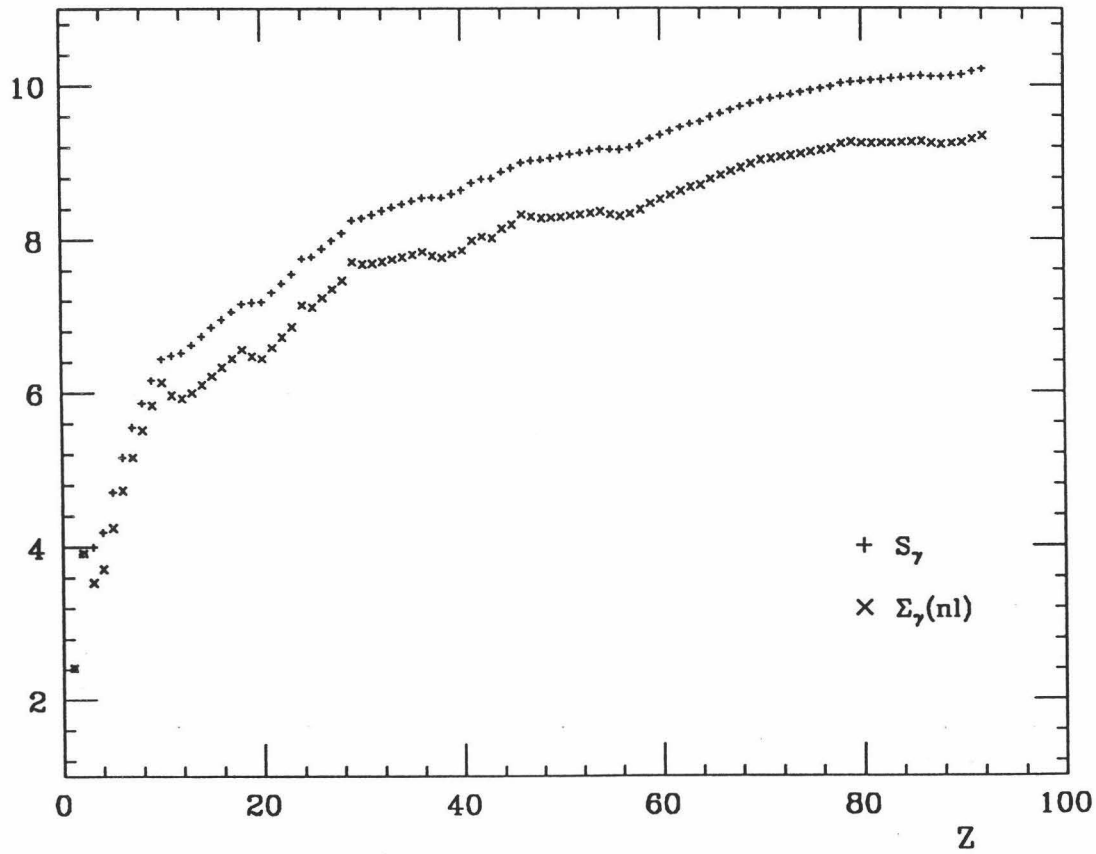


Figura 5.22: Valores de la entropía de momentos S_γ y de la suma ponderada de las entropías de momentos de las subcapas, $\Sigma_\gamma(nl)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

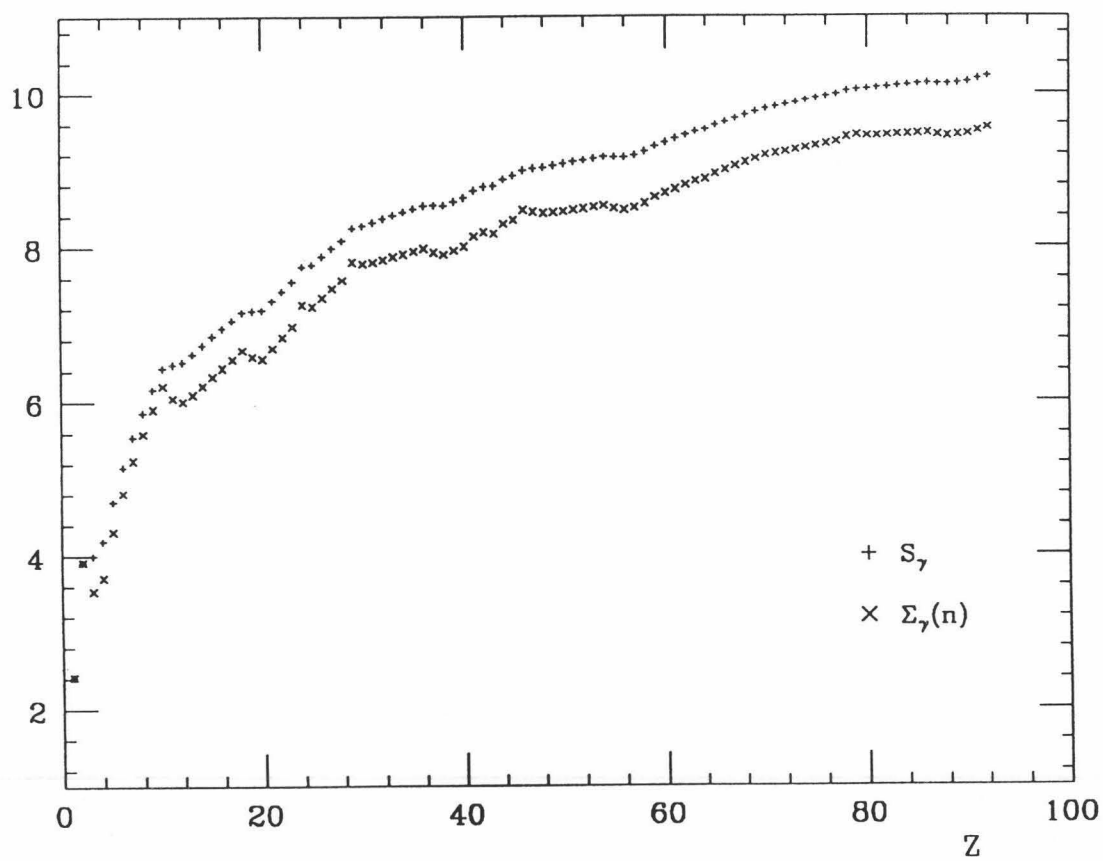


Figura 5.23: Valores de la entropía de momentos S_γ y de la suma ponderada de las entropías de momentos de las capas, $\Sigma_\gamma(n)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

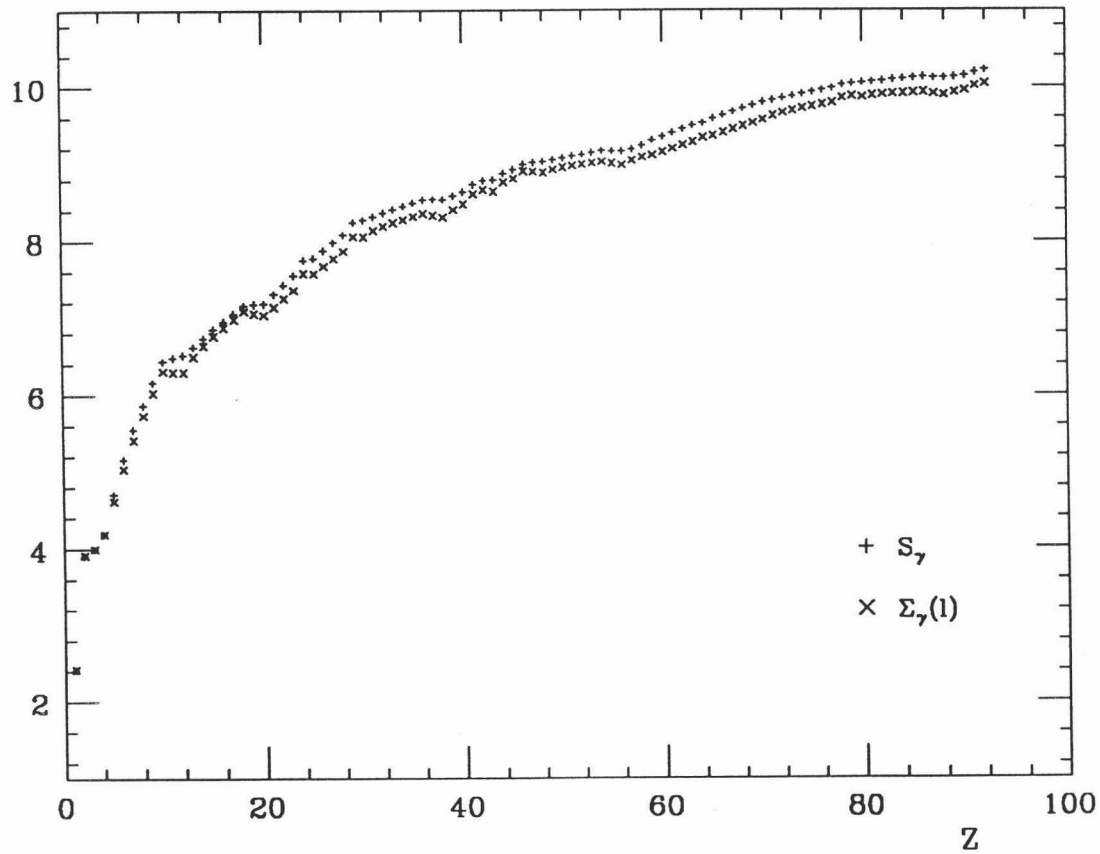


Figura 5.24: Valores de la entropía de momentos S_γ y de la suma ponderada de las entropías de momentos de los grupos de electrones de momento angular dado, $\Sigma_\gamma(l)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

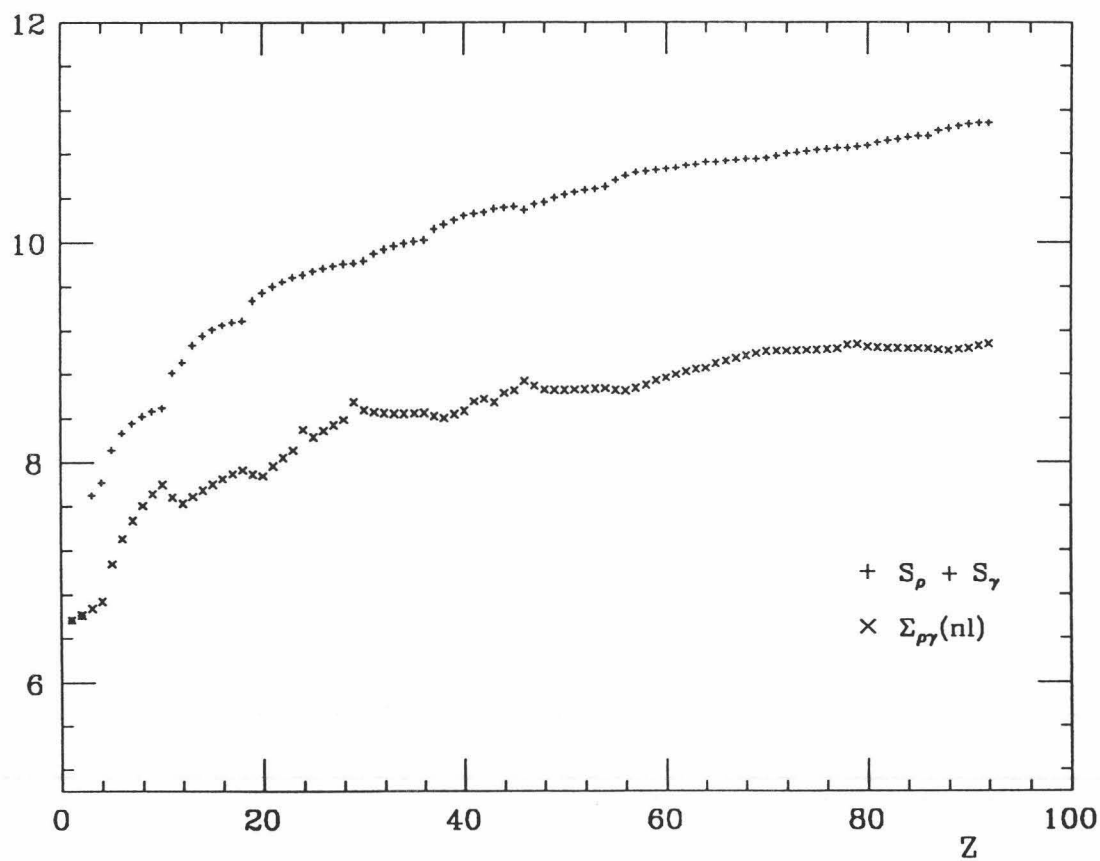


Figura 5.25: Valores de la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ y de la suma ponderada de las entropías combinadas de las subcapas, $\Sigma_{\rho\gamma}(nl)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

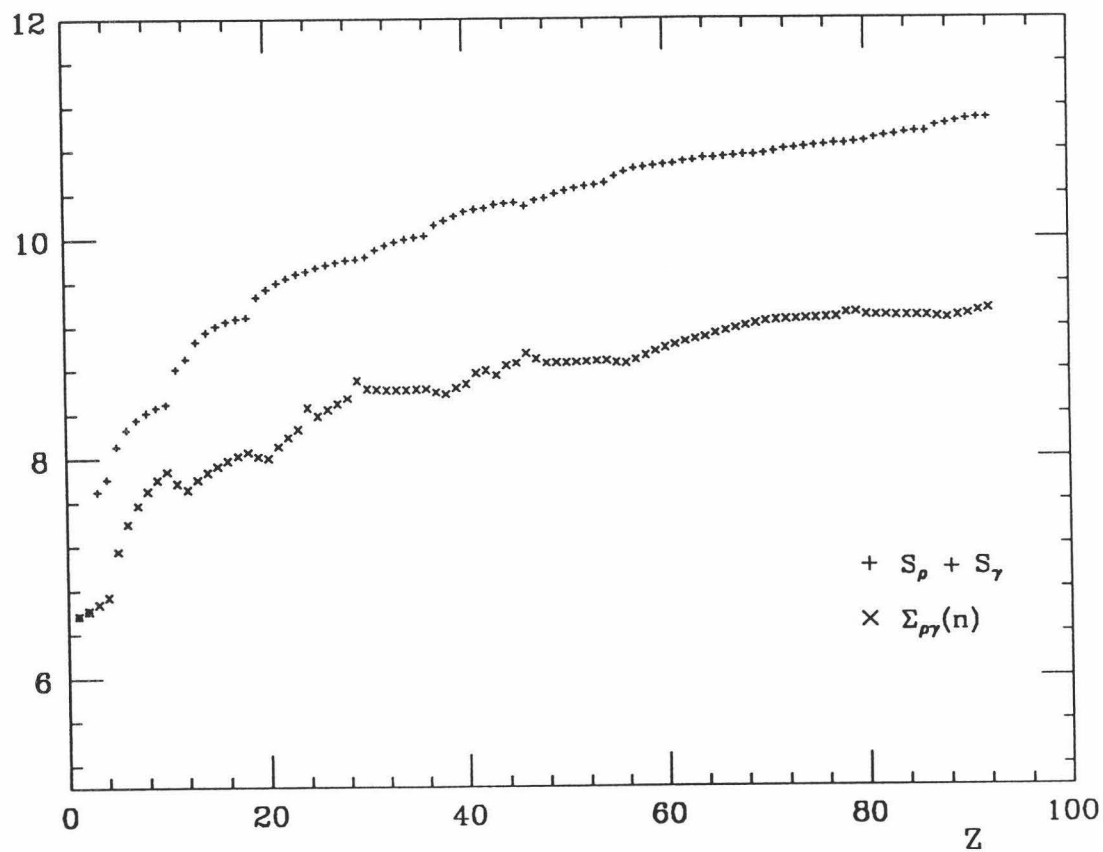


Figura 5.26: Valores de la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ y de la suma ponderada de las entropías combinadas de las capas, $\Sigma_{\rho\gamma}(n)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

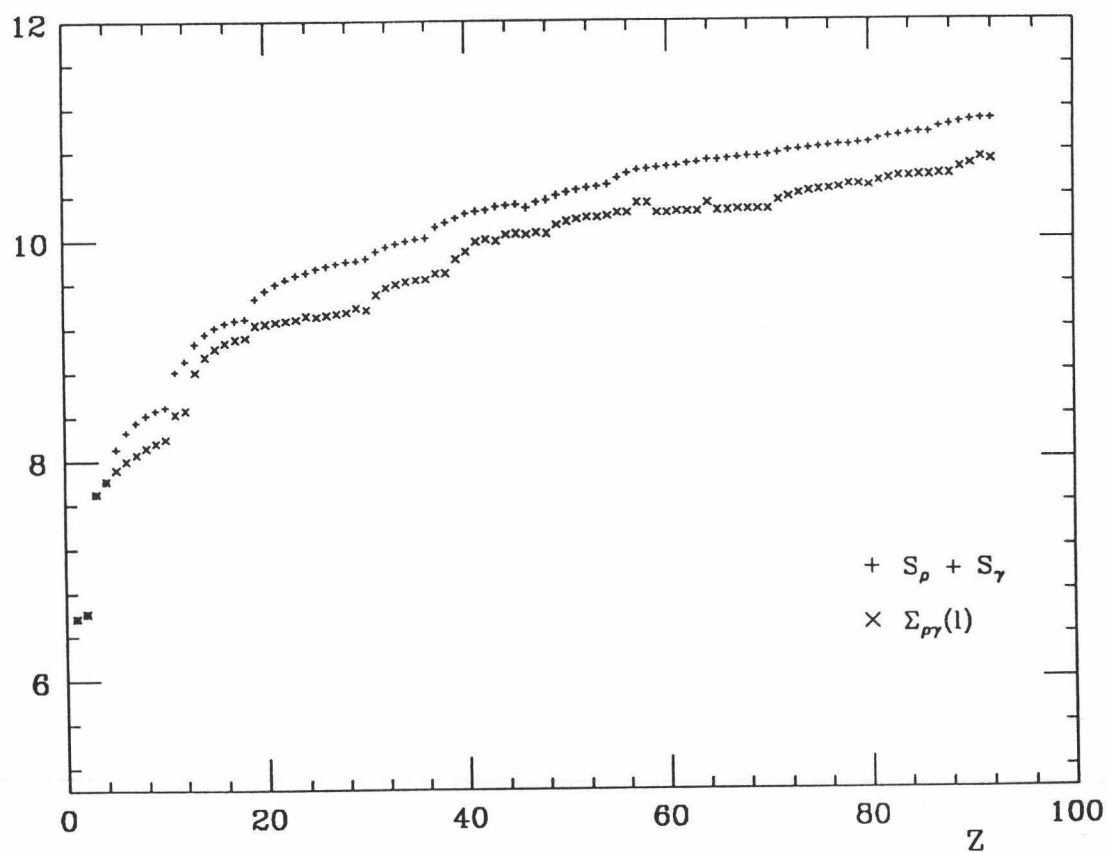


Figura 5.27: Valores de la entropía combinada $S_\rho + S_\gamma$ y de la suma ponderada de las entropías combinadas de los grupos de electrones de momento angular dado, $\Sigma_{\rho\gamma}(l)$, de los átomos de la tabla periódica, calculadas con las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga.

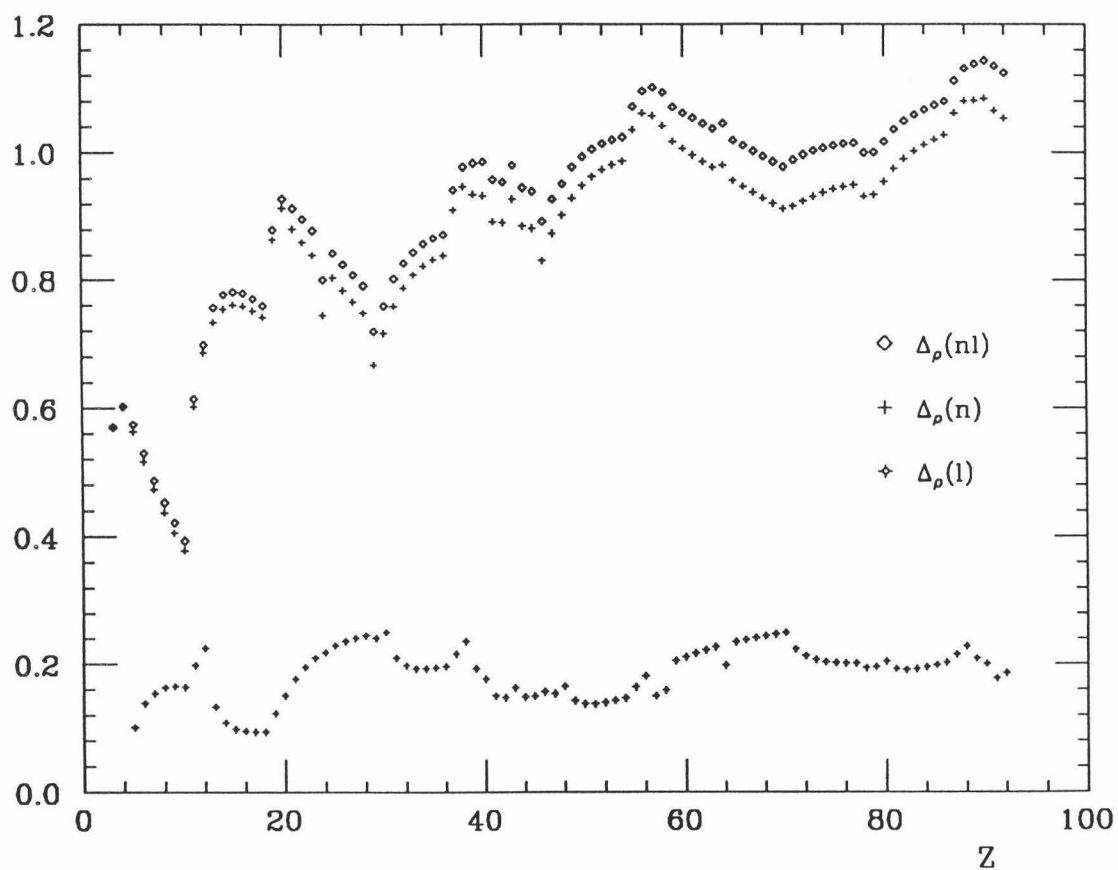


Figura 5.28: Comparación mútua de las diferencias entrópicas de posición $\Delta_\rho = S_\rho - \Sigma_\rho$ para subcapa, $\Delta_\rho(nl)$, para capas, $\Delta_\rho(n)$, y para grupos con momento angular dado, $\Delta_\rho(l)$ en los átomos de la tabla periódica. Se usaron la funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga

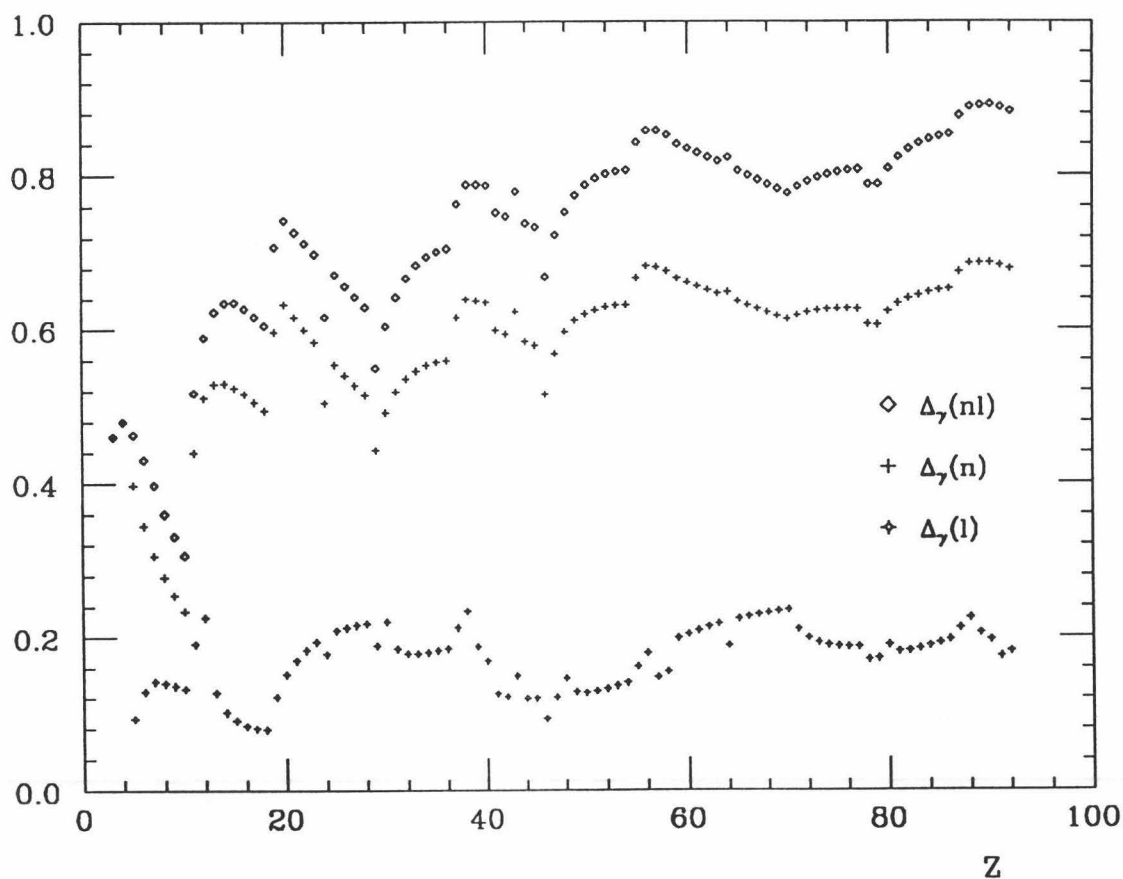


Figura 5.29: Comparación mútua de las diferencias entrópicas de momentos $\Delta_\gamma = S_\gamma - \Sigma_\gamma$ para subcapa, $\Delta_\gamma(nl)$, para capas, $\Delta_\gamma(n)$, y para grupos con momento angular dado, $\Delta_\gamma(l)$ en los átomos de la tabla periódica. Se usaron las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga

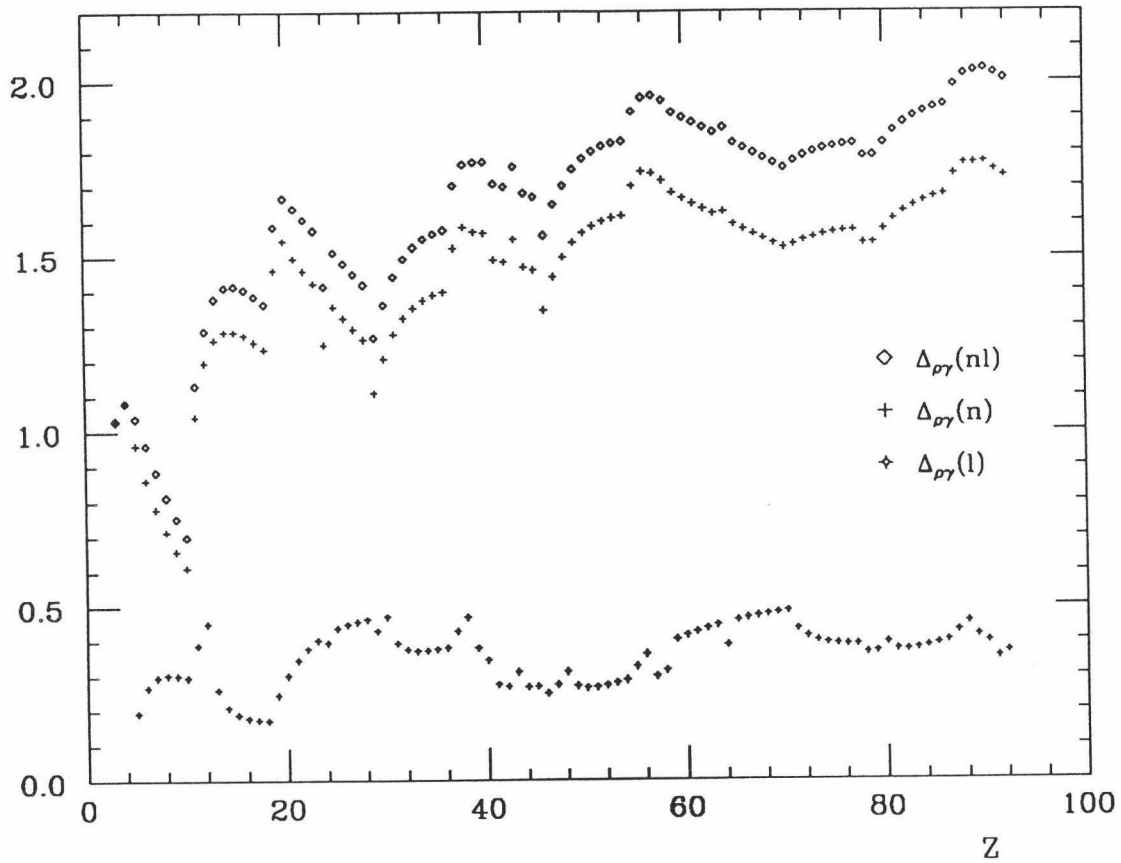


Figura 5.30: Comparación mútua de las diferencias entrópicas combinadas $\Delta_{\rho\gamma} = (S_{\rho} + S_{\gamma}) - \Sigma_{\rho\gamma}$ para subcapa, $\Delta_{\rho\gamma}(nl)$, para capas, $\Delta_{\rho\gamma}(n)$, y para grupos con momento angular dado, $\Delta_{\rho\gamma}(l)$ en los átomos de la tabla periódica. Se usaron las funciones de onda Roothan-Hartree-Fock de T. Koga

Resumen y conclusiones

El objeto de esta memoria es el contribuir al conocimiento del desorden interno de los sistemas físicos contituidos por un número finito de partículas, mediante el estudio de la distribución de la densidad de probabilidad monoparticular de tales sistemas. Este estudio se lleva a cabo con técnicas inicialmente desarrolladas en la teoría de información, que están basadas en el concepto de entropía de información. La determinación de las entropías de información monoparticulares en ambos espacios de posición y momento, así como su relación con otros funcionales de la densidad que caracterizan magnitudes fundamentales y/o experimentalmente medibles del sistema, constituye el problema básico a resolver.

Sin embargo, este problema es de difícil, si no imposible, solución analítica ante la gran cantidad de grados de libertad monoparticulares que intervienen en el estudio de un sistema multiparticular arbitrario. Ante esta situación, se empieza abordando la determinación analítica exacta de las magnitudes entrópicas anteriormente referidas en aquellos sistemas físicos en los que tal determinación sea susceptible de llevarse a cabo; a saber, los sistemas monoparticulares. Así, en la primera parte de esta memoria se plantea el cálculo de las entropías de posición y de momento del oscilador armónico y del átomo de hidrógeno (tanto en una como en varias dimensiones), que son dos sistemas monoparticulares usados como prototipos en numerosas situaciones físicas complejas.

Se pone de manifiesto que estas entropías físicas están controladas por una integral funcional que involucra alguno de los polinomios ortogonales clásicos (Chebyshev, Gegenbauer, Hermite, Laguerre), no considerada hasta ahora en la literatura matemática, que hemos llamado *entropía polinómica*. En la memoria se calculan los valores exactos de las entropías de los polinomios de Chebyshev de primer y segundo tipo, y se muestran los obstáculos que dificultan la determinación analítica de las entropías de los demás polinomios ortogonales. No obstante, se diseñan

y aplican dos métodos complementarios para abordar el cálculo de tales entropías matemáticas; uno que hace uso de la teoría del potencial, y otro basado en el concepto de norma L^p de una secuencia de polinomios ortogonales $\{p_n(x)\}$ con respecto a una medida absolutamente continua $d\mu(x)$. El primero permite calcular la entropía polinómica en términos del potencial logarítmico de la medida $p_n^2(x)d\mu(x)$, determinándose éste último de forma recurrente. El segundo método permite establecer el comportamiento asintótico ($n \rightarrow \infty$) de la entropía de los polinomios $p_n(x)$ de una forma bastante precisa, una vez que se ha encontrado el correspondiente comportamiento de la norma- L_μ^p asociada, por medio de técnicas constructivas del análisis complejo desarrolladas recientemente.

En la segunda parte de esta memoria se estudian las entropías de posición y de momento de los sistemas finitos, haciéndose hincapié en los sistemas atómicos. En primer lugar, usando desigualdades funcionales clásicas sencillas, se obtienen relaciones rigurosas, de validez universal, que involucran tales entropías físicas y una amplia gama de otros funcionales de la densidad (energías cinética y de intercambio, funcional de Weiszäcker, ...). A continuación, se hallan estimaciones de máxima entropía de las densidades monoparticulares de carga y de momento, así como del perfil de Compton, de los átomos neutros a partir de los valores esperados de la posición y del momento de más bajo orden. Finalmente, se analiza numéricamente la variación de las entropías de posición y de momento, así como de la entropía combinada, haciendo uso de varios conjuntos de funciones de onda atómicos de tipo autoconsistente. Este análisis se lleva a cabo también para varias clases de agrupamientos electrónicos (subcapas, capas, ...) a fin de lograr una introspección mayor del desorden interno que presentan los átomos neutros en su estado fundamental a la largo de toda la tabla periódica. Por último, se cuestiona el controvertido problema de utilizar la entropía de información como indicador de la calidad de las funciones de onda atómicas.

Lista de publicaciones relacionadas

Algunos de los resultados que han sido presentados en esta memoria se encuentran publicados, aceptados o enviados a las siguientes revistas internacionales:

- *Spatial entropy of central potentials and strong asymptotics of orthogonal polynomials* (A.I. Aptekarev, J.S. Dehesa y **R.J. Yáñez**)
Journal of Mathematical Physics **35** (9) (1994) 4423-4428.
- *Position and momentum information entropies of the D-dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom* (**R.J. Yáñez**, W. van Assche y J.S. Dehesa).
Physical Review A **50** (4) (1994) 3065-3079.
- *Entropy of orthogonal polynomials with Freud weights and information entropies of the harmonic oscillator potential* (W. van Assche, **R.J. Yáñez** y J.S. Dehesa)
Journal of Mathematical Physics **36** (8) (1995) 4106-4118.
- *Information entropies of many-electron systems* (**R.J. Yáñez**, J.C. Angulo y J.S. Dehesa)
International Journal of Quantum Chemistry **56** (1995) 489-498.
- *The Weizsäcker functional: some rigorous results* (E. Romera, J.S. Dehesa y **R.J. Yáñez**)
International Journal of Quantum Chemistry **56** (1995) 627-632.

-
- *Maximum-entropy analysis of atomic Compton profiles* (J.C. Angulo, **R.J. Yáñez**, J. Antolín y A. Zarzo)
International Journal of Quantum Chemistry **56** (1995) 747-752.

 - *Maximum-entropy analysis of one-particle densities in atoms* (A. Zarzo, J.C. Angulo, J. Antolín y **R.J. Yáñez**)
Aceptado en Zeitschrift für Physik D.

 - *Strong asymptotics of Laguerre polynomials and information entropies of 2D-harmonic oscillator and 1D-Coulomb potentials* (J.S. Dehesa, **R.J. Yáñez**, A.I. Aptekarev y V. Buyarov)
Enviado a Journal of Computational Physics.

 - *Information entropy of classical orthogonal polynomials and their application to the harmonic oscillator and Coulomb potentials* (J.S. Dehesa, W. van Assche y **R.J. Yáñez**)
Enviado a SIAM Journal of Mathematical Analysis
-

Bibliografía

- [ABR70] M. Abramowitz y I.A. Stegun (eds.), *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover, Nueva York, 1970).
- [ANG90] J.C. Angulo, J.S. Dehesa y F. Gálvez, *Atomic-charge convexity and the electron density at the nucleus*, Phys. Rev. A **42** (1990) 641–644.
- [ANG91] J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *Atomic systems with a completely monotonic electron density*, Phys. Rev. A **44** (1991) 1516–1522.
- [ANG92] J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *Tight rigorous bounds to atomic information entropies*, J. Chem. Phys. **97** (1992) 6485–6495.
- [ANG93a] J.C. Angulo, *Propiedades estructurales de los sistemas atómicos y monotonía de las densidades de carga, de momento y de pares electrónicos*, Tesis doctoral (Universidad de Granada, Granada, 1993).
- [ANG93b] J.C. Angulo, J. Antolín y A. Zarzo, *Compton profiles and momentum space inequalities*, Z. Phys. D **28** (1993) 269–273.
- [ANG94] J.C. Angulo, R.J. Yáñez, J. Antolín y A. Zarzo, *Maximum-entropy analysis of atomic Compton profiles*, Preprint, (Universidad de Granada, Granada, 1994).
- [ANT91] J. Antolín, *Maximum-entropy analysis of the regeneration amplitude*, Phys. Rev. D **43** (1991) 1532–1540.
- [ANT93] J. Antolín, A. Zarzo y J.C. Angulo, *Upper and lower bounds on the radial electron density in atoms*, Phys. Rev. A **48** (1993) 4149–4155.
- [ANT94] J. Antolín, A. Zarzo y J.C. Angulo, *Maximum-entropy analysis of the electron-pair density in many-electron systems*, Phys. Rev. A **50** (1994) 240–246.

- [APT94a] A.I. Aptekarev, J.S. Dehesa y R.J. Yáñez, *Spatial entropy of central potential and strong asymptotics of orthogonal polynomials*, J. Math. Phys. **35** (1994) 4423–4428.
- [APT94b] A.I. Aptekarev, V. Buyarov y J.S. Dehesa, *Asymptotic behaviour of L_p -norms and entropy for general orthogonal polynomials*, RAS Sbornik Math **185** (1994) 3–30, Traducción inglesa en, *ibid* **82** (2) (1995) 373–395.
- [APT96] A.I. Aptekarev, V. Buyarov, J.S. Dehesa y W. van Assche, *Asymptotics for entropy integrals of orthogonal polynomials*, RAS Doklady Math (1996).
- [ASS87] W. Van Assche, *Asymptotics for Orthogonal Polynomials*, Lecture Notes in Mathematics **1265**, (Springer Verlag, Berlin, 1987).
- [ASS94] W. Van Assche, R.J. Yáñez y J.S. Dehesa, *Entropy of orthogonal polynomials with Freud weights and information entropies of the harmonic oscillator potential*, J. Math. Phys. **36** (1995) 4106–4118.
- [AVE89] J. Avery, *Hyperspherical Harmonics: Applications in Quantum Theory*, (Kluwer Academic, Dordrecht, 1989).
- [BAR54] D.F. Barrow y Jr. A.C. Cohen, *On some functions involving Mill's ratio*, Ann. Math. Statist. **25** (1954) 405–408.
- [BEN73] R. Benesch y Jr. V.H. Smith, en W.C. Prive, S.S. Chissik y T. Ravensdale (eds.), *Wave Mechanics: The First Fifty Years* (Butterworths, Londres, 1973), pgs. 357–377.
- [BEN79] J. Bentley, J. Chem. Phys. **70** (1979) 159.
- [BIA75] I. Bialynicki-Birula y J. Mycielski, *Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics*, Commun. Math. Phys. **44** (1975) 129–132.
- [BOC74] K. Bockasten, *Mean values of powers of the radius for the hydrogenic electron orbits*, Phys. Rev. A **9** (1974) 1087.
- [BON78] R.A. Bonham, J.S. Lee, R. Kennerly y W. St. John, Adv. Quantum Chem. **11** (1978) 1.

- [BOR91] J.M. Borwein y A.S. Lewis, *SIAM J. Optimization* **1** (1991) 191.
- [BRI62] L. Brillouin, *Science and Information Theory*, (Academic Press, Nueva York, 1962).
- [BUN92] C.F. Bunge, J.A. Barrientos, A.V. Bunge y J.A. Cogordan, *Hartree-Fock and Roothan-Hartree-Fock energies for ground states of He through Xe*, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 3691–3696.
- [CAR76] I.E. McCarthy y E. Weigold, *(e,2e) spectroscopy*, *Phys. Rep.* **27** (1976) 275–371.
- [CAR91] E.A. Carlen, *Superadditivity of fisher's information and logarithmic sobolev inequalities*, *J. Func. Anal.* **101** (1991) 194–211.
- [CIU91] S. Ciulli, M. Mounsif, N. Gorman y T.D. Spearman, *On the application of maximum entropy to the moments problem*, *J. Math. Phys.* **32** (1991) 1717–1719.
- [CLE74] E. Clementi y C. Roetti, *Roothan-Hartree-Fock atomic wavefunctions*, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14** (1974) 177–478.
- [COL65] R. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **86** (1965) 199–211.
- [COL67] R. Collins, en P.S. Rudman, J.S. Stringer y R. Jaffee (eds.), *Phase Stability of Metals and Alloys* (McGraw-Hill, N.Y., 1967), pgs. 499–522.
- [COL77] R. Collins y A. Wragg, *J. Phys. A* **10** (1977) 1441.
- [COO84] J.P.D. Cook, J. Mitroy y E. Weigold, *Direct observations of relativistic effects in single-electron momentum distributions in Xenon outer shells*, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1116–1118.
- [COO85] M.J. Cooper, *Rep. Prog. Phys.* **48** (1985) 415.
- [COO86] M.J. Cooper, D. Laundy, D.A. Cardwell, D.N. Timms, R.S. Holt y G. Clark, *Spin-dependent momentum distribution in iron studied with circularly polarized synchrotron radiation*, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5984–5987.
- [COP77] P. Coppens y E.D. Stevens, *Adv. Quant. Chem.* **10** (1977) 1–43.

- [COP91] P. Coppens y D. Feil, en G.A. Jeffrey y J.F. Piniella (eds.), *Applications of Charge Density Research in Chemistry* (Plenum, N.Y., 1991), pgs. 7–22.
- [COP92] P. Coppens, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 663–692.
- [COR77] C.T. Corcoran y P.W. Langhoff, *Moment theory approximations for non-negative spectral densities*, *J. Math. Phys.* **18** (1977) 651–657.
- [COV91] T.M. Cover y J.A. Thomas, *Elements of Information Theory*, (Wiley & Sons, Nueva York, 1991).
- [CSA83a] P. Csavinsky, *Phys. Rev. A* **27** (1983) 1184.
- [CSA83b] P. Csavinsky y F. Vosman, *Int. J. Quantum Chem.* **24** (1983) 61.
- [CSI75] I. Csiszar, *Annals of Probability* **3** (1975) 146.
- [DAV87] L.S. Davtyan, G.S. Pogosyan, A.N. Sissakian y V.M. Ter-Antonyan, *On the hidden symmetry of a one-dimensional hydrogen atom*, *J. Phys. A: Math. Gen.* **20** (1987) 2765–2772.
- [DET93] H. Dette, *New identities for orthogonal polynomials on a compact interval*, *J. Math. Anal. Appl.* **179** (1993) 547–573.
- [DOW73] D.C. Dowson y A. Wragg, *Maximum-entropy distributions having prescribed first and second moments*, *IEEE Trans. Inform. Theory* **19** (1973) 689–693.
- [DRA90] G.W.F. Drake y R.A. Swainson, *Expectation values of r^p for arbitrary hydrogenic states*, *Phys. Rev. A* **42** (1990) 1123–1126.
- [EPS73] I.R. Epstein, *Calculation of atomic and molecular momentum expectation values and total energies from Compton-scattering data*, *Phys. Rev. A* **8** (1973) 160–168.
- [EUR87] Foundation Phase Report, *European Synchrotron Radiation Facility*, 1987, Chapter V.
- [FRA68] S. Fraga y G. Malli, *Many Electron Systems: Properties and Interactions*, (Saunders, Philadelphia, 1968).

- [FRA90] C.T. De Francheschi y G. Berthier, *J. Phys. France* **51** (1990) 2791.
- [FRE76] G. Freud, *On the coefficients in the recursion formulae of orthogonal polynomials*, *Proc. Royal Irish Acad. Sci.* **76** (1976) 1–6.
- [FRO72] C. Froese-Fischer, *Comp. Phys. Commun.* **4** (1972) 107.
- [FRO94a] M. Frontini y A. Tagliani, *Maximum entropy in the finite Stieltjes and Hamburger moments problem*, *J. Math. Phys.* **35** (1994) 6748–6756.
- [FRO94b] M. Frontini y A. Tagliani, *Maximum entropy in the finite Hausdorff moment problem*, Preprint, (Dipartimento di Matematica, Politecnico di Milano, Milano, 1994).
- [FRO95] M. Frontini y A. Tagliani, *Entropy-convergence in Stieltjes and Hamburger moment problem*, Preprint, (Politécnico di Milano, Milán, 1995).
- [GAD79a] S.R. Gadre y S.B. Sears, *An application of information theory to Compton profiles*, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 4321–4323.
- [GAD79b] S.R. Gadre, L.J. Bartolotti y Handy, *J. Chem. Phys.* **72** (1979) 1034.
- [GAD81] S.R. Gadre y R.L. Matcha, *Inequalities among atomic expectation values*, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 589–591.
- [GAD82] S.R. Gadre y R.J. Pathak, *Phys. Rev. A* **25** (1982) 668.
- [GAD83] S.R. Gadre, S.J. Chakravorty y R.K. Pathak, *On the monotonicity of the atomic electron momentum density and shell structure of the radial momentum density*, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 4581–4584.
- [GAD84] S.R. Gadre, *Information entropy and Thomas-Fermi theory*, *Phys. Rev. A* **30** (1984) 620–621.
- [GAD85a] S.R. Gadre y R.D. Bendale, *Information entropies in quantum chemistry*, *Curr. Sci.* **54** (1985) 970–977.
- [GAD85b] S.R. Gadre, S.B. Sears, S.J. Chakravorty y R.D. Bendale, *Some novel characteristics of atomic information entropies*, *Phys. Rev. A* **32** (1985) 2602–2606.

- [GAD85c] S.R. Gadre y R.D. Bendale, *Maximization of atomic information-entropy sum in configuration and momentum spaces*, Int. J. Quantum Chem. **28** (1985) 311–314.
- [GAD87] S.R. Gadre y R.D. Bendale, *Rigorous relationships among quantum-mechanical kinetic energy and atomic information entropies. Upper and lower bounds.*, Phys. Rev. A **36** (1987) 1932–1935.
- [GAD91] S.R. Gadre y R.K. Pathak, Adv. Quantum Chem. **22** (1991) 211–300.
- [GAL89] A. Galindo y P. Pascual, *Mecánica Cuántica*, (Eudema Universidad, Madrid, 1989).
- [GAL95] F.J. Gálvez y I. Porrás, *Bounds for the atomic electronic density and related functions*, Phys. Rev. A **51** (1995) 2857–2865.
- [GAS90] G. Gasper, *Using symbolic computer algebraic systems to derive formulas involving orthogonal polynomials and other special functions*, en P. Nevai (ed.), *Orthogonal Polynomials: Theory and Practice*, NATO ASI Series C **294** (Kluwer, Dordrecht, 1990), pgs. 163–179.
- [GIL81] D.T. Gillespie, Amer. J. Phys. **49** (1981) 552.
- [GOL74] B.L. Golinskii, Theory Prob. Appl. **19** (1974) 693.
- [GRA80] I.S. Gradshteyn y I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, (Academic Press, San Diego, 1980).
- [GRO76] L. Gross, Am. J. Math. **97** (1976) 1061.
- [GRO95] E.K.U. Gross y R.M. Dreizler (eds.), *Density Functional Theory*, (Plenum Press, N.Y., 1995).
- [HAR64] H. Hardy, J.E. Littlewood y G. Pólya (eds.), *Inequalities*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1964).
- [HO94] M Ho, R. Sagar, V.H. Smith Jr. J.M Pérez Jordá y R.O. Esquivel, *A numerical study of molecular information entropies*, Chem. Phys. Lett **219** (1995) 15–20.
- [HO96] R.O. Esquivel & V.H. Smith Jr. M.Ho, R.P. Sagar, Preprint, (University of Kingston, Kinston, 1996).

- [HOF77] M. Hoffman-Ostenhof y T. Hoffman-Ostenhof, *Schrödinger inequalities and asymptotic behavior of the electron density of atoms and molecules*, Phys. Rev. A **16** (1977) 1782–1785.
- [HOF78] T. Hoffman-Ostenhof y M. Hoffman-Ostenhof, J. Phys. B **11** (1978) 17.
- [HOH64] P. Hohenberg y W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **136** (1964) 864–870.
- [ING62] R.S. Ingarden y K. Urbanik, Acta Phys. Pol. **21** (1962) 281.
- [JAY57a] E.T. Jaynes, *Information theory and statistical mechanics*, Phys. Rev. **106** (1957) 620–630.
- [JAY57b] E.T. Jaynes, *Information theory and statistical mechanics, II*, Phys. Rev. **108** (1957) 171–190.
- [KAI78] P. Kaijser y V.H. Smith Jr., Advances in Quantum Chem. **2** (1978) 37–77.
- [KAT57] T. Kato, *On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics*, Commun. Pure Appl. Math. **10** (1957) 151–177.
- [KAT67] A. Katz, *Principles of Statistical Mechanics. The Information Theory Approach*, (Freeman, San Francisco, 1967).
- [KIN83a] F.W. King, J. Chem. Phys. **78** (1983) 2459.
- [KIN83b] F.W. King, J. Chem. Phys. **78** (1983) 3091.
- [KIN83c] F.W. King, J. Math. Phys. **24** (1983) 1891.
- [KIN83d] F.W. King, J. Phys. B **16** (1983) 2071.
- [KIN84] F.W. King, *Bounds on the atomic electronic density at the nucleus*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 4317–4319.
- [KIN88] F.W. King, *Calculations of the 2S ground state of Be II*, Phys. Rev. A **38** (1988) 6017–6026.

- [KOC86] A. Kociszewski, *The existence conditions for maximum entropy distributions, having prescribed the first three moments*, J. Phys. A: Math. Gen. **19** (1986) L823–L827.
- [KOE94] R. Koekoek y R.F. Swarttouw, *The Askey-scheme of hypergeometric orthogonal polynomials and its q -analogue*, Preprint, (Delft University of Technology, Delft, 1990).
- [KOG83] T. Koga y M. Morita, *Maximum entropy inference and momentum density approach*, J. Chem. Phys. **79** (1983) 1933–1938.
- [KOG84] T. Koga, Theor. Chim. Acta **64** (1984) 249.
- [KOG93a] T. Koga, H. Tatewaki y A. Thakkar, *Roothan-Hartree-Fock wave functions for atoms with $Z \leq 54$* , Phys. Rev. A **47** (1993) 4510–4512.
- [KOG93b] T. Koga, H. Tatewaki y A.J. Thakkar, *Double even tempering of orbital exponents: Application to Roothan-Hartree-Fock calculations for He through Xe in Slater type basis sets*, Theor. Chim. Acta **88** (1993) 273–283.
- [KOG93c] T. Koga y A. Thakkar, *Roothan-Hartree-Fock wave functions for atoms from Cs to U*, Phys. Rev. A **48** (1993) 4775–4777.
- [KOG95] T. Koga, S. Watanabe, K. Kanayama y R. Yasuda, *Improved Roothan-Hartree-Fock wave functions for atoms and ions with $n \leq 54$* , J. Chem. Phys. **103** (1995) 3000–3005.
- [KOH82] B. Köhler, *Spectrum generating algebras of quantum systems*, Czech J. Physics B **32** (1982) 661.
- [KRY89] E.S. Kryachko y E.V. Ludeña, *Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, (Kluwer, Dordrecht, 1989).
- [LAN72] N.S. Landkof, *Foundations of Modern Potential Theory*, (Springer-Verlag, Berlin, 1972).
- [LAN87] H.J. Landau, *Maximum entropy and the moment problem*, Bull. Amer. Math. Soc. **16** (1987) 47–77.
- [LEA81] A.D. McLean y R.S. McLean, At. Data Nucl. Data Tables **26** (1981) 197.

- [LEV92] A.L. Levin y D.S. Lubinsky, *Christoffel functions, orthogonal polynomials, and Nevai's conjecture for Freud weights*, Constr. Approx. **8** (1992) 463–535.
- [LIE76] E.H. Lieb, *The stability of matter*, Rev. Mod. Phys. **48** (1976) 553–569.
- [LIE81] E.H. Lieb, *Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules*, Rev. Mod. Phys. **53** (1981) 603–641.
- [LIE83] E.H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. **24** (1983) 243.
- [LIU90] D.M. Liu y E.K. Wong, *A survey on the maximum entropy method and parameter spectral estimation*, Phys. Rep. **193** (1990) 41–135.
- [LOU59] R. Loudon, *One-dimensional hydrogen atom*, Am. J. Phys. **27** (1959) 649–655.
- [LOU60a] J.D. Louck, *Generalized orbital angular momentum and the n -fold degenerate quantum-mechanical oscillator. Part II. The n -fold degenerate oscillator*, J. Mol. Spectroscopy **4** (1960) 298–333.
- [LOU60b] J.D. Louck, *Generalized orbital angular momentum and the n -fold degenerate quantum-mechanical oscillator. Part III. Radial integrals*, J. Mol. Spectroscopy **4** (1960) 334–341.
- [LUB88] D.S. Lubinsky, H.N. Mhaskar y E.B. Saff, *A proof of Freud's conjecture for exponential weights*, Constr. Approx. **4** (1988) 65–83.
- [LUB89] D.S. Lubinsky, *Strong Asymptotics for Extremal Errors and Polynomials Associated with Erdős-type Weights*, Pitman Research Notes in Mathematics, (Longman Scientific & Technical, Harlow, 1989).
- [MAG85] A.P. Magnus, *A proof of Freud's conjecture about orthogonal polynomials related to $|x|^p \exp(-x^{2m})$* , en C. Brezinski et al. (ed.), *Orthogonal Polynomials and Their Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), pgs. 363–372, Lecture Notes in Mathematics **1171**.
- [MAH90] G.D. Mahan, *Many Particle Physics*, (Plenum Press, Nueva York, 1990).
- [MAN86] S. Manninen, *Comment on X-ray Compton-Raman scattering from atomic inner-shell electron*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1500.

- [MAN87] S. Manninen, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1557.
- [MAN88] S. Manninen, V. Etelaniemi y P. Suortti, *Comment on Electronic structure and X-ray Raman spectrum of solid boron*, *Phys. Rev. Lett* **61** (1988) 2815.
- [MAR87] V. Marchetti y C. Frank, *Inelastic X-ray scattering from copper K-shell electrons at intermediate momentum transfers*, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1557–1560.
- [MAR92] N.H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*, (Academic Press, Nueva York, 1992).
- [MAT87] A. Máté, P. Nevai y V. Totik, *Strong and weak convergence of orthogonal polynomials*, *Am. J. Math.* **109** (1987) 239–281.
- [MEA84] L.R. Mead y N. Papanicolaou, *Maximum entropy in the problem of moments*, *J. Math. Phys.* **25** (1984) 2404–2417.
- [MIT93] D.S. Mitrinovic, J.E. Pecaric y A.M. Fink, *Classical and New Inequalities in Analysis*, (Kluwer, Dordrecht, 1993).
- [NEV79a] P. Nevai y J.S. Dehesa, *On asymptotic average properties of zeros of orthogonal polynomials*, *SIAM J. Math. Anal.* **10** (1979) 1184–1192.
- [NEV79b] P. Nevai, *Orthogonal Polynomials*, *Memoirs Amer. Math. Soc.*, (Amer. Math. Soc., Providence, 1979).
- [NEV84a] P. Nevai, *Two of my favourite ways of obtaining asymptotics for orthogonal polynomials*, en P.L. Butzer et al. (ed.), *Functional Analysis and Approximation* (Birkhäuser Verlag, Basel, 1984), pgs. 417–436, ISNM **65**.
- [NEV84b] P. Nevai, *Asymptotics for orthogonal polynomials associated with $\exp(-x^4)$* , *SIAM J. Math. Anal.* **15** (1984) 1177–1187.
- [NEV85] P. Nevai, *Orthogonal Polynomials on infinite intervals*, *Rend. Sem. Mat. Univ. Politec. Torino* (July 1985) 215–236.
- [NEV86] P. Nevai, *Géza Freud, orthogonal polynomials and Christoffel functions. A case study*, *J. Approx. Theory* **48** (1986) 3–167.

- [NEV87] P. Nevai, *Orthogonal polynomials, measures and recurrences on the unit circle*, Trans. Am. Math. Soc. **300** (1987) 175–189.
- [NIE79a] M.M. Nieto, *Hydrogen atom and relativistic pi-mesic atom in N -space dimensions*, Am. J. Phys. **47** (1979) 1067–1072.
- [NIE79b] M.M. Nieto y L.M. Simmons, Phys. Rev. A **19** (1979) 438.
- [NIK91] A.F. Nikiforov, S.K. Suslov y V.B. Uvarov, *Classical Orthogonal Polynomials of a Discrete Variable*, (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [NIK92] E.M. Nikhisin y V.n. Sorokin, *Rational Approximations and Orthogonality*, Translations of Mathematical Monographs, (Amer. Math. Soc., Providence, 1992).
- [PAR89] R.G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, Nueva York, 1989).
- [PAT86] R.K. Pathak, B.S. Sharma y A.J. Thakkar, *Approximate relationships between density power integrals, moments of the momentum density, and interelectronic repulsions in diatomic molecules*, J. Chem. Phys. **85** (1986) 958–962.
- [POR65] C.E. Porter (ed.), *Statistical Theories of Spectra: Fluctuations*, (Academic Press, Nueva York, 1965).
- [POR90] I. Porrás y F.J. Gálvez, *Inequalities between radial and momentum expectation values of atoms, molecules and nuclei*, Phys. Rev. A **41** (1990) 4052–4055.
- [POW70] J.G. Powles y B. Carazza, J. Phys. A **3** (1970) 335–4??
- [PRO88] *Proceedings of Sagamore IX: Conference on Charge, Spin and Momentum Densities* (Coimbra), Portugaliae Physica **19** (1-2) (1988) 1–183.
- [PRU86] A.P. Prudnikov, Y.S. Brychkov y O.I. Marichev, *Integral and Series*, (Gordon & Breach, Nueva York, 1986).
- [PUC82] R. Pucci y N.H. March, *Some moments of radial electron density in closed-shell atoms and their atomic scattering factors*, J. Chem. Phys. **76** (1982) 4089–4093.

- [RAK93] E.A. Rakhmanov, *Strong asymptotics for orthogonal polynomials*, en A.A. Gonchar y E.B. Saff (eds.), *Methods of Approximation Theory in Complex Analysis* (Nauka, Moscow, 1992), pgs. 71–97, Lecture Notes in Mathematics **1550**, (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- [ROM94] E. Romera y J.S. Dehesa, *Phys. Rev. A* **50** (1994) 256–267.
- [ROM95] E. Romera, J.S. Dehesa y R.J. Yáñez, *Int. J. Quantum Chem.* **56** (1995) 627–632.
- [SCH26a] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)* **79** (1926) 361.
- [SCH26b] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)* **79** (1926) 489.
- [SCH26c] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)* **80** (1926) 437.
- [SCH26d] E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)* **81** (1926) 109.
- [SEA80a] S.B. Sears, *Applications of Information Theory in Chemical Physics*, Tesis doctoral (University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, 1980).
- [SEA80b] S.B. Sears, R.G. Parr y U. Dinur, *On the quantum-mechanical kinetic energy as a measure on the information in a distribution*, *Israel Journal of Chemistry* **19** (1980) 165–173.
- [SEA81] S.B. Sears y S.R. Gadre, *An information theoretic synthesis and analysis of Compton profiles*, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 4626–4635.
- [SHE87] R.C. Sheen, *Plancherel-Rotach-type asymptotics for orthogonal polynomials associated with $\exp(-x^6/6)$* , *J. Approx. Theory* **50** (19867) 232–293.
- [SHO63] J.A. Shohat y J.D. Tamarkin, *The Problem of Moments*, (Amer. Math. Soc., Providence, 1963).
- [SIC88] C.V. Siclen, *The one-dimensional hydrogen atom*, *Am. J. Phys.* **56** (1988) 9–10.
- [SID75] J.N. Siddal y Y. Diab, *J. Eng. Industry ASME* **97** (1975) 843.
- [SKI84] J. Skilling y R.K. Bryan, *Mon. Not. of R. Astr. Soc.* **211** (1984) 111.

- [SLA66] L.J. Slater, *Generalized Hypergeometric Functions*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1966).
- [SPE71] G. Sperber, *Int. J. Quantum Chem.* **5** (1971) 189.
- [SZE78] G. Szëgo, *Orthogonal Polynomials*, (Amer. Math. Soc., Providence, 1978).
- [TAG92] A. Tagliani, *Statistica* **L II** (1992) 533.
- [TAG93] A. Tagliani, *On the application of maximum entropy to the moments problem*, *J. Math. Phys.* **34** (1993) 326–337.
- [TAG94] A. Tagliani, *Maximum entropy in the Hamburger moments problem*, *J. Math. Phys.* **35** (1994) 5087–5096.
- [TAL80] Y. Tal y M. Levy, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 4009.
- [TAN93] R.D. Tangerman y J.A. Tjon, *Exact supersymmetry in the non-relativistic hydrogen atom*, *Phys. Rev. A* **48** (1993) 1089–1092.
- [THA80] A.J. Thakkar, A.M. Simas y Jr. V.H. Smith, *Mol. Phys.* **41** (1980) 1153.
- [THA87] A.J. Thakkar, *Asymptotic behavior of atomic momentals*, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 5060–5062.
- [WAH66] S. Wahlborn y I. Martinson, *Arkiv. Fys.* **31** (1966) 355.
- [WEE94] S.M. Weerasinghe y H.W. Graben, *Matrix elements of x^N and p^N for the quantum oscillator*, *European J. Physics* **15** (1994) 249–251.
- [WES85] W.M. Westgate, A.M. Simas y Jr. V.H. Smith, *The non-monotonic behavior of and the presence of slow and fast maxima in the momentum densities of atoms and ions*, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 4054–4058.
- [WIL77] B.G. Williams (ed.), *Compton Scattering: The Investigation of Electron Momentum Distributions*, (McGraw Hill, Nueva York, 1977).
- [WIL80] J.A. Wilson, *Some hypergeometric orthogonal polynomials*, *SIAM J. Math. Anal.* **11** (1980) 690–701.

-
- [WRA70] A. Wragg y D.C. Dowson, *Fitting continuous probability density functions over $[0, \infty)$ using information theory ideas*, IEEE Trans. Inform. Theory **16** (1970) 226–230.
- [YAN94a] R.J. Yáñez, J.C. Angulo y J.S. Dehesa, *Information entropy of many-electron systems*, Int. J. Quantum Chem. **56** (1994) 489–498.
- [YAN94b] R.J. Yáñez, W. Van Assche y J.S. Dehesa, *Position and momentum information entropies of the D -dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom*, Phys. Rev. A **50** (1994) 3065–3079.
- [YAN94c] R.J. Yáñez, *Propiedades entrópicas de sistemas cuánticos multidimensionales sencillos.*, Trabajo de investigación en el programa de Doctorado. Universidad de Granada, 1994.
- [YUE84] W. Yue y L. Janmin, Phys. Scr. **30** (1984) 414.
- [ZAR93] A. Zarzo, J.C. Angulo y J. Antolín, *A study of the atomic momentum density by means of radial expectation values*, J. Phys. B **26** (1993) 4663–4669.
- [ZAR94] A. Zarzo, J.C. Angulo, J. Antolín y R.J. Yáñez, *Maximum-entropy analysis of one-particle densities in atoms*, Int. J. Quantum Chem. **56** (1994) 747–752.
-