

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA



DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**APLICACION DE LA  
TEORIA DE LA INFORMACION  
Y DEL ANALISIS FUNCIONAL  
EN LA DETERMINACION DE  
PROPIEDADES ATOMICAS:  
METODO VARIACIONAL**

T E S I S  
Q U E P R E S E N T A:  
ANA LILIA RODRIGUEZ SANCHEZ  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN QUIMICA

MÉXICO, D.F.

ENERO DE 1995

**APLICACION DE LA  
TEORIA DE LA INFORMACION  
Y DEL ANALISIS FUNCIONAL  
EN LA DETERMINACION DE  
PROPIEDADES ATOMICAS:  
METODO VARIACIONAL**



*Si alguno cree haber alcanzado el saber, es que  
no sabe todavía dónde está el saber verdadero*

1Co 8,2

*A Dios, que me concedió concluir esta tesis.*

*A mis padres, por todo el apoyo y cariño que siempre me brindaron a lo largo de todos mis estudios.*

*A mi esposo Marco, quien vivió conmigo las dificultades que durante el desarrollo de esta tesis se presentaron, por su gran cariño y comprensión.*

*A mis hermanos Ma. Elena y Fernando que nunca han dudado en ayudarme.*

*A mis cuñados Rosalba y Fernando y a mi sobrina Claudia.*

*A mi amiga Claudia.*

## AGRADECIMIENTOS

Los conocimientos y experiencia que mi asesor de tesis, el Dr. Rodolfo Esquivel Olea me ha transmitido ha hecho posible la conclusión de este trabajo de tesis. Quiero agradecer de manera muy especial a él por todo, sus conocimientos, su comprensión en los momentos difíciles, el tiempo que dedicó a resolver la gran cantidad de problemas que a lo largo de esta investigación surgieron, y sobre todo la confianza que tuvo en mí.

Un especial agradecimiento a la Dra. Annik Vivier, al Dr. Marcelo Galván y a la Dra. Rocío Jauregui por su participación en el jurado evaluador de esta tesis.

Agradezco asimismo, a todos los integrantes del área de Química Cuántica y Fisicoquímica Teórica las facilidades que me proporcionaron durante el desarrollo de la tesis, especialmente el apoyo que siempre me brindó la Dra. Annik Vivier Jegoux.

Agradezco al CONACyT el apoyo económico que me brindó a lo largo de mis estudios.

# Indice

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>II</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>12</b>
<b>1</b>	<b>Métodos Aproximados en Química Cuántica</b>	<b>13</b>
1.1	La Teoría de Perturbaciones . . . . .	15
1.1.1	Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger para Estados no Degenerados . . . . .	16
1.1.2	Teoría de Doble Perturbación . . . . .	18
1.2	El Método Variacional . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Densidad Electrónica</b>	<b>25</b>
2.1	Definición y Propiedades . . . . .	26
2.1.1	Teoría de la Matriz Densidad . . . . .	26
2.1.2	Propiedades Estructurales . . . . .	30
2.1.3	Propiedades Físicas . . . . .	32
2.2	Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	35
2.3	Principio de Jaynes . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Teoría de la Información</b>	<b>39</b>

3.1	Conceptos Básicos en la Teoría de la Información . . . . .	40
3.1.1	Información Faltante . . . . .	41
3.1.2	Diferentes Definiciones de Entropías Informacionales . . . . .	47
3.2	Aplicaciones de la Teoría de la Información en Química . . . . .	51
3.2.1	Aplicación en Densidades electrónicas . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Análisis Funcional</b>	<b>59</b>
4.1	Espacios Vectoriales . . . . .	60
4.2	Espacios Métricos . . . . .	61
4.3	Espacios Vectoriales Normados . . . . .	63
4.4	Aplicación en Densidades Electrónicas . . . . .	64
 <b>III Aplicación de la Teoría de la Información y del Análisis Funcional en la Determinación de Densidades Electrónicas y Propiedades Atómicas</b>		 <b>66</b>
<b>5</b>	<b>Construcción de las Densidades Electrónicas</b>	<b>69</b>
5.1	Resolución de las Ecuaciones Perturbacionales . . . . .	70
5.1.1	Modelo de potencial coulombico . . . . .	72
5.1.2	Modelo de potencial efectivo . . . . .	74
5.2	Método Autoconsistente de Hartree-Fock . . . . .	75
5.3	Método de Interacción de configuraciones . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>80</b>
6.1	Introducción . . . . .	80
6.2	Trayectorias Variacionales . . . . .	81
6.2.1	Modelo de Potencial Coulombico . . . . .	82
6.2.2	Modelo de Potencial Efectivo . . . . .	84
6.2.3	Modelo de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock . . . . .	88



6.2.4	Método de Interacción de Configuraciones . . . . .	99
6.3	Significado Físico de la Entropía . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>110</b>
7.1	Trayectorias Variacionales . . . . .	110
7.1.1	Observaciones Generales . . . . .	110
7.1.2	Conclusiones . . . . .	113
7.2	Significado Físico de la Entropía . . . . .	115
<b>A</b>	<b>Método de Dalgarno</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Aplicación del Método de Dalgarno en Átomos Bieletrónicos</b>	<b>123</b>
B.1	Potencial Coulómbico . . . . .	123
B.2	Potencial Efectivo . . . . .	125
<b>C</b>	<b>Aplicación del Método de Dalgarno en Átomos Trielectrónicos</b>	<b>127</b>

## Parte I

# Introducción

La Química Cuántica es la disciplina que proporciona el marco teórico y conceptual que permite elucidar e interpretar la mayoría de los fenómenos de interés químico. A pesar de que los fundamentos básicos de esta disciplina científica fueron completamente desarrollados desde los inicios de la Mecánica Cuántica en la primera mitad del siglo XX, su aplicación práctica ha dependido casi completamente del desarrollo tecnológico de las computadoras de alta velocidad y gran capacidad de almacenamiento de información. De esta forma, no ha sido sino hasta la última década en que las supercomputadoras y estaciones de trabajo de alto rendimiento, son más accesibles a los investigadores, lo cual ha permitido un desarrollo sorprendentemente acelerado de la Química Cuántica. La validez de sus postulados ha sido probada exitosamente en una variedad de sistemas atómicos y moleculares determinando con gran precisión muchas de sus propiedades y en coincidencia con los datos experimentales. Sus métodos de cálculo están siendo aplicados a sistemas electrónicos cada vez mayores, de interés biológico y tecnológico. Es así que actualmente existe un gran interés de esta ciencia en el diseño de fármacos y en el desarrollo de nuevos materiales. Estas y otras aplicaciones de la Química Cuántica han motivado a los no especialistas a utilizar cada vez con mayor frecuencia técnicas teóricas de análisis en su trabajo de investigación, en la mayoría de los casos, adquiriendo paquetes computacionales de química teórica que los especialistas en el campo desarrollan y venden a empresas creadas para comercializar este tipo de programas para usuarios finales en universidades, centros de investigación e industrias. El riesgo que esto conlleva es evidente: muchas de las técnicas y métodos comunmente utilizados en estos programas de cálculo tienen limitaciones que difícilmente serían tomadas en cuenta por investigadores sin preparación en el campo. Así, el *boom* de los métodos de la química cuántica entre los no especialistas podría provocar una rápida propagación de errores en el cálculo de observables y falsas interpretaciones de ciertos fenómenos químicos. Para ilustrar lo anterior discutimos en lo siguiente un problema fundamental al que se enfrentan las técnicas de análisis y los métodos predictivos de la Química Cuántica, problema que dicho sea

de paso, no es reconocido como tal por la mayoría de los químicos teóricos y que ha motivado la investigación que se reporta en esta tesis.

Los cálculos de la Química Cuántica se basan en la determinación de la función de onda definida por la ecuación de Schrödinger. Para resolver esta ecuación se han desarrollado muy diversos métodos que, en lo general, pueden clasificarse de acuerdo a dos tipos: las que incorporan el *principio variacional* en el formalismo y las que se guían de acuerdo a la teoría de perturbaciones. En el primer caso, se utiliza un criterio de mínima energía para obtener la función de onda, en el segundo, se modela el Hamiltoniano y se determinan propiedades a diferentes ordenes de la perturbación. La mayoría de los cálculos cuánticos que son ampliamente utilizados para determinar y analizar estructuras electrónicas hacen uso del método variacional por dos razones básicas: por ser la energía total el observable físico de mayor interés y porque el método es de fácil aplicación. A pesar de que proporciona resultados muy confiables, el método tiene una fuerte limitación. De acuerdo a los fundamentos del principio variacional, el obtener una buena energía no necesariamente implica obtener una buena función de onda [76]. Esto es, en este método, las propiedades no necesariamente se obtienen con la misma precisión que para la energía. Un ejemplo muy claro de esta limitación se observa en el cálculo del término de contacto de Fermi (TCF) para el átomo de litio, propiedad extremadamente sensible a la buena representación de la densidad electrónica en el núcleo. Esquivel *et. al.* [21] obtuvieron un valor teórico en excelente concordancia con el valor experimental usando una función de onda que contiene el 99.1% de la energía de correlación (EC), especialmente construida para representar adecuadamente la densidad electrónica, restringiendo el método variacional a la convergencia de la densidad en lugar de la energía. En contraste, King [53] con una función de onda que incluye más del 99.9% de la EC, obtiene prácticamente la energía exacta empleando hasta el límite el método variacional, sin embargo, no consigue un valor para el término de contacto de Fermi acorde con el experimental. Por lo tanto, es claro que existe una fuerte limitación en el método variacional para determinar

con precisión y confiabilidad la función de onda, la densidad electrónica, y por ende, muchas otras propiedades físicas. El problema puede entenderse por el carácter no local que el criterio energético proporciona; propiedades tales como el citado TCF son de carácter local, lo que dificulta su determinación. Las regiones muy cercanas al núcleo y muy alejadas de éste, están en general, pobremente caracterizadas en el método variacional. La energía es un criterio global que *promedia* los errores de la función de onda lo cual permite obtener una excelente energía sin la necesidad de que todo el espacio configuracional esté adecuadamente descrito. De particular interés por su relevancia física es, sin embargo, que las propiedades derivadas de la distribución electrónica estén adecuadamente representadas.

Por lo anteriormente expuesto, resulta de la mayor importancia en Química Cuántica el encontrar criterios más sensibles que la energía para obtener funciones de onda precisas, que describan adecuadamente el sistema y que permitan determinar la calidad de la función de onda en cualquier etapa del cálculo.

En años recientes, ha surgido un gran interés por incorporar algunos criterios físicos o matemáticos de prueba para la calidad de la función de onda. Kari *et.al.* [57], por ejemplo, proponen que la longitud del vector gradiente de la energía respecto a los exponentes orbitales es el mejor criterio de calidad. La incorporación del comportamiento local de la función de onda para refinar el método variacional ha sido explorado por King *et.al.* [54]. Poirier *et.al.* [75] realizan un estudio sistemático con cuarenta bases diferentes y calculan energías y geometrías del  $H_2S$ , con el objeto de reflejar la influencia de la base en estas propiedades. En un estudio posterior extienden esta comparación a algunas propiedades monoeléctricas y sugieren que las energías y las geometrías de las moléculas no deben ser los únicos criterios para seleccionar bases. Thakkar *et.al.* [81] calculan valores medios en espacio de momentos y de posición analizando con ello la calidad de diferentes bases. También encuentran que el mejorar el coeficiente del virial no necesariamente conduce a una función de onda mejor respecto a las propiedades dependientes del espacio de posiciones y momentos.

Finalmente, Cederbaum y Meyer [11] han desarrollado un método para construir orbitales naturales dedicados específicamente al cálculo de valores esperados diferentes a la energía.

Algunos de los más recientes intentos por abordar el problema variacional se basan en la utilización de ciertas teorías matemáticas que, por su generalidad, permiten obtener criterios adecuados para el análisis de funciones de onda. La teoría de la información y el análisis funcional son dos ejemplos de estas teorías que encuentran aplicación en muy diversas ramas de la ciencia y tecnología pero que, sin embargo, no habían sido empleadas en la Química Cuántica.

La teoría de la información es una disciplina probabilística que establece conceptos importantes para el análisis de funciones de distribución. Dentro de esta teoría se introduce la llamada entropía informacional, la cual representa una medida de la información contenida en un sistema. Asimismo, se postula el *principio de entropía máxima* que establece que si existe más de una distribución de probabilidad que describa un sistema, la distribución correcta es la que maximiza a la entropía informacional. Dicha teoría desarrollada originalmente por Shannon [84] nace como una *teoría especial de comunicaciones* para el análisis de redes de comunicación. Sin embargo, encuentra aplicación inmediata en el análisis de poblaciones, aumento de imágenes y reconstrucción, análisis de probabilidades para un amplio rango de problemas prácticos, y más recientemente, en diversas ramas científicas y tecnológicas.

La estructura de esta disciplina proporciona formas directamente adaptables a diversos problemas químicos y físicos. Ejemplo de esto es el uso de la metodología para la elucidación de estructuras cristalinas dentro de la cristalografía de rayos X [39, 91, 13]. Dentro de las aplicaciones específicas de la teoría de la información en la Química Cuántica, por citar sólo algunas, se encuentra el trabajo de Maroullis *et. al.* [68] quienes investigaron el uso de la teoría de la información en el análisis de la calidad de propiedades moleculares y conjuntos de base, formulando un procedimiento para mejorar la calidad de una función de onda. Gadre y Sears [31] emplearon exitosamente

el principio de entropía máxima para analizar datos de perfiles de Compton. Además, Gadre *et. al.* [34] han realizado una variedad muy amplia de estudios con átomos a nivel Hartree-Fock por medio de la suma de las entropías informacionales de posición y de momento como criterio de estabilidad propuesta por Bialynicki-Birula *et. al.* [8]. Estos autores concluyen con sus trabajos que esta cantidad crece al aumentar la calidad de la función de onda, además de que en el estado basal muestra su valor mínimo. Asimismo afirman que la suma de entropías representa una medida más adecuada de la cantidad de información contenida en la densidad. Ho *et. al.* [46, 47] realizaron un estudio similar pero con funciones de onda correlacionadas y con funciones de base gaussianas llegando a conclusiones semejantes. No obstante la creciente aplicación de estos conceptos, el significado físico de la entropía de sistemas electrónicos es aún incierto, en este sentido, recientemente Collins [12] ha establecido una relación entre la entropía definida por Jaynes y la energía de correlación, dando un significado físico a la entropía de la teoría de la información.

Otro de los criterios matemáticos más novedosos dentro de la Química Cuántica es el proporcionado por el análisis funcional referido al concepto de la métrica de funciones. Por medio de los fundamentos de esta teoría, es posible establecer el concepto de distancia entre dos funciones, que establece la idea de la *cercanía* o *lejanía* entre dos funciones cualesquiera como entre puntos en el espacio euclideo. Este criterio sin embargo, ha sido menos aplicado que el de la entropía informacional. Dentro de los pocos trabajos publicados se encuentran los siguientes: García de la Vega *et. al.* [35] utilizaron criterios del análisis funcional para analizar la calidad de funciones de onda atómicas. Ciowlowski [14] utilizó este criterio en moléculas para obtener geometrías moleculares óptimas y para analizar trayectorias de reacción. Finalmente, Esquivel *et. al.* [21, 22], analizan el proceso de convergencia en densidades atómicas de varias secuencias de distinta calidad por medio de secuencias de Cauchy para obtener funciones óptimas para propiedades distintas de la energía.

No obstante estos alentadores avances, los estudios con este tipo de metodologías

son relativamente escasos a pesar de su evidente potencialidad. La motivación de este trabajo surge de la necesidad evidente que existe dentro de la Química Cuántica de proponer criterios y metodologías no energéticas que permitan tratar este problema en forma general. A través de esta investigación tratamos de encontrar criterios globales que puedan ser utilizados para estimar la calidad de una función de onda, mediante criterios matemáticos del análisis funcional y de la teoría de la información. En este estudio hemos explorado técnicas del análisis funcional utilizando la métrica de los espacios normados  $L^p$  y de la teoría de la información a través de las definiciones de entropía informacional dadas por Shannon como criterios para determinar la calidad de una función de onda, por medio de densidades electrónicas en átomos. Adicional a esto, hemos encontrado interesante estudiar la llamada conjetura de Collins [12], con el fin de proporcionar un significado físico para la entropía informacional en sistemas electrónicos.

*El objetivo fundamental de este trabajo consiste en estudiar el efecto del proceso variacional en las densidades electrónicas y de diversas propiedades monoeléctricas a través de criterios matemáticos generales.*

Así, a través de esta investigación tratamos de contestar cuestiones tales como: (i) ¿sigue la densidad una trayectoria definida en el proceso variacional?, (ii) ¿es ésta diferente a la que conduce a la mínima energía? , (iii) ¿están relacionadas las trayectorias de la entropía y de la distancia?, (iv) ¿tienen sentido físico los extremos de estas trayectorias?.

Esta tesis se encuentra dividida en tres partes, en la primera se presenta la introducción, en la segunda (Capítulos 1 al 4), se describen los fundamentos teóricos necesarios para este estudio y se revisan los resultados de otros autores. En la tercera parte se presentan los resultados y su discusión y las conclusiones de este trabajo (Capítulos 5, 6 y 7).

En el Capítulo 1 se plantea el problema fundamental que aborda este trabajo. En él se presentan básicamente las limitaciones del principio variacional. Para ello pre-



sentamos las dos metodologías más generales utilizadas en Química Cuántica, la teoría de perturbaciones y el método variacional. Exponemos las ventajas y limitaciones de los métodos perturbacionales y del método variacional. Esta tesis se basa fundamentalmente en el análisis de las densidades electrónicas y sus propiedades, es por ello que en el Capítulo 2 se trata el formalismo para el cálculo de la densidad electrónica y varias de sus propiedades. Con el propósito de analizar el cambio que sufre la densidad en el proceso variacional usaremos criterios de la teoría de la información y del análisis funcional, los fundamentos y aplicaciones a problemas químico-cuánticos se describen en los Capítulos 3 y 4, respectivamente. A lo largo de esta investigación empleamos diversos modelos de construcción de densidades electrónicas para átomos bielectrónicos y trielectrónicos: tres modelos de partículas independientes y el método de interacción de configuraciones, lo cual se presenta en el Capítulo 5 de la tercera parte. El Capítulo 6 está constituido por el análisis y discusión de los resultados obtenidos. En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones de la tesis. Finalmente, en los Apéndices se encuentra el desarrollo de las ecuaciones del método de Dalgarno y su aplicación en la construcción de densidades de helio y litio.

## Parte II

# Antecedentes

## CAPITULO 1

# Métodos Aproximados en Química Cuántica

Dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica existen muy pocos problemas físicos para los cuales podemos encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger en forma de funciones analíticas simples. Sin embargo, existe una amplia variedad de métodos aproximados con aplicaciones prácticas. Estos pueden clasificarse en dos grandes tipos: los que incorporan el *principio variacional* en el formalismo y los que se guían de acuerdo a la *teoría de perturbaciones*.

En la teoría de perturbaciones se propone un Hamiltoniano de orden cero y un operador perturbacional, en base a los cuales es posible plantear ecuaciones, funciones de onda y energías de diferentes ordenes de precisión. Las aplicaciones de la teoría de perturbaciones pueden ser enfocadas principalmente de dos formas. La primera se centra en el cálculo de niveles de energía y la segunda en el cálculo de valores esperados y otras propiedades de átomos y moléculas. Esta última, que es la que más nos interesa, comenzó con el trabajo de Sternheimer [82] y fue desarrollado por Dalgarno y Schwartz [18].

Existen dos ventajas fundamentales de esta teoría, la primera de ellas es que generalmente se puede obtener suficiente precisión con el solo conocimiento de la función de onda perturbada a primer orden. De tal función, la energía puede ser obtenida con una precisión a tercer orden y, a través de la teoría de doble perturbación, se pueden calcular valores esperados de otras propiedades diferentes a la energía precisos a segundo orden. Esto último permite tener tanto propiedades como energías, del mismo orden de precisión con sólo utilizar funciones de onda a diferentes ordenes de perturbación. La segunda ventaja de la teoría es que la forma funcional de la función de onda perturbada se establece por el Hamiltoniano mismo, en contraste con los métodos variacionales donde la función de onda de prueba es arbitraria. Sin embargo, a pesar de estas ventajas evidentes existe un inconveniente que ha limitado mucho el uso de esta teoría, especialmente para aplicaciones que dependen de la función de onda. Esta desventaja consiste en que la mayoría de los desarrollos realizados a la fecha son tan complicados que su aplicación a sistemas multielectrónicos se reduce considerablemente, siendo estos útiles sólo para sistemas atómicos con muy pocos electrones. Así, la utilización de esta teoría en sistemas polielectrónicos y moleculares ha sido muy poco explorada.

En los métodos variacionales, que han sido los más ampliamente utilizados, se parte de la existencia de una cota inferior para la energía y de acuerdo a este principio de mínima energía es que se determina la función de onda del sistema. Sin embargo, existe una desventaja evidente en este tipo de métodos: en el proceso de construcción de la función de onda, el obtener la energía mínima no necesariamente implica obtener una buena descripción del sistema [76]. Esto se debe fundamentalmente a que no existe un principio variacional equivalente para determinar la mejor función de onda en términos de otras propiedades, en particular, de la distribución electrónica, propiedad que representa la variable básica de teorías contemporáneas de la materia [70] y que además proporciona suficiente información en la interpretación de múltiples fenómenos de interés químico. En términos de la teoría de perturbaciones

este problema puede interpretarse de la siguiente forma: mientras que la energía total calculada por medio de la función de orden cero es exacta hasta segundo orden, la mayoría de las propiedades físicas calculadas con tales funciones son precisas solamente a primer orden. El método variacional resulta así insatisfactorio como solución general para el cálculo de propiedades diferentes a la energía.

El objetivo de este capítulo consiste en exponer estas dos teorías generales de forma breve, planteando sus limitaciones y que a la fecha no ha sido posible resolver satisfactoriamente. Esto nos lleva al problema fundamental que este trabajo intenta abordar: encontrar criterios que, aplicados a los métodos variacionales (o bien, a los perturbacionales), sirvan para la obtención de funciones de onda globales precisas.

## 1.1 La Teoría de Perturbaciones

La teoría de perturbaciones está diseñada para tratar sistemáticamente con los efectos de alguna perturbación (pequeña o grande) sobre un sistema físico cuando el efecto de esta es matemáticamente demasiado difícil de calcular exactamente y las propiedades del sistema sin perturbar son conocidas. En esta sección vamos a enfocar la teoría de perturbaciones al cálculo de propiedades.

Uno de los teoremas más importantes de la teoría de perturbaciones es aquel que establece que el conocimiento de la función de onda de  $n$ -ésimo orden es suficiente para determinar la energía a un orden  $(2n + 1)$ . Así, la energía total calculada por medio de alguna función de onda perturbacional, siempre será más precisa que el resto de las propiedades físicas calculadas con tal función.

En esta sección vamos a discutir la teoría de perturbaciones de valores esperados de operadores diferentes a la energía. Las propiedades más importantes de estados particulares de un sistema son de dos tipos, ambas asociadas al operador perturbacional. Las propiedades de primer orden tales como dipolos permanentes y momentos cuadrupolares, susceptibilidades diamagnéticas y densidad de carga en

el núcleo, son los valores esperados directos del operador  $W$  (ver sección 1.1.2), el cual es generalmente la suma de operadores monoelectrónicos. Las propiedades de segundo orden incluyen polarizabilidades eléctricas, susceptibilidades paramagnéticas, constantes rotacionales ópticas, constantes de acoplamiento espín-espín, constantes de apantallamiento nuclear, y constantes de interacción de largo alcance de Van der Waals. El cálculo de las propiedades, tanto de primer orden, como de segundo orden, comienza en general, con una función de onda aproximada que es la función de onda exacta de algún átomo o molécula. El objetivo de esta sección es mostrar cómo a través de la teoría de perturbaciones es posible calcular propiedades precisas al mismo orden que la energía. Para ello, primero presentamos la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger para estados no degenerados, y enseguida establecemos los fundamentos de la llamada teoría de doble perturbación, desarrollada por Hirschfelder *et. al.* [43].

### 1.1.1 Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger para Estados no Degenerados

En la teoría de perturbaciones el Hamiltoniano  $\hat{H}$  se expresa como la suma de un Hamiltoniano  $\hat{H}^{(0)}$ , cuyas funciones propias son conocidas, y otro,  $V^1$ . De forma que tenemos un Hamiltoniano  $\hat{H}$  que es ligeramente diferente de otro  $\hat{H}^{(0)}$  cuya ecuación

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (1.1)$$

se puede resolver exactamente. Llamaremos al sistema con Hamiltoniano  $\hat{H}^{(0)}$  el sistema *no perturbado* y al sistema con Hamiltoniano  $\hat{H}$  el sistema *perturbado* y la diferencia entre ambos, la perturbación  $V$ . Nuestro objetivo es hallar valores propios y funciones propias de los sistemas perturbados conociendo los de los sistemas no perturbados. Para ello suponemos que la perturbación se aplica en pequeñas eta-

<sup>1</sup>En este capítulo vamos a utilizar la notación de Hirschfelder por conveniencia. En capítulos posteriores llamaremos a  $V$ ,  $H^{(1)}$ .

pas dando un cambio continuo desde el sistema no perturbado hasta el perturbado. Matemáticamente esto corresponde a introducir un parámetro  $\lambda$  en el Hamiltoniano, de manera que

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (1.2)$$

donde  $\hat{H}^{(0)}$  es el Hamiltoniano de orden cero,  $\hat{V}$  es la perturbación al Hamiltoniano y  $\lambda$  tiene valores entre 0 y 1. Podemos observar de esta ecuación que cuando  $\lambda = 0$  tenemos el sistema no perturbado y que a mayores valores de  $\lambda$ , la perturbación va aumentando; finalmente vamos a imponer  $\lambda = 1$ , pero se introduce por conveniencia.

La ecuación de Schrödinger en este caso es:

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V})\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.3)$$

si desarrollamos la energía y la función de onda en series, en términos del parámetro  $\lambda$ , podemos obtener para el  $n$ -ésimo estado del sistema perturbado, las siguientes expresiones

$$\Psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (1.4)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.5)$$

donde  $\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n^{(0)}}{\partial \lambda^k} |_{\lambda=0}$  y  $E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n^{(0)}}{\partial \lambda^k} |_{\lambda=0}$  representan las correcciones de  $k$ -ésimo orden a la función de onda y a la energía respectivamente, del  $n$ -ésimo estado. Utilizando las Ec. (1.4) y (1.5) en la Ec. (1.3) y agrupando en potencias de  $\lambda$  obtenemos las ecuaciones de orden cero, primer orden, segundo orden, etc., de acuerdo a la potencia de  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} & \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda \left( \hat{V} \psi_n^{(0)} + \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} \right) + \lambda^2 \left( \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(2)} + \hat{V} \psi_n^{(1)} \right) + \dots \\ & = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda \left( E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \right) + \\ & \quad \lambda^2 \left( E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} \right) + \dots \quad (1.6) \end{aligned}$$

Suponiendo convergencia para  $\lambda$ , los coeficientes de cada potencia de  $\lambda$  en ambos lados de la igualdad deben ser iguales, con ello obtenemos una ecuación para cada potencia,

por ejemplo, para los coeficientes de  $\lambda^0$  obtenemos la ecuación de Schrödinger del sistema no perturbado, la cual no nos proporciona información adicional. La ecuación de los coeficientes de  $\lambda^1$  es:

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(0)} \quad (1.7)$$

Esta ecuación contiene la función  $\psi_n^{(1)}$ , que es la corrección a la función de onda de primer orden. Resolviendo esta ecuación obtenemos

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (1.8)$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \quad (1.9)$$

De esta manera, la función de onda perturbada a primer orden queda expresada por medio de la siguiente relación:

$$\Psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \quad (1.10)$$

### 1.1.2 Teoría de Doble Perturbación

Para la determinación de las propiedades por medio de la teoría de perturbaciones es necesario conocer al menos la función de onda de primer orden. La ecuación (1.9) no puede conocerse en forma cerrada debido a la suma infinita de estados, es por ello que Dalgarno, Lewis y Stewart [18, 19] proponen un método alternativo que permite calcular valores esperados de operadores a través de ecuaciones más simples (ver Apéndice A).

Los valores esperados pueden aproximarse como energías perturbacionales asociadas con un operador  $W$  por lo que la herramienta apropiada para calcular las correcciones de una manera sistemática es una teoría de doble perturbación propuesta por Hirschfelder *et. al.* [43] la cual se basa en el Hamiltoniano

$$H = H^{(0)} + \lambda V + \mu W. \quad (1.11)$$



La resolución de la ecuación 1.11 es aparentemente muy complicada debido a que la obtención de soluciones explícitas para el caso en que se tenga repulsión interelectrónica, requeriría el conocimiento de la función  $\psi^{(1)}$ . Sin embargo, utilizando las ecuaciones desarrolladas por Dalgarno y sus colaboradores [18, 19] no es necesario encontrar tales funciones para evaluar las correcciones de primer orden de los valores esperados, de forma que estos se pueden expresar en términos de integrales que involucran soluciones de las ecuaciones perturbacionales monoeléctricas de primer orden. Esta alternativa ha sido planteada y explotada por Dalgarno *et. al.* a través de la integrabilidad de las ecuaciones de primer orden monoeléctricas pudiéndose evaluar las correcciones de valores esperados para una variedad de operadores.

Las ecuaciones perturbacionales de Rayleigh-Schrödinger de la subsección 1.1.1 son fácilmente generalizadas para el problema de doble perturbación donde el Hamiltoniano está dado por la Ec. (1.11). La ecuación de valores propios en este caso es

$$(H^{(0)} + \lambda V + \mu W)\Psi = E\Psi. \quad (1.12)$$

La suposición básica para su resolución es que la función de onda  $\Psi$  y la energía  $E$  pueden desarrollarse en series de potencias dobles en  $\lambda$  y  $\mu$ ,

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^n \mu^m \psi^{(n,m)}, \quad (1.13)$$

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^n \mu^m \varepsilon^{(n,m)}. \quad (1.14)$$

Las ecuaciones de diferentes órdenes se pueden deducir a partir de las Ec. (1.12), (1.13) y (1.14) y tienen la forma general

$$H^{(0)}\psi^{(n,m)} + V\psi^{(n-1,m)} + W\psi^{(n,m-1)} = \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^m \varepsilon^{(j,k)} \psi^{(n-j,m-k)}, \quad (1.15)$$

donde se ha impuesto el valor de uno para  $\lambda$  y  $\mu$ . Una expresión general para los términos mezclados de la energía,  $\varepsilon^{(n,m)}$ , puede obtenerse multiplicando la ecuación

(1.15) por  $\psi^*$  e integrando sobre todo el espacio,

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(n,m)} &= \langle \psi | V | \psi^{(n-1,m)} \rangle + \langle \psi | W | \psi^{(n,m-1)} \rangle \\ &- \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^m \varepsilon^{(j,k)} [1 - \delta_{j0} \delta_{k0} - \delta_{jn} \delta_{km}] \langle \psi | \psi^{(n-j,m-k)} \rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

### Valores Esperados

Las propiedades de primer y segundo orden  $\langle W \rangle$  y  $\langle Q \rangle$  asociadas con el operador  $W$  pueden ser expandidas en potencias de los parámetros perturbacionales  $\lambda$  y los coeficientes expresados en términos de las energías perturbacionales  $\varepsilon^{(n,m)}$ .

La expresión para calcular las propiedades de primer orden es

$$\langle W \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \varepsilon^{(n,1)} \quad (1.17)$$

y para las propiedades de segundo orden,

$$\langle Q \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \varepsilon^{(n,2)} \quad (1.18)$$

La forma más conveniente de expresar las energías perturbacionales dobles es la desarrollada a través del teorema de intercambio de Dalgarno es cual esencialmente dice que es posible expresar esta energía en términos de las funciones  $W$ -perturbadas,  $\psi^{(0,m)}$ , es decir, podemos intercambiar las expresiones que involucran a  $W\psi^{(1,m)}$  por otras con  $V\psi^{(0,m+1)}$ .

De esta forma, las expresiones para los valores esperados son

$$\langle W \rangle = \langle \psi | [W + F(H - \langle H \rangle) + (H - \langle H \rangle)F] | \psi \rangle + O(\lambda^2) \quad (1.19)$$

$$\langle Q \rangle = \langle \psi | [W'F + G(H - \langle H \rangle) + (H - \langle H \rangle)G] + |F|^2(H - \langle H \rangle) | \psi \rangle + O(\lambda^2) \quad (1.20)$$

donde  $W' = W - \varepsilon(0,1)$  y  $F$  y  $G$  son operadores que utiliza Dalgarno para calcular la función de onda perturbada a primer y segundo orden, respectivamente:  $\psi^{(0,1)} = F\psi^{(0,0)}$  y  $\psi^{(0,2)} = G\psi^{(0,0)}$  y que pueden calcularse analíticamente a través de un

conmutador como se indica posteriormente en el Capítulo 5 y en el Apéndice A. Por medio del método para hallar  $F$  y  $G$  podríamos calcular estas funciones de forma explícita<sup>2</sup> y las integrales de las Ec. (1.19) y (1.20) pueden resolverse directamente, por lo tanto,  $\langle W \rangle$  se puede calcular exactamente al mismo orden de precisión que la energía (es decir, a un orden de  $\lambda^2$ ).

Para resolver la Ec. (1.15) es necesario recurrir al método desarrollado por Dalgarno, Lewis y Stewart [18] cuyos fundamentos se presentan en el Apéndice A y que se pueden generalizar directamente para el caso de la teoría de perturbaciones doble.

## 1.2 El Método Variacional

El método variacional funciona básicamente de la siguiente forma: supongamos que queremos encontrar las funciones y valores propios de algún Hamiltoniano. El valor esperado de este Hamiltoniano es calculado por medio de una *función de prueba* la cual es una aproximación a la función de onda exacta y que se supone bien comportada y razonable para el problema bajo consideración. La función de prueba es entonces variada y para cada nueva función se evalúa el valor esperado del Hamiltoniano. De acuerdo con el principio variacional, cada uno de estos valores esperados son siempre más grandes que el valor esperado exacto del Hamiltoniano. Por lo tanto, se trata de cambiar la función de onda para hacer que éste sea lo más pequeño posible. Es importante señalar que en este método aparece de manera natural un parámetro para evaluar la precisión de diferentes soluciones aproximadas.

Consideremos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.21)$$

donde  $\Psi$  y  $E$  son la función y energía exacta del Hamiltoniano  $H$ , respectivamente. En general, la forma matemática del Hamiltoniano es tal que esta ecuación no es

<sup>2</sup>Solamente para el caso en el que la perturbación dependa de una sola variable, como se verá más adelante.

separable en ningún sistema de coordenadas conocido, de manera que no podemos hallar la forma analítica de la función  $\Psi$ . Consideremos ahora una función arbitraria  $\xi$  sujeta a la única restricción de que es normalizable sobre el espacio configuracional del sistema cuya función de onda es  $\Psi$ . Supongamos que esta función  $\xi$  es una aproximación a la función de onda  $\Psi$  y que difiere de ella por no más que una variación de primer orden,

$$\xi = \Psi + \delta\Psi \quad (1.22)$$

en base a esta función, consideremos el siguiente funcional

$$\varepsilon[\xi] = \frac{\langle \xi | H | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} \quad (1.23)$$

Se puede demostrar que este funcional es una aproximación a la energía exacta  $E$  y difiere de ésta por sólo un término de segundo orden ( $\varepsilon\Psi$ )

$$\varepsilon[\xi] = E + \frac{\langle \varepsilon\Psi | H - E | \varepsilon\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} \quad (1.24)$$

podemos apreciar que aunque la función de prueba  $\xi$  tiene un error a primer orden, para la energía total es sólo a segundo orden.

Existe además un principio importantísimo para el método variacional: el *principio variacional*, el cual establece que

$$\varepsilon \geq E_0 \quad (1.25)$$

es decir, cualquier función de prueba  $\xi$  conduce a un valor de energía que nunca es menor que la energía del estado basal del sistema  $E_0$ .

Este resultado permite escoger la *mejor* función de onda de entre varias alternativas sobre la base del criterio de mínima energía, lo cual constituye el mayor acierto de esta teoría. Sin embargo, existe una fuerte limitación en este principio, ya que la energía se convierte en un criterio insensible con respecto a la *mejor* función para otras propiedades físicas [76]. Desgraciadamente, la Ec. (1.24) que garantiza que el error a primer orden en la función de onda de prueba conduce a un error de segundo orden

en el valor esperado del Hamiltoniano, no garantiza que para los valores esperados de otros operadores ocurra lo mismo. De forma que, aun obteniéndose una energía muy buena, los valores esperados de otros operadores pueden ser excesivamente pobres. Esto puede pasar, por ejemplo, si un operador particular depende explícitamente de ciertos valores de las coordenadas donde el error es grande. Fenómeno que se presenta por ejemplo, en una propiedad particularmente difícil de determinar: el término de contacto de Fermi, el cual depende de un operador sensible a las propiedades de distribución electrónica cerca del núcleo donde la función de onda debe estar bien descrita para obtener valores precisos.

**Uno de los mayores problemas de la Mecánica Cuántica es por lo tanto, encontrar criterios más sensibles que la energía para describir la función de onda [76].**

Lo anterior constituye uno de los mayores retos dentro de la teoría cuántica moderna.

Podemos resumir finalmente, en base a la teoría que se presenta en este capítulo, lo siguiente. Dentro del cálculo de propiedades, la metodología que ha tenido mejores resultados ha sido la teoría de perturbaciones. Ello se debe fundamentalmente a que el cálculo de las funciones de onda, en este método, no dependen directamente del valor de la energía, que, como se ha visto, es un criterio limitado, permitiendo construir funciones de onda específicas que describan bien alguna propiedad del sistema, ya sea a través de la teoría de perturbaciones o de perturbaciones doble. No obstante la conveniencia de las técnicas perturbacionales, su aplicación a problemas reales es muy limitada por la complejidad que conllevan las ecuaciones de sistemas multielectrónicos. Respecto al método variacional, utilizado ampliamente en química cuántica, es evidente que existe una limitación básica. Es por ello que es necesario encontrar otras metodologías o criterios que permitan determinar confiablemente la precisión de una función de onda y de sus propiedades. Esto con el fin de comparar funciones, en su proceso de construcción y decidir cuál de ellas es la que globalmente

describe mejor al sistema. El gran reto que en esta investigación tratamos de abordar es precisamente explorar este tipo de criterios que, por su generalidad, puedan ser aplicados a cualquier metodología, empírica, semiempírica, *ab initio*, correlacionada, etc. y, de esta forma, establecer un proceso general de construcción de funciones de onda a través del análisis de sus densidades electrónicas.

## CAPITULO 2

# Densidad Electrónica

La densidad electrónica ha sido uno de los conceptos mecano-cuánticos más útiles en los últimos tiempos, no solamente por su significado físico (definida como la probabilidad de encontrar un número de electrones dado por unidad de volumen), sino porque permite una interpretación más conveniente y transparente de los fenómenos físicos y químicos, además de ser la variable básica de muchas teorías contemporáneas de la estructura electrónica de la materia. La conveniencia de trabajar con densidades electrónicas es evidente: la función de onda multielectrónica para un átomo o molécula con  $N$  electrones, cuando  $N$  es grande, es prácticamente inmanejable; por el contrario, la densidad electrónica tiene la ventaja de reducir el problema de  $3N$  o  $4N$  variables al de 3 ó 4 variables (dependiendo si se incluye o no el espín). Por otra parte, la mayoría de las propiedades de interés son fácilmente expresables en términos de las densidades electrónicas. Por supuesto, que la función de onda  $\Psi$ , tiene la ventaja evidente de que satisface la ecuación de Schrödinger, lo cual no se cumple para la densidad electrónica, ya que una vez integrada la información contenida en la función de onda, no podemos hacer uso de tal ecuación. Sin embargo, en las últimas décadas se han desarrollado teorías de la densidad electrónica que ofrecen otras alternativas.

Actualmente existe un gran reto dentro del campo de la teoría de la densidad electrónica por medio de dos proposiciones: el *Principio de Máxima Entropía de Jaynes* (PMEJ) [51] y el Teorema de Hohenberg-Kohn (THK) [44]. Dentro de la teoría de funcionales de la densidad [74], a través del THK, se establece que el conocimiento de la densidad electrónica es suficiente para determinar completamente el estado basal de un sistema no degenerado. Sin embargo, la determinación de la densidad electrónica a primeros principios ha sido una de las limitaciones más importantes de esta teoría. El PMEJ propone que una distribución electrónica con la *máxima entropía* ( $S_{max}$ )<sup>1</sup> es la que más adecuadamente describe al sistema, sobre el resto de las distribuciones que satisfacen las restricciones impuestas. De esta manera, sería posible establecer una solución alternativa al problema de la teoría de funcionales de la densidad: la maximización de la entropía de una densidad debería ser suficiente para determinar la densidad electrónica sin tener que recurrir al principio variacional.

En este capítulo, por medio de los conceptos arriba referidos, tratamos de establecer la relevancia que el concepto de densidad electrónica tiene, especialmente en el ámbito de la química cuántica y del cálculo de estructuras moleculares. Con todo ello, se justifica plenamente que la mejor forma de abordar el problema que en esta tesis se plantea, es por medio del análisis de densidades electrónicas.

## 2.1 Definición y Propiedades

### 2.1.1 Teoría de la Matriz Densidad

El estado mecano-cuántico de un sistema independiente del tiempo de  $N$  partículas está representado por una función de onda que podemos expresar como

$$\Psi = \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N),$$

---

<sup>1</sup>El concepto de entropía se define en el Capítulo 3. Podemos decir solamente que para distribuciones electrónicas tiene la forma  $S = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr$ .



donde cada 'punto'  $\tau_i$  representa las coordenadas de espacio y de espín ( $x_i, y_i, z_i, \sigma_i$ ) de la  $i$ -ésima partícula. Esta función de onda es entonces una función de  $3N$  variables espaciales y  $N$  variables de espín. Para simplificar su análisis, es conveniente introducir una construcción matemática llamada *matriz densidad* que describe todas las partes del espacio. Su introducción se justifica por la conveniencia de reducir el problema de  $4N$  variables al de  $4p$  variables (para  $p = 1, 2, \dots$ ). Más aun, la mayoría de las propiedades físicas de sistemas electrónicos sólo dependen de una o dos variables, de manera que, en general,  $p$  no es mayor a dos.

Comenzamos con el formalismo definiendo la *matriz densidad reducida de orden*  $p$ ,  $\Gamma^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p)$ , para un sistema de  $N$  partículas idénticas caracterizadas por medio del estado puro  $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)$  como

$$\Gamma^{(p)} = \binom{N}{p} \int \Psi^*(\tau_1, \dots, \tau_p, \tau_{p+1}, \dots, \tau_N) \Psi(\tau'_1, \dots, \tau'_p, \tau_{p+1}, \dots, \tau_N) d\tau_{p+1} \dots d\tau_N, \quad (2.1)$$

donde hemos simplificado  $\Gamma^{(p)} = \Gamma^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p)$ .

La cantidad  $\Gamma^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_p$  representa la probabilidad de que  $p$  partículas se encuentren en el elemento de volúmen indicado cuando las restantes  $N - p$  partículas tienen una posición y espín arbitrarios.

La definición de matriz densidad de orden  $p$  resulta útil para expresar en términos de ésta, el valor esperado de un operador  $G$  que depende de  $p$  partículas,

$$\langle G \rangle = \int G(1, 2, \dots, p) \Gamma^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_p. \quad (2.2)$$

De la Ec. (2.1) se puede definir la matriz densidad reducida de primer orden como

$$\gamma(\tau | \tau') = N \int \Psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \Psi(\tau'_1, \tau_2, \dots, \tau_N) d\tau_2 \dots d\tau_N, \quad (2.3)$$

donde la integración se hace sobre las  $N - 1$  partículas restantes. La forma diagonal de esta matriz es entonces  $\gamma(\tau) = \gamma(\tau | \tau)$ .

La correspondiente matriz reducida libre de espín está dada por

$$\gamma(r|r') = \int \gamma(\tau|\tau') d\sigma \quad (2.4)$$

y la representación diagonal de esta matriz  $\gamma(r) = \gamma(r|r)$  es la densidad de carga total del sistema,  $\rho(r)$ .

Existe una relación entre la matriz densidad  $\gamma(\tau|\tau')$  y su contraparte  $\gamma(r|r')$ . Si  $O$  es una suma de operadores hermitianos monoeléctricos  $O_i$ , tal que  $O\Psi = \lambda\Psi$ , es fácil mostrar que  $[O_i, \gamma(\tau, \tau')] = 0$ . De aquí se sigue que  $\gamma$  es diagonalizable en bloques en cualquier conjunto de funciones de base que consista de funciones propias de  $O_i$ . Existen varios operadores interesantes de este tipo, por ejemplo los operadores de momento angular orbital y de espín,  $L_z$  y  $S_z$  y el operador paridad  $P$ . En el caso de espín tenemos

$$S_z \Psi = M\Psi, \quad (2.5)$$

donde  $S_z = \sum S_z(i)$ .

En consecuencia, la dependencia de espín en  $\gamma(\tau, \tau')$  debe ser diagonal en bloques  $\alpha$  y  $\beta$ , esto es

$$\gamma(\tau, \tau') = \gamma_\alpha(r, r')\alpha(\sigma)\alpha(\sigma') + \gamma_\beta(r, r')\beta(\sigma)\beta(\sigma'), \quad (2.6)$$

donde utilizamos

$$\gamma(r, r') = \gamma_\alpha(r, r') + \gamma_\beta(r, r'). \quad (2.7)$$

En el caso de sus representaciones diagonales tenemos

$$\gamma(r) = \gamma_\alpha(r)\alpha^2(\sigma) + \gamma_\beta(r)\beta^2(\sigma), \quad (2.8)$$

que hemos obtenido utilizando la relación

$$\gamma(r) = \rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r). \quad (2.9)$$

La integración espacial en (2.8) produce

$$\int \gamma(\tau) dr = N_\alpha \alpha^2(\sigma) + N_\beta \beta^2(\sigma), \quad (2.10)$$

donde

$$N_\alpha = \int \gamma_\alpha(\tau) d\tau, \quad (2.11)$$

$$N_\beta = \int \gamma_\beta(\tau) d\tau. \quad (2.12)$$

Integrando sobre espín obtenemos la normalización

$$\int \gamma(\tau) d\tau = \int \rho(r) dr = N_\alpha + N_\beta = N. \quad (2.13)$$

Otra matriz interesante se puede obtener al analizar el valor esperado de  $S_z$  en términos de la matriz densidad. De las ecuaciones (2.2) y (2.5) se obtiene

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \int S_z \gamma(\tau, \tau') d\tau d\tau' \\ &= \int S_z \gamma(\tau) d\tau = M \\ &= \frac{(N_\alpha - N_\beta)}{2}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Esta relación y las propiedades de las matrices definidas en las ecuaciones (2.11) y (2.12) sugieren la existencia de otra función

$$\begin{aligned} \int \gamma_U(\tau) d\tau &= \int \rho_U(r) dr = 2M \\ &= (N_\alpha - N_\beta); \end{aligned} \quad (2.15)$$

en general,  $\gamma_U(\tau, \tau')$  es la matriz densidad neta de espín, función que se define entonces como

$$\rho_U = \rho_\alpha - \rho_\beta. \quad (2.16)$$

En términos de esta propiedad se introduce la llamada *densidad de espín* [67]:

$$\rho_s = \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)}{(N_\alpha - N_\beta)}, \quad (2.17)$$

tal que cumple la relación

$$\int \rho_s(\tau) d\tau = 1. \quad (2.18)$$

## 2.1.2 Propiedades Estructurales

La densidad electrónica, por su carácter funcional, presenta ciertas propiedades inherentes a sus características matemáticas, llamadas *propiedades estructurales*. A pesar de que la densidad electrónica ha sido uno de los conceptos más útiles en química y física, la demostración rigurosa de sus propiedades estructurales, ha sido difícil, excepto para su comportamiento en el origen y a grandes distancias, aun para sistemas tan simples como los atómicos. Algunas de las principales propiedades estructurales que se han estudiado son las siguientes: (i) La condición de cusp que describe el comportamiento de la densidad cerca del núcleo, (ii) el comportamiento de  $\rho(r)$  a grandes distancias y (iii) su decaimiento monotónico y curvatura. En esta sección presentamos un breve resumen de todas ellas.

### Comportamiento de la Densidad Cerca del Núcleo

La ecuación de Schrödinger de sistemas atómicos presenta una singularidad en el origen debida al potencial coulombico. Las singularidades coulombicas fueron estudiadas por Kato [63] quien introdujo la llamada condición de cusp. Steiner [87] extendió esta condición para el caso de la densidad de carga

$$\left(\frac{d\rho(r)}{dr}\right)_{r=0} = -2Z\rho(0). \quad (2.19)$$

### Comportamiento Asintótico

El comportamiento de la función de onda a grandes distancias del núcleo ha sido extensamente estudiado [2, 71, 45, 58, 83, 3] y se han deducido varias cotas superiores para describir este tipo de comportamiento. En particular, Hoffmann-Ostenhoff *et al* [45] dedujeron una expresión para la cota superior de la densidad de carga, la cual a grandes distancias debe satisfacer la relación

$$|\rho(r)|^{1/2} \leq kr^{\gamma-1} \exp(-\sqrt{2\epsilon}r), \quad (2.20)$$

para  $r \geq r_0$ . En esta expresión,  $\epsilon$  es el primer potencial de ionización y

$$\gamma = \frac{Z}{\sqrt{2\epsilon}}, \quad (2.21)$$

$$r_0 \geq \frac{Z}{\epsilon}, \quad (2.22)$$

Además, en este trabajo [45] se concluyó que  $Z$  debía ser realmente una carga nuclear efectiva  $Z^* = Z - n + 1$ , (donde  $n$  es el número de electrones). Esto fue posteriormente confirmado por Davidson [58] y luego por Almladh y Von Barth [3] quienes llegaron a deducir la forma correcta del factor preexponencial.

### Monotonidad y Curvatura

La información acerca de las primeras y segundas derivadas de  $\rho(r)$  está menos estudiada que la condición de cusp y el comportamiento asintótico y se basa generalmente en estudios numéricos. Se sabe, por definición, que la densidad  $\rho(r)$  es positiva en todo el espacio pero solamente numéricamente conocemos que la densidad de carga esféricamente promediada para estados basales es monótonicamente decreciente [79].

March [69] ha establecido una generalización del teorema de Kato (Ec. (2.19)) para un número arbitrario de capas cerradas atómicas para electrones no interactuantes en un potencial coulombico. La densidad de la  $n$ -ésima capa cerrada relacionada a un estado  $s$  es

$$\frac{d\rho_n(r)}{dr} = -2Z\rho_{ns}(0). \quad (2.23)$$

La Ec. (2.23) puede ser sumada sobre un número arbitrario de capas cerradas para dar la densidad total  $\rho(r)$ . Más aún, como  $\rho(r) > 0$ , entonces,  $d\rho(r)/dr < 0$ , mostrando que la densidad electrónica total para este modelo decrece monótonicamente desde el origen. A la fecha, ninguna otra propiedad estructural de  $\rho(r)$  ha sido obtenida rigurosamente.

Por otro lado, es sabido que dentro del esquema de la aproximación de masa nuclear finita la densidad es una función convexa monótonicamente decreciente [42].

En un sentido geométrico, la propiedad de convexidad indica que ninguna parte del arco de la función  $\rho(r)$  se encuentra arriba de la cuerda que une a los puntos iniciales y finales del arco. Si la segunda derivada  $\rho''(r)$  existe en cada punto del intervalo  $[0, \infty)$ , entonces una condición necesaria y suficiente para que  $\rho(r)$  sea convexa es que tengamos

$$\rho''(r) \geq 0 \quad \text{para } 0 \leq r < \infty. \quad (2.24)$$

Angulo *et. al.* [1] han estudiado la convexidad de  $\rho(r)$  usando funciones de onda Hartree-Fock. Ellos encuentran que  $\rho(r)$  es convexa para  $Z=1,2,7-15$  y  $33-44$ , mientras que para el resto de los átomos que fueron estudiados se encontró una región pequeña no convexa.

Más recientemente, Esquivel *et. al.* [23] han demostrado formalmente para todos los átomos de la tabla periódica que la propiedad estructural general que incorpora todas las características estructurales empíricas atribuidas a  $\rho(r)$  es la pseudoconvexidad. La pseudoconvexidad de una función es un tipo de convexidad que se determina por medio de la desigualdad de Jensen. Estos autores demuestran formalmente que la densidad electrónica obedece esta desigualdad.

$$(r_1 - r_2)\rho'(r_2) > 0. \quad (2.25)$$

Esta relación implica que  $\rho(r_1) > \rho(r_2)$ . La afirmación de que la densidad es pseudoconvexa es la afirmación más fuerte que puede hacerse acerca de las propiedades estructurales de la densidad atómica.

### 2.1.3 Propiedades Físicas

En esta sección incluimos algunas de las propiedades calculadas a partir de la densidad electrónica, relacionadas directa o indirectamente a algún observable. Nos centramos principalmente en los momentos de la densidad, los cuales nos proporcionan información respecto de regiones específicas de la distribución electrónica además de que algunos de ellos se relacionan con propiedades físicas medibles experimentalmente.

El Término de Contacto de Fermi es otra propiedad que es de especial interés por la dependencia que guarda con la densidad de espín.

### Momentos de la Densidad

La información acerca de la densidad electrónica en alguna región específica de un átomo se obtiene fácilmente de sus valores esperados o momentos de la densidad proporcionados por la siguiente relación

$$\langle r^n \rangle = \int r^n \rho(r) r^2 dr. \quad (2.26)$$

En este estudio calculamos momentos de la densidad con  $n = -2$  a  $n = 4$ . Varias propiedades atómicas están directamente relacionadas a la Ec. (2.26). A continuación presentamos un breve resumen de algunas de estas propiedades con el fin de mostrar su dependencia con la densidad [30].

**Momentos Dipolar, Cuadrupolar y Octupolar** Estas propiedades se refieren a la distribución de la carga en una molécula y están definidos en términos de los momentos de la densidad. Experimentalmente, pueden ser determinados a partir del efecto Stark o a partir de estudios de polarización eléctrica. Teóricamente, en estas propiedades hay fuerte dependencia del conjunto de funciones de base seleccionado. Asimismo, estas propiedades son sensibles a la correlación electrónica la cual es esencial para obtener concordancia con el experimento.

**Susceptibilidad Magnética ( $\chi$ )** El concepto de susceptibilidad magnética está asociado con la interacción entre un sistema y un campo magnético externo homogéneo, el cual induce un momento magnético en el sistema. Si el sistema no tiene un momento magnético permanente se trata de un sistema diamagnético; en caso contrario, este es paramagnético. La susceptibilidad diamagnética resulta de particular interés, ya que la mayoría de los átomos son diamagnetos. En el marco teórico de la

Mecánica Cuántica, se puede demostrar que  $\chi$  está dada por:

$$\chi = \frac{N_a e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle, \quad (2.27)$$

donde  $N_a$  es el número de Avogadro,  $e$  la carga del electrón,  $m$  su masa y  $c$  la velocidad de la luz.

**Polarizabilidad eléctrica** La polarizabilidad dipolo eléctrico de un átomo o molécula describe la respuesta de la nube electrónica a un campo eléctrico externo. Esta respuesta se manifiesta en términos de *momentos inducidos*, los cuales se expresan en términos del potencial externo aplicado. Usando la aproximación de Hasse-Kirkwood-Vinti [50] para la polarizabilidad estática, las polarizabilidades se pueden expresar en términos de la susceptibilidad diamagnética  $\chi$ , de acuerdo a la siguiente relación

$$\alpha = \frac{16}{a_0} \left( \frac{mc^2 \chi}{N_a e^2} \right), \quad (2.28)$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr. O bien, en términos de momentos de la densidad

$$\alpha = \frac{4}{9a_0} \langle r^2 \rangle. \quad (2.29)$$

**Apantallamiento nuclear magnético** Experimentalmente se ha encontrado que cuando un átomo se coloca en un campo magnético homogéneo, el campo interno causado por el movimiento de los electrones se orienta en dirección opuesta al campo externo  $B_0$  y produce un campo apantallante en el núcleo que es proporcional a éste. El campo apantallante es pequeño en comparación con el campo externo pero es importante en la medida de momentos magnéticos nucleares. El campo magnético efectivo sobre el núcleo es:

$$H = H_0(1 - \sigma), \quad (2.30)$$

donde  $\sigma$  es el tensor del apantallamiento nuclear magnético, el cual es característico para cada átomo. En mecánica cuántica  $\sigma$  puede calcularse en términos del valor



esperado de  $r^{-1}$

$$\sigma = \frac{\alpha_{ef}}{3} \langle r^{-1} \rangle, \quad (2.31)$$

donde  $\alpha_{ef}$  es la constante de estructura fina.

**Término de Contacto de Fermi** Esta propiedad representa la interacción entre el momento magnético de espín de un electrón  $\mu_e$  y el momento magnético de espín de un núcleo  $\mu_I$ . Esta interacción es efectiva a distancias muy cortas y sólo contribuyen los orbitales que son diferentes de cero en el núcleo: en átomos, este término surge de orbitales  $s$ .

El Término de Contacto de Fermi se mide experimentalmente a través de la constante de estructura hiperfina  $A$

$$A_{1/2} = (16\pi/3)\mu_e\mu_I\mu_N\mu_B \left( \frac{\rho_s(0)}{I} \right), \quad (2.32)$$

donde  $\rho_s(0)$  es la densidad de espín en el núcleo,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $\mu_N$  es el magnetón nuclear e  $I$  es el espín nuclear.

## 2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

Una teoría completa de densidad electrónica de estados basales de átomos y moléculas, si bien es posible en principio, necesitaría soluciones precisas del problema multi-electrónico. Podemos evitar este problema a través del Principio de Correspondencia de Bohr el cual establece que las predicciones de la mecánica cuántica se aproximan a aquellas de la mecánica clásica en el límite de números cuánticos grandes. Tal límite es posible alcanzarlo cuando el número de electrones  $N$  del sistema es suficientemente grande. En este caso la teoría de densidades electrónicas puede ser deducida y aplicada de forma práctica.

Esta teoría fue establecida por Thomas [88] y Fermi [29], independientemente, y aplicada en átomos. Un trabajo posterior importante es el de Dirac [16] quien mostró

cómo el intercambio electrónico puede ser incorporado al funcional universal. Gombás [38] y otros autores establecieron la forma de incluir la correlación electrónica. Sin embargo, no fué sino hasta después de más de cuarenta años que esta teoría fue completada por Hohenberg y Kohn [44]. Ellos establecieron un teorema que afirma que para un estado no degenerado, la energía es una función que sólo depende de la densidad electrónica. No obstante que este teorema concluye formalmente la teoría, el problema central de la forma del funcional permanece abierto. El gran acierto de la teoría de Thomas-Fermi es que permite obtener expresiones funcionales explícitas adecuadas, las cuales se hacen cada vez más precisa a medida se va acercando al Principio de Correspondencia de Bohr.

La teoría de Thomas-Fermi parte de la suposición que en un átomo o molécula se puede definir una energía potencial  $V(\mathbf{r})$ , que es posible calcular autoconsistentemente y que puede aplicarse a cada uno de los  $N$  electrones independientemente. De esta forma, la ecuación de Schrödinger multielectrónica se reduce a una ecuación monoeléctronica para el estado más bajo ocupado de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli. La densidad electrónica del estado basal  $\rho(r)$ , en esta aproximación, se obtiene simplemente sumando las raíces de las funciones de onda normalizadas de estos  $N$  estados más bajos.

El logro de esta teoría es haber demostrado que en el límite, cuando  $N$  es realmente grande, la densidad electrónica del estado basal puede ser calculada directamente del potencial  $V(\mathbf{r})$  en la ecuación de Schrödinger

$$\nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_i - V(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.33)$$

evitando el cálculo de la función de prueba  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Considerando que ha sido necesario resolver la ecuación de Schrödinger mediante métodos numéricos para las funciones de onda  $\psi_i$ , aun en átomos, la simplificación que proporciona la relación directa entre  $\rho(\mathbf{r})$  y  $V(\mathbf{r})$  permite numerosas aplicaciones de esta teoría especialmente para los métodos analíticos.

En 1964 Hohenberg y Kohn [44] establecen dos teoremas fundamentales mostrando que para estados basales el modelo Thomas-Fermi puede ser considerado como una aproximación a una teoría exacta, la *teoría de funcionales de la densidad*: existe un funcional exacto para la energía,  $E[\rho]$  y existe también un principio variacional para éste.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece el uso de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  como una variable básica y se enuncia como: *El potencial externo  $V(\mathbf{r})$  se determina completamente, excepto por una constante, mediante la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$* . De esta forma,  $\rho(\mathbf{r})$  determina el estado basal de la función de onda y todas las demás propiedades del sistema. Por ejemplo, la energía cinética, potencial y total pueden ser determinadas a través de su dependencia con la densidad:

$$E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.34)$$

donde se usa la notación  $E_V$  para indicar la dependencia explícita de  $E$  con el potencial;  $V_{ne}[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$  son las energías núcleo-electrón y de repulsión interelectrónica respectivamente.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn proporciona un principio variacional para la energía. Este se lee como: *Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ ,*

$$E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}], \quad (2.35)$$

donde  $E_V[\tilde{\rho}]$  es el funcional de la energía de (2.34). Este teorema es análogo al principio variacional para funciones de onda.

## 2.3 Principio de Jaynes

El principio de *Máxima Entropía de Jaynes* [51] (MEP) puede expresarse de la siguiente forma:

Dado un conjunto de datos,  $D = (d_1, d_2, \dots)$  para un cierto experimento, la distribución de probabilidad  $p = (p_1, p_2, \dots)$  que describe  $D$  debe maximizar la expresión de la entropía<sup>2</sup>

$$S = - \sum_i p_i \ln p_i,$$

con respecto a toda  $p$  que satisface  $D$ . Si existe más de una distribución de probabilidad que satisfaga las restricciones impuestas por los datos, entonces *la distribución de probabilidad con el mayor valor de  $S$  será la selección más apropiada.*

Jaynes ha utilizado este principio en múltiples casos, tanto termodinámicos como mecánico-cuánticos: al formalismo de la matriz densidad, el cual hace posible el tratamiento del fenómeno dependiente del tiempo; a la relación de pérdida de información e irreversibilidad; al tratamiento de procesos de relajación aplicados a procesos radiativos y a la electrodinámica cuántica.

Así, esta teoría general, es posible utilizarla en el caso que nos concierne: las distribuciones electrónicas, con lo cual es posible, al menos en principio, determinar las densidades electrónicas sin otro criterio que el de la entropía.

---

<sup>2</sup>El análisis detallado de estos conceptos se presenta en el Capítulo 3.

## CAPITULO 3

# Teoría de la Información

El concepto de información como una cantidad relacionada a la entropía apareció inicialmente en 1894 con Boltzmann [6], quien establece que cada pieza de información obtenida de un sistema físico está relacionado a un número decreciente de sus posibles estados; por lo tanto, el incremento en la entropía significa *pérdida de información*. En 1929 Szillard [?]szi desarrolló esta idea para el caso general de información en física. En 1932 von Neumann [73] hizo uso del concepto de información en mecánica cuántica y física atómica. Y en 1948 Shannon [84] publicó su trabajo fundamental sobre teoría de la información. Surgiendo originalmente como una *teoría especial de comunicaciones*, muy pronto excedió sus límites iniciales y encontró una amplia variedad de aplicaciones en áreas científicas y técnicas.

A través del trabajo de Wiener [89] se ha encontrado aplicación para la teoría de la información en biología y psicología. Algunos problemas importantes de conservación, procesamiento y transmisión de información en seres vivos fueron resueltos, tales como la decodificación de la información genética, estimación de la posibilidad de generación espontánea de vida en la tierra; formulación de las leyes fundamentales de la termodinámica biológica; análisis de bioenergética, etc. Aunque la aplicación de

la teoría de la información es aún limitada en química y física, se ha presenciado un creciente interés en los últimos años por esta teoría dentro de estas disciplinas.

En años recientes el incremento en el uso de las matrices densidad y la teoría de funcionales de la densidad de estructuras electrónicas ha centrado su atención en la función densidad electrónica y en la matriz densidad de primer orden. La teoría de la información proporciona herramientas particularmente útiles para el análisis de estas funciones a través de la entropía informacional. Aunado a ello, existe actualmente un interés particular en relacionar este concepto con cantidades físicas. Este concepto, contrariamente a la mayoría de las cantidades definidas en espacio de posiciones o momentos, no es un valor esperado de ningún operador del espacio de Hilbert. Es por ello que la elucidación de los conceptos información teórica, es de gran relevancia dentro del quehacer científico para entender su significado físico en la caracterización de sistemas electrónicos.

En este capítulo presentamos los fundamentos y definiciones básicas de esta teoría, así como sus aplicaciones dentro del campo de la química, tanto experimental como teórica. Centramos nuestra atención especialmente en los avances que se han realizado en la aplicación de la teoría de la información en distribuciones electrónicas de átomos y moléculas.

### 3.1 Conceptos Básicos en la Teoría de la Información

La teoría de la información (TI) surge como una necesidad dentro de la mecánica estadística debido a que en esta ciencia, la asignación de probabilidades para los diferentes eventos es fundamental; la teoría de la información proporciona herramientas básicas para este propósito. El objetivo principal de esta disciplina consiste en el desarrollo y aplicación de procedimientos sistemáticos que permitan *estimar*

las propiedades y comportamiento de un sistema físico del que sólo se tiene *información limitada*. Por ejemplo, dentro del contexto de la mecánica cuántica, esta *información limitada*, significa información insuficiente para determinar un estado mecano-cuántico único para el sistema.

En la asignación de probabilidades surge un concepto nuevo: la *información faltante* (IF), que se entiende como la información requerida para determinar la inferencia correcta. Esta *información faltante*, de acuerdo al formalismo de la teoría de la información, se puede establecer cuantitativamente a través de una función que depende de la distribución de probabilidades. Si consideramos una distribución probabilística discreta con probabilidades para cada inferencia  $P_1, P_2, \dots, P_n$ , la información faltante definida como  $IF(P_1, P_2, \dots, P_n)$ , representa una medida numérica de la cantidad de información adicional necesaria para reducir la distribución de probabilidades dada, hasta una última distribución en la cual algunas inferencias tienen una probabilidad de uno y otras de cero.

### 3.1.1 Información Faltante

Uno de los objetivos principales de la teoría de la información es encontrar expresiones matemáticas que describan adecuadamente la función *Información Faltante*,  $IF$ . Con este fin se ha desarrollado gran parte de la teoría que en esta sección presentamos. Obtendremos la expresión más general para esta función, que posteriormente se aplicará a sistemas electrónicos.

Consideremos una distribución de probabilidades discreta con probabilidades para cada evento  $P_1, P_2, \dots, P_n$ , la función  $IF(P_1, P_2, \dots, P_n)$  debe satisfacer tres condiciones, a saber:

#### *Condición I*

La función  $IF(P_1, P_2, \dots, P_n)$  debe ser una función continua de las probabilidades  $P_1, P_2, \dots, P_n$ .

### Condición II

Si todas las probabilidades son iguales, es decir,  $P_j = 1/n$  para toda  $j$ , entonces  $IF(1/n, 1/n, \dots, 1/n)$  deberá ser una función monotónicamente creciente del entero positivo  $n$ .

### Condición III

Esta última condición es una relación de consistencia para todas las posibles agrupaciones de las inferencias dada una hipótesis. Consideremos  $n$  inferencias  $A_1, A_2, \dots, A_n$ , cada una de las cuales con una probabilidad inicial  $P_1, P_2, \dots, P_n$ , y arregladas en  $n'$  grupos mutuamente excluyentes. Las primeras  $k$  inferencias están agrupadas en una sola inferencia  $(A_1 \vee A_2 \dots \vee A_k)$  con probabilidad  $P'_1$  igual a  $(P_1 + P_2 + \dots + P_k)$  y así sucesivamente hasta el grupo  $n'$ . La probabilidad de que  $A_1$  sea la inferencia correcta dada la hipótesis original y la aseveración de que el grupo 1 es el correcto es  $P_1/P'_1$  y similarmente para el resto de las inferencias. De esta manera, la función  $IF$  deberá satisfacer la siguiente relación de consistencia,

$$\begin{aligned} IF(P_1, P_2, \dots, P_n) &= IF(P'_1, P'_2, \dots, P'_{n'}) \\ &+ P'_1 IF(P_1/P'_1, \dots, P_k/P'_1) + \dots + \\ &+ P'_{n'} IF(\dots, P_N/P'_{n'}), \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde  $IF(P'_1, P'_2, \dots, P'_{n'})$  es la información faltante para cada grupo y  $P'_1$  es la probabilidad pesada del grupo 1,  $P'_2$  del grupo 2 y así sucesivamente para todos los  $n'$  grupos.

Esta relación establece que la información faltante total es la suma de la información necesaria para determinar el grupo correcto más la suma de las probabilidades pesadas de la información necesaria para determinar la inferencia final de ese grupo. Es decir, primero necesitamos información para determinar en qué grupo se encuentra la inferencia correcta y una vez determinado éste, necesitamos más información para determinar cuál de las inferencias de ese grupo es la correcta.



La *Condición I* nos permite trabajar con probabilidades que sean exclusivamente números racionales. Por lo tanto, nuestro problema ahora es determinar la forma de  $IF(P_1, P_2, \dots, P_n)$  cuando las probabilidades están restringidas a ser números racionales. Vamos a considerar el caso especial en que todas las inferencias son igualmente probables, con probabilidad  $1/N$ , donde  $N$  es el número de inferencias. Si además agrupamos las inferencias en  $n$  grupos con una probabilidad de  $P_i = N/m_i$  cada grupo, la *Condición III* establece que  $IF$  se puede expresar como

$$IF(1/N, \dots, 1/N) = IF(P_1, \dots, P_n) + P_1 IF(1/m_1, \dots, 1/m_1) + \dots + P_n IF(1/m_n, \dots, 1/m_n). \quad (3.2)$$

Para simplificar las ecuaciones vamos a introducir una abreviación, si tenemos  $n$  inferencias igualmente probables, es decir, cada inferencia con una probabilidad de  $1/n$ , definimos una función  $F(n)$ ,

$$F(n) \equiv IF(1/n, \dots, 1/n). \quad (3.3)$$

de esta forma, la ecuación (3.2) se transforma en

$$F(N) = IF(P_1, \dots, P_n) + \sum_{j=1}^n P_j F(m_j). \quad (3.4)$$

Necesitamos ahora determinar la forma de la función  $F(n)$ . Para ello consideremos un caso especial, supongamos que cada uno de los grupos tienen un mismo número de elementos  $m$ , es decir,  $m_j = m$ , tenemos entonces

$$\sum_{j=1}^n P_j F(m_j) = \sum_{j=1}^n P_j F(m) = F(m) \sum_{j=1}^n P_j = F(m). \quad (3.5)$$

En este caso, la ecuación (3.4) es

$$F(nm) = F(n) + F(m). \quad (3.6)$$

La función que inmediatamente se sabe cumple esta condición es la función logaritmo:

$$F(n) = K \ln(n). \quad (3.7)$$

Ya que  $IF$  debe ser una función monótonicamente creciente del entero positivo  $n$ , de acuerdo a la *Condición II*,  $K$  debe ser escogida positiva.

Regresando al caso general, de la ec. (3.4), podemos resolver para  $IF$

$$\begin{aligned}
 IF(P_1, \dots, P_n) &= F(N) - \sum_{j=1}^n P_j F(m_j) \\
 &= \sum_{j=1}^n P_j [F(m_j) - F(N)] \\
 &= - \sum_{j=1}^n P_j [K \ln m_j - K \ln N] \\
 &= -K \sum_{j=1}^n P_j \ln \left( \frac{m_j}{N} \right) \\
 &= -K \sum_{j=1}^n P_j \ln P_j. \tag{3.8}
 \end{aligned}$$

Finalmente hemos llegado a que la cantidad de información faltante de una distribución de probabilidad con probabilidades iguales  $P_j$  dadas ciertas inferencias exhaustivas y mutuamente exclusivas sobre la hipótesis, se expresa de la siguiente manera:

$$IF(P_1, \dots, P_n) = -K \sum_{j=1}^n P_j \ln P_j. \tag{3.9}$$

Para puntualizar este desarrollo, es importante señalar que se puede demostrar formalmente que esta forma matemática de  $IF$  es la única que cumple las condiciones impuestas [10].

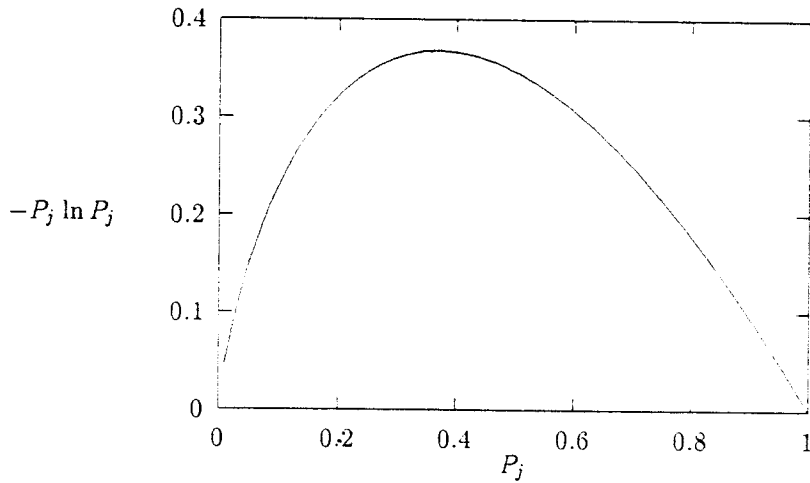


Figura 3.1: Comportamiento de la función  $P_j \ln P_j$

#### *Algunas Propiedades de la Función IF*

Consideremos la función  $-P_j \ln P_j$  en el rango  $0 \leq P_j \leq 1$ , sujeta a la condición de normalización

$$\sum_{j=1}^n P_j = 1. \quad (3.10)$$

Si graficamos esta función en términos de  $P_j$ , es posible observar el comportamiento indicado en la Figura 3.1. Se aprecia que la función nunca es negativa y es cero en los puntos inicial y final.

Una consecuencia de las propiedades de la función  $-P_j \ln P_j$  es que ningún término de la función  $IF$  es negativo. Cualquier inferencia con probabilidad diferente de cero o uno, produce una contribución positiva a  $IF$  y conduce a la necesidad de información adicional. Si una inferencia es imposible para la hipótesis ( $P_j = 0$ ), entonces esta no contribuye al valor de la función  $IF$ , por lo que no necesitamos más información

para excluirla. Si una inferencia es cierta para la hipótesis ( $P_j = 1$ ), entonces esta no contribuye a la función  $IF$ . En este último caso, la condición de normalización obliga a que el resto de las probabilidades sean cero por lo que el valor de  $IF$  es cero, lo cual concuerda con que no necesitamos información adicional para determinar la inferencia correcta. Cero es el valor numérico mínimo de  $IF$  y ocurre sólo cuando tenemos la certeza de cuál inferencia es la correcta.

El valor extremo de la función  $IF$  ocurre (y se puede demostrar) cuando  $P_j = 1/n$  para toda  $j$  y es un máximo como se puede apreciar en la figura. En este caso,  $IF$  toma la forma

$$(IF)_{max} = +K \ln n; \quad (3.11)$$

es decir, para un número  $n$  fijo de inferencias, la cantidad de información faltante de la distribución de probabilidades alcanza su valor máximo cuando todas las inferencias son igualmente probables, que es cuando tenemos *menos* información.

Como conclusión de este desarrollo podemos decir lo siguiente: la función  $IF$  es la medida de la *información faltante* de una distribución de probabilidad dada en el sentido de que expresa cuantitativamente la cantidad de información que debe ser dada para determinar la inferencia correcta. Esta función depende solamente de la distribución de probabilidad inicial. La función  $IF$  mide la *cantidad* de información faltante, sin embargo, no dice nada acerca del *tipo* de información faltante.

### **Criterios de asignación de probabilidades**

Existen dos criterios que nos permiten, dada una hipótesis y un conjunto de inferencias, decidir la distribución de probabilidades más apropiada.

#### *Criterio I*

*La asignación de probabilidades debe reflejar y reproducir la información que se tiene o explícitamente se asume.*

Este criterio se implementa transcribiendo nuestra información dada en la hipótesis, en forma matemática como restricción a una distribución de probabilidades aceptable.

### *Criterio II*

*De entre todas las distribuciones de probabilidad que satisfacen el Criterio I, escogemos como la mejor aquella que tiene el valor mayor de Información Faltante.*

Aunque este principio puede parecer débil, en realidad el esquema general, incluyendo este criterio, es suficiente para tener una teoría exitosa dentro de la mecánica estadística.

### **3.1.2 Diferentes Definiciones de Entropías Informacionales**

Analizando la ecuación (3.9) se puede observar una gran similitud matemática de la función  $IF$  con la función termodinámica de entropía. Esto ha dado lugar a que a la Información Faltante se le llame en forma genérica *entropía informacional*. La expresión para la  $IF$  dada por la Ec. (3.9) representa la forma funcional de la información faltante y puede ser aplicada a cualquier distribución de probabilidad.

Existe una gran variedad de distribuciones probabilísticas susceptibles de ser analizadas por medio de la teoría de la información, ello permite el desarrollo de diversas expresiones que cumplen con los axiomas impuestos por la teoría. En esta sección presentamos algunas de las expresiones más sobresalientes para la entropía que pueden aplicarse a sistemas electrónicos. Las definiciones de entropía que revisaremos son las que desarrollaron Shannon [84], Jaynes [51] y Kullback [59].

#### **Entropía de Shannon**

Los conceptos discutidos en la Sección 3.1.1 fueron introducidos originalmente por Shannon [84], quien propone que debido a la similitud de la ecuación (3.9) con el concepto de entropía en termodinámica estadística, es posible hacer una analogía

directa entre estas dos expresiones. De esta manera, asigna el valor de la constante de Boltzman,  $k$ , a la constante  $K$  de la ecuación (3.9) (ello es posible debido a la generalidad de la ecuación). En tal caso, la información faltante es la llamada *entropía de Shannon* y se representa por  $S$ :

$$S \equiv S(P_1, \dots, P_n) \equiv -k \sum_{j=1}^n P_j \ln P_j; \quad (3.12)$$

esta expresión es aplicable a *cualquier* distribución de probabilidad, es decir, es *universal*.

Es importante señalar que este resultado puede ser relacionado directamente con algunas cantidades termodinámicas reemplazando la entropía informacional por su equivalente  $S_{termo}$ , evaluada de la distribución canónica, de hecho, esta es la razón de utilizar notación similar, sin embargo, *no todos* los resultados de la teoría de la información pueden ser transcritos. Las dos cantidades,  $S$  y  $S_{termo}$  tienen mucho en común pero *no* son iguales, la función  $S$  es la más general ya que además es aplicable a sistemas fuera del equilibrio, para los cuales  $S_{termo}$  ni siquiera está definida.

La generalización de este concepto para el caso de distribuciones de probabilidad continuas es inmediata. Cuando la distribución de probabilidad es la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , la entropía de Shannon puede expresarse como:

$$S = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.13)$$

La interpretación de los conceptos arriba referidos es útil: la entropía informacional es la medida general de la *información faltante*, en el sentido de información adicional necesaria para lograr el óptimo estado de conocimiento acerca del sistema. En mecánica cuántica, este estado óptimo está limitado por los principios de la teoría y puede interpretarse en su lugar como el estado mecano-cuántico *correcto* para describir al sistema.

El *Criterio II* de asignación de probabilidades puede enunciarse en el caso de las entropías de Shannon de la siguiente manera: Si existe más de una distribución de

probabilidad que satisfaga las restricciones impuestas por la teoría, la distribución *correcta* es la que maximiza a  $S$ . Este criterio se le conoce como *Principio de entropía máxima* y fue establecido por Jaynes *et.al.* [51]

### Entropía de Jaynes y Conjetura de Collins

Dentro del contexto de la química cuántica, las distribuciones de probabilidad de los electrones de un sistema están dadas a través de la densidad electrónica. Esto permite que los conceptos de la teoría de la información sean directamente aplicables a sistemas químicos. Una de las aportaciones importantes en este campo ha sido la de Jaynes [51] quien deduce una expresión para  $S$  donde utiliza el formalismo de la matriz densidad de primer orden para obtener la densidad electrónica. Este desarrollo lo presentamos a continuación.

La matriz densidad de primer orden  $\gamma(1, 1')$ , puede ser definida como

$$\gamma(1, 1') = \sum_{j=1}^{\infty} n_j \psi_j(1) \psi_j^*(1'), \quad (3.14)$$

donde los valores propios  $n_j$  son los números de ocupación de los espín orbitales naturales  $\psi_j$ .

La correspondiente matriz libre de espín es  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y la llamada forma diagonal de ésta,  $\rho(\mathbf{r})$ , es la densidad de carga ordinaria, la cual, de acuerdo a la ecuación (3.14) puede ser escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |n_i \chi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.15)$$

donde  $n_i$ , son los números de ocupación de los orbitales naturales  $\chi_i$ .

De acuerdo a Jaynes, la entropía informacional puede ser calculada a través de la densidad electrónica como

$$S = -Tr[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \ln \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')], \quad (3.16)$$

la cual puede expresarse como

$$S = - \sum_{j=1}^{\infty} n_j \ln n_j. \quad (3.17)$$

Esta expresión para la  $S$  es conocida como *entropía de Jaynes* y se designa con  $S_J$ .

Recientemente, Collins ([12]) ha sugerido una interpretación física de la entropía informacional en conexión con las ecuaciones (3.16) y (3.17), proponiendo que  $S$  es proporcional al negativo de la energía de correlación.

La correlación electrónica está funcionalmente relacionada a los valores propios o números de ocupación  $n_j$ . Si la energía de correlación está definida como

$$E_c = E_0 - E_{HF} \leq 0, \quad (3.18)$$

donde  $E_0$  es el valor exacto de la energía en el estado basal y  $E_{HF}$  es la energía Hartree-Fock, su máximo es cero y corresponde a un estado de partículas independientes. Tal estado está igualmente caracterizado por un valor de entropía de cero para la matriz densidad.

Collins propone una relación que involucra los valores propios de la energía y la entropía y conjetura que las propiedades de la entropía informacional  $S_J$  son además propiedades de la energía de correlación electrónica, de forma que establece que

$$E_c = k \sum n_j \ln n_j = kS, \quad (3.19)$$

donde  $k$  es una constante positiva a determinar que tiene unidades de energía.

La ecuación (3.19) establece la unión deseable entre  $E_c$  y  $S_J$  y da una interpretación física de la entropía de una matriz densidad.

Uno de los objetivos del trabajo de esta tesis es probar por medio de evidencia numérica, la conjetura de Collins, lo cual hacemos calculando entropías informacionales de Jaynes para densidades altamente correlacionadas del tipo de interacción de configuraciones para los miembros de la serie isoelectrónica de litio calculados por Esquivel *et. al.* [22].



### Entropía de Kullback-Liebler

Se puede demostrar que la forma de la entropía de Shannon no es invariante ante transformaciones de coordenadas, es decir, el valor numérico de la entropía depende del sistema de coordenadas utilizado. Este problema de invarianza fue primeramente solucionado por Jaynes [52] quien introduce una función de peso  $m(x)$  tal que

$$S[p(x)] = - \int p(x) \ln[p(x)/m(x)] dx, \quad (3.20)$$

de forma que, al transformar esta función, es posible establecer la invarianza.

En base a estos conceptos Kullback *et. al.* establecen una generalización de la entropía de Shannon, la cual en el caso continuo, es invariante ante transformaciones de coordenadas. Este tipo de entropía es conocida como entropía discriminativa o *entropía de Kullback-Liebler* y está definida por:

$$S[p_1/p_0] = - \sum_i p_{1i} \ln p_{1i}/p_0 \quad (3.21)$$

y en el caso continuo como

$$S[p_1/p_0] = - \int p_1(x) \ln[p_1(x)/p_0] dx, \quad (3.22)$$

donde  $p_1(x)$  y  $p_0(x)$  son funciones de densidad de probabilidad normalizadas.

Kullback ha descrito a  $S[p_1/p_0]$  como la información promedio y es conocida como *entropía cruzada*.

## 3.2 Aplicaciones de la Teoría de la Información en Química

En los últimos años se han realizado importantes progresos dentro de las aplicaciones que la teoría de la información puede encontrar en las disciplinas químicas. El problema de la posible existencia de un balance de información en reacciones químicas

ha sido explorado por medio de esta técnica [60]. En química analítica la teoría de la información se ha aplicado para minimizar errores y tiempos analíticos, para lograr mayor selectividad, para estimar la eficiencia de métodos analíticos, etc. [26]. La formación y crecimiento de cristales fue considerada como un proceso de información por Petrov *et. al.* [77]. Se han encontrado también condiciones óptima de información para la caracterización y predicción de propiedades catalíticas [56].

Levine y Bernstein [65] desarrollaron una aproximación teórica informacional para la dinámica molecular, la cual describe el comportamiento de sistemas fuera del equilibrio. Esta aproximación encuentra otras aplicaciones aparte de las propuestas por los autores, por ejemplo, en la determinación de trayectorias de reacción, el estudio de características operacionales de lasers, etc.

Un concepto interesante que surge de los conceptos de la teoría de la información en mecánica cuántica es el *loge*, concepto que introduce Daudel *et.al.* [17]. Un *loge* es una región del espacio en un sistema atómico o molecular en el cual existe una alta probabilidad de encontrar un número dado de electrones. La minimización de la función de información fue utilizada para encontrar los más adecuados *loges* en este caso.

Los conceptos arriba referidos representan una base suficiente para aplicar la teoría informacional a moléculas y átomos. En este caso se puede hablar de *información estructural* o *contenido de información*, o más precisamente, entropía de la distribución de probabilidad de los electrones en átomos o moléculas. Esta cualidad es capaz de caracterizar todos los detalles en una estructura dada así como de correlacionarla con las propiedades atómicas y moleculares básicas. Podríamos hablar entonces, de un lenguaje universal para describir sistemas.

### 3.2.1 Aplicación en Densidades electrónicas

Recientemente ha habido un creciente interés por determinar el contenido de información de distribuciones electrónicas en átomos y moléculas. Las aplicaciones de la

teoría de la información en densidades electrónicas han sido diversas. Se ha abordado el problema desde muy diversos ángulos que han demostrado la validez de este criterio dentro de ámbito de la química cuántica.

Debido a la naturaleza probabilística de la Teoría de la Información, resulta una extensión lógica en el estudio de las distribuciones de probabilidad *electrónicas* (o densidades electrónicas), la utilización de los elementos de esta teoría. La caracterización de densidades electrónicas es extremadamente importante dentro de la Química Cuántica debido a que este concepto permite interpretar una gran cantidad de problemas químicos especialmente en el análisis de estructura y reactividad de moléculas.

La entropía informacional, como hemos mencionado, es una medida de la información faltante para describir correctamente un sistema, o desde otro punto de vista, una medida de la información *contenida* en un sistema. Si analizamos con detalle estos conceptos podemos ver que puede ser un parámetro importante dentro del análisis de densidades electrónicas. Consideremos por ejemplo, que conocemos cierta densidad electrónica para un sistema dado de la cual ignoramos qué tan precisamente describe al sistema, es decir, qué tan *alejada* está de la distribución *exacta*. Consideremos que tenemos otras densidades que caracterizan al mismo sistema, diferentes a la primera. Comparando sus entropías podremos afirmar cuál de todas ellas estará más *cercana* a la exacta, es decir, la que tenga el valor absoluto de entropía mayor de todas ellas, de acuerdo al principio de entropía máxima. Otra utilidad de este concepto se da cuando conocemos alguna densidad que sabemos que es precisa y calculamos su entropía. Podemos averiguar la precisión de otras densidades a través de la comparación de los valores de estas entropías. Entonces, la mejor de estas densidades de prueba será aquella cuyo valor se asemeje más al valor de la referencia. Puede asimismo, explorarse la periodicidad de la entropía, su comportamiento en el proceso de optimización de parámetros, como son geometrías, distancias de enlace, etc. con el fin de establecer patrones de comportamiento de esta propiedad especial.

Es claro entonces, que la entropía informacional puede ser un criterio muy im-

portante dentro de la química teórica que como puede suponerse, tiene un potencial enorme. Hemos mencionado ya que existen diversos trabajos donde se han utilizado estos conceptos aplicados a problemas cuánticos. A continuación presentamos un breve resumen de las investigaciones más relevantes en el campo.

### Trabajos Recientes Involucrando Densidades Electrónicas

Uno de los primeros trabajos en este campo fue el de Bonchev *et.al.* [7] quien realiza un estudio muy amplio de la periodicidad de la entropía. Demuestra que la entropía claramente refleja la estructura horizontal y vertical de la tabla periódica y las principales características de la estructura electrónica, como son la estructura de capa llena y semillena de los orbitales *d* y *f*.

Una de las aplicaciones más importantes dentro del análisis de densidades electrónicas se encuentra dentro del campo de la difracción de rayos X. El uso predominante de la entropía informacional en cristalografía consiste en la extracción de funciones de densidad electrónica óptimas de los datos de difracción. Los fundamentos de esta técnica fueron establecidos por Gull y Daniell [39] en base al criterio de máxima entropía para manejar el problema de fase de la difracción de rayos X. Por otra parte, trabajos posteriores han corroborado esta teoría [91].

Wang y Parr [90] llevaron a cabo un estudio con densidades electrónicas Hartree-Fock donde grafican el argumento de la entropía:

$$I[\rho/1] = -\ln \rho \quad (3.23)$$

contra *r* en las regiones del *core* y valencia. A través de este estudio sugieren un modelo de doble exponencial para la segunda fila de átomos y también revelan las restricciones necesarias para la construcción de densidades a través del argumento de la entropía. Finalmente revelan que una gran cantidad de la información electrónica está contenida en el primer momento de la distribución.

Gadre *et. al.* [31] emplearon el principio de entropía máxima a datos de perfiles de

Compton empleando distribuciones de momento simples y dobles como restricciones. Los perfiles de Compton reconstruidos de esta forma concuerdan razonablemente bien con sus contrapartes teóricas o experimentales. Koga [61] extendió este análisis al caso del hidrógeno molecular a varias distancias internucleares. Sears *et. al.* [86] examinaron la conexión entre el funcional de la energía cinética y las entropías de Shannon, Fischer y Kullback-Leibler dentro del formalismo de la teoría de los funcionales de la densidad.

Maroullis *et. al.* [68] investigaron el uso de la teoría de la información en el análisis de conjuntos de base y propiedades moleculares. Formularon un procedimiento para mejorar la calidad de una función de onda en términos de varios valores esperados. Este procedimiento, sin embargo, requiere los valores esperados exactos para el análisis, los cuales no son fácilmente obtenidos para átomos o moléculas grandes. Simas *et. al.* [81] probó la calidad de varios conjuntos de base orbitales para el caso específico de helio empleando el procedimiento de Maroullis.

Algunos trabajos recientes se han basado en el trabajo de Bialynicki-Birula y Mycielski [8] quienes presentan nuevas relaciones de incertidumbre en mecánica cuántica. Ellos derivan rigurosamente la siguiente desigualdad:

$$S_\rho + S_\gamma \geq 3N(1 + \ln \pi) - 2N \ln N, \quad (3.24)$$

donde  $S_\rho = -\int \rho(r) \ln \rho(r) dr$  y  $S_\gamma = -\int \gamma(p) \ln \gamma(p) dp$  son las entropías informacionales de Shannon en espacio coordenadas y de momentos, respectivamente. Gadre *et. al.* [32] demuestran que esta desigualdad es invariante ante transformaciones de coordenadas. También derivan un procedimiento que establece que la cantidad a maximizarse en el principio de entropía máxima aplicado a sistemas físicos es la información neta contenida en  $S_\rho + S_\gamma$  y no sólo en  $S_\gamma$ .

Gadre [33] ha probado la relación de Bialynicki-Birula y Mycielski dentro del formalismo de Thomas-Fermi, quien concluyó que para átomos en sus estados basales,

las entropías pueden ser representadas por

$$S = aN + bN \ln N, \quad (3.25)$$

donde  $a$  y  $b$  son más o menos constantes universales. En otros trabajos del mismo autor y colaboradores [34] utiliza la suma de las entropías de coordenadas y de momentos como una medida de la calidad de la función de onda. En estos trabajos construyen funciones de onda Hartree-Fock *single-zeta* y *double-zeta* para átomos neutros en estados basales y excitados. De estos resultados concluye que existe ciertas tendencias de  $S_p + S_\gamma$ . Esta cantidad aumenta al aumentar la calidad de la función de onda, además de que en el estado basal muestra su valor mínimo. Asimismo, afirma que la suma de entropías (y no las entropías individuales) representan una medida más adecuada de la cantidad de información contenida en la densidad.

Por su parte, Ho *et. al.* [46] han explorado estos conceptos utilizando funciones de onda correlacionadas para la serie isoelectrónica de litio. Las observaciones que obtienen concuerdan con aquellas obtenidas con funciones de onda HF, corroborando así las conclusiones de Gadre. Sugieren además que la dependencia de la entropía respecto a la energía es compleja, por lo que las relaciones no son obvias. Estos mismos autores realizan un estudio de entropías moleculares con funciones de base gaussianas [47]. Utilizan diferentes calidades de funciones de base para las moléculas de HCl, CS, CCl con lo que afirman que la suma de entropías es una buena medida de la calidad del conjunto de base.

Finalmente, En la última parte de este trabajo (sometido para publicación [24]), mostramos numéricamente la validez de la conjetura de Collins [12], dando una interpretación física de la entropía a través de la energía de correlación.

En la Tabla 3.1 se presenta un resumen de los avances más importantes que, en la teoría de la información aplicada a sistemas químico-cuánticos, se han dado en los últimos años.

Los ejemplos exitosos de las aplicaciones de la teoría de la información en química

<i>Autor</i>	<i>Contribución</i>
Bonchev [7]	Estudia el comportamiento periódico de $S$ y explica el comportamiento de capas de los orbitales $d$ y $f$ .
Collins	Establece que $S$ es proporcional a la energía de correlación.
Gull y Daniell	Utilizan el criterio de máxima entropía para el análisis de densidades electrónicas en difracción de rayos X.
Wang y Parr	Construyen densidades a través del argumento de $S$ .
Gadre [31] y Koga [61]	Utilizan el principio de entropía máxima para construir perfiles de Compton.
Sears [86]	Analiza la conexión entre el funcional de la energía cinética y $S$ dentro del marco de la teoría de funcionales de la densidad.
Maroullis [68] y Simas [81]	Investiga el uso de la teoría de la información en el análisis de funciones de base y propiedades moleculares.
Bialynicki-Birula y Mycielki [8]	Derivan la desigualdad: $S_\rho + S_\gamma \geq 3N(1 + \ln \pi) - 2N \ln N$ .
Gadre [32]	Demuestran que la desigualdad de Bialynicki-Birula es invariante ante transformaciones de coordenadas. Proponen que la cantidad $S_\rho + S_\gamma$ es una medida más adecuada de la información contenida en la densidad.
Ho <i>et al.</i> [46]	Corroboran conclusiones de Gadre con funciones correlacionadas. Establecen que la relación entre $E$ y $S$ no es directa.
Ho <i>et al.</i> [47]	Estudian sistemas moleculares, mostrando que $S_\rho + S_\gamma$ es una buena medida de la calidad del conjunto de base.
Esquivel[24]	Estudian el significado físico de la entropía a través de la conjetura de Collins [12]

Tabla 3.1: Aportaciones más importantes de la Teoría de la Información en Química Cuántica.

## CAPITULO 4

# Análisis Funcional

Las herramientas del análisis funcional pueden ser aplicadas en el análisis sistemático de densidades electrónicas a través de la teoría presentada en este Capítulo. Cuando utilizamos métodos aproximados en Mecánica Cuántica obtenemos una función  $f$  que es una solución aproximada de una ecuación la cual, de alguna manera, es cercana a una solución exacta  $F$ . De esta manera podemos considerar la *distancia* entre las funciones  $f$  y  $F$  y en particular la cuestión de cuándo esa distancia es pequeña, como si fueran puntos en el espacio euclideo. Esta analogía entre funciones y puntos en el espacio es uno de los principales objetivos de estudio del análisis funcional.

El análisis funcional es una rama abstracta de las matemáticas que se origina del análisis clásico. Su desarrollo comenzó hace aproximadamente ochenta años y actualmente los métodos del análisis funcional son importantes en varios campos de las matemáticas y sus aplicaciones, como son la Física y la Química. En el análisis funcional se describe el comportamiento de las funciones como una relación de correspondencia entre pares de objetos o entidades abstractas.

Dentro de este formalismo es necesario introducir al menos algunas de las propiedades del análisis clásico como son la topología (geometría) y la estructura (álgebra).



Respecto al álgebra, el análisis funcional toma su estructura del álgebra vectorial ordinaria, considerando operaciones tales como la suma de vectores, multiplicación de vectores por un número, el producto escalar, etc. Convencionalmente cuando imponemos esta estructura en algún conjunto de objetos, llamamos a éstos *espacios*. La topología está considerada dentro del análisis funcional cuando se introduce el concepto de *distancia* entre objetos, el cual es una analogía con el concepto de distancias en espacios euclidianos ordinarios. Es entonces el análisis funcional el marco conceptual más adecuado para el análisis de funciones en espacios vectoriales.

En esta sección vamos a introducir el concepto de *distancia* y con ello una medida de la *cercanía* o *lejanía* dentro de la estructura matemática, así como la utilidad que ésta tiene en el análisis de las densidades. Definimos para ello, dentro de un conjunto de elementos, una *métrica*, función establecida sobre pares de elementos del conjunto, cuyo valor es un número real positivo y que satisface un conjunto de axiomas que provienen de una generalización de las propiedades de las *distancias entre puntos* en un espacio tridimensional ordinario. A este tipo de espacios se les conoce como *espacios métricos*. Si además nuestro espacio es un espacio vectorial e introducimos una métrica adecuada dentro de éste, obtenemos lo que se conoce como *espacios vectoriales normados*.

## 4.1 Espacios Vectoriales

La analogía entre conjuntos de funciones y puntos en el espacio está basada en la siguiente definición: un *espacio vectorial real* es un conjunto de objetos los cuales pueden ser sumados entre ellos y multiplicados por un número real <sup>1</sup> dando en cada caso otro miembro del conjunto. Un espacio vectorial  $V$  cumple entonces los siguientes axiomas:

---

<sup>1</sup>Esta definición puede ampliarse para funciones complejas, en tal caso el conjunto se llama espacio vectorial complejo.

1. Dadas cualesquier  $x, y \in V$ , existe un elemento de  $V$  llamado  $x + y$  que satisface

(i)  $x + y = y + x$  para todo  $x, y \in V$ ;

(ii)  $x + (y + z) = (x + y) + z$  para todo  $x, y, z \in V$ ;

(iii) existe un elemento de  $V$  llamado  $0$ , tal que  $0 + x = x$  para todo  $x \in V$ ;

(iv) dado cualquier  $x \in V$  existe un elemento de  $V$  llamado  $-x$  tal que  $x + (-x) = 0$ ;

2. Para cualquier  $x \in V$  y cualquier número real (o complejo)  $k$ , existe un elemento de  $V$  llamado  $kx$  que satisface

(v)  $k(mx) = (km)x$  para cualesquiera números  $k, m$  y cualquier  $x \in V$ ;

(vi)  $1x = x$  para cualquier  $x \in V$ ;

(vii)  $(k + m)x = kx + mx$  para cualesquiera  $x \in V$  y números  $k, m$ ;

(viii)  $k(x + y) = kx + ky$  para cualesquiera  $x, y \in V$  y cualquier número  $k$ .

## 4.2 Espacios Métricos

En el cálculo matemático estudiamos funciones definidas en, por ejemplo, una línea real  $\mathfrak{R}$  donde podemos asociar una *función distancia* con cada par de puntos  $x, y \in \mathfrak{R}$ :  $d(x, y) = |x - y|$ . Dentro del análisis funcional estudiaremos *espacios* más generales y *funciones* definidas en ellos reemplazando el conjunto de números reales de  $\mathfrak{R}$  por un conjunto abstracto  $V$  e introduciendo en él una *función distancia*, la cual tiene algunas de las propiedades más fundamentales de la función distancia en  $\mathfrak{R}$ . La definición formal de una *espacio métrico* se presenta a continuación.

Un espacio métrico es un conjunto con una métrica dentro de él. La métrica se define para cada par de elementos, los cuales tienen asociada una *distancia* que cumple con un conjunto de axiomas como se indica a continuación.

Una **métrica** (o función distancia) de un conjunto  $V$  es una función real  $d(x, y)$ , definida por todos los pares de elementos  $x, y$  en  $V$  que satisfacen los siguientes axiomas:

- (i)  $d(x, y) > 0$ ;  $d(x, y) = 0$  si y solo si  $x = y$ ;
- (ii)  $d(x, y) = d(y, x)$  para todo  $x, y \in V$ ;
- (iii)  $d(x, z) \leq d(x, y) + d(y, z)$  para todo  $x, y, z \in S$

El axioma (i) es natural y razonable para cualquier medida de distancia. El axioma (ii) es una condición de simetría que establece que la distancia de  $x$  a  $y$  es la misma que de  $y$  a  $x$ . El axioma (iii) es llamado la *desigualdad del triángulo* y no es un requerimiento obvio, sin embargo resulta fundamental para demostrar que una secuencia convergente tiene un solo límite.

Un ejemplo importante de un espacio métrico es el espacio  $L^p$  (con  $p \geq 1$ ). Por definición, cada elemento de este tipo de espacio es una secuencia de números  $x = (\xi_i) = (\xi_1, \xi_2, \dots)$  tal que  $(|\xi_1|^p + |\xi_2|^p + \dots)$  converge. La distancia en este caso está definida por:

$$d(x, y) = \left( \sum_{j=1}^{\infty} |\xi_j - \eta_j|^p \right)^{1/p} \quad (4.1)$$

donde  $y = (\eta_i)$  es otro punto del mismo espacio.

Un ejemplo importante por su aplicación en densidades electrónicas, se presenta cuando las funciones del espacio son continuas. En tal caso, la distancia entre dos funciones que dependen de una sola variable  $t$ ,  $x(t)$  y  $y(t)$  está definida por la siguiente relación:

$$d(x, y) = \int |x(t) - y(t)| dt \quad (4.2)$$

Existen además de los considerados aquí, un número importante de conceptos auxiliares dentro de la teoría de los espacios métricos, como son la idea de los espacios abiertos y cerrados, los vecinos, convergencia y secuencias de Cauchy, límites, etc.

Aunque importantes todos estos conceptos, consideramos que su inclusión en esta tesis no es relevante.

### 4.3 Espacios Vectoriales Normados

Los espacios métricos son particularmente útiles para nuestros propósitos si consideramos un espacio vectorial y definimos en él una métrica por medio de una *norma*. En tal caso el espacio es llamado *espacio normado*.

Cuando usamos métodos aproximados para resolver ecuaciones, en los cuales la solución es miembro de un espacio vectorial nos gustaría decir que cuando la aproximación es cercana a la solución exacta, la diferencia entre las soluciones aproximadas y la exacta es pequeña. Para hablar de diferencias (o distancias) entre funciones es necesario buscar primero medidas adecuadas para el tamaño de un elemento del espacio.

Con el fin de calcular distancias en espacios vectoriales, vamos a adoptar los conceptos de *módulo* para un número real o complejo y la *magnitud* de un vector en el espacio tridimensional  $\mathfrak{R}^3$ . La idea esencial que existe detrás de las longitudes es que para cada vector diferente de cero existe un número positivo el cual mide su tamaño, esto quiere decir que si un vector es el doble de otro, entonces su longitud es dos veces la del otro. Otra propiedad fundamental que se tiene que manejar dentro de las longitudes es la idea de que 'la distancia más corta entre dos puntos es una línea recta'. Expresando estas ideas de forma abstracta, tenemos la siguiente definición, en ella la palabra 'norma' es usada como la idea abstracta de longitud.

Un **espacio normado** es un espacio vectorial  $V$  con una norma dada. Una *norma* en un espacio vectorial  $V$  es una regla, la cual, dada cualquier  $x \in V$ , especifica un número real  $\|x\|$  (lease como 'norma de  $x$ '), tal que

(i)  $\|x\| > 0$  si  $x \neq 0$  y  $\|0\| = 0$ ;

(ii)  $\|ax\| = |a| \cdot \|x\|$  para cualquier  $x \in V$  y cualquier escalar  $a$ ;

(iii)  $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$  para cualquier  $x, y \in V$  (la desigualdad del triángulo)

Un espacio normado es llamado real o complejo dependiendo si el espacio  $V$  es real o complejo.

Una norma sobre  $V$  define una métrica  $d$  sobre  $V$ , la cual está dada por:

$$d(x, y) = \|x - y\| \quad (4.3)$$

y es llamada *métrica inducida por la norma*.

## 4.4 Aplicación en Densidades Electrónicas

Esta herramienta matemática han sido escasamente utilizada dentro de la Química Teórica. Algunos de los pocos trabajos reportados son los de García de la Vega *et al.* [35] quienes utilizan, en átomos, las distancias para caracterizar bases conocidas, así como para obtener nuevas bases minimizando las distancias respecto a la base de referencia. En moléculas, Ciowlowski [14] propone el criterio de la distancia para optimizar geometrías. Uno de los trabajos más importantes que utilizan criterios del análisis funcional es el de Esquivel *et al.* [21, 80], quienes utilizan el criterio de las distancias para determinar densidades estables. Por medio del método que estos autores proponen es posible obtener secuencias de Cauchy, es decir, secuencias que convergen monótonicamente a un valor final, tanto para las densidades de carga, de espín y sus derivadas, como para las propiedades monoelectrónicas que se derivan de ellas. Las densidades y propiedades calculadas de esta forma resultan de excelente calidad, ya que las densidades finales obedecen perfectamente las condiciones de cusp y de comportamiento asintótico y algunas propiedades tan difíciles de calcular, como es el término de contacto de Fermi, han sido obtenidas con un alto grado de precisión a través de este tipo de secuencias.

Para la aplicación del concepto de distancia en densidades electrónicas partimos del hecho de que las densidades y sus derivadas pertenecen a espacios vectoriales normados con una norma  $\|\rho\|$ , definida en este espacio. Podemos entonces definir distancias inducidas por la norma de acuerdo a la Ec. (4.3) de la siguiente forma

$$d(\rho_m, \rho_n) = \|\rho_m - \rho_n\|, \quad (4.4)$$

que cumple las axiomas (i)-(iii) de la sección 4.2.

En este estudio hemos empleado la norma de los espacios vectoriales normados  $L^p$  con  $p = 1$  en el intervalo  $[0, \infty]$ . En este caso la norma puede ser caracterizada por

$$\|\rho\| = \left( \int_a^b |\rho(r)|^p dr \right)^{1/p}. \quad (4.5)$$

De esta forma, la métrica o distancia es inducida por la norma de  $(\rho)$  y está dada por

$$\|\rho_m - \rho_n\| = \int_0^\infty |\rho_m(r) - \rho_n(r)| dr. \quad (4.6)$$

Las densidades  $\rho_n$  y  $\rho_m$  se calculan por medio de los diferentes modelos que se describen en el Capítulo 5 de esta tesis. Se considera una densidad como referencia, por ejemplo, la de mejor energía en cada modelo, y la otra variará respecto a al algún parámetro variacional de los que aparecen en la expresión matemática de la densidad. El cálculo de las distancias por medio de la Ec. (4.6) se realiza numéricamente utilizando el programa desarrollado por Esquivel [27] que proporciona distancias entre las densidades, sus primeras y sus segundas derivadas.

### Parte III

# Aplicación de la Teoría de la Información y del Análisis Funcional en la Determinación de Densidades Electrónicas y Propiedades Atómicas

En los capítulos anteriores hemos revisado los fundamentos teóricos requeridos en esta investigación, así como los trabajos más importantes publicados a la fecha dentro del campo. Esta tercera parte consiste esencialmente en la presentación de las aportaciones de esta tesis a través del análisis de los resultados obtenidos.

Con base en los objetivos que perseguimos en esta investigación, proponemos una metodología que consiste en analizar las trayectorias que siguen las densidades electrónicas en el proceso variacional, con el fin de establecer aquella que conduzca a la mejor representación de nuestros sistemas. Para abordar este problema estudiamos dos sistemas sencillos de dos y tres electrones. Para cada uno de ellos, se construyen densidades de diferentes calidades por medio de cuatro modelos: tres de partículas independientes y uno correlacionado. El primer modelo de partículas independiente es el *modelo de potencial puramente coulombico*, donde sólo incluimos la interacción núcleo-electrón. Para analizar el efecto de la repulsión interelectrónica utilizamos un *modelo de potencial efectivo*, donde el potencial se genera por la repulsión interelectrónica. Los modelos coulombico y de potencial efectivo, resueltos en el marco de la teoría de perturbaciones, son de particular interés ya que en este método es posible obtener propiedades y energías del mismo orden de precisión, como se indicó en el Capítulo 1. Con el fin de describir a los sistemas a través de un modelo más real, hemos utilizado el *método de campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF)*. Finalmente, encontramos interesante estudiar un modelo donde se incluye la energía de correlación: *el método de Interacción de Configuraciones*, con el fin de estudiar el efecto que tiene ésta al ser incluida en las densidades atómicas cuando se sigue la trayectoria de mínima energía.

Con la metodología propuesta tratamos de relacionar la trayectoria que conduce a la mínima energía en los sistemas estudiados con las trayectorias de las diferentes propiedades del sistema. Propiedades tales como entropías informacionales, distancias entre densidades electrónicas (respecto a un punto de referencia preestablecido), algunos momentos de la densidad, cusp y, para el caso de litio, el término de contacto



de Fermi.

Debido a la generalidad de las herramientas del análisis funcional y de la teoría de la información, los criterios aportados por éstas (distancias y entropías informacionales) constituyen una parte fundamental en nuestro análisis. En este trabajo, tratamos de establecer la factibilidad de este tipo de criterios como parámetros en la determinación de la calidad de funciones de onda. El enfoque dado a los conceptos de distancia y de entropía informacional es muy novedoso y constituye la principal aportación de este trabajo, ya que, a pesar de que se habían aplicado a problemas químico-cuánticos, la utilización de éstos para analizar el proceso variacional y determinar propiedades, no había sido explorado anteriormente. En esta investigación analizamos el comportamiento variacional de estas propiedades en el proceso de construcción de la densidad electrónica. Esto permite estudiar con detalle cómo cambian las propiedades al variar el parámetro variacional que se está optimizando. Exploramos si estos criterios podrían utilizarse, de forma análoga a la energía como indicador de la precisión de la densidad u otras propiedades. Lo importante de este tipo de criterios es que, al ser función de la densidad electrónica, dependen de *toda* la distribución de los electrones, por lo que podríamos hablar de un criterio de construcción *global* para densidades electrónicas.

## CAPITULO 5

# Construcción de las Densidades Electrónicas

El Hamiltoniano independiente del tiempo para un sistema atómico de  $n$  partículas, en términos de un parámetro variacional  $\zeta$ , está dado por

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - e^2 \zeta \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \right] + \left[ e^2 (\zeta - Z) \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (5.1)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger (1.21) con este Hamiltoniano, hemos utilizado diferentes modelos que nos permiten construir densidades a diferentes niveles de precisión.

En el primer modelo incluimos solamente la interacción coulombica en el Hamiltoniano (5.1), por lo que los electrones se mueven en un potencial puramente coulombico. A esta aproximación le llamaremos *modelo de potencial coulombico*. En el siguiente modelo consideramos la repulsión interelectrónica a través de un potencial donde cada electrón se mueve y que es producido por el resto de los electrones. Tal modelo es el que llamamos *modelo de potencial efectivo*. En ambas aproximaciones se introducen parámetros variacionales y se desarrollan las ecuaciones en el marco de la teoría de

perturbaciones. La densidad se obtiene de las ecuaciones perturbacionales a través del método de Dalgarno, Lewis y Stewart [18]. Desarrollamos expresiones para las densidades de átomos modelo de dos y tres electrones, lo cual constituye parte de la originalidad del trabajo desarrollado en esta tesis siendo que las densidades calculadas por esta metodología no se encuentran reportadas en la literatura. En cada caso se implementaron programas que realizan el cálculo automáticamente, tanto de la densidad como de las propiedades derivadas de ella.

Se han utilizado además en la construcción de las densidades, el método autoconsistente de Hartree-Fock y el método de interacción de configuraciones. En ambos modelos las funciones variacionales incorporan un parámetro variacional en las ecuaciones, sin embargo, es importante resaltar que fueron necesarias algunas modificaciones a los programas disponibles ya que para cada valor del parámetro variacional,  $\zeta$ , es necesario realizar el cálculo de la densidad electrónica.

## 5.1 Resolución de las Ecuaciones Perturbacionales

En esta sección presentamos el procedimiento de construcción de las densidades electrónicas para los modelos de potencial coulombico y potencial efectivo. Estos modelos, como ya se ha indicado, se resuelven de manera natural a través de la teoría de perturbaciones, cuyos fundamentos hemos presentado en el Capítulo 1. En dicho capítulo se muestran las ecuaciones fundamentales para hallar las funciones de onda y energías perturbacionales y las expresiones de la energía y función de onda perturbadas a primer orden. En ese desarrollo, sin embargo, la expresión para hallar  $\Psi_n^{(1)}$  (Ec. (5.3)) resulta poco práctica, debido a la suma infinita de estados que presenta tal ecuación. Existe un tratamiento alternativo para resolver ecuaciones diferenciales de este tipo, el cual ha sido utilizado exitosamente por Dalgarno *et. al.* [18], cuyos fundamentos presentamos en el Apéndice A y que a continuación resumimos.

Siguiendo a Dalgarno, definimos una función escalar  $F$ , tal que cumple

$$[F, \hat{H}^0]|\Psi_n^{(0)}\rangle = (H^{(1)} - E_n^{(1)})|\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (5.2)$$

de forma que al resolver esta ecuación, la corrección a primer orden de la función de onda es

$$\psi_n^{(1)} = F|\psi_n^{(0)}\rangle - \langle\psi_n^{(0)}|F|\psi_n^{(0)}\rangle|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (5.3)$$

expresión que no involucra sumas infinitas de estados. El problema central de esta expresión es entonces, la determinación de  $F$ . Para ello, desarrollamos el conmutador de la Ec. (5.2) que quedará expresada en forma de ecuación diferencial (ver Apéndice A) como

$$\sum_i \nabla_i^2 F + \frac{2}{\psi_n^{(0)}} \sum_i \nabla F \cdot \nabla \psi_n^{(0)} + \frac{2}{\psi_n^{(0)}} (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^{(0)} = 0. \quad (5.4)$$

Sin embargo, en esta ecuación, la función  $F$  depende de  $N$  variables, lo cual la hace inmanejable. Young *et. al.* [92], proponen una metodología, de acuerdo a la cual, es posible reducir el problema  $N$ -dimensional a  $N$  problemas unidimensionales a través de un operador (ver Apéndice B). En tal caso es posible resolver la ecuación anterior para cada partícula,

$$\nabla^2 F + \frac{2}{\psi^{(0)}} \nabla F \cdot \nabla \psi^{(0)} + \frac{2}{\psi^{(0)}} (E_n^{(1)} - H^1) \psi^{(0)} = 0. \quad (5.5)$$

El procedimiento para resolver esta ecuación se encuentra en el Apéndice A, donde se obtiene la siguiente expresión para determinar  $F$ :

$$F(x) = \int_0^x \frac{2}{|\psi^{(0)}(x')|^2} dx' \int_0^{x'} \psi^{(0)}(x'') (H^{(1)} - E^{(1)}) \psi^{(0)}(x'') dx''. \quad (5.6)$$

En esta relación,  $H^{(1)}$  es un Hamiltoniano que depende sólo de una variable y  $\psi^{(0)}$  es una función de onda monoeléctronica. Dentro de este modelo es importante, por lo tanto, encontrar una expresión para la corrección al Hamiltoniano que dependa de una sola variable. En los casos que vamos a tratar, la perturbación involucra la

energías de orbitales hidrogenoides. En ambos casos es necesario considerar que  $Z$  se sustituye por  $\zeta$ . La expresión de la parte radial para cada orbital hidrogenoide es

$$R_{nl}(r, \zeta) = N_{nl} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \exp(-\rho/2), \quad (5.12)$$

donde  $N_{nl}$  es una constante de normalización,  $L_{n+1}^{2l+1}$  son los polinomios asociados de Laguerre y  $\rho$  es un cambio de variable para  $r$ ,  $\rho = (2\zeta r)/n$ . Debido a que los átomos que se incluyen en este trabajo tienen simetría esférica, no incluimos la parte angular.

### Atomo bielectrónico

Consideremos el caso de un sistema bielectrónico. Calculamos la energía total como la suma de la energía de orden cero más la de primer orden dada por la Ec. (1.8). En tal caso, obtenemos

$$E = (\zeta^2 - 2\zeta Z) \text{ u.a.} \quad (5.13)$$

y la función de onda de orden cero es

$$\Psi^{(0)} = \frac{\zeta^{3/2}}{\pi^{1/2}} \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \text{ u.a.} \quad (5.14)$$

Para calcular la corrección a la matriz densidad de primer orden, de acuerdo a la ecuación (5.3), es necesario encontrar  $F$ . Para ello consideremos que el potencial efectivo utilizado en la Ec. (5.7) corresponde a  $H^{(1)}$  (Ec. (5.11)) considerando sólo un electrón. La expresión para  $F(r)$  es entonces

$$F(r) = (\zeta - Z)r. \quad (5.15)$$

A partir de esta ecuación podemos calcular la densidad electrónica utilizando la expresión dada en el Apéndice B (Ec. (2.10)),

$$\rho(r) = \frac{2\zeta^3}{\pi^2} \exp(-2\zeta r) \left[ 1 + \frac{2}{\zeta} \left( (-2\alpha r) + \frac{3}{\zeta} \alpha \right) \right]. \quad (5.16)$$

## 5.1.2 Modelo de potencial efectivo

### Atomo bielectrónico

En el siguiente tratamiento vamos a eliminar una restricción y consideraremos que en el sistema existe repulsión interelectrónica, la cual incluimos por medio de un potencial efectivo.

Para un sistema bielectrónico, el Hamiltoniano perturbado es

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2\zeta \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \\ &+ \left[ e^2(\zeta - Z) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right],\end{aligned}\quad (5.17)$$

la solución a la ecuación de orden cero se obtiene por medio del modelo hidrogenoide.

La función de onda de orden cero, en unidades atómicas, es entonces

$$\Psi_{He}^{(0)} = \frac{\zeta^3}{\pi} \exp[-\zeta(r_1 + r_2)]; \quad (5.18)$$

la energía de orden cero es  $E^{(0)} = -\zeta^2$ . La corrección a la energía de primer orden se puede obtener fácilmente a partir de la Ec. (1.8), de forma que la energía total es

$$E = [\zeta^2 + \zeta(5/8 - 2Z)]. \quad (5.19)$$

Para hallar la corrección de primer orden a la función de onda necesitamos que  $\hat{H}^{(1)}$  dependa solamente de una variable. Para ello se puede sustituir este Hamiltoniano por un potencial que incluya el efecto promedio de todos los electrones en el campo de cada uno de ellos. En el caso de dos electrones, esto se puede lograr calculando el potencial que un electrón produce en el campo del otro integrando respecto a una partícula en la expresión del valor esperado de  $(1/r_{12})$ :

$$V_{eff} = \int \Psi^*(1, 2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(1, 2) d\tau_2; \quad (5.20)$$

realizando las operaciones necesarias obtenemos la siguiente expresión

$$V_{eff} = e^2 \left[ \frac{1}{r} - \exp(-2\zeta r) \left( \zeta + \frac{1}{r} \right) \right] + \left( \frac{\zeta - Z}{r} \right) e^2. \quad (5.21)$$

Podemos ahora calcular  $F(r)$  utilizando la relación (5.7)

$$\begin{aligned} F(r) &= 1/8[-8(Z - \zeta) + 5]\zeta r - 1/8 - 1/4 \exp(-2\zeta r) \\ &- \left[ \frac{3(\exp(-2\zeta r) - 1)}{16\zeta r} \right] + 3/8 [E_i(-2\zeta r) - \ln(2\zeta r) - \gamma] \\ &- \left[ \frac{-24(Z - \zeta) + 65}{16\zeta} - \frac{11}{32\zeta} - \frac{3 \ln 2}{8\zeta} \right], \end{aligned} \quad (5.22)$$

donde  $\gamma$  es la constante de Euler ( $\gamma = 0.5772156649\dots$ ) y  $E_i(x) = \int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$  es la función integral exponencial. Por medio de  $F(r)$  podemos encontrar la función de onda de primer orden. La expresión para la densidad electrónica se encuentra en el apéndice B (Ec.(2.17)).

## 5.2 Método Autoconsistente de Hartree-Fock

En este modelo [76] cada electrón del sistema se mueve en un campo de potencial promedio inducido por el resto de los electrones. Este método incluye espín e intercambio, por lo que ha sido ampliamente utilizado, además de ser la referencia para definir la energía de correlación. Este modelo, además de ser relativamente sencillo, resulta ser un paso intermedio entre modelos sencillos y modelos más complicados, no sólo para calcular funciones de onda en átomos, sino en moléculas también.

Dentro del esquema Hartree-Fock-Roothaan se tiene que resolver la siguiente ecuación matricial:

$$\mathbf{F}\phi = -\phi\lambda, \quad (5.23)$$

donde  $\lambda$  es una matriz de multiplicadores de Lagrange y  $\mathbf{F}$  la matriz de operadores Hartree-Fock definidos por:

$$\hat{F} = h_\mu + \sum_j (2J_i - K_j); \quad (5.24)$$

$h_\mu$  es la parte monoeléctronica del operador Hamiltoniano y

$$J_i(\mu) = \langle \phi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_i(\nu) \rangle, \quad (5.25)$$

$$K_i(\mu) = \langle \phi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\nu) \rangle. \quad (5.26)$$

Los orbitales HF están definidos como

$$\phi_{ilm} = R_{il}(r) Y_{lm}(\phi, \theta) \xi(\sigma), \quad (5.27)$$

donde los orbitales radiales:  $R_{il}(r) = \sum_j S_{ij}(r) c_{ij}$  se calculan a través de orbitales tipo Slater (STO's):

$$S_{ij} = N_{jl} r^{n_j-1} \exp(-\zeta_j r). \quad (5.28)$$

Los parámetros no lineales  $\zeta_j$  se varían en este trabajo para estudiar el comportamiento de las propiedades en trayectorias variacionales para los átomos de helio y litio.

### 5.3 Método de Interacción de configuraciones

En el método de interacción de configuraciones (IC) la función de onda no relativista se define como:

$$\Psi = \sum_{K,p} \Phi_K^{(p)} a_{Kp}, \quad (5.29)$$

donde las funciones  $\Phi_K^{(p)}$  son combinaciones lineales de determinantes de Slater,  $D_{K\alpha}$ ,

$$\Phi_K^{(p)} = \sum_{\alpha=p}^{n_K} D_{K\alpha} c_{K\alpha}^{(p)}. \quad (5.30)$$

Los determinantes de Slater se construyen a partir de espín orbitales ortonormales  $\psi_{ilm, m_s}$ , los cuales a su vez se expresan por medio de combinaciones lineales de orbitales de tipo Slater normalizados, multiplicados por un armónico esférico y por una



función de espín:

$$\psi_{ilm_l m_s} = R_{il}(r) Y_{lm_l}(\phi, \theta) \xi_{m_s}(\sigma_s), \quad (5.31)$$

$$R_{il}(r) = \sum_j S_{ij}(r) a_{ijl}, \quad (5.32)$$

$$S_{ij}(r) = N_{jl} r^{n_j - 1} \exp[-\zeta_{jl} r]. \quad (5.33)$$

Los parámetros no lineales  $\zeta_{jl}$  (exponentes orbitales) se determinan, de manera tradicional, minimizando la energía en el proceso variacional.

La matriz densidad monoeléctronica se calcula de acuerdo a la ecuación (3.14) y la densidad de carga puede ser obtenida diagonalizando  $\gamma(1, 1')$  y así, puede ser escrita en términos de la expansión natural como

$$\rho(r) = \sum_{il} n_{il} |\chi_{il}|^2, \quad (5.34)$$

donde

$$\chi_{il}(r) = \sum_j S_{jl}(r) c_{ji}, \quad (5.35)$$

son los orbitales naturales radiales y  $n_{il}$  los números de ocupación de  $\gamma(1, 1')$ .

Este método será utilizado en esta tesis con dos fines, el primero, para analizar el proceso variacional en la construcción de la densidad electrónica a través del parámetro variacional  $\zeta_{jl}$  (Sección 6.2.4) y el segundo para mostrar numéricamente la validez de la conjetura de Collins a fin de proporcionar evidencia del significado físico de la entropía (Sección 6.3).

La primera aplicación implica construir densidades electrónicas para una misma base, con diferentes valores del parámetro variacional en cada una de ellas. Debido a que es necesaria una cantidad considerable de puntos de estos cálculos, esta es quizá una de las tareas que consumen más tiempo real.

Por otra parte, las densidades que se utilizan para llevar a cabo nuestro segundo objetivo son densidades altamente correlacionadas utilizando bases grandes. Para la construcción de estas densidades y de acuerdo con el método utilizado [4], se parte de

los orbitales de Campo Autoconsistente de Clementi y Roetti [15] complementando con orbitales obtenidos por ortogonalizaciones sucesivas de la función en la base SCF. Se utiliza un criterio energético para optimizar los STO's adicionales que serán incluidos en el conjunto de base final a través de criterios de convergencia para la densidad de carga. En todos estos cálculos utilizamos la serie de programas ATMOL y WONPSE [9].

Para los miembros de la serie isoelectrónica de litio estudiados aquí, hemos empleado las densidades calculadas por Esquivel *et. al.* [22, 80], las cuales fueron obtenidas de funciones de onda IC construidas por medio de secuencias de densidades sucesivamente mejoradas, que convergen hacia densidades completamente estabilizadas.

Para el átomo de litio, la expansión IC de la función de onda contiene 1760 términos en un conjunto de base STO [8s, 6p, 6d, 4f, 4g, 2h, 2i] distribuido entre las regiones de capa K e intercapa, que incluye el 99.18% de la energía de correlación (EC). Para el resto de los iones, de Be<sup>+</sup> a Ne<sup>4+</sup>, las funciones IC fueron construidas en conjuntos de base similares al del litio, obteniéndose más del 98% de la energía de correlación, excepto para Ne<sup>4+</sup> y O<sup>5+</sup>, cuyas densidades se construyeron en un conjunto de base STO [8s, 6p, 6d, 2f, 2g, 1h, 1i], cuya expansión IC final contiene 1240 términos que representan más del 97% de la EC.

Hemos generado además, para este trabajo nuevas densidades correspondientes a las funciones de onda IC de las secuencias convergentes para cada ión. Para Li, se obtuvieron veintisiete densidades, correspondientes a funciones de onda IC construidas en conjuntos de base sucesivamente mejorados, comenzando desde la expansión IC obtenida usando la base Hartree-Fock de Clementi y Roetti [15], [HF - SCF]<sub>CI</sub> y después añadiendo nuevos orbitales para cada simetría *l*: [HF + s<sub>1</sub>]...[HF + s<sub>1</sub>...s<sub>N</sub>], [n<sub>s</sub> + p<sub>1</sub>]...[n<sub>s</sub> + p<sub>1</sub>...p<sub>m</sub>], [n<sub>s</sub>, mp, ...], etc. hasta que se obtenga la función de onda final. Para el resto de los iones se utiliza un esquema similar para construir secuencias más compactas de sólo siete miembros, cada uno correspondiente a la

densidad convergida dentro de cada simetría:  $[ns]$ ,  $[ns, mp]$ , etc.

Por último, hemos construido funciones de onda IC conteniendo una cantidad específica de energía de correlación (Ec. (3.18)), de acuerdo a

$$\%EC = \frac{(E_{CI} - E_{HF})}{E_C}, \quad (5.36)$$

donde  $E_{CI}$  es el valor propio correspondiente a la función IC. Para  $E_C$ , utilizamos las estimaciones de las energías de correlación de núcleos estacionarios no relativistas calculadas por Davidson *et. al.* [20], de forma que las densidades para todos los iones fueron restringidas para contener aproximadamente 70%, 90% y 95% de la energía de correlación. Esto se logró, truncando las expansiones IC que contenían el 95% de la EC para todos los miembros de la serie isoelectrónica de litio. Debido a que no se cuenta con un algoritmo para producir las expansiones IC requeridas, éste fue un trabajo que consumió un tiempo considerable.

## CAPITULO 6

# Análisis y Discusión de Resultados

### 6.1 Introducción

Uno de los objetivos principales de esta tesis es estudiar la estructura de las densidades electrónicas y sus propiedades durante el proceso variacional a través de propiedades tanto locales como no locales, con el fin de proponer criterios diferentes a la energía que puedan ser utilizados en la construcción de funciones de onda.

Como ya se ha mencionado, hemos estudiado sistemas de dos y tres electrones utilizando diferentes modelos para la construcción de sus densidades. En este Capítulo presentamos los resultados y la discusión de los diferentes modelos utilizados: *(i)* potencial puramente coulombico (átomo modelo de helio); *(ii)* potencial efectivo (átomo modelo de helio); *(iii)* método autoconsistente de Hartree-Fock (átomos de helio y litio); y *(iv)* método de interacción de configuraciones (IC) (átomos de helio y litio).

El análisis de estos modelos nos permitirá observar tendencias generales; relacionando la trayectoria que conduce a la mínima energía con las trayectorias de la

entropía, la distancia y las propiedades en los sistemas estudiados, así como de algunas propiedades, será posible establecer la existencia de *trayectorias variacionales* (sección 6.2) para otras propiedades diferentes a la energía. Hay que resaltar que, no obstante las diferencias fundamentales entre cada modelo estudiado, en todos ellos se observarán estas trayectorias, de forma que para cada propiedad existe una estructura determinada similar a la del resto de las propiedades, que además es semejante a la de la energía.

Como se ha discutido en el Capítulo 3, no obstante el papel tan importante que la entropía informacional está teniendo como una medida de desorden, información faltante o incertidumbre, además de que el principio de entropía máxima representa, de hecho, una restricción adicional para propósitos prácticos, el significado físico de estos conceptos es aún incierto. Relacionado a esto, hemos encontrado interesante estudiar una interpretación física de la entropía a través del comportamiento variacional de ésta en los diferentes modelos (sección 6.2) y de la entropía de Jaynes (sección 6.3). Para modelos correlacionados se encontrará una relación directa a través de la conjetura de Collins [12], apoyando la hipótesis, referida a la posibilidad de caracterizar a un sistema a través de su entropía.

## 6.2 Trayectorias Variacionales

Con el fin de estudiar la estructura variacional de las propiedades que dependen de la densidad, nos referimos en esta discusión a la *trayectoria variacional de la propiedad X*, que podemos definir como la estructura característica que muestra cierta propiedad durante el proceso variacional. A manera de ejemplo, el análisis de la trayectoria variacional en el caso de la energía, conduce a la mínima energía. Estudiaremos las trayectorias variacionales para la energía, la entropía de Shannon, la métrica de los espacios normados  $L^1$ , definida como la distancia entre la densidad de prueba y una densidad de referencia; y algunos valores esperados de  $r^n$  utilizando los sistemas y

modelos antes mencionados.

En las secciones 6.2.1 y 6.2.2 se presenta el análisis de los resultados para el átomo modelo de helio, obtenido mediante el formalismo desarrollado en la sección 5.1 para los potenciales coulombico y efectivo (en el Apéndice C, se presenta el desarrollo de las ecuaciones obtenidas para sistemas modelo de tres electrones). Los átomos de helio y litio se estudiaron además a nivel del método Hartree-Fock y del método de interacción de configuraciones, resultados que presentamos en las secciones 6.2.3 y 6.2.4.

### 6.2.1 Modelo de Potencial Coulombico

El desarrollo de la expresión para la densidad en términos del parámetro variacional  $\zeta$  para este modelo se presenta en la sección 5.1.1. Los cálculos para la obtención de las densidades fueron realizados utilizando un programa desarrollado en esta tesis.

Debido a que este modelo es un modelo físico, las variaciones del parámetro variacional no pueden ser arbitrarias, por lo que es importante establecer el rango de  $\zeta$  donde la densidad tiene validez física. Existen dos tipos de restricciones a este respecto; la primera surge directamente de la imposibilidad física de tener valores fuera del rango  $1 \leq \zeta \leq 2$ , debido que  $\zeta$  representa la carga nuclear efectiva. La segunda restricción es la impuesta por la teoría de perturbaciones, que establece que el parámetro perturbacional,  $\lambda = 1/\zeta$  debe ser pequeño. La utilización de valores arbitrarios de  $\zeta$  se ve reflejada en la aparición de densidades con zonas negativas del espacio. Podemos encontrar el rango adecuado de  $\zeta$  determinando la región donde la densidad se hace negativa igualando a cero la ecuación 5.16,

$$r = \frac{6}{4\zeta} - \frac{\zeta}{(\zeta - Z)^4} \quad (6.1)$$

para valores mayores al valor de esta  $r$ , la densidad es negativa. La Figura 6.1 muestra las zonas negativas de la densidad en función de  $\zeta$ : podemos apreciar que para valores cercanos a 2, la densidad siempre es positiva. En la Figura 6.2 graficamos la función

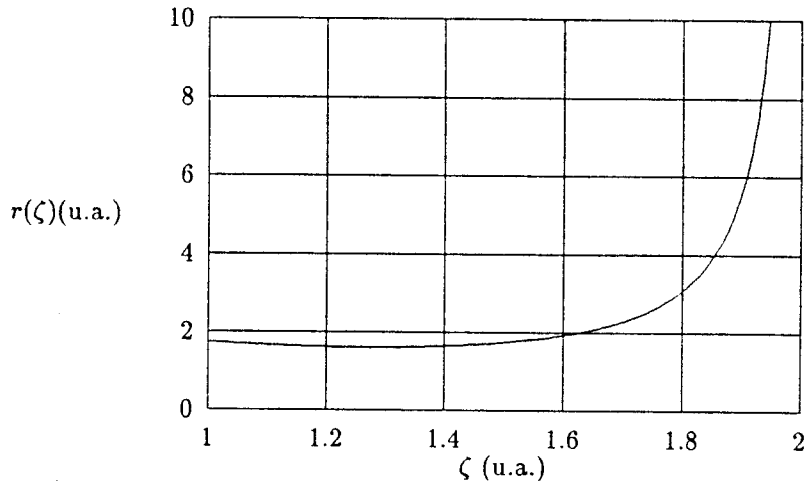


Figura 6.1: Helio, modelo potencial coulombico. Zonas de densidades negativas. En los valores de  $r$  superiores a la función graficada, la densidad es negativa.

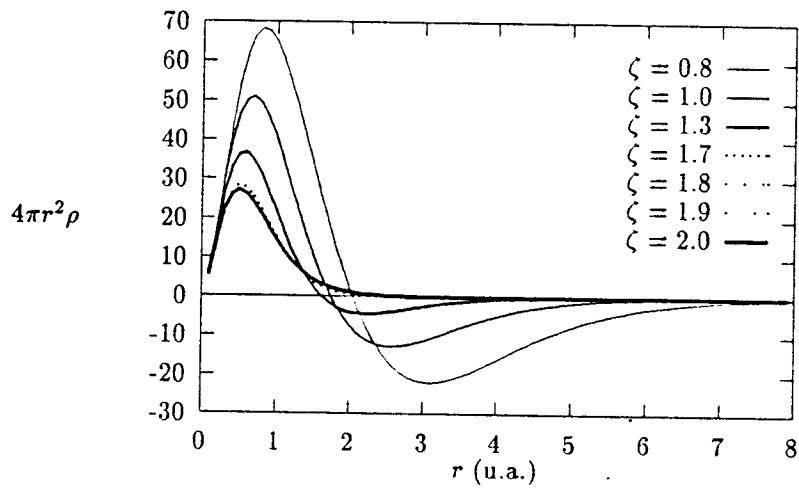


Figura 6.2: Helio, modelo potencial coulombico. Función de distribución radial para diferentes valores de  $\zeta$ .

de distribución radial para algunos valores de  $\zeta$ ; se muestra claramente las zonas negativas de la función para valores de inferiores a 1.9. Hemos corroborado que cada densidad normaliza a 2, sin embargo, esto mismo provoca el comportamiento mostrado en la figura, donde se aprecia que a medida que aumentan la zonas negativas, la parte positiva necesariamente aumenta, debido a que la integral total debe ser +2.

De esta forma es posible establecer el rango más adecuado de  $\zeta$  donde la densidad tenga significado físico,  $1.9 \leq \zeta \leq 2.0$ . El corto rango de  $\zeta$  no es sin embargo, una restricción ya que es posible observar trayectorias variacionales para todas las propiedades como se puede apreciar en las gráficas 6.4 a 6.8.

En las Figuras 6.3 a 6.8 se presentan la trayectorias variacionales (en función de  $\zeta$ ) de la energía, la entropía, y  $\langle r^n \rangle$  con  $n$  entre  $-2$  y  $2$  utilizando el modelo de potencial puramente coulombico. Además hemos graficado en la Figura 6.9 la distancia entre la densidad de cada punto respecto a una densidad de referencia; se han elegido dos referencias con fines comparativos, una con  $\zeta = 2.0$  (Figura 6.9) y la otra con  $\zeta = 1.0$  (Figura 6.10) de forma que una de ellas se encuentra dentro del rango de análisis y la otra no. En el primer caso se tiene un mínimo y en el segundo un máximo, sin embargo, ambos puntos extremos coinciden exactamente en el valor de  $\zeta = 2.0$ .

El principio variacional, establece la existencia de un mínimo para la energía, lo cual se observa claramente en la Figura 6.3; sin embargo, más interesante aún es notar el comportamiento que exhiben las demás propiedades, presentando una estructura muy similar a la de la energía, con puntos máximos o mínimos (puntos extremos) dependiendo de la propiedad. Se puede apreciar además que, al igual que la energía, solo se observa un punto extremo. A este respecto podemos observar que mientras la energía presenta un mínimo, la entropía un máximo, de igual forma, los valores esperados de  $r$  con  $n$ 's negativas son mínimos en sus puntos extremos y con  $n$ 's positivas, máximos. Por medio de estos resultados es como podemos establecer la existencia de las trayectorias variacionales para todas las propiedades estudiadas, las cuales describen la estructura de puntos extremos antes mencionada. En este modelo,



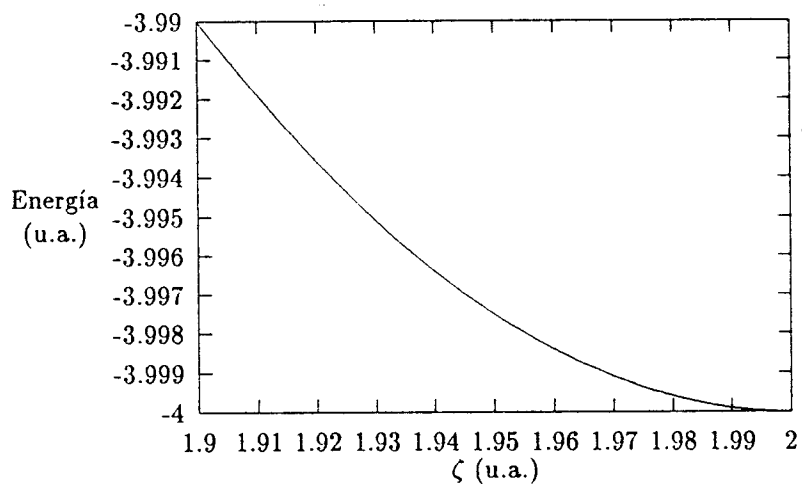


Figura 6.3: Helio, modelo potencial coulombico. Optimización de la energía.

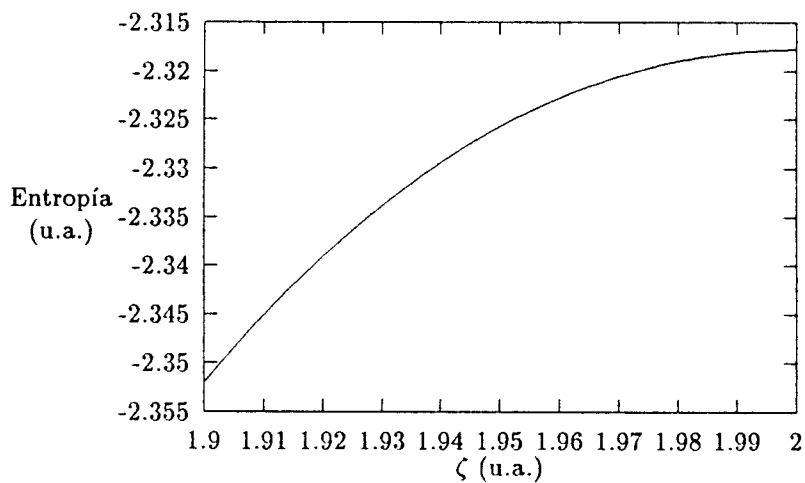


Figura 6.4: Helio, modelo potencial coulombico. Variación de la entropía cuando se optimiza el parámetro variacional

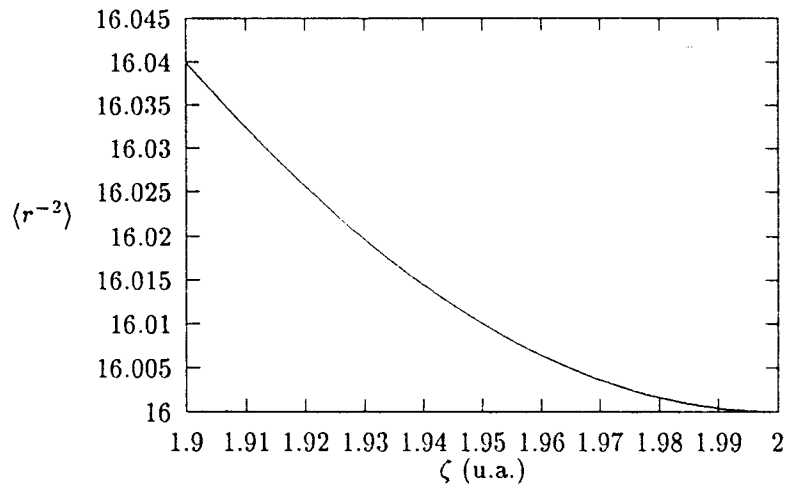


Figura 6.5: Helio, modelo potencial coulombico. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

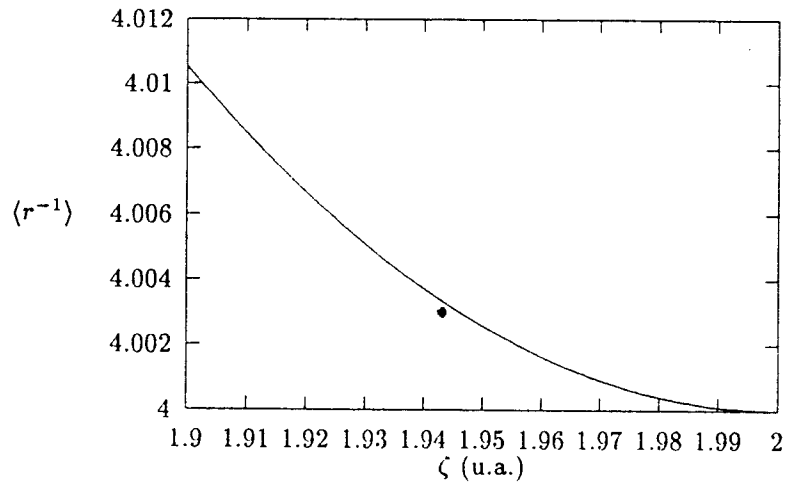


Figura 6.6: Helio, modelo potencial coulombico. Variación de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

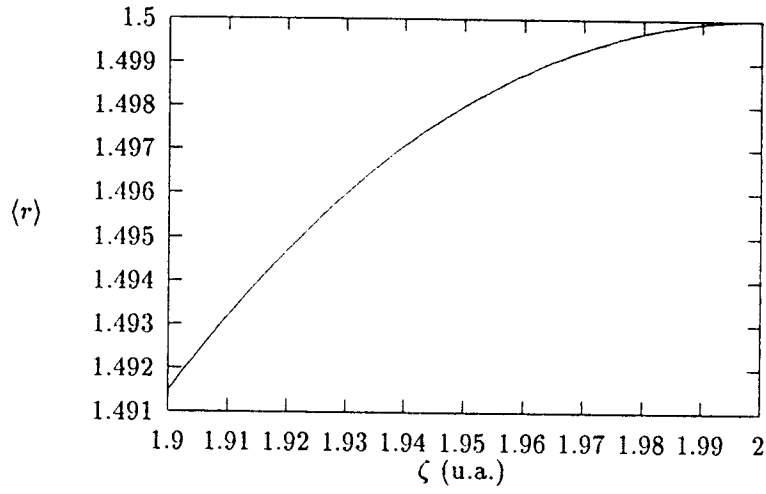


Figura 6.7: Helio, modelo potencial coulombico. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

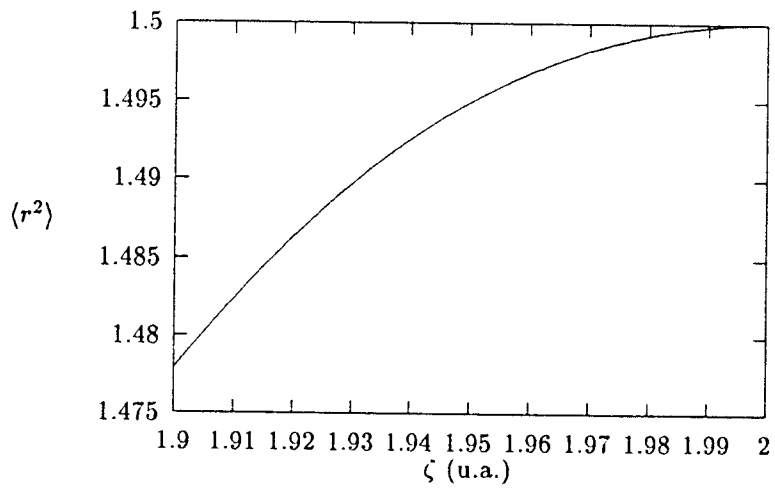


Figura 6.8: Helio, modelo potencial coulombico. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

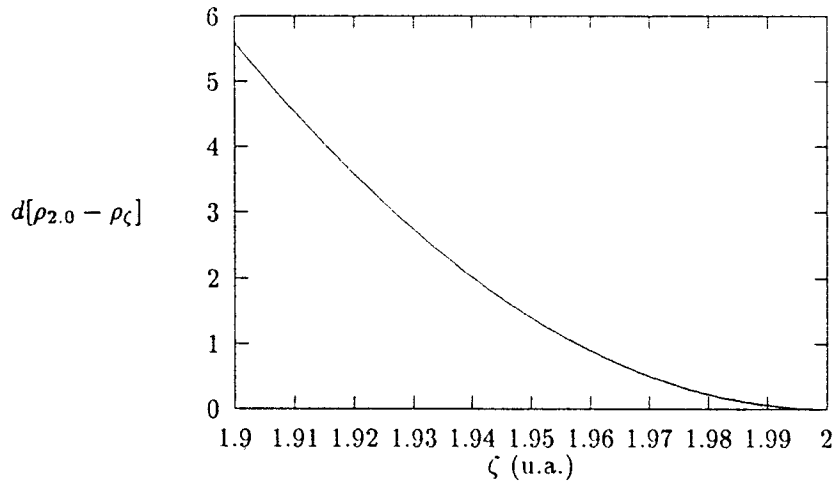


Figura 6.9: Helio, modelo potencial coulombico. Trayectoria de la distancia utilizando como referencia la densidad con  $\zeta = 2.0$

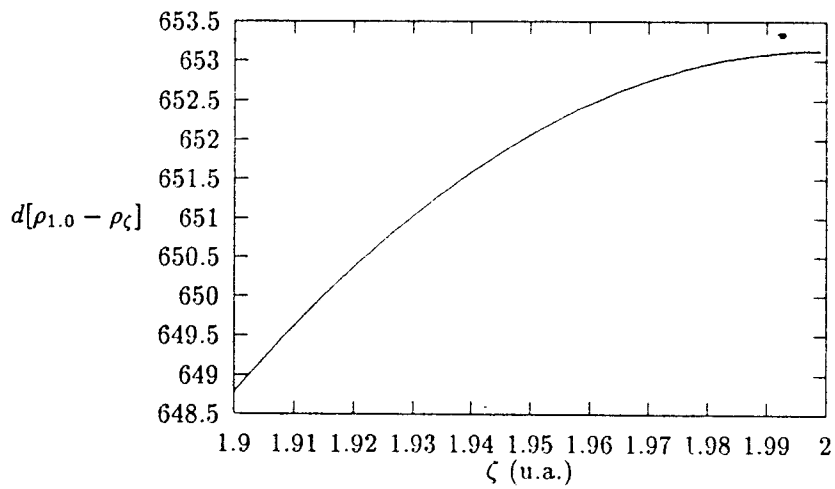


Figura 6.10: Helio, modelo potencial coulombico. Trayectoria de la distancia utilizando como referencia la densidad con  $\zeta = 1.0$

las trayectorias variacionales de todas las propiedades muestran puntos extremos que coinciden exactamente con el mínimo de la energía en  $\zeta = 2.0 \text{ u.a.}$

Estos resultados nos permiten concluir que en el caso de átomos modelo contru-  
idos por medio de un potencial puramente coulombico, existe una estructura varia-  
cional perfectamente definida para todas las propiedades estudiadas y cuyos puntos  
extremos coinciden exactamente con el mínimo de la energía.

### 6.2.2 Modelo de Potencial Efectivo

El programa que se utilizó en el cálculo de las densidades y sus propiedades en este modelo lo hemos desarrollado específicamente para este trabajo utilizando la expresión para la densidad desarrollada en la sección 5.1.2. Para este modelo, como en el caso del modelo de potencial puramente coulombico, es necesario determinar el rango de validez física de  $\zeta$ . En este caso hemos modelado la interacción interelectrónica a través de un potencial efectivo Este potencial describe el apantallamiento de un electrón con respecto al otro, así, el parámetro variacional es directamente la carga nuclear efectiva que interacciona con cada electrón. Debido a lo anterior, el valor de  $\zeta$  tendrá un límite determinado por un apantallamiento máximo. La complejidad de la expresión de la densidad de este modelo (Sección 5.1.2) complica la determinación precisa de los valores de  $r$  donde la densidad sea negativa. Si graficamos la función de distribución radial para diferentes valores de  $\zeta$  como se muestra en la Figura 6.11, podemos observar que para valores de  $\zeta < 1.4$  existen zonas donde la densidad es negativa; numéricamente se puede comprobar que en  $\zeta = 1.4$  la densidad es positiva hasta aproximadamente  $r = 6.0$ , donde comienza a ser negativa, sin embargo, los valores de la densidad para  $r$ 's mayores son despreciables. El análisis anterior nos permite determinar el rango óptimo de variación de  $\zeta$ : entre 1.4 y 2.0.

Utilizando la expresión de la densidad desarrollada en la sección 5.1.2 para un átomo modelo de dos electrones, obtenemos los siguientes resultados. Al variar  $\zeta$ , podemos observar que existen, al igual que en el potencial coulombico, trayectorias

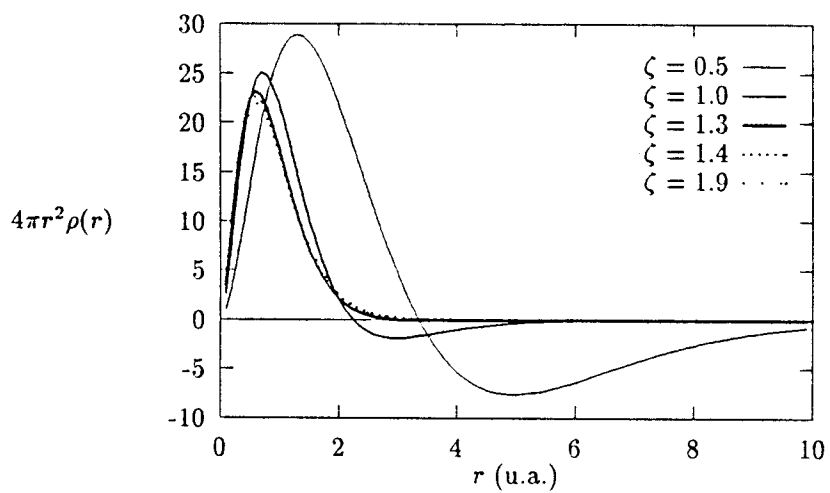


Figura 6.11: Helio, modelo potencial efectivo. Función de distribución radial para diferentes valores de  $\zeta$ .

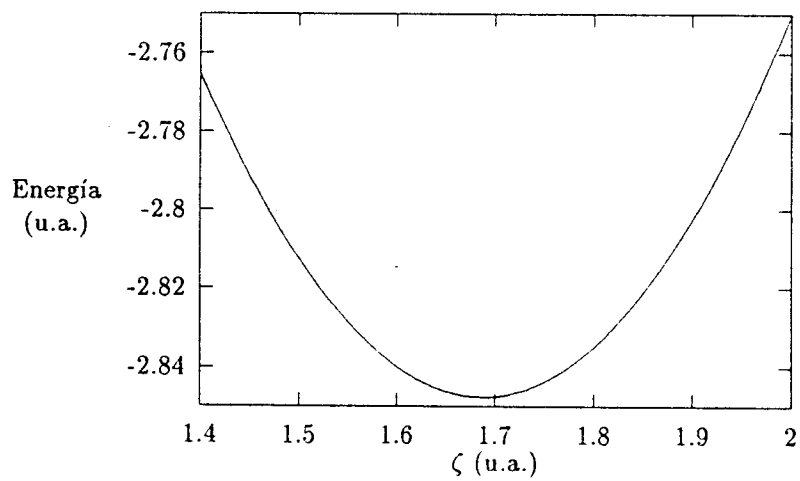


Figura 6.12: Helio, modelo potencial efectivo. Optimización de la energía.

Referencia	$\zeta_{max}$
0.1	1.73
1.0	1.71
2.0	1.72
5.0	1.80

Tabla 6.1: Helio potencial efectivo. Valores de  $\zeta$ 's máximos de las trayectorias de distancias utilizando diferentes referencias

variacionales, excepto para  $\langle r^{-1} \rangle$ , donde se obtiene un valor constante para cualquier  $\zeta$ . En las Figuras 6.12, a 6.17 se presentan las trayectorias variacionales para la energía, la entropía y los valores esperados de  $r$  con  $n = -2, 1, 2, 3$ . Las gráficas de las distancias las presentamos utilizando diversos puntos de referencia: con  $\zeta = 0.1$  (Fig. 6.18),  $\zeta = 1.0$  (Fig. 6.19),  $\zeta = 2.0$  (Fig. 6.20) y por último con  $\zeta = 5.0$  (Fig. 6.21), podemos observar que todas estas trayectorias presentan un máximo, sin embargo, no todos estos coinciden como ocurrió en el caso del potencial coulombico. En la Tabla 6.1 se presentan los valores de  $\zeta_{máximo}$  en cada caso; de ello podemos concluir que el valor extremo de la trayectoria de la distancia depende de la referencia. Utilizamos para fines comparativos con el resto de las propiedades, la trayectoria con la referencia  $\zeta = 2.0$  porque en ese punto la perturbación se hace cero.

Podemos observar que todas las propiedades presentan una estructura variacional similar entre sí, cada trayectoria tiene un punto extremo al igual que en el caso de la energía, sin embargo, *estos puntos extremos no coinciden con el valor del mínimo de la energía*, en contraste con lo que se observa en el potencial coulombico, donde es posible caracterizar al sistema con cualquier propiedad. Podemos preguntarnos ahora ?' qué propiedad caracteriza mejor al sistema?. Analicemos los valores en los puntos extremos. A pesar de la naturaleza no local de la entropía y de la energía, sus

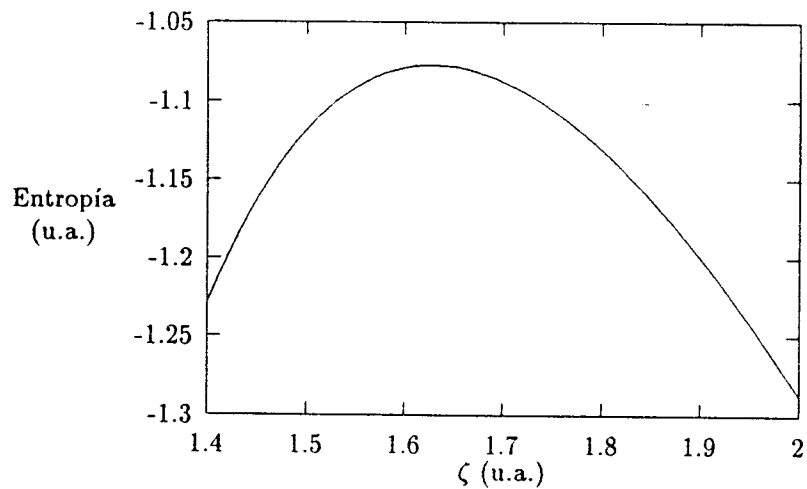


Figura 6.13: Helio, modelo potencial efectivo. Variación de la entropía cuando se optimiza el parámetro variacional

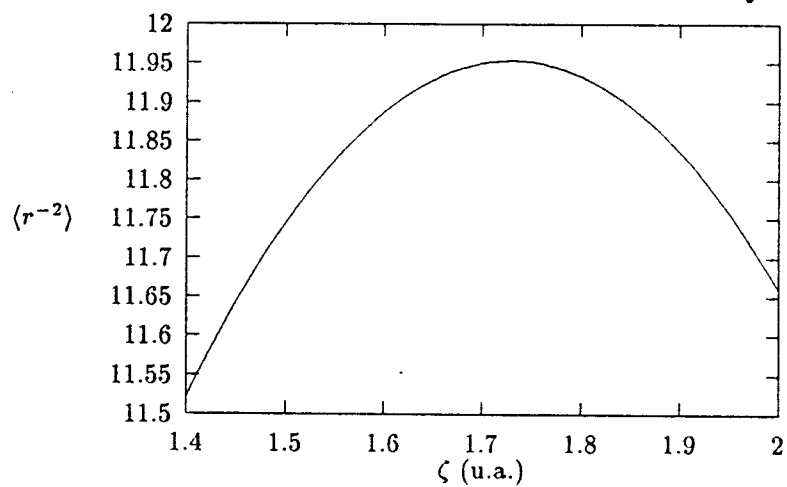


Figura 6.14: Helio, modelo potencial efectivo. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional



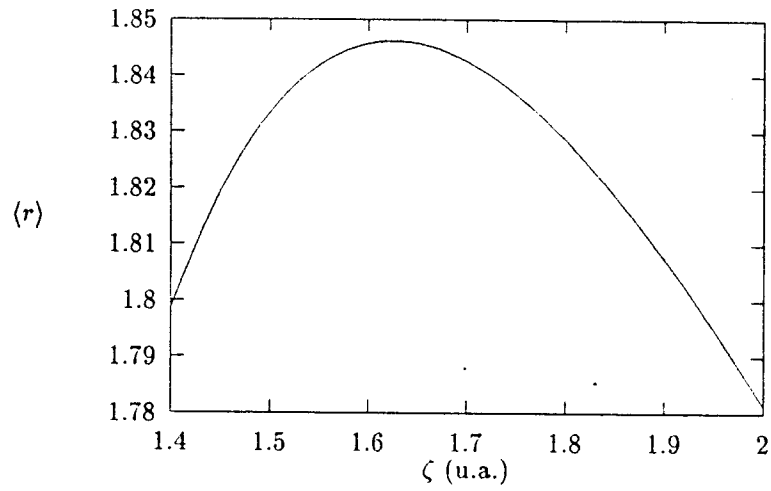


Figura 6.15: Helio, modelo potencial efectivo. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

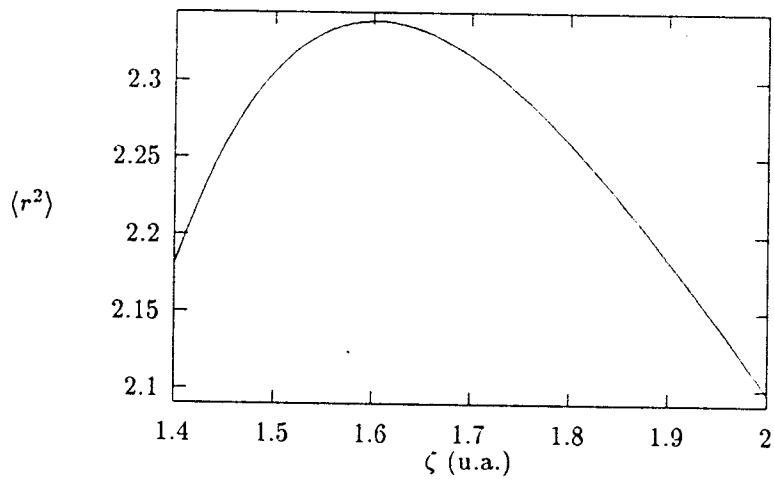


Figura 6.16: Helio, modelo potencial efectivo. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

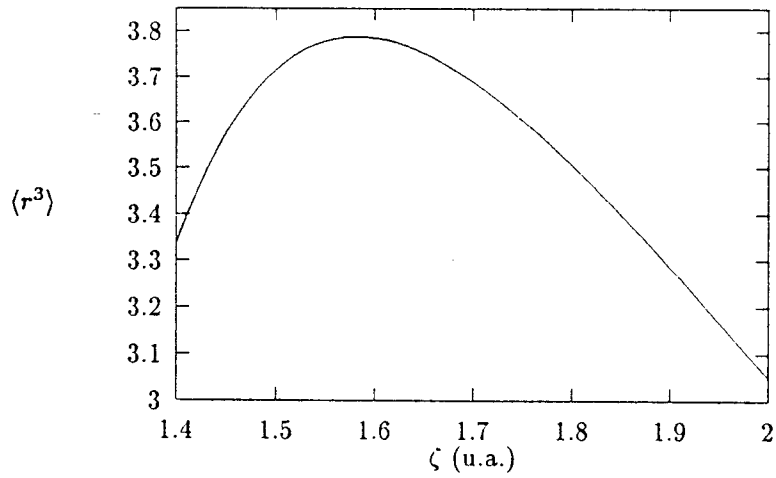


Figura 6.17: Helio, modelo potencial efectivo. Variación de  $\langle r^3 \rangle$  cuando se optimiza el parámetro variacional

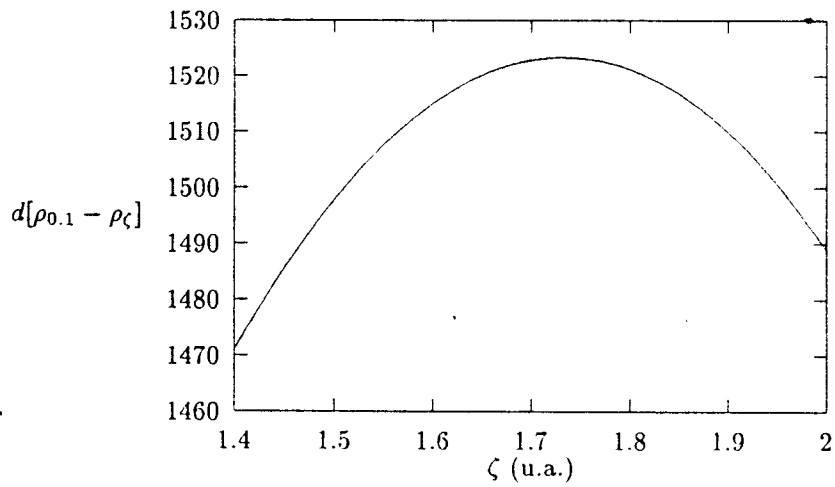


Figura 6.18: Helio, modelo potencial efectivo. Trayectoria variacional de la distancia. Referencia: densidad con  $\zeta = 0.1$

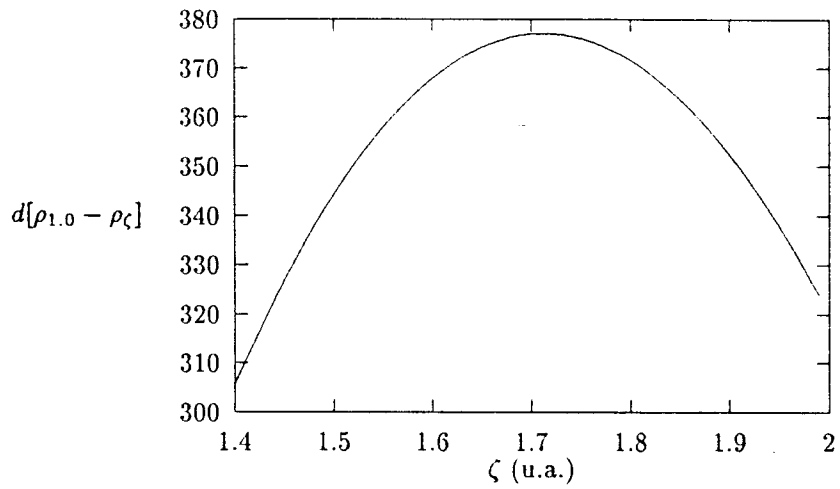


Figura 6.19: Helio, modelo potencial efectivo. Trayectoria variacional de la distancia.  
Referencia: densidad con  $\zeta = 1.0$

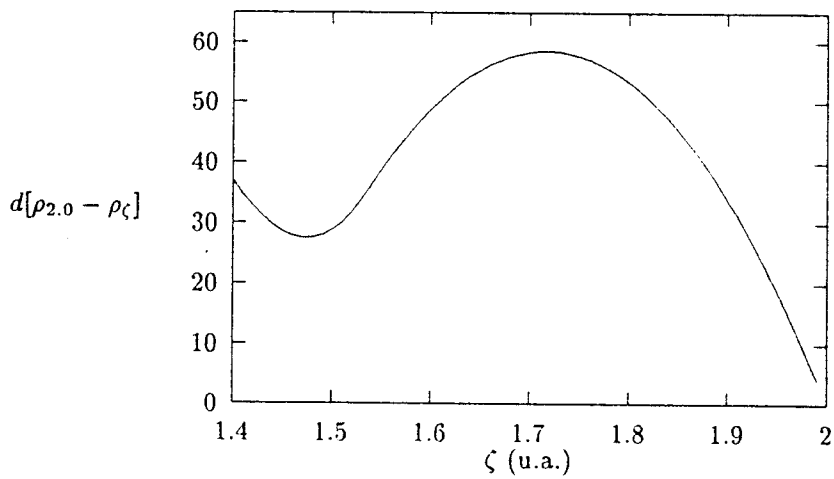


Figura 6.20: Helio, modelo potencial efectivo. Trayectoria variacional de la distancia.  
Referencia: densidad con  $\zeta = 2.0$

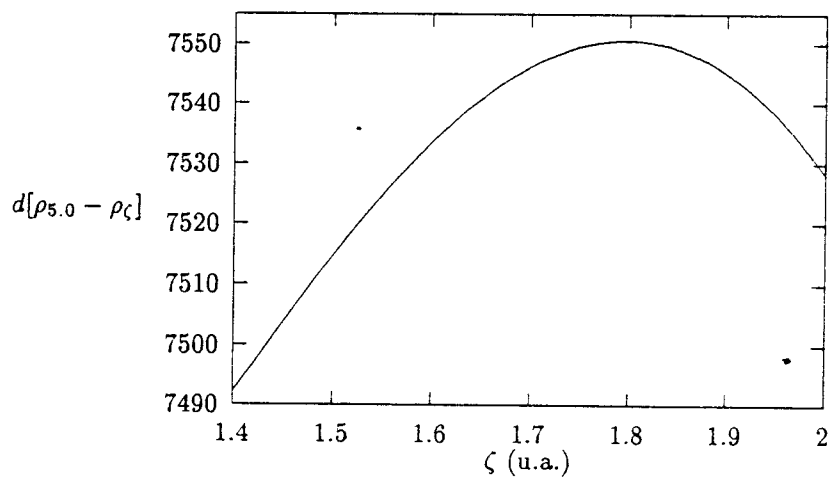


Figura 6.21: Helio, modelo potencial efectivo. Trayectoria variacional de la distancia.  
Referencia: densidad con  $\zeta = 5.0$

puntos extremos están desplazados uno respecto al otro, para la entropía en  $\zeta = 1.63$  mientras que para la energía  $\zeta = 1.69$ . El valor del extremo de la distancia se desplaza hacia la derecha respecto a la energía y se presenta en  $\zeta = 1.72$ . En este modelo podemos apreciar que todas las trayectorias de las propiedades presentan un máximo, tanto la entropía, la distancia, como los valores esperados de  $r^n$ . Podemos entonces preguntarnos si tienen algún significado estos puntos extremos de forma que sean útiles para caracterizar al sistema. El hecho de que estas propiedades presenten el mismo comportamiento variacional que la energía (a pesar de que cuantitativamente no coinciden) nos hace pensar que estos puedan tener algún significado importante; esta hipótesis de hecho surge como un conocimiento empírico de trabajos anteriores [21, 4, 80], donde se utilizó la distancia máxima como criterio de construcción de densidades aplicado al método de interacción de configuraciones, densidades con las que se pudieron calcular propiedades muy precisas [21], a pesar de que la energía de correlación no era tan alta comparada con otros métodos [53]. Estos antecedentes nos hicieron enfocarnos especialmente en el análisis de los puntos extremos tanto de la entropía y la distancia, como de los valores esperados de  $r^n$ .

En la Tabla 6.2 se presentan los valores para todas las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía, la distancia y en el propio extremo de cada propiedad. Para analizar estas cantidades comparamos en la Tabla 6.3 nuestros valores con los valores teóricos precisos calculados por medio del método Hylleraas [] y del método de interacción de configuraciones [28]. Podemos apreciar que, en general, los valores en  $\zeta_{extremo}$  de la entropía son mejores comparados con los valores de la Tabla 6.3 que los que se tienen para los extremos tanto de la energía como de la distancia, excepto para  $\langle r^{-2} \rangle$ , donde el valor más preciso se tiene con el máximo de la distancia. Por otro lado, los valores en los extremos de cada propiedad son mejores aun respecto a los otros. Lo anterior sugiere la existencia de principios variacionales para cada propiedad. Una observación similar hizo Hall en 1964 [49] quien a través de sus trabajos en teoría de perturbaciones concluyó que *se encuentran mejores resultados si*

	$\zeta_E$ (1.69)	$\zeta_S$ (1.63)	$\zeta_D$ (1.72)	$\zeta_{prop}$
E	-2.8476	-2.8443	-2.8466	-2.8476 (1.69)
S	-1.0851	-1.0770	-1.0940	-1.077 (1.63)
$r^{-2}$	11.9474	11.9144	11.9530	11.953 (1.73)
$r^{-1}$	3.3750	3.3750	3.3750	3.3750
$r$	1.8434	1.8461	1.8405	1.846 (1.63)
$r^2$	2.3206	2.3371	2.3074	2.3392 (1.60)
$r^3$	3.7033	3.7694	3.6572	3.7883 (1.58)
$r^4$	7.1405	7.3818	6.9875	7.4891 (1.57)

Tabla 6.2: Helio, potencial efectivo. Valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía, la distancia y en el extremo de cada propiedad (se indica entre paréntesis el valor de  $\zeta$ ).

$\zeta$  se elige de forma que establezca la función de onda bajo una perturbación particular (específica para cada propiedad). Cederbaum *et.al.* [11] propuso, similarmente, desarrollar orbitales naturales para cada propiedad además de los conocidos para la energía. La inconveniencia de trabajar con diferentes parámetros variacionales es evidente, por lo que es más interesante buscar criterios generales que permitan representar mejor al sistema, tales como la entropía y las distancias. En el caso, del modelo de potencial efectivo es la entropía el criterio que mejor describe las propiedades del sistema. Otra observación importante que podemos hacer con respecto a los puntos extremos de cada propiedad, es que los valores de  $Z_{extremo}$  disminuyen para los  $\langle r^n \rangle$  conforme  $n$  aumenta y el valor de  $\zeta_{extremo}$  que tiene la entropía es un promedio de estos, lo cual refleja su naturaleza no local.

De las observaciones anteriores podemos concluir que, al incluir la repulsión interelectrónica, todas las propiedades presentan una desviación respecto al principio

	IC [28]	Hylleraas	Pekeris [78]
$r^{-2}$	12.0311	12.03	-
$r^{-1}$	3.37628	3.38	3.377
$r$	1.85900	1.858	1.859
$r^2$	2.38610	2.39	2.387
$r^3$	3.92912	-	-
$r^4$	7.90844	-	-
$r^5$	18.8043	-	-

Tabla 6.3: Valores precisos para las propiedades de helio.

variacional. Podemos agregar además que estos resultados sugieren la existencia de principios variacionales para otras propiedades. Finalmente, en este caso, podemos concluir que el criterio que mejor representa al sistema, cuando comparamos con valores precisos de las propiedades, es la entropía.

### 6.2.3 Modelo de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock

La importancia de utilizar este modelo es evidente, al incluir la repulsión interelectrónica a través de un campo autoconsistente, el modelo representa adecuadamente sistemas multielectrónicos. Hemos utilizado para este cálculo el programa .ATOMSCF de Clementi [15] modificado para automatizar el cambio de los parámetros variacionales. Como ya se ha mencionado, por medio de este método analizamos dos sistemas: átomo de helio y átomo de litio, utilizando diferentes conjuntos de base. Esto nos permite estudiar el comportamiento de las propiedades al aumentar el tamaño de la base. En el caso del helio, tenemos resultados con 2, 3, 4 y 5 orbitales de base de tipo  $s$  cuando se optimiza el segundo orbital (manteniendo los demás fijos)

además, para una base de 3 orbitales analizamos la variación del tercer orbital y para una base de 5, la optimización del quinto. En el caso de litio, las bases fueron de 3 y 6 orbitales.

En cada caso se encontraron trayectorias variacionales para todas las propiedades, estudiadas de forma similar a los dos modelos anteriores. En comparación con el modelo de potencial efectivo observamos para todas las trayectorias variacionales que los puntos extremos no coinciden con los mínimos de la energía (como ocurría con el modelo de potencial coulombico) y que se desvían de ésta conforme  $n$  aumenta. Esto nos permite reforzar el argumento de que la desviación observada para todas las propiedades con respecto a la energía, es debida principalmente a la repulsión interelectrónica. Es importante mencionar, por otro lado, el consumo tan importante de tiempo de máquina de estos cálculos, debido a que cada uno de los conjuntos de gráficas presentadas, implica no menos de 400 cálculos Hartree-Fock.

### Atomo de Helio

**Base de 2 orbitales** Cuando analizamos el caso de 2 orbitales de base, podemos observar que la trayectoria de la entropía es muy diferente a la de la energía (Figura 6.23 y 6.22), sin que presente ningún punto extremo. En base a la experiencia de los modelos anteriores, esta observación puede parecer extraña, ya que esperábamos que la trayectoria de la entropía tuviera algún extremo, sin embargo, es necesario analizar las trayectorias de las demás propiedades para explicar su comportamiento. A pesar de que las trayectorias de los valores esperados de  $\langle r^{-2} \rangle$  (Figura 6.25) y de  $\langle r^{-1} \rangle$  (no mostrada) presentan un mínimo, las de  $\langle r^n \rangle$  con  $n$ 's positivos tienen el mismo tipo de estructura que la entropía (Figuras 6.26 y 6.27), es decir, sin puntos extremos. Esto nos indica que la entropía refleja mejor el comportamiento de propiedades que describen regiones alejadas al núcleo. Este comportamiento observado para la entropía y valores esperados con  $n \geq 1$  se observa solamente cuando la



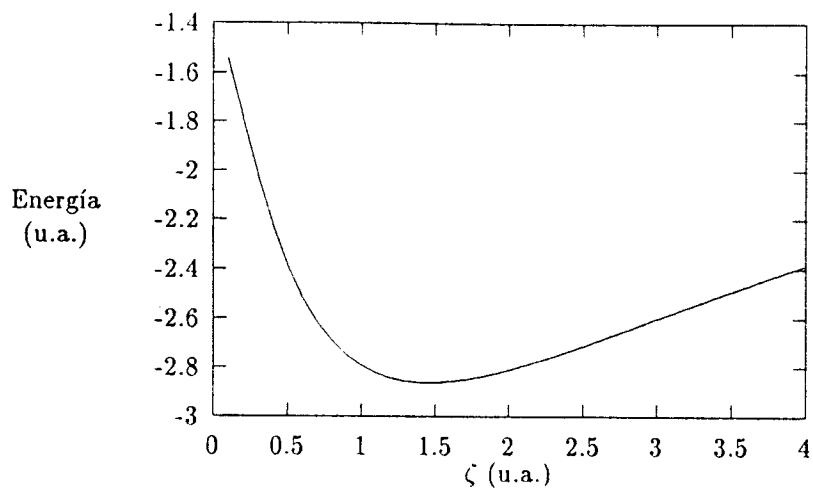


Figura 6.22: Helio, Hartree-Fock: base 2 orbitales. Optimización de la energía para el 2o. orbital

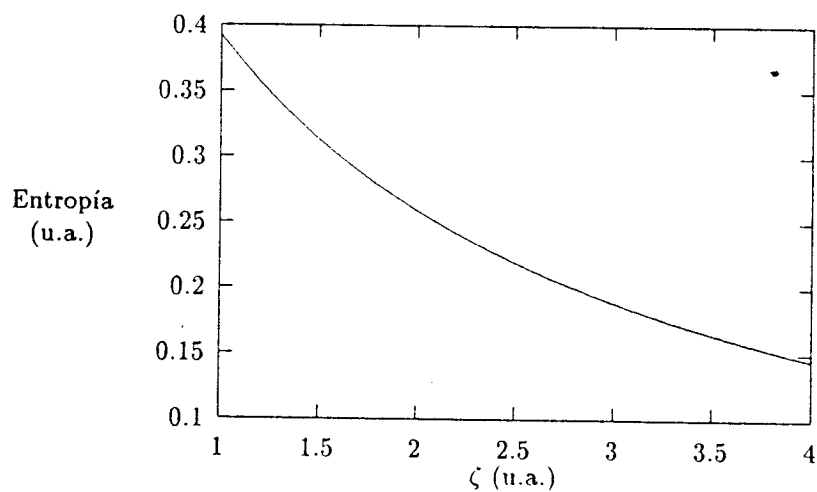


Figura 6.23: Helio, Hartree-Fock: base 2 orbitales. Trayectoria de la entropía cuando se optimiza el segundo orbital

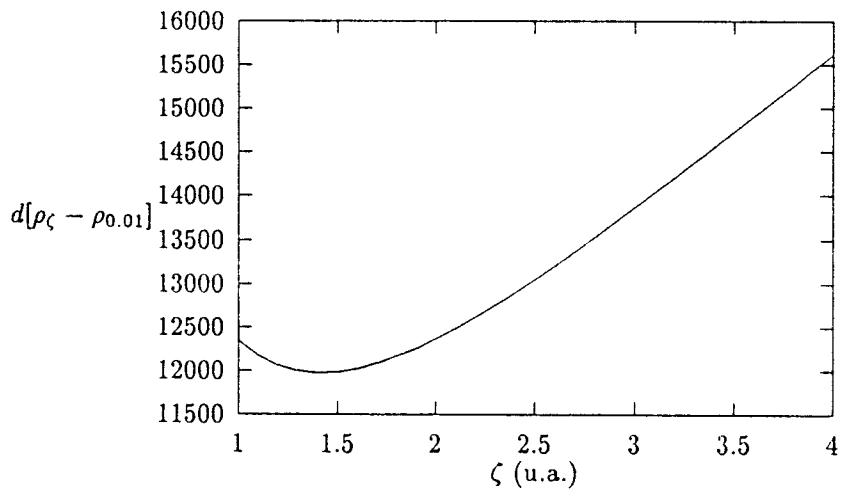


Figura 6.24: Helio, Hartree-Fock: base 2 orbitales. Trayectoria de la distancia cuando se optimiza el segundo orbital. Referencia:  $\zeta = 0.01$ .

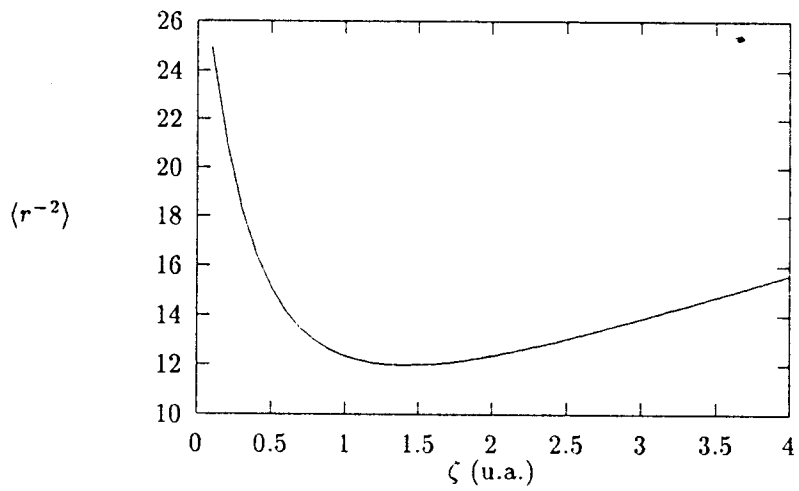


Figura 6.25: Helio, Hartree-Fock: base 2 orbitales. Trayectoria de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

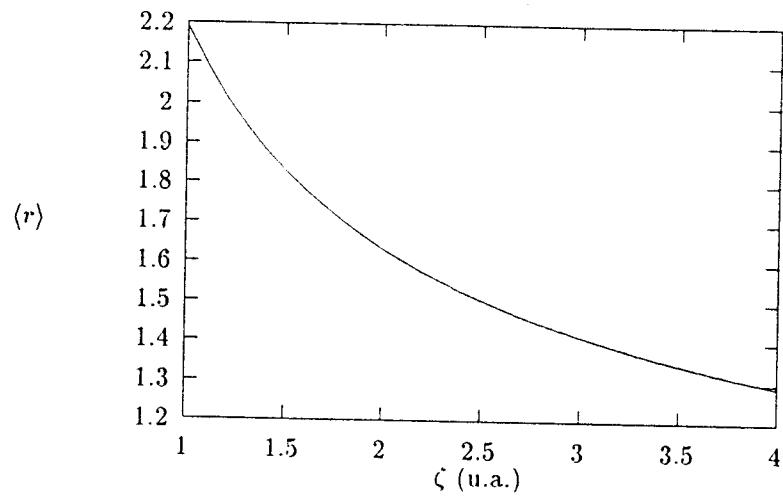


Figura 6.26: Helio, Hartree-Fock: base 2 orbitales. Trayectoria de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

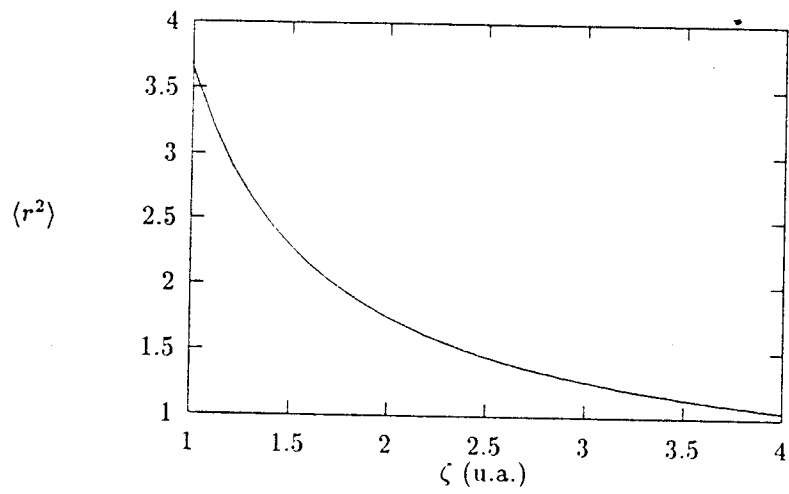


Figura 6.27: Helio, Hartree-Fock: base 2 orbitales. Trayectoria de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

base es muy pequeña, para bases mayores, se observan extremos en todas las trayectorias variacionales. La trayectoria de la distancia (Figura 6.24) se obtuvo por medio de la Ec. (4.6) donde  $\rho_m$  y  $\rho_n$  son las densidades de referencia y de prueba respectivamente, ambas con dos orbitales de base, la primera con un valor de  $\zeta = 0.01$  y la segunda varia de acuerdo al parámetro variacional  $\zeta$ . En la Figura 6.24 se puede observar un mínimo en  $\zeta = 1.4$  muy cercano al de la energía ( $\zeta = 1.5$ ), esto muestra que la distancia, en este caso, representa bien el comportamiento variacional de las zonas cercanas al núcleo y mal las zonas lejos del éste, de la misma forma que lo hace la energía.

En resumen, para una base pequeña de dos orbitales, se puede observar que el comportamiento variacional de las propiedades que representan regiones lejanas al núcleo, se parece al de la entropía y que el de la energía o la distancia, representan mejor la región cercana al núcleo.

**Base de 3 orbitales** Cuando se optimiza el segundo orbital teniendo un conjunto de base de 3 orbitales tipo *s*, se puede resaltar básicamente lo siguiente: primeramente se observan trayectorias variacionales bien definidas para todas las propiedades como se puede apreciar en las Figuras 6.28 a 6.35. Cabe mencionar que la trayectoria de la distancia se obtuvo utilizando como referencia una densidad construida a partir de una función de onda con 3 orbitales de base donde el segundo tiene un valor de  $\zeta = 0.01$ . Por otro lado, en todos los casos, los puntos extremos no coinciden entre sí, como ocurre en el modelo de potencial efectivo. El mínimo de la energía está en  $\zeta = 2.88$ , mientras que el mínimo de la entropía en  $\zeta = 1.65$  y el máximo de la distancia  $\zeta = 5.2$ , este último difiere considerablemente del de la energía, por lo que es importante un análisis cuantitativo de los valores de las propiedades. Primeramente analizamos los valores de  $\zeta_{extremo}$  de la entropía y los valores esperados de  $r^n$ . De la Tabla 6.4, observamos que, de igual forma que para el potencial efectivo, el valor del punto extremo de la entropía es un promedio de los extremos de los valores esperados

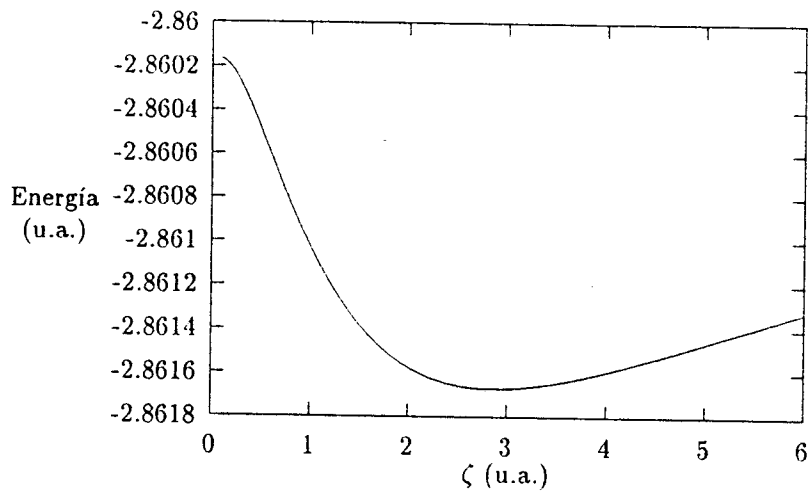


Figura 6.28: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Optimización de la energía para el segundo orbital

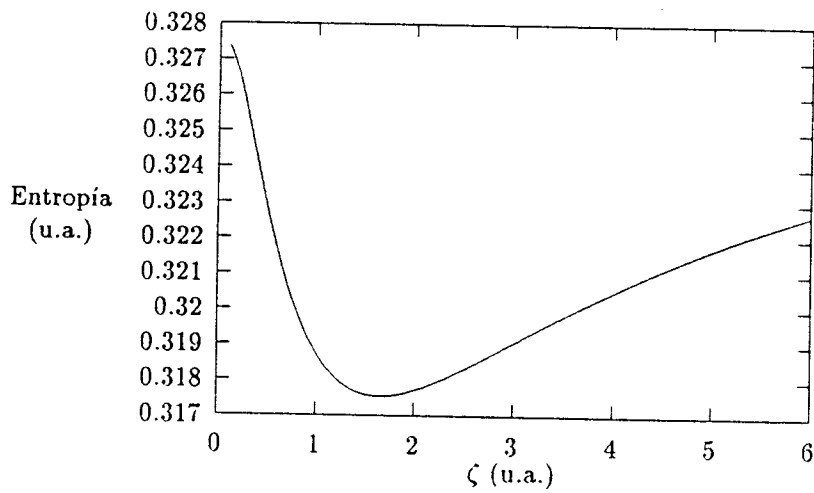


Figura 6.29: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el segundo orbital

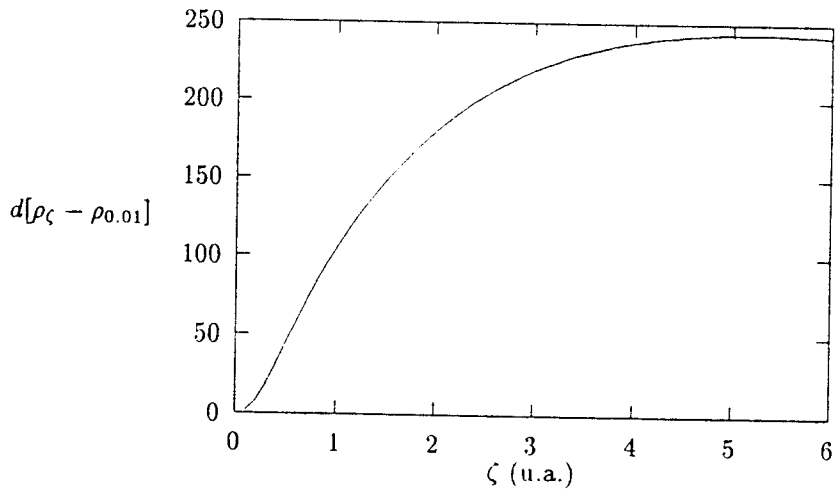


Figura 6.30: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Trayectoria de la distancia cuando la referencia es un HIF de 3 orbitales de base con  $\zeta = 0.01$ .

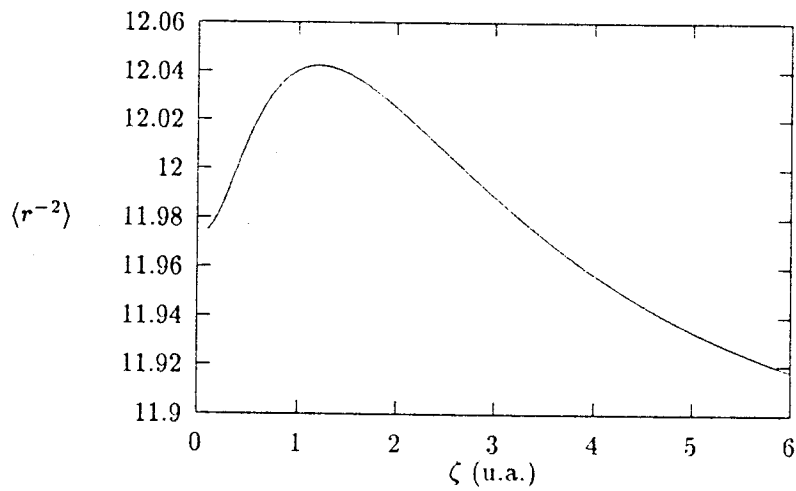


Figura 6.31: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

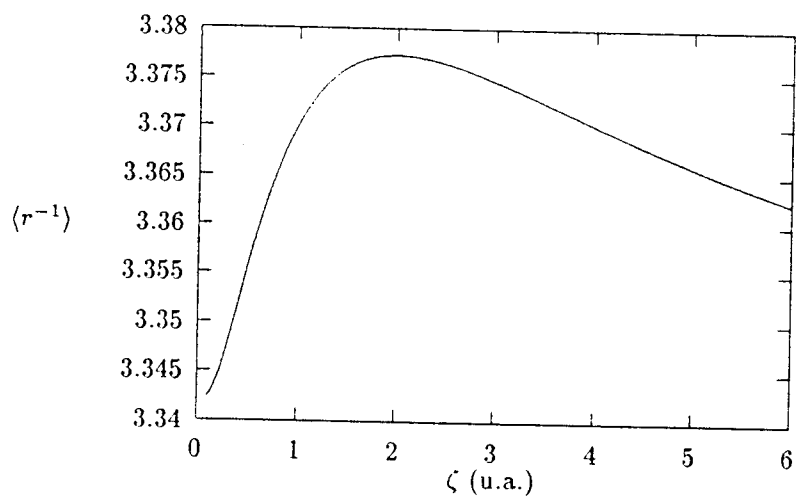


Figura 6.32: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

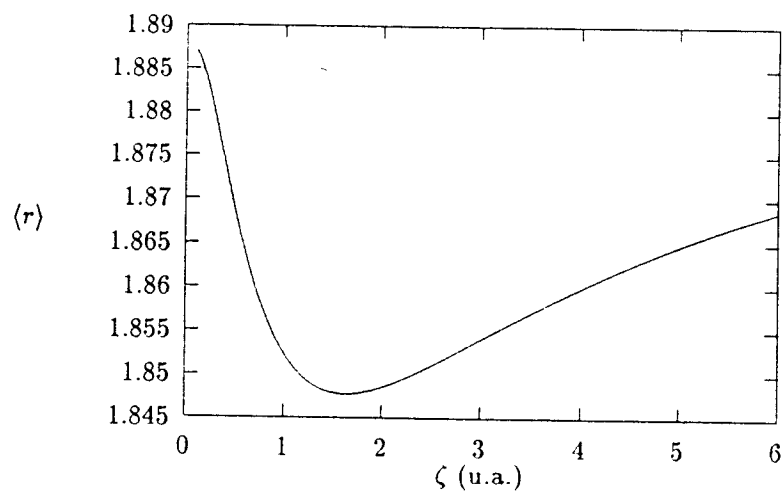


Figura 6.33: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

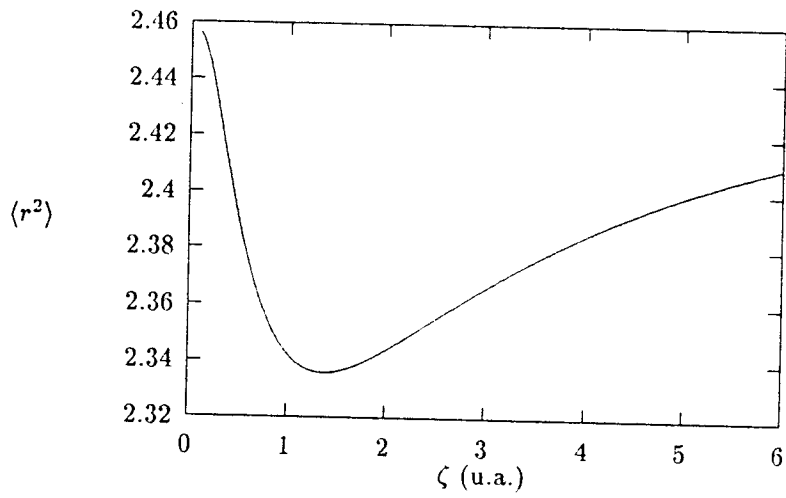


Figura 6.34: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

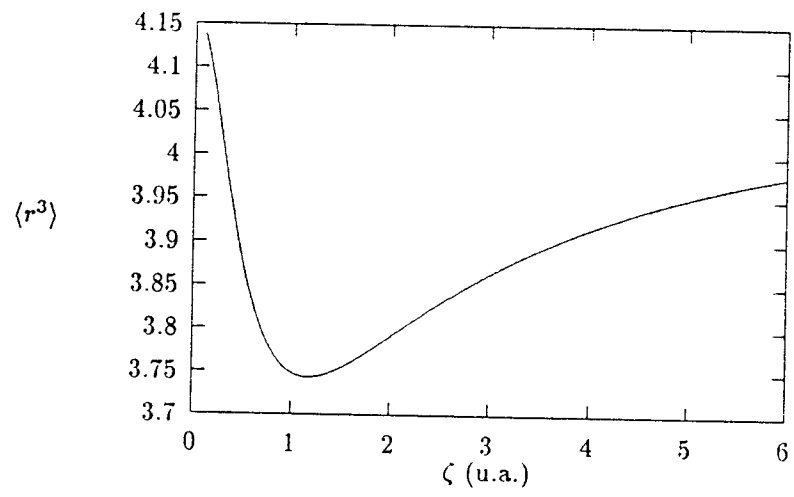


Figura 6.35: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^3 \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital



	$\zeta_E^1(1.5)$	$\zeta_E^b(2.88)$	$\zeta_S(1.65)$	$\zeta_D(5.2)$	$\zeta_{prop}$
E	-2.8612	-2.8617	-2.861458	-2.861434	-
S	0.3130	0.3189	0.3175	0.3219	-
$r^{-2}$	11.9981	11.9928	12.0357	11.9302	12.0422 (1.21)
$r^{-1}$	3.3915	3.3751	3.3767	3.3652	3.3772 (1.98)
$r$	1.8300	1.8533	1.8477	1.8656	1.8477 (1.63)
$r^2$	2.2911	2.3636	2.3379	2.4016	2.3359 (1.38)
$r^3$	3.6540	3.8559	3.7646	3.9579	3.7432 (1.17)
$r^4$	7.0890	7.6725	7.3611	7.9502	7.2251 (1.02)

Tabla 6.4: Helio, Hartree-Fock Valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía con las bases de dos (<sup>a</sup>) y tres orbitales (<sup>b</sup>). En los de la entropía, la distancia y en el extremo de cada propiedad para la base de tres orbitales al optimizar el segundo orbital (se indica entre paréntesis el valor de  $\zeta_{extremo}$ )

de  $r^n$ . En esa misma Tabla, con fines comparativos, presentamos los valores de las propiedades en el mínimo de la energía, para la función con dos y tres orbitales de base; además en el mínimo de la entropía y en el máximo de la distancia, así como en los puntos extremos de cada propiedad en particular. Comparando las Tabla 6.3, observamos que las tendencias son muy claras en cuanto a qué criterio describe mejor a la propiedad, ya que para valores grandes de  $n$  (2, 3 y 4), la distancia describe muy bien al sistema y para valores negativos, lo hace la entropía, aunque en el caso de ( $r$ ), el valor del mínimo de la energía describe mejor esta propiedad.

A través de este análisis podemos concluir que (i) para helio dentro de la aproximación de Hartree-Fock con una base de 3 orbitales, existen trayectorias variacionales para todas las propiedades, contrario a lo que ocurría con la base de 2 orbitales y, (ii) cuantitativamente se concluye que los valores extremos de la entropía y de la

distancia, representan mucho mejor a las propiedades que el mínimo de la energía. La entropía, para valores negativos de  $\langle r^n \rangle$  y la distancia para positivos.

**Base de 4 orbitales** Las trayectorias variacionales cuando usamos una base de 4 orbitales se presentan en las Figuras 6.36 a 6.42. Podemos observar que en todos los casos se tiene un punto extremo, mínimo para la energía, la entropía y para los valores esperados de  $r^n$  con  $n$  negativa y máximo en la distancia (cuya trayectoria se ha obtenido utilizando como referencia una función de onda con un valor para el segundo orbital de  $\zeta = 0.01$ ) y los valores esperados con  $n$ 's positivas. En este caso particular, los puntos extremos de la energía y la distancia, coinciden exactamente en  $\zeta = 2.48$ . En la Tabla 6.5 se presentan los valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía, la distancia (que este caso coinciden con los de la energía), y en los extremos de cada propiedad. De la Tabla 6.5, vemos que los valores de las propiedades en el punto extremo de la energía, concuerdan más los de la base de 3 que los de la base de 2 orbitales. Esto nos hace pensar que la base mínima requerida para describir bien las propiedades, es la de 3 orbitales, ya que al aumentar un orbital más, los valores de las propiedades cambian poco. En cuanto a la comparación con valores precisos podemos ver que las propiedades calculadas con el extremo de la energía y la distancia ( $\zeta = 2.48$ ) son las mejores respecto a las de la entropía y del mismo extremo de cada propiedad.

De esta forma, podemos concluir que existen algunos casos en los que el extremo de la energía coincide con el de la distancia y que en tal caso, la energía representa mejor al sistema. Por medio de esta base también ha sido posible conjeturar la existencia de una base mínima para describir aceptablemente el conjunto de propiedades estudiadas.

**Base de 5 orbitales** En cuanto a la base de 5 orbitales tenemos observaciones similares a las anteriores. En principio, se presentan trayectorias variacionales para todas las propiedades como se puede apreciar en las Figuras 6.43, a 6.49. En la

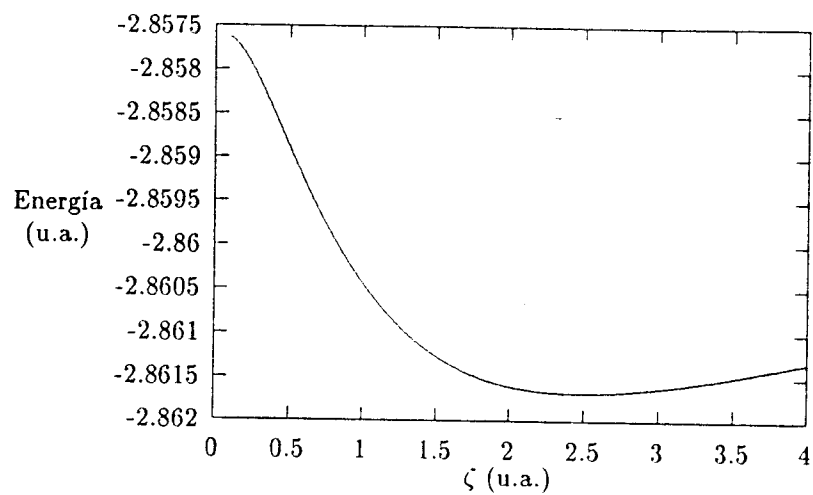


Figura 6.36: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Optimización de la energía para el segundo orbital

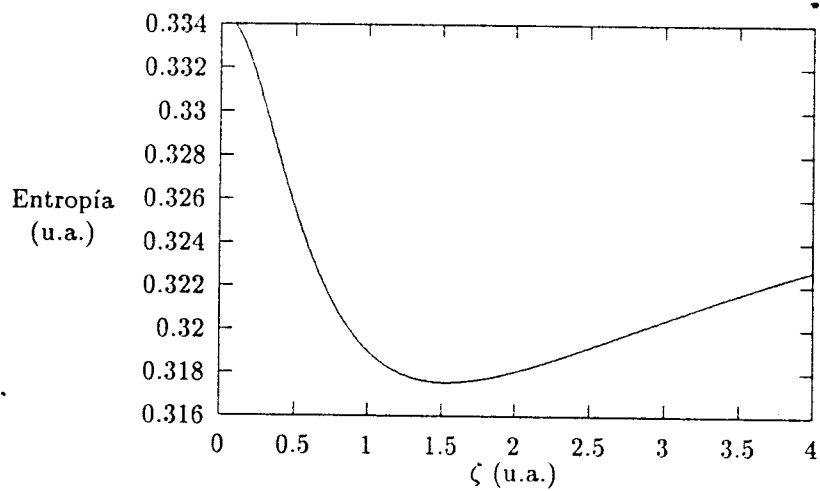


Figura 6.37: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Trayectoria variacional de la entropía cuando se optimiza el segundo orbital

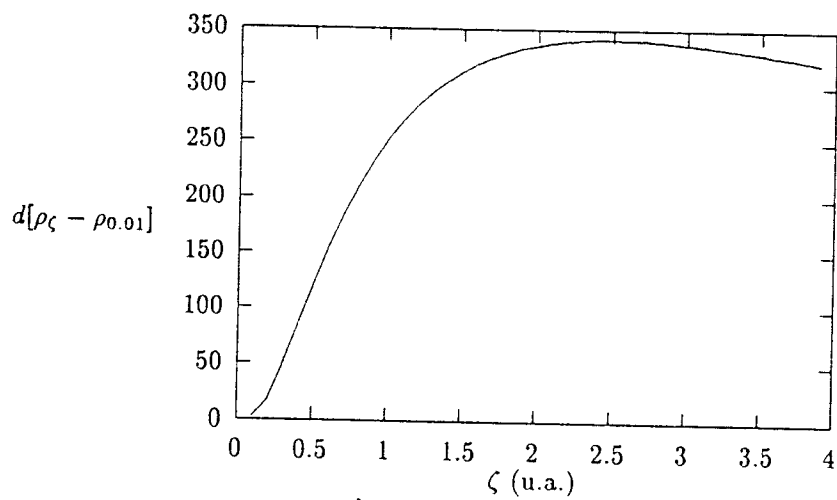


Figura 6.38: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Trayectorias de las distancia de la distancia cuando se optimiza el segundo orbital. Referencia:  $\zeta = 0.001$ .

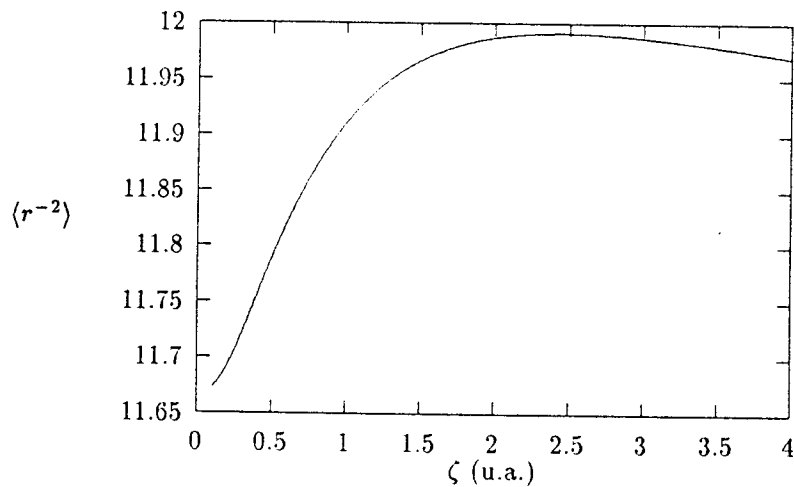


Figura 6.39: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Trayectoria variacional de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

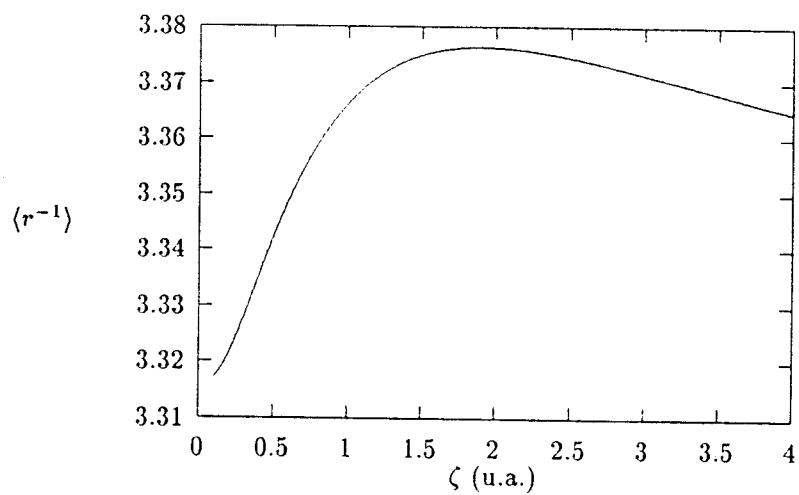


Figura 6.40: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Trayectoria variacional de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

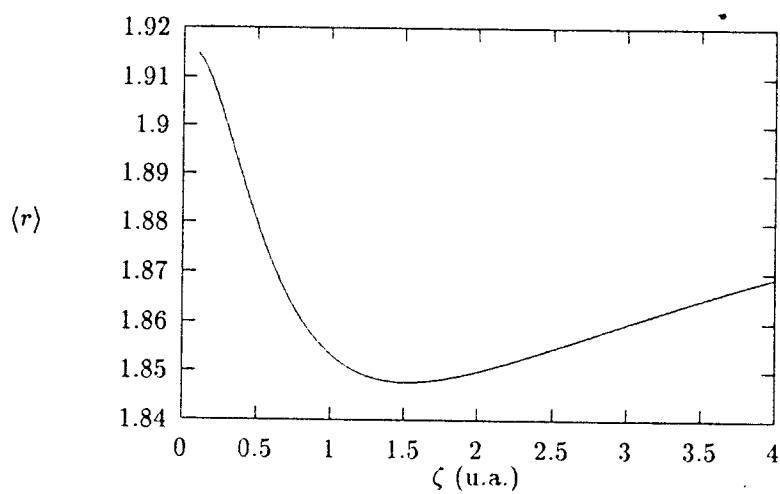


Figura 6.41: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Trayectoria variacional de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

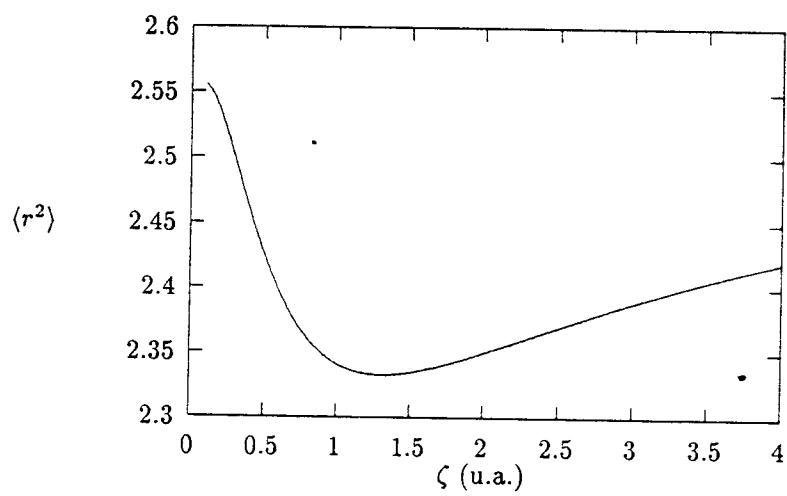


Figura 6.42: Helio, Hartree-Fock: base 4 orbitales. Trayectoria variacional de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

	$\zeta_E$ (2.48)	$\zeta_S$ (1.53)	$\zeta_D$ (2.48)	$\zeta_{prop}$
E	-2.8617	-2.8613	-2.8617	-
S	0.3191	0.3175	0.3191	-
$r^{-2}$	11.9912	11.9682	11.9912	11.9912 (2.44)
$r^{-1}$	3.3746	3.3751	3.3746	3.3763 (1.90)
$r$	1.8544	1.8477	1.8544	1.8477 (1.52)
$r^2$	2.3688	2.3348	2.3688	2.3323 (1.31)
$r^3$	3.8771	3.7450	3.8771	3.7162 (1.15)
$r^4$	7.7565	7.2713	7.7565	7.0888 (1.04)

Tabla 6.5: Helio, Hartree-Fock base de 4 orbitales cuando se optimiza el segundo orbital. Valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía, la distancia y en el extremo de cada propiedad (se indica entre paréntesis el valor de  $\zeta_{extremo}$ ).

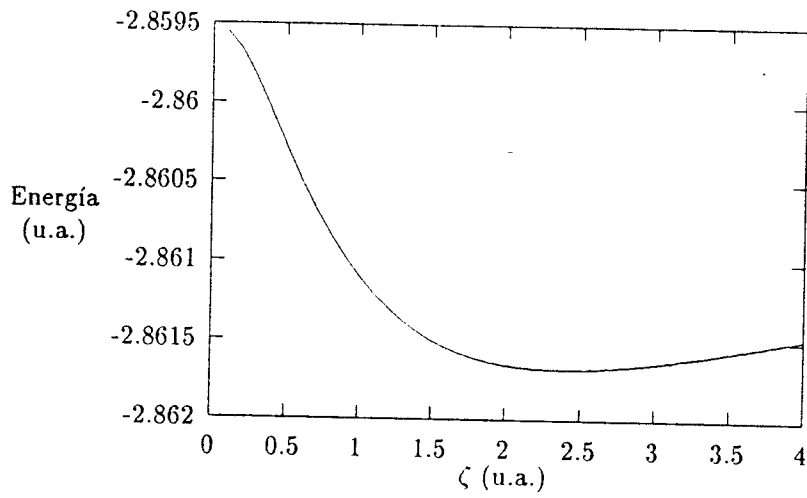


Figura 6.43: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Optimización de la energía para el segundo orbital

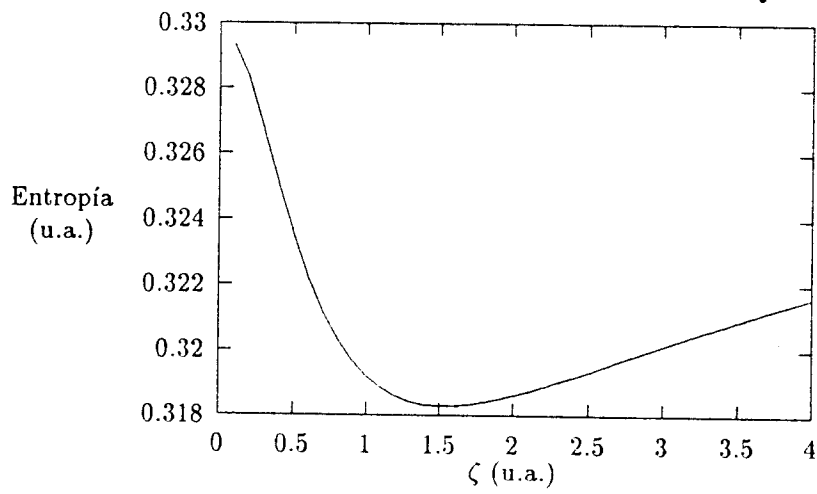


Figura 6.44: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el segundo orbital



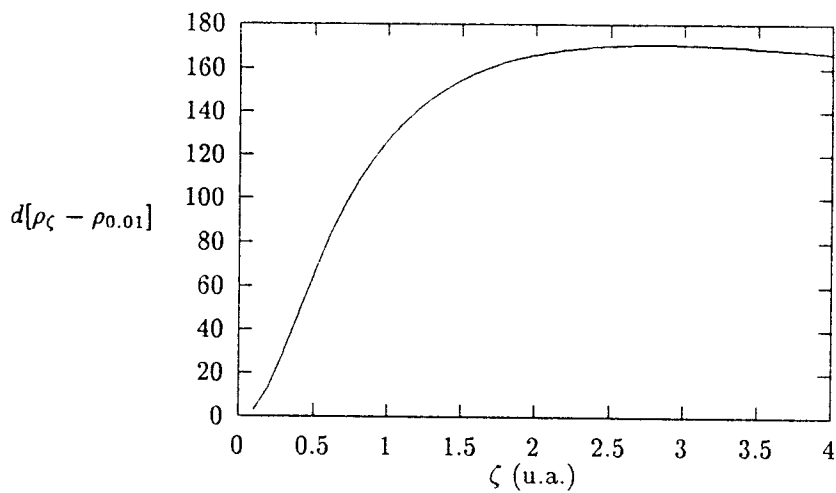


Figura 6.45: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Trayectoria de la distancia cuando se optimiza el segundo orbital. Referencia:  $\zeta = 0.01$ .

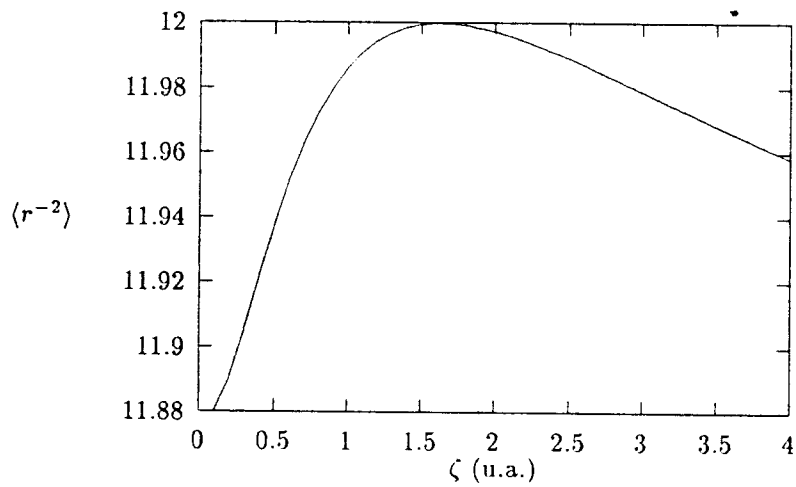


Figura 6.46: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

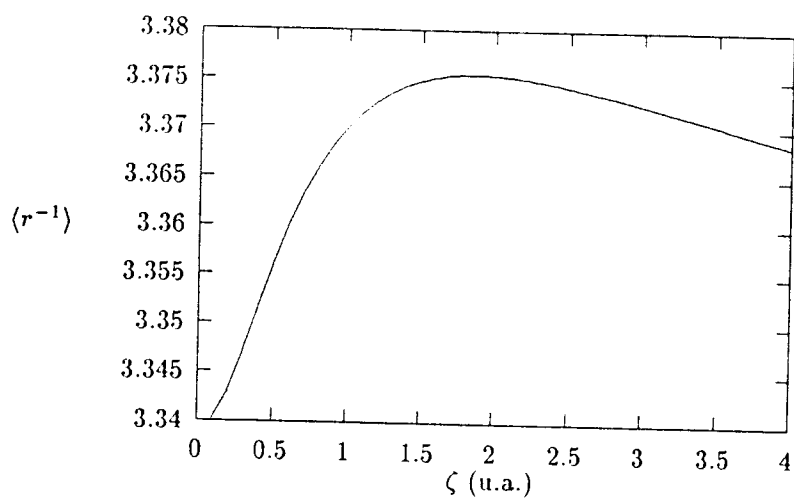


Figura 6.47: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

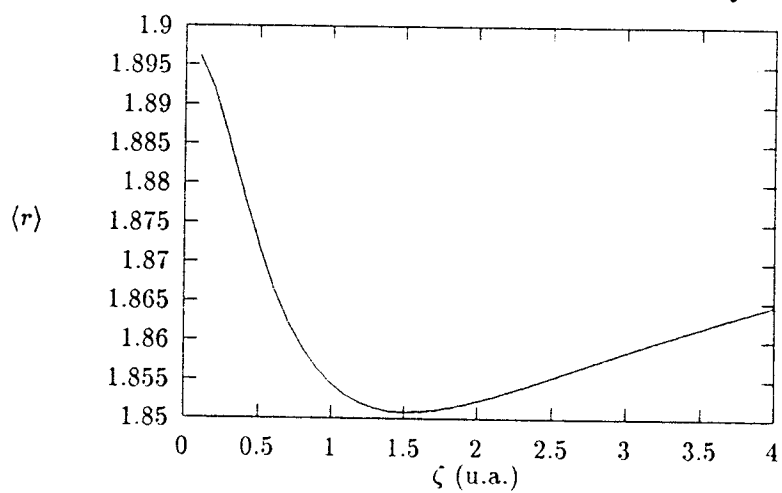


Figura 6.48: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

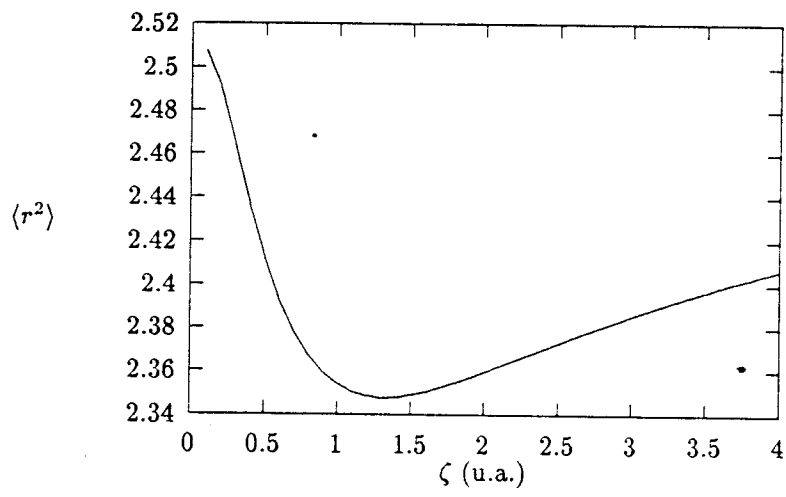


Figura 6.49: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el segundo orbital

	$\zeta_E$ (2.38)	$\zeta_S$ (1.53)	$\zeta_D$ (2.8)	$\zeta_{prop}$
E	-2.8617	-2.8615	-2.8617	-
S	0.3192	0.3183	0.3198	-
$r^{-2}$	11.9912	11.9996	11.9830	11.9998 (1.63)
$r^{-1}$	3.3746	3.3749	3.3732	3.3754 (1.85)
$r$	1.8545	1.8508	1.8572	1.8508 (1.52)
$r^2$	2.3694	2.3494	2.3804	2.3478 (1.32)
$r^3$	3.8799	3.7965	3.9175	3.7771 (0.90)
$r^4$	7.7687	7.4440	7.8946	7.3098 (0.80)

Tabla 6.6: Helio, Hartree-Fock base de 5 orbitales cuando se optimiza el segundo orbital. Valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía, la distancia y en el extremo de cada propiedad (se indica entre paréntesis el valor de  $\zeta_{extremo}$ ).

Tabla 6.6 presentamos además los puntos extremos de cada propiedad comparados con los que se tienen para el mínimo de la energía ( $\zeta = 2.38$ ), de la entropía ( $\zeta = 1.53$ ) y máximo de la distancia ( $\zeta = 2.8$ ). Se puede apreciar que, los valores en el máximo de la distancia (en la referencia, en este caso, se utilizó una base de 5 orbitales con  $\zeta = 0.01$  para el segundo) son los que mejor concuerdan con los valores precisos de la Tabla 6.3, además también se observa que los valores en el mínimo de la energía correlacionan mejor de lo que lo hacen los valores en el mínimo de la entropía. No obstante esto último, es importante señalar que los puntos extremos de todas las propiedades, están más cercanos al mínimo de la entropía ( $\zeta = 1.53$ ) y de hecho, éste es aproximadamente un promedio de los extremos del resto de las propiedades.

Como conclusión se puede decir que, utilizando una base de 5 orbitales, la propiedad

que describe mejor al sistema es la distancia y respecto a la entropía se observa que refleja un comportamiento promedio de los valores esperados. Ambos criterios describen mejor a las propiedades que la energía.

**Bases de 3 y 5 orbitales cuando se optimiza el tercer y quinto orbital.** Hemos realizado también cálculos para helio utilizando un conjunto de base de 3 y 5 orbitales  $1s$ , que difieren de los anteriores en que se ha variado el parámetro variacional del tercer y quinto orbital respectivamente. En estos dos casos puede destacarse esencialmente lo siguiente: en el caso en que se tiene una base de 3 orbitales, el comportamiento general es básicamente similar al caso en que se varia el 2o., con la única diferencia que la trayectoria de la entropía presenta un máximo (Figura 6.50), en contraste con lo que ocurría en el otro caso donde teníamos un mínimo (Figura 6.29). En este sentido, no ha sido nuestro propósito realizar un estudio más profundo que nos proporcionen mas evidencias acerca de las diferencias entre un máximo y un mínimo de las trayectorias variacionales de la entropía en sistemas electrónicos, sin embargo, sería interesante realizar un estudio con relación al principio de máxima entropía de Jaynes [51].

En el caso de la base de 5 orbitales se pudo observar que la contribución a la energía del quinto orbital es prácticamente despreciable ( $10^{-6}$  hartrees), sin embargo, para el resto de las propiedades sí tienen estructura variacional con puntos extremos, tanto los valores esperados de  $r^n$  (como ejemplo se presenta el valor esperado de  $r$ , Figura 6.52), como la entropía (Figura 6.51). Con esto podemos concluir que, mientras que la energía es insensible a incluir un quinto orbital en la base, la entropía tiene una estructura muy bien definida que concuerda con el comportamiento de las demás propiedades.

**Atomo de Litio** Con una base de 6 orbitales las trayectorias variacionales presentan una estructura bien definida de puntos extremos (Figuras 6.53, a 6.59). La

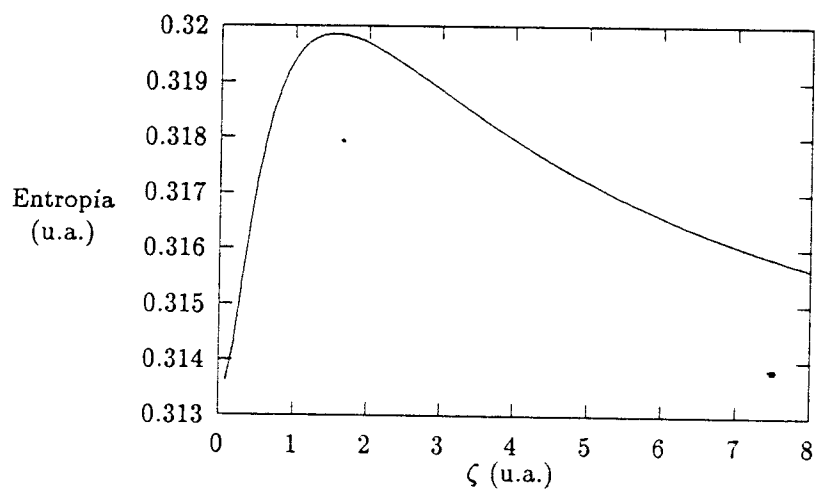


Figura 6.50: Helio, Hartree-Fock: base 3 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el tercer orbital

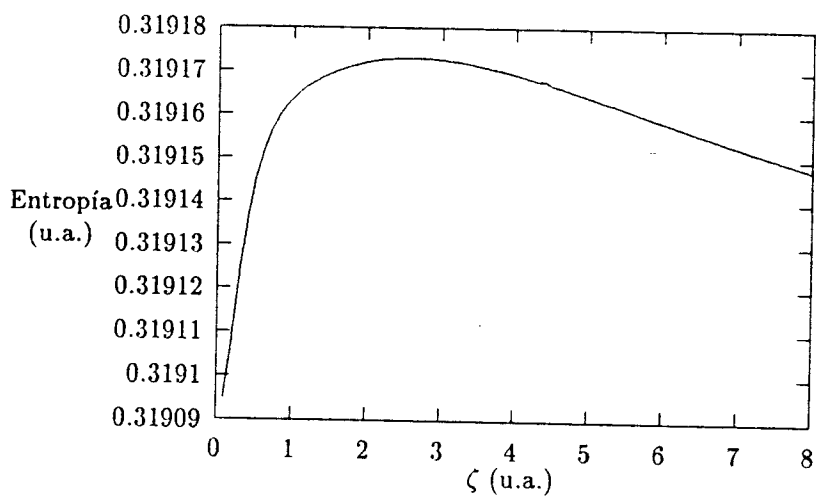


Figura 6.51: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el quinto orbital

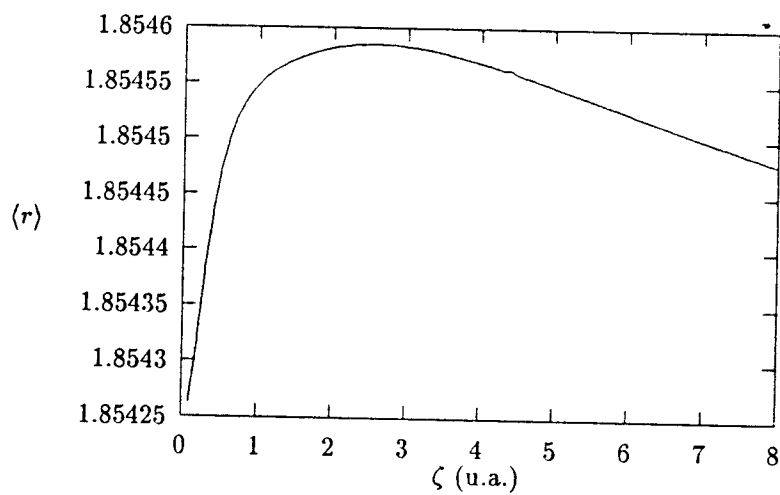


Figura 6.52: Helio, Hartree-Fock: base 5 orbitales. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el quinto orbital

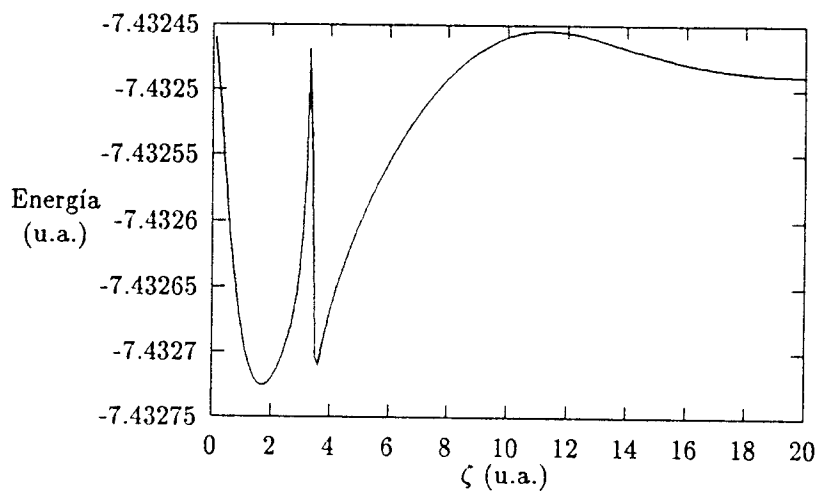


Figura 6.53: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Optimización de la energía para el sexto orbital

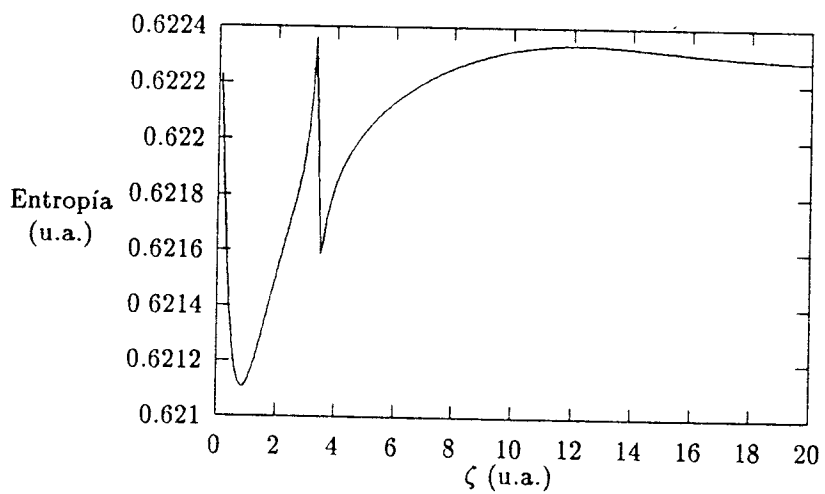


Figura 6.54: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el sexto orbital



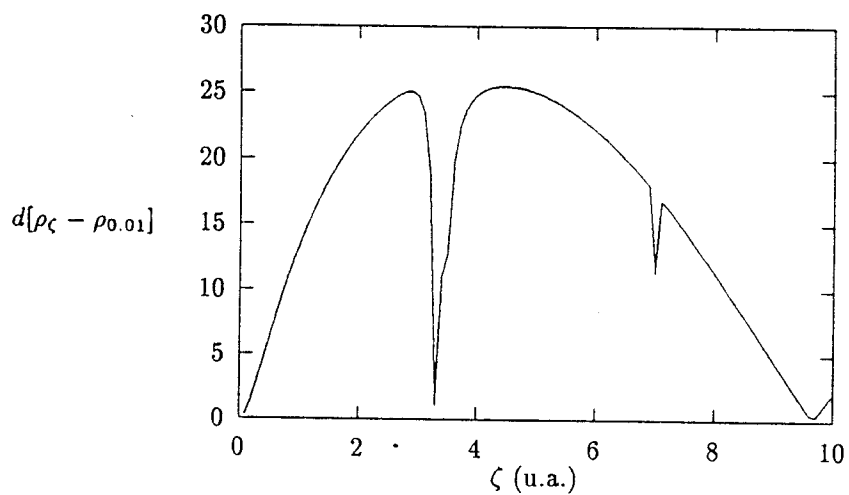


Figura 6.55: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Trayectoria de la distancia cuando se optimiza el sexto orbital. Referencia:  $\zeta = 0.01$ .

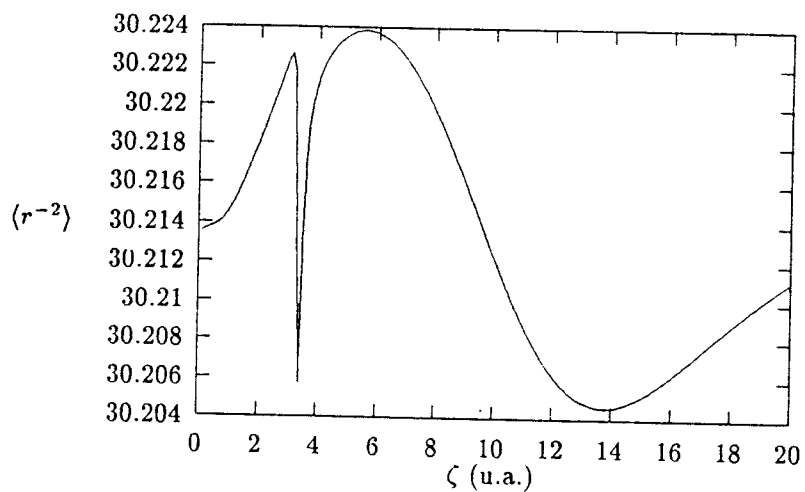


Figura 6.56: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el sexto orbital

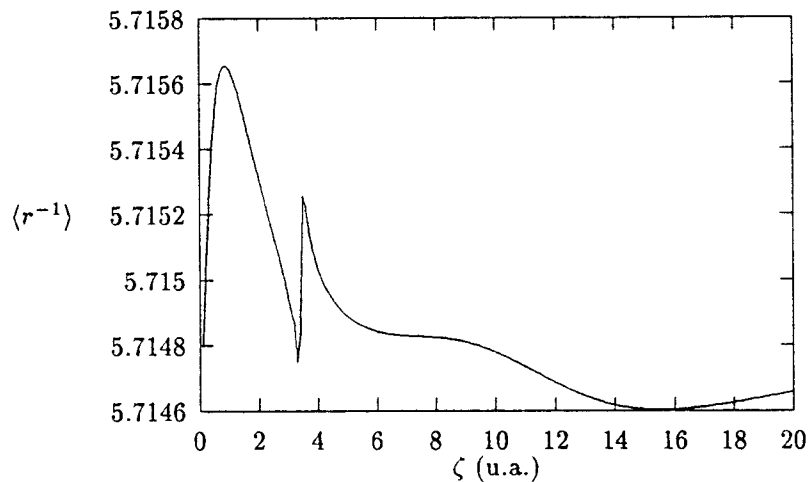


Figura 6.57: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Variación de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el sexto orbital

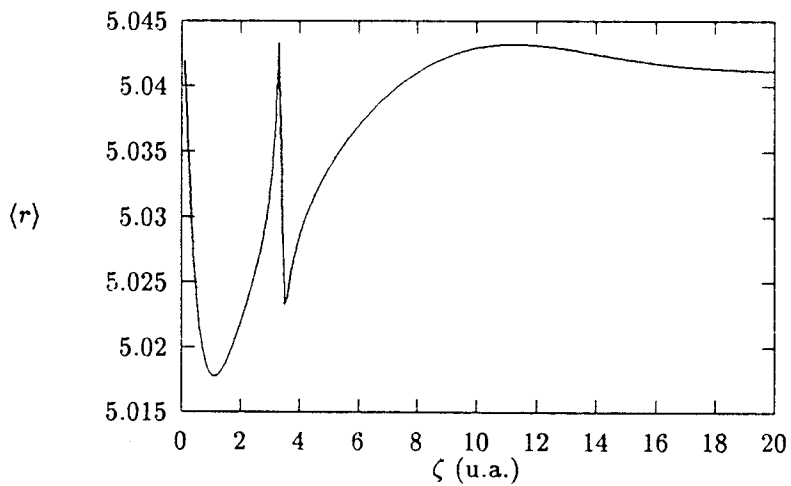


Figura 6.58: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el sexto orbital

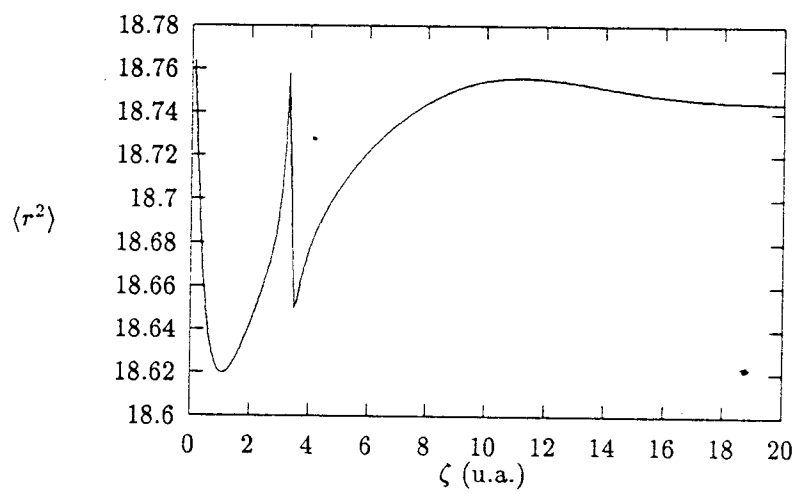


Figura 6.59: Litio, Hartree-Fock: base 6 orbitales. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el sexto orbital

trayectoria variacional de la distancia se obtuvo utilizando como densidad de referencia una con 6 orbitales de base, donde el sexto tiene un valor 0.01. Para el átomo de litio, en contraste al helio, se presenta una estructura variacional más complicada, cuyo comportamiento es de más de un punto extremo; esto nos permite afirmar que, al aumentar el número de electrones, las trayectorias variacionales se hacen más complejas, apareciendo varios puntos extremos. El mínimo absoluto de la energía como se puede apreciar en la Tabla 6.8 está en  $\zeta = 1.7$ , mientras que el mínimo absoluto de la entropía en  $\zeta = 0.9$ . La trayectoria de la distancia (Figura 6.55) presenta una estructura un poco más complicada donde, a pesar de que se puede identificar un máximo, aparece una discontinuidad cerca de él ( $\zeta = 3.3$ ) probablemente debida a alguna dependencia lineal de los orbitales; esto impide la localización exacta del máximo, por lo que, en este caso, no hemos considerado el máximo de la distancia para obtener valores de las propiedades. Los valores en los mínimos de la energía y la entropía, así como en los extremos de cada propiedad se encuentran reportados en la Tabla 6.8. La comparación de éstos valores y los de la Tabla 6.7 nos permite aseverar que los valores más precisos se presentan en los puntos extremos de cada propiedad. Este fenómeno es muy interesante de acuerdo a lo que Hall [49] propuso diciendo que cada propiedad se estabiliza en un valor diferente al resto de las propiedades. Las observaciones hechas en este caso, parecen corroborar que es posible determinar la estabilidad de una función cuando utilizamos como criterio alguna propiedad global. Por otra parte, los puntos extremos de los valores esperados de  $r^n$  para  $n = -1, 1, 2$  se encuentran muy cercanos al mínimo de la entropía, sin embargo, las trayectorias para  $n = -2, 3, 4$  tienen puntos extremos alejados de éste (en 3.1 y 3.3) como se puede apreciar en la Tabla 6.8.

Para concluir podemos decir que la compleja estructura de la trayectoria de la distancia impide localizar un punto extremo bien definido. Por otro lado, la entropía, a pesar de que en este caso, no es la propiedad que mejor representa el comportamiento de las propiedades, la energía presenta el mismo problema, representando bien sólo

	IC <sup>a</sup>	Hylleraas <sup>b</sup>
$r^{-2}$	30.2424	30.2407
$r^{-1}$	5.71791	5.7181
$r$	4.99019	4.9898
$r^2$	18.3599	18.3571
$r^3$	92.6291	92.6279
$r^4$	550.040	550.416
$r^5$	3695.85	3706.02

Tabla 6.7: Valores precisos de  $\langle r^n \rangle$  para litio.

cuando se utilizan uno u otro criterio es similar. Finalmente, en este caso se observa que el extremo de cada propiedad reporta los mejores valores para cada una de ellas.

	$\zeta_E$ (1.7)	$\zeta_S$ (0.9)	$\zeta_{prop}$
E	-7.432725	-7.432670	-
S	0.62138	0.62111	-
$r^{-2}$	30.2169	30.2143	30.2226 (3.1)
$r^{-1}$	5.71542	5.71566	5.71566 (0.9)
$r$	5.01987	5.01826	5.01773 (1.1)
$r^2$	18.6319	18.6214	18.6197 (1.1)
$r^3$	94.7581	94.9571	94.5883 (3.1)
$r^4$	567.0119	573.8791	554.5496 (3.3)

Tabla 6.8: Litio, Hartree-Fock base de 6 orbitales cuando se optimiza el sexto orbital. Valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía y el extremo de cada propiedad (se indica en el paréntesis el valor de  $\zeta_{extremo}$ ).

## 6.2.4 Método de Interacción de Configuraciones

Incluir un modelo correlacionado dentro de nuestro estudio ha sido muy relevante porque nos ha permitido extender nuestras observaciones a un método de la importancia que representa el método de interacción de configuraciones dentro del cálculo de densidades correlacionadas. En este modelo hemos realizado cálculos para los átomos de helio y litio, utilizando conjuntos de base de tres y seis orbitales respectivamente. Hemos comparados estos resultados con los modelos anteriores, especialmente el helio, con los que obtenemos conclusiones interesantes. Por otro lado, hay que resaltar que para obtener estos resultados fue necesaria una gran cantidad de cálculos, ya que para cada gráfica presentada se requieren entre 100 y 200 cálculos IC.

**Atomo de Helio** En las densidades electrónicas del helio con una base de 3 orbitales tipo  $s$ , se ha analizado el proceso de optimización del tercer orbital. Es muy interesante observar que, a pesar de la diferencia entre este modelo y los anteriores (potencial efectivo, y Hartree-Fock), todas las propiedades presentan trayectorias variacionales notoriamente similares a éstas, donde se aprecia un solo valor extremo en cada trayectoria (ver Figuras 6.60 a 6.66). Es importante señalar, no obstante, que las trayectorias para los valores esperados de  $r^4$  y  $r^5$  no tienen la estructura característica de puntos extremos; sin embargo, en base en la experiencia anterior (sección 6.2.3), podemos suponer que esto probablemente sea debido a que la base es muy pequeña para representar adecuadamente todas las regiones del espacio. Para este modelo, los puntos extremos de la energía ( $\zeta = 3.2$ ), la entropía ( $\zeta = 1.6$ ) y la distancia ( $\zeta = 4.5$ ), cuya trayectoria se obtuvo utilizando una referencia de una función de onda con 2 orbitales de base, no coinciden y se encuentran relativamente alejados uno del otro. En la Tabla 6.9 comparamos los valores de las propiedades (valores esperados de  $\langle r^n \rangle$ ) con los valores precisos a fin de establecer qué parámetro es más indicado para representar al sistema. Lo más importante a destacar de la Tabla 6.9 es que a pesar de que el punto extremo de la entropía está mucho más

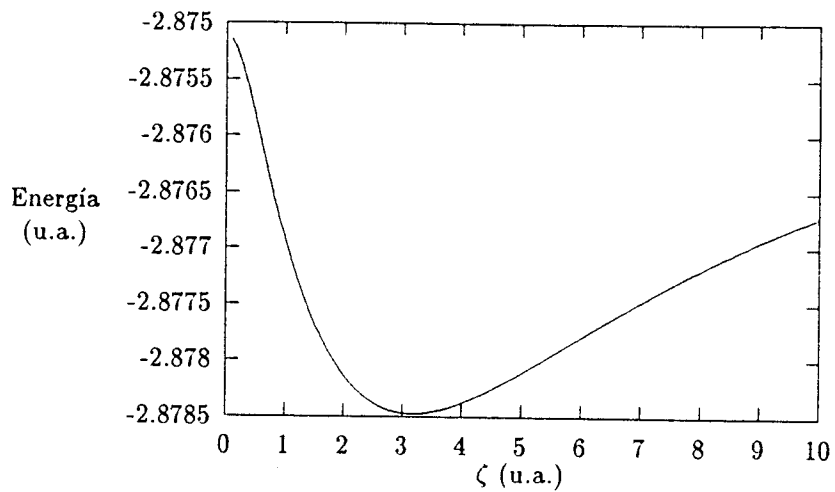


Figura 6.60: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Optimización de la energía para el tercer orbital.

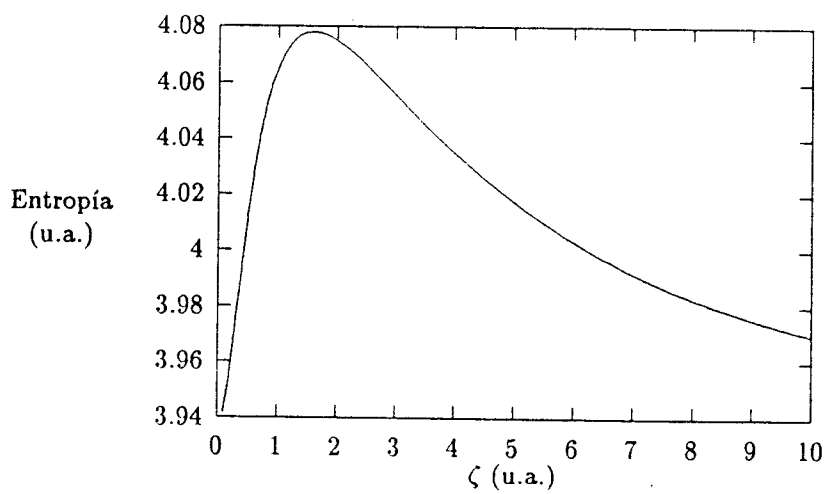


Figura 6.61: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el tercer orbital.



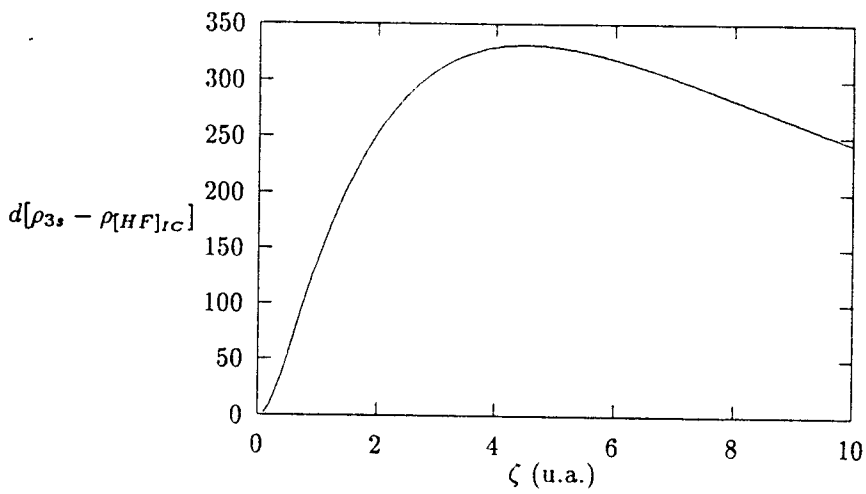


Figura 6.62: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Trayectoria de la distancia cuando se optimiza el tercer orbital. Referencia:  $[HF]_{IC}$  con 5 orbitales de base.

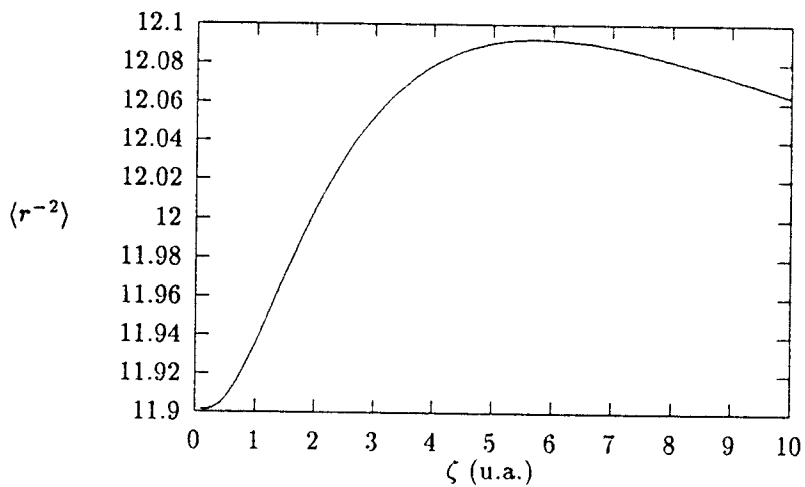


Figura 6.63: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el tercer orbital.

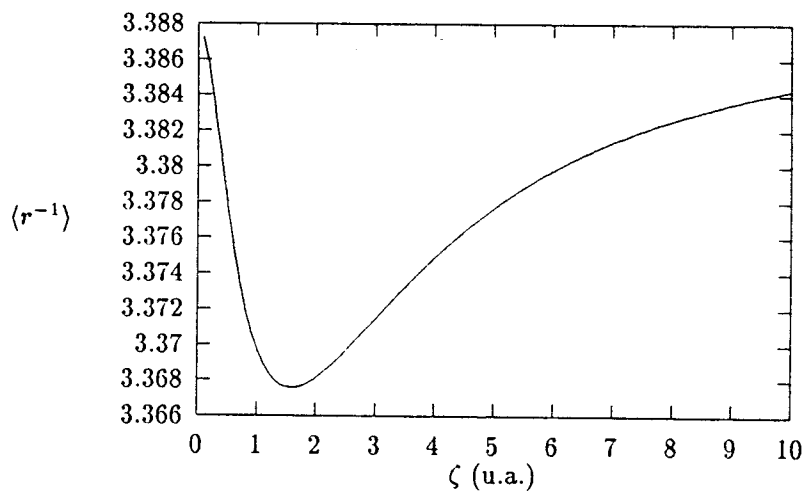


Figura 6.64: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el tercer orbital.

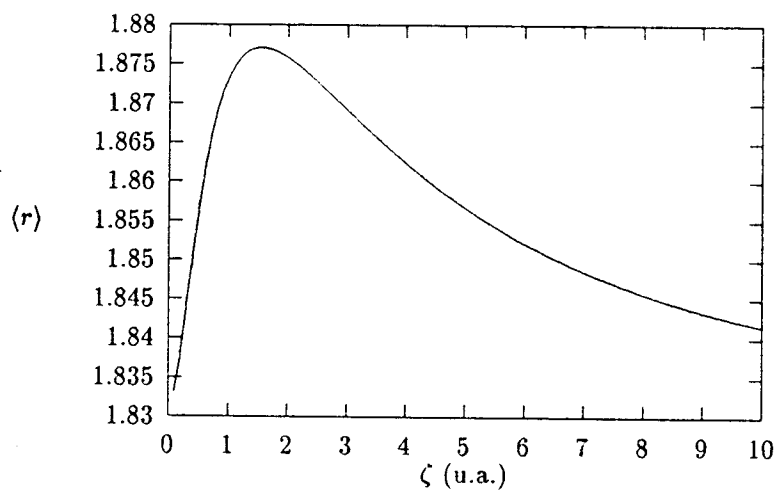


Figura 6.65: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el tercer orbital.

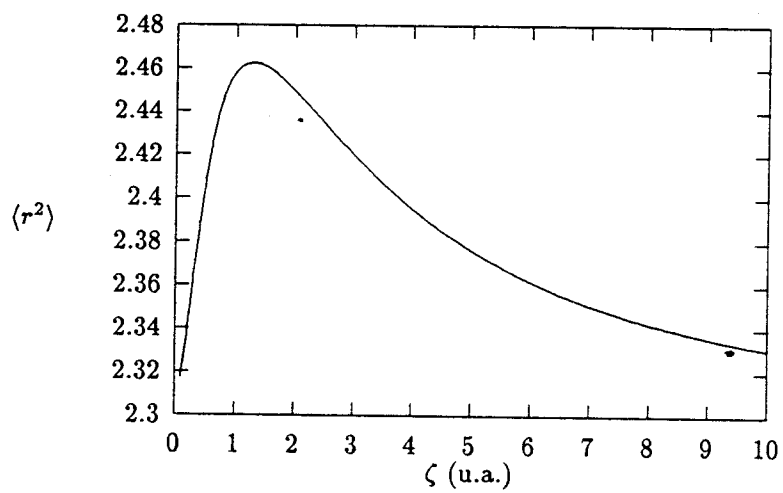


Figura 6.66: Helio, Interacción de Configuraciones, base 3 orbitales. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el tercer orbital.

	$\zeta_E$ (3.2)	$\zeta_S$ (1.6)	$\zeta_D$ (4.5)	$\zeta_{prop}$
E	-2.8785	-2.8778	-2.8783	-
S	4.0513	4.078	4.0257	-
$r^{-2}$	12.0590	11.9779	12.0862	12.0925 (5.8)
$r^{-1}$	3.3722	3.3676	3.3764	3.3676 (1.6)
$r$	1.8678	1.8771	1.8594	1.8771 (1.5)
$r^2$	2.4144	2.4591	2.3849	2.4625 (1.3)
$r^3$	4.0096	4.1793	3.9220	4.2229 (1.0)
$r^4$	8.1456	8.7665	7.8855	-
$r^5$	19.5630	21.8866	18.7512	-

Tabla 6.9: Helio, Interacción de configuraciones base: 3 orbitales tipo  $s$  (HF). Valores de las propiedades en los puntos extremos de la energía, la entropía, la distancia y en el extremo de cada propiedad (se indica entre paréntesis el valor de  $\zeta_{extremo}$ ).

cercano a los extremos de las propiedades, los valores esperados no son muy buenos al compararlos con los valores precisos. En contraste, los valores respecto al máximo de la distancia son excelentes, no obstante el tamaño de la base, aun para los valores de  $r^4$  y  $r^5$ , cuyas trayectorias variacionales no presentan la misma estructura que el resto de las propiedades. En base a la experiencia del potencial efectivo, donde pudimos observar la gran dependencia de la referencia en el cálculo de las distancias, sugerimos que este fenómeno probablemente se deba a que la referencia utilizada en este modelo es linealmente independiente de las densidades con las que estamos comparando, de 3 orbitales de base. Esto propicia que la trayectoria de la distancia refleje exclusivamente el comportamiento de las densidades de interés.

Como conclusión al respecto podemos decir, que en el caso de método de interacción de configuraciones, el punto extremo de la trayectoria de la distancia es el que

produce de forma clara, los mejores valores de las propiedades.

**Litio** Al igual que en el modelo Hartree-Fock, las trayectorias variacionales para este átomo, son más complicadas que las de helio, debido tanto al número de electrones, como a los orbitales involucrados en cada configuración, lo cual se refleja en una estructura más compleja.

Hemos utilizado un conjunto de base de 7 orbitales tipo  $s$  (6 provenientes directamente del HF y un orbital virtual (ver sección 5.3)) y analizado el proceso de optimización del séptimo orbital  $s$ . Las trayectorias variacionales obtenidas se presentan en las Figuras 6.67 a 6.75. Para este caso particular hemos incluido las trayectorias del cusp y del término de contacto de Fermi, esta última propiedad resulta de gran interés por su dificultad en ser determinada. Es interesante hacer notar que estas dos propiedades son locales y presentan una estructura variacional muy similar a la del resto de las propiedades.

Analizando las trayectorias variacionales se hace evidente que la complejidad de las estructuras dificulta su análisis. Por ejemplo, en el caso de la entropía (Figura 6.68), es más difícil decidir qué punto extremo considerar por la complejidad de su estructura variacional. Existe una coincidencia particular en este caso en las trayectorias de la entropía (Figura 6.68) y de la distancia (Figura 6.69), las que presentan dos puntos extremos que coinciden exactamente, un mínimo en  $\zeta = 4.5$  y un máximo en  $\zeta = 5.9$ , de estos, el punto extremo que consideramos es  $\zeta = 4.5$ . En la Tabla 6.10 presentamos los valores de las propiedades en el mínimo de la energía y en  $\zeta = 4.5$ . Podemos observar que los valores en ambos puntos son muy similares entre sí.

Podemos concluir entonces, que en el caso de una función de onda construida por medio del método de IC para litio, los criterios de entropía y distancia producen propiedades de la misma calidad a las que se tienen cuando se utiliza el criterio de mínima energía.

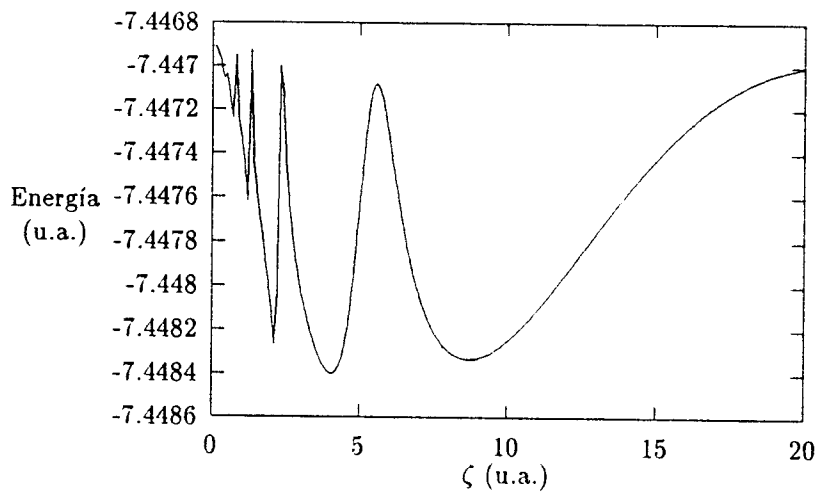


Figura 6.67: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Optimización de la energía para el séptimo orbital.

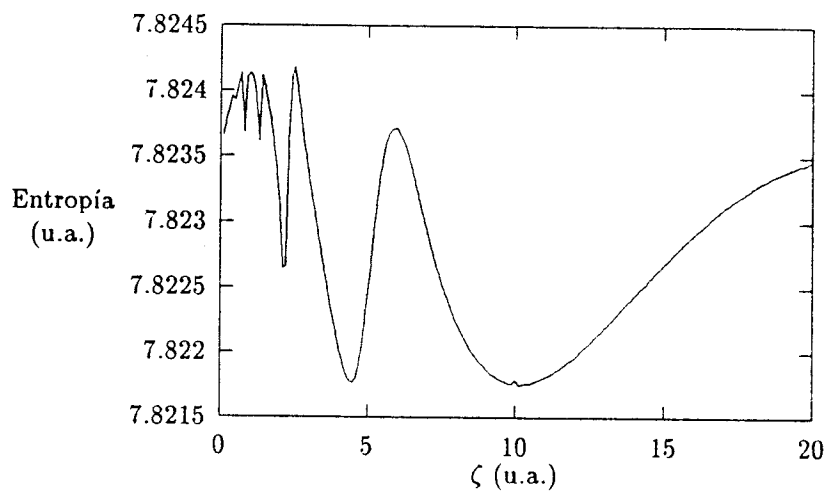


Figura 6.68: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación de la entropía cuando se optimiza el séptimo orbital.

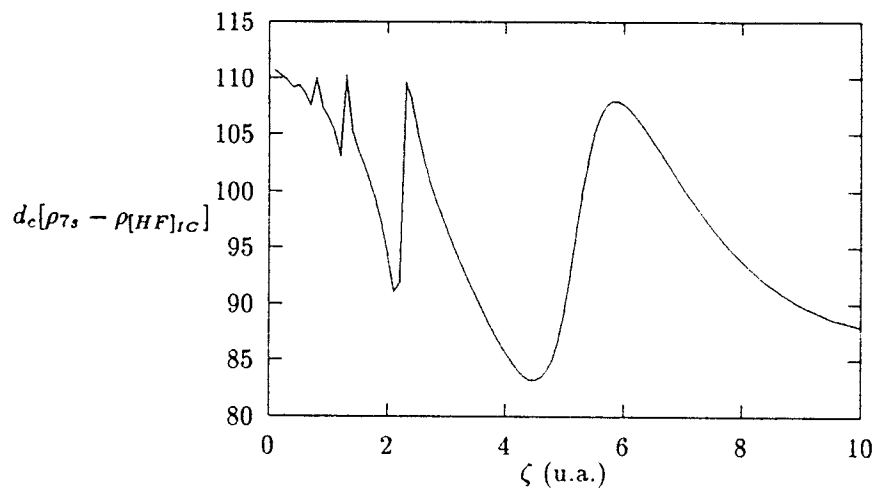


Figura 6.69: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Trayectoria de la distancia de la densidad de carga cuando se optimiza el séptimo orbital. Referencia: HF con 6 orbitales de base.

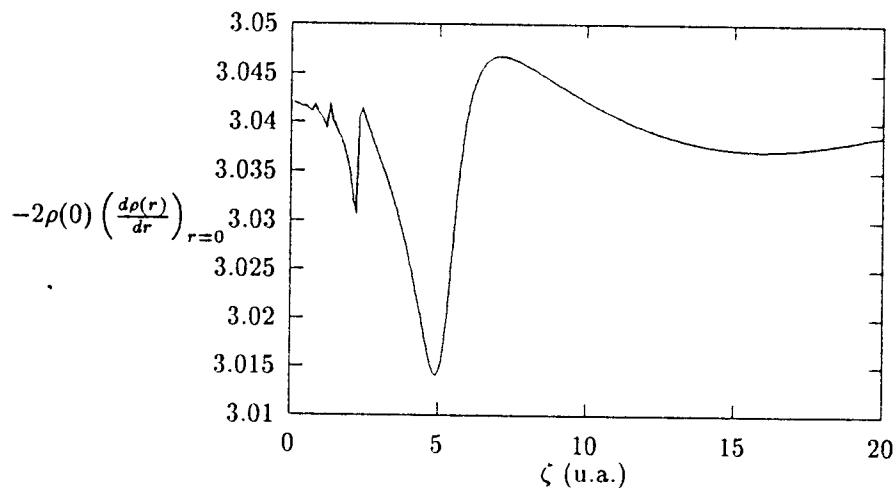


Figura 6.70: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación del cusp cuando se optimiza el séptimo orbital.

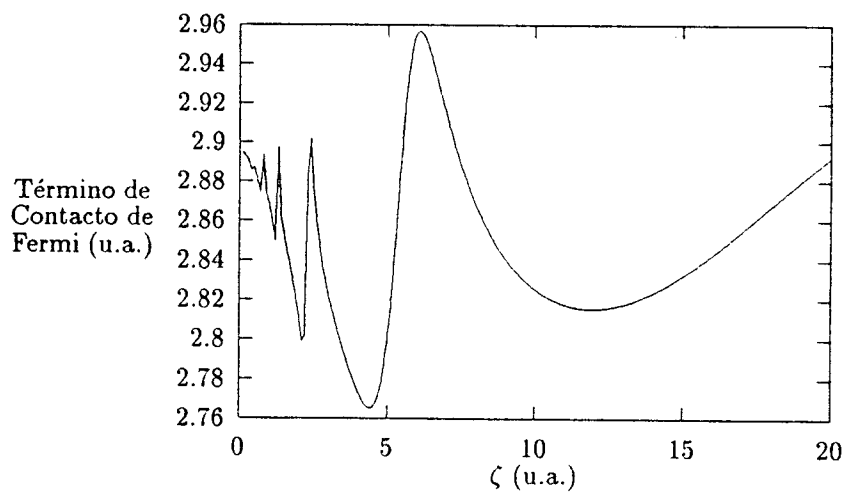


Figura 6.71: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación del término de contacto de Fermi cuando se optimiza el séptimo orbital.

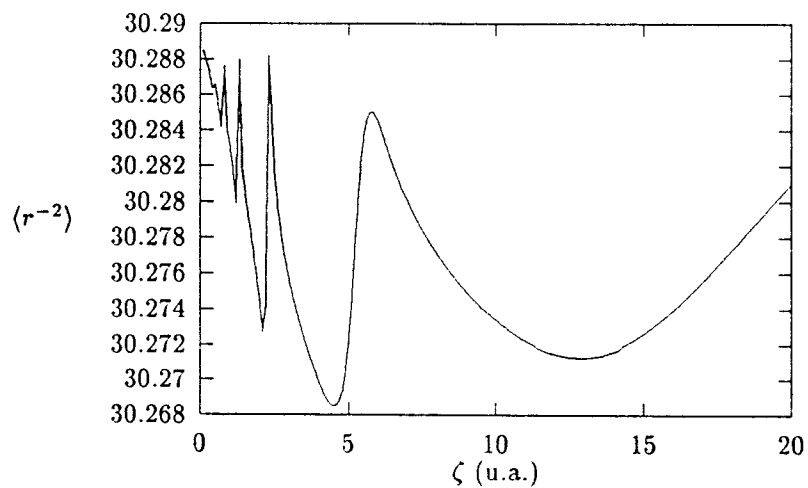


Figura 6.72: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación de  $\langle r^{-2} \rangle$  cuando se optimiza el séptimo orbital.



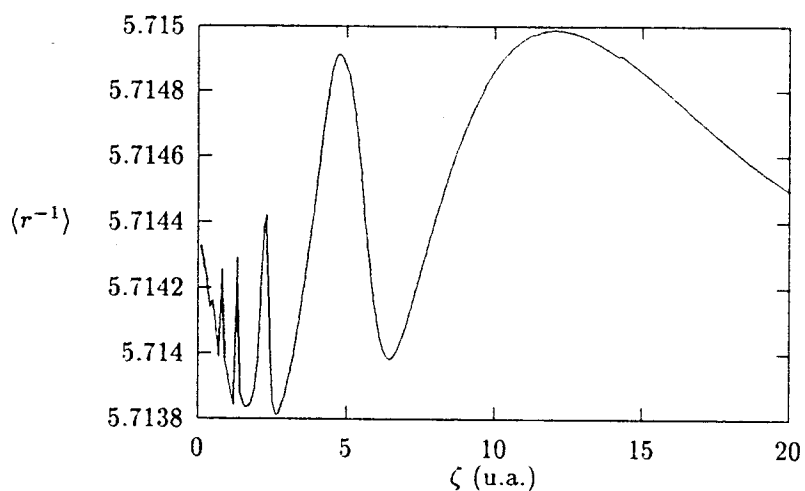


Figura 6.73: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación de  $\langle r^{-1} \rangle$  cuando se optimiza el séptimo orbital.

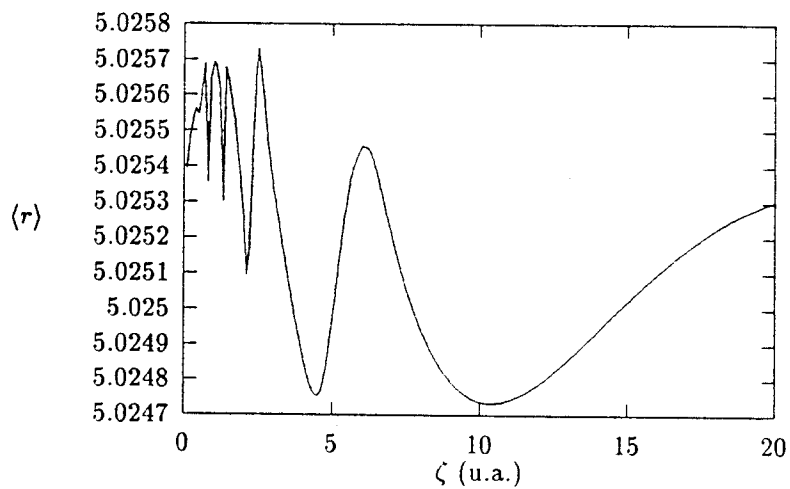


Figura 6.74: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación de  $\langle r \rangle$  cuando se optimiza el séptimo orbital.

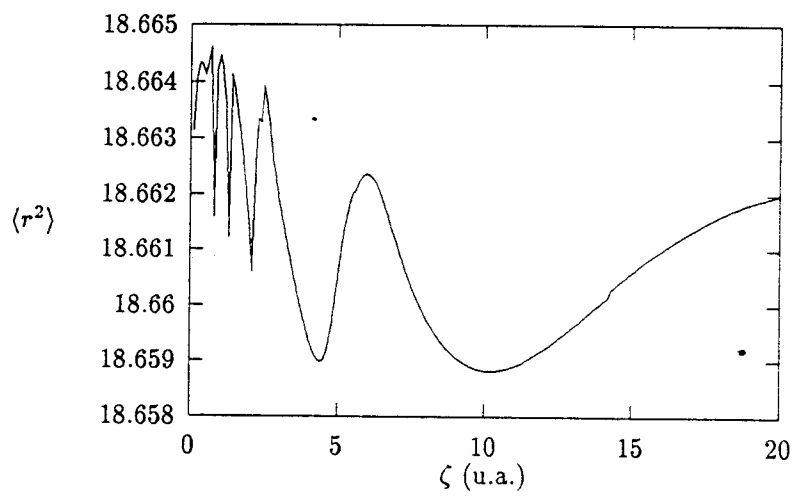


Figura 6.75: Litio, Interacción de Configuraciones, base de 7 orbitales. Variación de  $\langle r^2 \rangle$  cuando se optimiza el séptimo orbital.

	$\zeta_E$ (4.0)	$\zeta = 4.5$	$\zeta = 5.9$
E	-7.44840	-7.44826	-7.44724
S	7.8220	7.8218	7.8237
$r^{-2}$	30.2698	30.2685	30.2848
$r^{-1}$	5.7145	5.7149	5.7142
$r$	5.0249	5.0248	5.0254
$r^2$	18.6594	18.6590	18.6623
$r^3$	94.9479	94.9504	94.9625
$r^4$	568.554	568.653	568.590
$r^5$	3854.25	3856.17	3853.74

Tabla 6.10: Litio, Interacción de configuraciones base: 7 orbitales tipo  $s$ . Valores de las propiedades en el mínimo de la energía y en el mínimo (4.5) y máximo (5.9) de la entropía y la distancia.

### 6.3 Significado Físico de la Entropía

En un estudio anterior [80], hemos determinado densidades totalmente convergidas para la serie isoelectrónica de litio que producen propiedades muy precisas, dichas densidades serán útiles en esta parte de la investigación.

Nuestro propósito fundamental en esta Sección es el estudio de la conjetura de Collins en algunos los miembros de la serie isoelectrónica de litio para mostrar cómo la entropía informacional definida por la ecuación ( 3.17), está relacionada a la energía de correlación, en este caso definida como

$$E_{corr} = E_{CI} - E_{HF}. \quad (6.2)$$

En la Figura 6.76 ilustramos el comportamiento de la energía de correlación  $E_{corr}$  conforme la densidad es mejorada (o el conjunto de base incrementado) para el átomo de litio. El eje de las abscisas, denotando el tamaño de la base, corresponde a diferentes miembros de su secuencia convergente hacia el conjunto de base final, así que el primer elemento del conjunto de base es  $[HF]_{CI}$  (ver sección 5.3) y el miembro 27avo. corresponde al conjunto de base final, es decir,  $[8s, 6p, 6d, 4f, 4g, 2h, 2i]$ . En la Figura 6.77, mostramos el comportamiento de la entropía de Jaynes como una función del conjunto de base para el átomo de litio.

La Figura 6.76 muestra, como ya se ha mencionado en la sección 5.3, que para una simetría orbital dada, los STO sucesivamente optimizados, participan con contribuciones de energía decrecientes, siguiendo un patrón definido. Este comportamiento decreciente es observado entre las simetrías diferentes tal que la energía parece ser una función monotónicamente decreciente del conjunto de base. Sorprendentemente, la entropía de Jaynes muestra un patrón similar al de la  $E_{corr}$ , aunque en dirección opuesta, la cual muestra claramente que  $S_J$  tiende al máximo mientras que la energía tiende al mínimo conforme el conjunto de base se incrementa, de forma que la entropía de Jaynes es una función monotónica creciente del conjunto de base. Este mismo comportamiento fue observado a través de todos los miembros de las series.

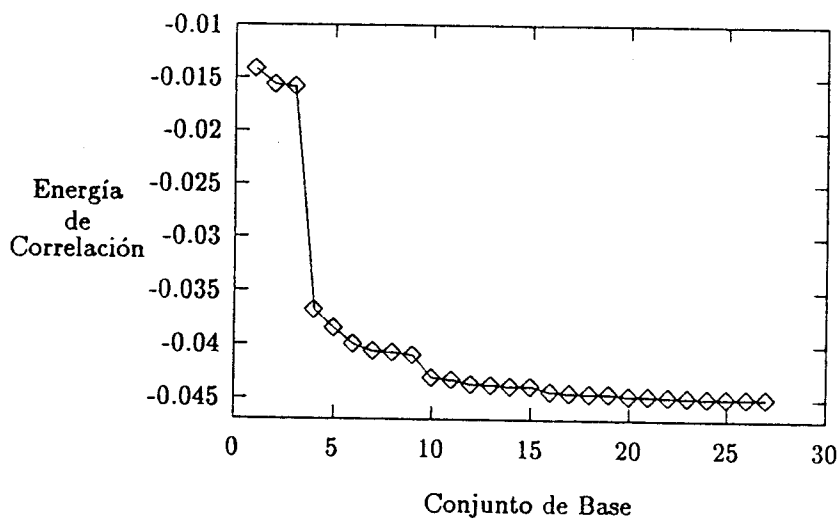


Figura 6.76: Energía de correlación contra conjunto de base para la secuencia convergente del átomo de litio.

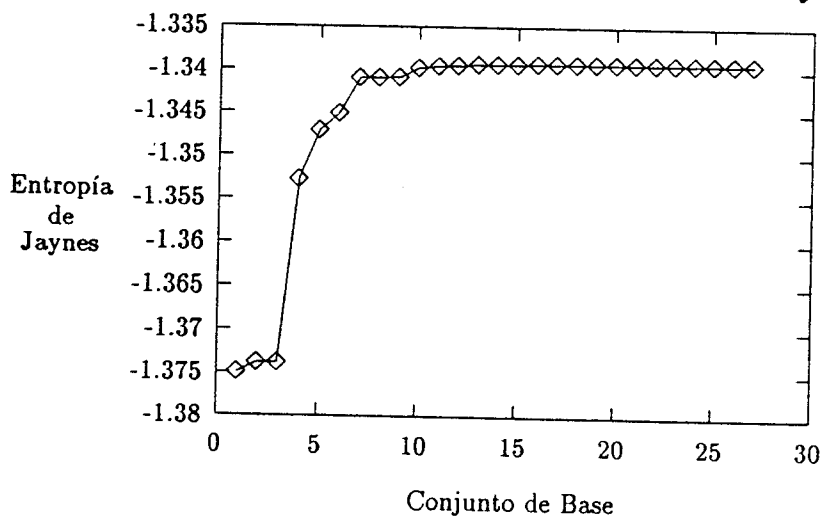


Figura 6.77: Entropía de Jaynes contra conjunto de base para la secuencia convergente del átomo de litio.

Atomo	No. términos	%EC	$-(E_0 - E_{HF})$	$E_{corr}^{a,b}$
Li	42	95.1	0.04313	0.04533
Be <sup>+</sup>	60	95.1	0.04506	0.04737
B <sup>2+</sup>	53	95.0	0.04622	0.04863
C <sup>3+</sup>	56	94.9	0.04692	0.04943
N <sup>4+</sup>	65	95.0	0.04750	0.05002
O <sup>5+</sup>	59	95.1	0.04799	0.05046
F <sup>6+</sup>	60	95.0	0.04828	0.05081
Ne <sup>7+</sup>	58	95.1	0.04859	0.05108

Tabla 6.11: Energías de correlación y expansiones IC para las funciones de onda que incluyen el 95% de la EC de la serie isoelectrónica de litio.

En contraste, se ha observado que el comportamiento de la suma de las entropías de Shannon (Ec. (3.12)), como función del conjunto de base, es ligeramente más compleja [46].

En seguida, nos gustaría analizar la dependencia de la entropía de Jaynes respecto a la energía de correlación. En la Figura 6.78 graficamos las secuencias convergentes de las densidades de todos los miembros de la serie isoelectrónica de litio al ir de una simetría a otra, es decir, en una secuencia dada graficamos los valores de  $S_J$  y  $E_{corr}$  correspondientes a las densidades construidas en los subsiguientes conjuntos de base: [ns], [ns,mp], etc...

A fin de probar numéricamente la conjetura propuesta por Collins (Sección 3.1.2) que establece que  $E_{corr}$  es proporcional a  $S_J$ , es que hemos graficado estos valores en la Figura 6.78. También hemos obtenido ajustes por mínimos cuadrados que presentamos en la Tabla 6.12. Lo importante a resaltar de esta Tabla es que la relación entre  $S_J$  y  $E_{corr}$  es cercana a la linealidad con coeficientes de correlación  $r$  mayores

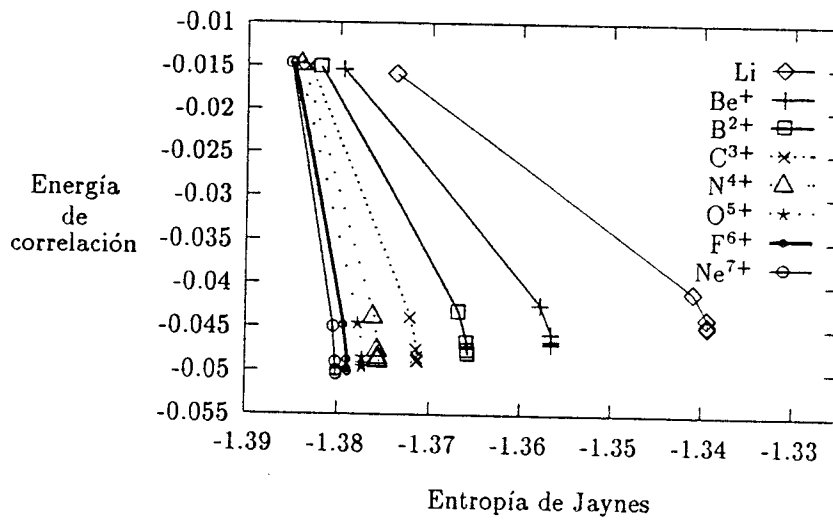


Figura 6.78: Energía de correlación contra entropía de Jaynes para la secuencia convergente de Li a  $\text{Ne}^{7+}$ .

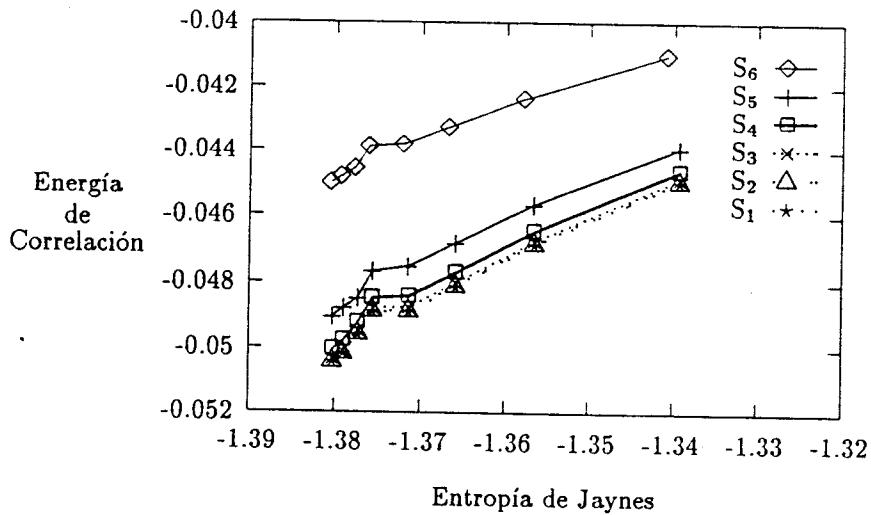


Figura 6.79: Energía de correlación contra entropía de Jaynes para las secuencias atómicas de diferentes simetrías.

Atomo	a	b	r
Li	-1.15012	-0.82569	-0.99629
Be <sup>+</sup>	-1.86631	-1.34182	-0.99659
B <sup>2+</sup>	-2.77115	-1.99431	-0.99670
C <sup>3+</sup>	-3.84508	-2.76887	-0.99681
N <sup>4+</sup>	-5.40070	-3.89128	-0.99691
O <sup>5+</sup>	-6.41966	-4.62586	-0.99740
F <sup>6+</sup>	-7.97528	-5.74798	-0.99713
Ne <sup>7+</sup>	-9.65589	-6.96024	-0.99721

Tabla 6.12: Energías de correlación y expansiones IC para las funciones de onda que incluyen el 95% de la EC de la serie isoelectrónica de litio.

a 0.99. También es interesante observar de la Figura 6.78 que para cada átomo de la serie isoelectrónica del litio, el comportamiento de  $S_J$  es monótonicamente creciente y tiende a un máximo para cada secuencia atómica. Conforme la carga nuclear se incrementa, la pendiente de las rectas (Tabla 6.12) se incrementa negativamente, por lo tanto observamos valores más grandes de  $S_J$  conforme  $Z$  decrece. Este hecho es físicamente relevante ya que uno espera que  $S_J$  sea una medida de la dispersión de las distribuciones electrónicas, de forma que la tendencia sería incrementar su valor para átomos con núcleos ligeros y decrecer en átomos pesados con densidades compactas. Esto además del comportamiento de  $S_J$  observado en la Figura 6.78. Se puede también notar de esta figura que, conforme  $Z$  se incrementa,  $S_J$  converge más rápido que la  $E_{corr}$  a un valor definido.

Podemos ver la misma información desde otro punto de vista si graficamos las energías de correlación y las entropías para todos los átomos en diferentes etapas de las secuencias convergentes,  $S_i$ , representando todos los átomos con la misma simetría



en la misma línea, es decir,  $S_7 = [ns]$ ,  $S_6 = [ns, mp]$ , ...,  $S_1 = [ns, mp, \dots, kh, li]$ . Los valores obtenidos del cálculo directo de  $E_{corr}$  y  $S_J$  son graficados en la Figura 6.79 mientras que los ajustes por mínimos cuadrados se presentan en la Tabla 6.13. Como se discutió previamente, en este caso, también se observó que todos los ajustes son muy cercanos a la linealidad con  $r > 0.98$ . Debe mencionarse que la secuencia  $S_7 = [ns]$  no fue incluida en la Figura 6.79 a fin de examinar el resto de las gráficas con más detalle; sin embargo, es importante resaltar de la Tabla 6.13, que la pendiente de  $S_7$  (orbitales  $s$ ) es negativa, en contraste con el comportamiento de las secuencias  $S_1$  a  $S_6$ . La característica más relevante que se observa de la Figura 6.79 es que ambas propiedades aumentan (en sentido positivo) conforme la carga nuclear disminuye, y viceversa, excepto para la secuencia  $S_7$ , donde la energía de correlación llega a ser más negativa, conforme como la entropía se incrementa con la carga nuclear. A primera vista, esta característica parece estar presente únicamente en orbitales de tipo  $s$ , sin embargo, se requieren estudios similares en otros sistemas para verificar este hecho. También el cambio en las pendientes al ir de los orbitales tipo  $s$  a  $p$  merecen un estudio posterior.

El análisis de la Tabla 6.13 muestra un valor casi constante para el valor de la pendiente de las secuencias  $S_1$  a  $S_6$ , los cuales pueden ser observados directamente de la Figura 6.79. De estas figuras es claro que es posible la existencia de un patrón de convergencia. Estas observaciones conducen a la credibilidad de la conjetura de Collins que sugiere que, asociado a un patrón de convergencia para la energía, existe un patrón de convergencia para la entropía de Jaynes.

Es necesario decir de la Figura 6.79 que  $N^{+4}$  parece ser un caso especial que no se ajusta a líneas rectas para ninguna de las secuencias. Al principio se pensó que esto era producido por un conjunto de base desbalanceado, sin embargo, es probable que se deba a un efecto de la base [HF-SCF] usada para construir la función CI, más que a los nuevos orbitales añadidos al conjunto de base inicial o a la expansión CI. De hecho, este comportamiento se observó desde las primeras etapas de los cálculos

Secuencia	a	b	r
$S_1$	0.12747	0.12862	0.98680
$S_2$	0.12754	0.12865	0.98644
$S_3$	0.12727	0.12839	0.98588
$S_4$	0.12608	0.12731	0.98605
$S_5$	0.12018	0.12236	0.98793
$S_6$	0.09062	0.09804	0.98550
$S_7$	-0.01704	-0.11242	-0.99442

Tabla 6.13: Parámetros y coeficientes de correlación de la ecuación lineal  $a + bx$ , relacionando la entropía de Jaynes y la energía de correlación para las secuencias atómicas con la misma simetría.

en secuencias  $S_6$  y aun en  $S_7$ .

Hemos encontrado interesante analizar el comportamiento de  $S_J$  como función de la  $E_{corr}$  en secuencias específicamente construidas para contener una cantidad predefinida de energía de correlación. Esto es ilustrado en la Figura 6.80 donde hemos graficado los valores calculados de  $S_J$  en los puntos fijados de  $E_{corr}$ . Los datos relevantes del ajuste por mínimos cuadrados se reportan en la Tabla 6.14. Como en las secuencias previamente analizadas, se ve evidente que existe una relación lineal entre las propiedades  $E_{corr}$  y  $S_J$  para todas las secuencias representadas ( $S_i$ =[70% EC], [90% EC], [95% EC], [EC completa]). Mas aun, los coeficientes de correlación son muy cercanos entre si.

Tal vez la evidencia más relevante apoyando la conjetura de Collins pueda ser vista en la Figura 6.80 donde se observa claramente el comportamiento lineal entre densidades atómicas respecto a una determinada cantidad de energía de correlación. Es también interesante mencionar que para secuencias que contienen 90% de la energía de correlación (o más), las pendientes son muy similares. Respecto al comportamiento

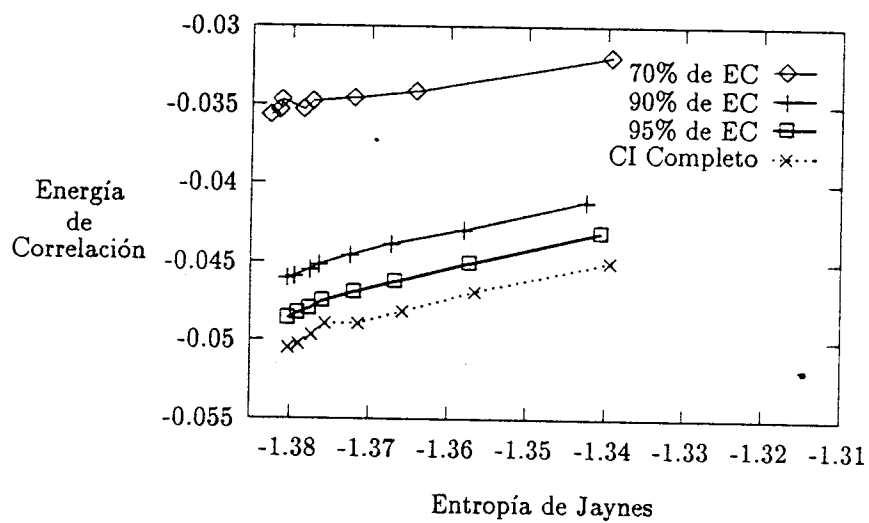


Figura 6.80: Valores de  $E_{corr}$  calculados, contra  $S_J$  para la secuencia atómica con cantidades definidas de EC.

Secuencia	a	b	r
70% EC	0.07314	0.07851	0.9699
90% EC	0.12818	0.12602	0.9932
95% EC	0.13804	0.13499	0.9930
Completo	0.12755	0.12868	0.9868

Tabla 6.14: Parámetros y coeficientes de correlación de la ecuación lineal  $a + bx$ , relacionando la entropía de Jaynes y la energía de correlación para las secuencias donde EC se incrementa sucesivamente.

anómalo observado para densidades que solamente tienen orbitales tipo  $s$ , sería interesante estudiar el comportamiento de secuencias con una energía de correlación dada para encontrar si la anomalía antes mencionada es debida a los orbitales  $s$  o a un bajo contenido de energía de correlación en las funciones de onda.

Finalmente, en la Tabla 6.15, reportamos los resultados de  $S_J$  y  $E_{corr}$  para las densidades convergentes. Estos resultados pueden ser considerados como cálculos benchmark de la entropía de Jaynes para la serie de litio.

Atomo	$-S_J$	$-(E_{IC} - E_{HF})$	%EC
Li	1.339272	0.04496	99.18
Be <sup>+</sup>	1.356478	0.04686	98.92
B <sup>2+</sup>	1.365763	0.04812	98.95
C <sup>3+</sup>	1.371288	0.04888	98.89
N <sup>4+</sup>	1.375507	0.04889	97.74
O <sup>5+</sup>	1.377194	0.04959	98.27
F <sup>6+</sup>	1.378880	0.05018	98.76
Ne <sup>7+</sup>	1.380142	0.05043	98.73

Tabla 6.15: Valores de la entropía de Jaynes y la energía de correlación para los miembros de la serie isoelectrónica de litio.

- Al incluir la repulsión interelectrónica, todas las propiedades presentan una desviación respecto al principio variacional, manifestado en el desplazamiento que los puntos extremos de las propiedades presentan respecto al mínimo de la energía.
- En el caso del modelo de potencial efectivo, se observó que el criterio que mejor representa al sistema es la entropía, con la que se obtienen los valores más precisos para las propiedades.
- Cuando utilizamos el método Hartree-Fock para el cálculo de las densidades de helio en una base de dos orbitales, podemos afirmar que el comportamiento variacional de las propiedades que representan regiones lejanas al núcleo, están bien representadas por la entropía, lo que no ocurre con la energía o la distancia.
- Para helio, dentro de la aproximación Hartree-Fock con una base de 3 orbitales, se observan trayectorias variacionales para todas las propiedades, contrario a lo que ocurre con una base de 2 orbitales.
- Para la densidad de helio construida en una base HF de 3 orbitales, se obtienen mejores valores para las propiedades cuando se usan los criterios de entropía o de distancia, en contraste con la energía.
- Utilizando el modelo HF con una base de 5 orbitales para helio, la propiedad que describe mejor al sistema es la distancia.
- En la mayoría de los casos, se observa que la entropía refleja un comportamiento promedio de los valores esperados, en el sentido de que el punto extremo de ésta, se encuentra aproximadamente en un valor promedio de los puntos extremos de los valores esperados.
- En las bases estudiadas donde se analiza el comportamiento variacional del segundo orbital en el modelo Hartree-Fock de helio, la trayectoria de la entropía

# CAPITULO 7

## Conclusiones

### 7.1 Trayectorias Variacionales

A continuación presentamos las observaciones y conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la investigación realizada en esta tesis con respecto a las trayectorias variacionales:

#### 7.1.1 Observaciones Generales

- A través del análisis del comportamiento variacional de las propiedades: energía, entropía, distancias y valores esperados de  $r^n$  en densidades de diferentes calidades, es posible definir una *trayectoria variacional*, que esencialmente es la estructura que estas propiedades presentan durante el proceso variacional.
- En el caso de átomos modelo construidos por medio de un potencial puramente coulombico, existe una estructura variacional perfectamente definida para todas las propiedades estudiadas, cuyos puntos extremos coinciden exactamente con el mínimo de la energía.

presenta un mínimo, mientras que cuando analizamos el comportamiento del tercer orbital (para una base de 3 orbitales), es un máximo. Esta diferencia de comportamiento no se ha estudiado a fondo en esta tesis, sin embargo, sería deseable realizar un estudio posterior al respecto con relación al principio de máxima entropía.

- Con el análisis de la variación del quinto orbital HF de helio en una base de 5 orbitales, podemos concluir que mientras que la energía es insensible a incluir un quinto orbital en la base, la entropía tiene una estructura bien definida que concuerda con el comportamiento de las demás propiedades.
- El aumento del número de electrones en el átomo de litio se refleja en las trayectorias variacionales, las cuales presentan una estructura variacional más compleja.
- Cuando tenemos más electrones y orbitales involucrados es más probable que exista alguna dependencia lineal para ciertos valores de  $\zeta$ , fenómeno que se ve reflejado especialmente en la trayectoria de la distancia, que presenta algunas discontinuidades.
- Para el litio, en el modelo HF con una base de 6 orbitales, se observa que los valores más precisos de  $\langle r^n \rangle$ , se presentan en los extremos de cada valor esperado y no en los extremos de la energía, la entropía o la distancia.
- En el método de interacción de configuraciones para helio con una base de 3 orbitales tipo  $s$ , el punto extremo de la trayectoria de la distancia es el que produce de forma muy clara los mejores valores de las propiedades.
- Cuando estudiamos el comportamiento del séptimo orbital en una base de IC para litio concluimos que los criterios de entropía y distancia producen valores de la misma calidad que la energía.



- Una observación interesante se desprende del análisis de los puntos extremos de los  $\langle r^n \rangle$  para  $n$ 's positivas. En todos los casos, se observa que el valor de  $\zeta_{extremo}$  disminuye conforme  $n$  aumenta.

### 7.1.2 Conclusiones

- Se reporta por primera vez la existencia de *trayectorias variacionales* para propiedades diferentes a la energía. Lo anterior sugiere la existencia de principios variacionales para cada propiedad, lo cual apoya en principio la teoría de doble perturbación.
- Podemos afirmar que la desviación respecto al principio variacional observada para todas las propiedades es debida básicamente a la repulsión interelectrónica.
- El comportamiento variacional de la entropía es aproximadamente un promedio de las trayectorias de  $\langle r^n \rangle$ .
- A medida que el número de electrones aumenta, las trayectorias variacionales muestran una estructura más compleja.
- Se observó que los criterios de distancia o de entropía producen, en general, valores más precisos o al menos de igual calidad, que los obtenidos con el mínimo de la energía.
- Una de las aportaciones más importantes de este trabajo es sin duda la evidencia obtenida para mostrar la validez del principio de máxima entropía de Jaynes (Sección 2.3) en sistemas electrónicos cuando se mejora la calidad del modelo o de la base. De los resultados obtenidos, se observa que el valor de la entropía se incrementa conforme se mejora la calidad de la función de onda, ya sea por medio de un aumento en el número de orbitales del conjunto de base para un mismo método, o bien cuando se mejora la calidad de éste.

La aportación más importante de esta investigación reside en la aplicación de novedosos criterios de la Teoría de la Información y del Análisis Funcional para construir densidades electrónicas y analizar la calidad de las propiedades atómicas. Las limitaciones del método variacional se han hecho evidentes a través del estudio cuando se emplea a la energía como único criterio para representar funciones de onda, densidades electrónicas y la determinación de propiedades confiables. El desarrollo de las ecuaciones para obtener densidades exactas en átomos modelo con potencial puramente coulombico y con un potencial efectivo de interacción interelectrónica, nos ha permitido analizar a primeros principios y con gran detalle las trayectorias variacionales de la energía, la entropía de Shannon, la distancia entre densidades y de diversos momentos de la densidad que representan la carga del sistema en las diferentes regiones del átomo. Estas trayectorias nos permitieron observar que existe una desviación muy apreciable entre el comportamiento de la energía y las demás propiedades. Identificamos la causa de esta desviación con el término de repulsión interelectrónica. Verificamos numéricamente que esta desviación también se presenta al utilizar tanto el método de campo autoconsistente de tipo Hartree-Fock como un método altamente correlacionado (IC). Mediante un estudio numérico que intenta relacionar las trayectorias variacionales de diversas propiedades con la calidad de las mismas se proponen nuevos criterios de construcción de funciones de onda basados en la entropía informacional y en la distancia entre densidades. Se observa que en los sistemas estudiados, estos nuevos criterios producen propiedades de mejor o igual calidad que las obtenidas con el criterio energético. Los resultados del estudio y la generalidad de los métodos utilizados sugieren que éstos podrían emplearse directamente en la construcción de funciones de onda para todo tipo de sistemas, ya sean átomos o moléculas.

Por último, considero importante mencionar que los resultados obtenidos para los modelos de partículas independientes en sistemas bieletrónicos y el estudio numérico de los métodos HF e IC para el átomo de helio serán sometidos para su publicación [25].

## 7.2 Significado Físico de la Entropía

Hemos estudiado la relación entre la entropía informacional definida por Jaynes [51] y la energía de correlación en el contexto de la conjetura de Collins [12] calculando entropías informacionales atómicas y energías de funciones de onda altamente correlacionadas de tipo interacción de configuraciones para la serie isoelectrónica de litio. Se destacan principalmente los siguiente resultados:

- Para una simetría orbital dada, los orbitales STO sucesivamente optimizados, participan con un incremento en la entropía informacional, contribuciones que siguen un comportamiento definido. La entropía de Jaynes tiende a ser un máximo dentro de una secuencia particular de una simetría orbital dada y entre diferentes simetrías orbitales. Por lo tanto,  $S_J$  es una función monotónicamente creciente respecto al conjunto de base.
- Para todas las secuencias estudiadas, para átomos o por simetrías, o bien, para aquellas que consideran la energía de correlación, hemos llegado a la misma conclusión: se observó una relación lineal entre  $S_J$  y  $E_{corr}$  utilizando ajustes por mínimos cuadrados con coeficientes de correlación en el rango de 0.98 a 0.99
- Conforme la carga nuclear se incrementa, la entropía informacional disminuye (negativamente), lo que nos da una medida directa de la dispersión de las distribuciones electrónicas. Mas aun, conforme  $Z$  se incrementa, se observa que  $S_J$  converge más rápido que  $E_C$  a un valor definido.
- La pendiente de todas las secuencias analizadas por simetría, muestra que tanto  $E_{corr}$  como  $S_J$  decrecen con la carga nuclear, excepto para la secuencia representada por la simetría  $s$ , donde  $S_J$  se incrementa con la carga nuclear.

Los resultados que aporta este estudio nos permiten concluir que en el caso atómico existe suficiente evidencia para apoyar la conjetura de Collins. Además, podemos

mencionar varias características de la entropía informacional de Jaynes que se desprenden del estudio: a)  $S_J$  muestra un patrón de convergencia muy bien definido con respecto al conjunto de base, b) tiende a un máximo cuando el conjunto de base se incrementa y c)  $S_J$  se incrementa conforme la distribución electrónica esta más dispersa.

De las observaciones anteriores surgen aplicaciones de gran interés práctico: *La entropía de Jaynes puede usarse para medir la calidad de los conjunto de base y, fundamentalmente, para caracterizar de forma única a todos los sistemas. de la misma forma que se usa la energía*

Finalmente, considero importante mencionar que los resultados del estudio numérico para corroborar la conjetura de Collins ya han sido sometidos para su publicación en *The Physical Review A* [24].

## APENDICE A

# Método de Dalgarno

En este apéndice desarrollamos las expresiones de Dalgarno *et.al.* [18, 19] para la función de onda a primer orden que evitan la suma infinita de estados que aparece en la Ec. (1.9).

Para ello, definimos una función escalar  $F$ , tal que cumple

$$[F, \hat{H}^0]|\psi_n^{(0)}\rangle = (\hat{H}^1 - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (\text{A.1})$$

de donde obtenemos

$$\hat{H}^1|\psi_n^{(0)}\rangle = F\hat{H}^0|\psi_n^{(0)}\rangle - \hat{H}^0F|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Sustituyendo esta relación en la Ec. (1.9) para todos los valores  $j \neq n$  se llega a la siguiente expresión

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{j \neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | F\hat{H}^0 - \hat{H}^0F + E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}, \quad (\text{A.3})$$

donde hemos hecho la identificación  $V = \hat{H}^1$ . Usando la ecuación (1.1) y la ortogonalidad de sus autofunciones, obtenemos

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{j \neq n}^{\infty} \langle \psi_j^{(0)} | F | \psi_n^{(0)} \rangle \psi_j^{(0)}. \quad (\text{A.4})$$

Podemos ahora incluir el término  $j = n$ , con lo que tenemos

$$\psi_n^{(1)} = \sum_j^{\infty} \langle \psi_j^{(0)} | F | \psi_n^{(0)} \rangle \psi_j^{(0)} - \langle \psi_n^{(0)} | F | \psi_n^{(0)} \rangle \psi_n^{(0)}. \quad (\text{A.5})$$

En la ecuación A.5, es claro que se cancelan todos los términos, excepto cuando  $j = n$ , por lo que finalmente, obtenemos una expresión donde no aparece la suma infinita de estados:

$$\psi_n^{(1)} = F | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | F | \psi_n^{(0)} \rangle | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (\text{A.6})$$

El problema principal de este método consiste, entonces en encontrar una expresión para  $F$  que cumpla con la relación (A.1). Este es un problema que ha sido abordado por varios autores [18, 19, 92, 70, 69, 49, 48], quienes proponen diversas metodologías. En este apéndice seguimos a Dalgarno *et. al.* [18], Young y March [92, 69] y Hall *et. al.* [48].

Partamos de la expresión

$$[F, H^0] \psi_n^{(0)} = (H^1 - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)}, \quad (\text{A.7})$$

donde

$$\begin{aligned} H^0 &= V + T \\ &= V + \left( -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \right) \\ &= V - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{u.a} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

(en lo sucesivo, utilizaremos unidades atómicas). Desarrollando el conmutador de la Ec. (A.7), tenemos

$$[F, H^0] = [F, (T + V)] = [F, T] \quad (\text{A.9})$$

si suponemos que  $F$  es un operador multiplicativo, por lo que  $[F, V] = 0$ . El lado izquierdo de la relación (A.7) se puede expresar entonces como

$$[F, H^0] \psi_n^{(0)} = [F, T] \psi_n^{(0)} = FT \psi_n^{(0)} - TF \psi_n^{(0)}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \left( \sum_i F \nabla_i^2 - \sum_i \nabla_i^2 F \right) \psi_n^{(0)} \\
&= -\frac{1}{2} \left( \sum_i F \nabla_i^2 \psi_n^{(0)} - \sum_i \nabla_i^2 F \psi_n^{(0)} \right). \quad (\text{A.10})
\end{aligned}$$

Para desarrollar el último término de esta expresión, utilizamos la siguiente relación derivada de las propiedades del laplaciano

$$\nabla^2 fg = g \nabla^2 f + 2 \nabla \cdot f \nabla g + f \nabla^2 g \quad (\text{A.11})$$

con lo que obtenemos,

$$\begin{aligned}
[F, \hat{H}^0] \psi_n^{(0)} &= -\frac{1}{2} \left( \sum_i F \nabla_i^2 \psi_n^{(0)} - \sum_i \left( \psi_n^{(0)} \nabla_i^2 F + 2 \nabla F \cdot \nabla \psi_n^{(0)} + F \nabla_i^2 \psi_n^{(0)} \right) \right) \\
&= \frac{1}{2} \left( \sum_i \psi_n^{(0)} \nabla_i^2 F + 2 \sum_i \nabla F \cdot \nabla \psi_n^{(0)} \right). \quad (\text{A.12})
\end{aligned}$$

Sustituyendo la Ec. (A.12) en la Ec. (A.7) y reacomodando, podemos deducir

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_i \psi_n^{(0)} \nabla_i^2 F + \sum_i \nabla F \cdot \nabla \psi_n^{(0)} &= \left( H^{(1)} - E^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} \\
\sum_i \nabla_i^2 F + \frac{2}{\psi_n^{(0)}} \sum_i \nabla F \cdot \nabla \psi_n^{(0)} + \frac{2}{\psi_n^{(0)}} \left( E^{(1)} - H^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} &= 0. \quad (\text{A.13})
\end{aligned}$$

La expresión anterior es un conjunto de ecuaciones diferenciales a partir del cual es posible determinar  $F$ , función que dependerá de  $N$  variables. Para simplificar este problema, Young *et. al.* [92] suponen que es posible reducir el problema  $N$ -dimensional a  $N$  problemas unidimensionales a través de un operador (ver Apéndice B); en tal caso, es posible resolver separadamente la ecuación (A.13) para cada partícula, de forma que tendremos  $N$  ecuaciones del tipo

$$\nabla^2 F + \frac{2}{\psi^{(0)}} \nabla F \cdot \nabla \psi^{(0)} + \frac{2}{\psi^{(0)}} \left( E_n^{(1)} - H^1 \right) \psi^{(0)} = 0, \quad (\text{A.14})$$

donde ahora  $F$  depende sólo de una variable y  $\psi^{(0)}$  es una función de onda unidimensional. En tal caso, los operadores  $\nabla$  y  $\nabla^2$  son respectivamente,  $\nabla = d/dx$  y

$\nabla^2 = d/dx^2$ . De forma, que la Ec. (A.14), se puede expresar como

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \frac{2}{\psi^{(0)}} \frac{dF}{dx} \frac{d\psi^{(0)}}{dx} + \frac{2}{\psi^{(0)}} (E^{(1)} - H^{(1)}) \psi^{(0)} = 0, \quad (\text{A.15})$$

o bien,

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} F'' + 2F' \psi^{(0)'} + 2(E^{(1)} - H^{(1)}) \psi^{(0)} &= 0, \\ F' \psi^{(0)'} + \frac{d}{dx} (F' \psi^{(0)}) + 2(E^{(1)} - H^{(1)}) \psi^{(0)} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Si multiplicamos la ecuación (A.16) por  $\psi^{(0)}$  e integramos, obtenemos

$$\int \psi^{(0)} \frac{d}{dx} (F' \psi^{(0)}) dx + \int F' \psi^{(0)'} \psi^{(0)} dx = -2 \int \psi^{(0)} (E^{(1)} - H^{(1)}) \psi^{(0)} dx. \quad (\text{A.17})$$

Integrando el primer término del lado izquierdo de esta ecuación por partes se puede demostrar que<sup>1</sup>,

$$F' = \frac{2}{|\psi^{(0)}(x')|^2} \int_0^{x'} \psi^{(0)}(x'') (H^{(1)} - E^{(1)}) \psi^{(0)}(x'') dx''; \quad (\text{A.18})$$

finalmente, para tener una expresión de  $F(x)$ , integramos nuevamente.

$$F(x) = \int_0^x \frac{2}{|\psi^{(0)}(x')|^2} dx' \int_0^{x'} \psi^{(0)}(x'') (H^{(1)} - E^{(1)}) \psi^{(0)}(x'') dx''. \quad (\text{A.19})$$

En la metodología propuesta por Young *et. al.*, sin embargo, la reducción a problemas monoeléctricos a través de operadores, se complica mucho para sistemas de más de dos electrones. Hall [49, 48] propone un método alternativo, que permite la aplicación del método de Dalgarno a sistemas multielectricos de forma directa (ver Apéndice C), que presentamos a continuación.

El Hamiltoniano,  $H$ , que determina el comportamiento de una átomo o molécula, dentro de la teoría de perturbaciones, se divide en dos partes

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}, \quad (\text{A.20})$$

<sup>1</sup>Esta

expresión es válida cuando se cumplen las siguientes condiciones: (i)  $F'(x') \psi^{(0)}(x') \psi^{(0)}(x') \neq 0$  (ii)  $F'(0) \psi^{(0)}(0) \psi^{(0)}(0) = 0$  (iii)  $F'(x')$  es un operador multiplicativo.



donde  $H^{(0)}$  es la suma de operadores monoeléctricos y  $H^{(1)}$  puede ser escrito como la suma de dos términos bielectrónicos:

$$H = \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{i<j}^N g_{ij}; \quad (\text{A.21})$$

así, para un átomo con carga nuclear  $Z$ ,

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{\zeta}{r_i} \quad (\text{A.22})$$

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\alpha}{(N-1)r_i} - \frac{\alpha}{(N-1)r_j}, \quad (\text{A.23})$$

donde  $\zeta$  es la carga nuclear efectiva y  $\alpha = Z - \zeta$  es una constante de apantallamiento.

Debido a que  $H^{(0)}$  es una suma de operadores monoeléctricos, la ecuación de valores propios de orden cero, se puede separar en ecuaciones espín orbitales y la función de onda de orden cero no degenerada es un determinante de esos espín orbitales,

$$\psi^{(0)} = (N!)^{-1/2} \det \psi_1(1), \psi_2(2), \dots, \psi_N(N), \quad (\text{A.24})$$

donde los espín orbitales satisfacen

$$f_i \psi_k(i) = E_k \psi_k(i) \quad (\text{A.25})$$

y

$$E^{(0)} = \sum_{k=1}^N E_k. \quad (\text{A.26})$$

Para encontrar las funciones de onda de primer orden, Hall [48], introduce un conjunto de  $N$  funciones  $F_s$ , como soluciones de la ecuación

$$(fF_s - F_s f)\psi_s(1) \equiv [f, F_s]\psi_s(1); \quad (\text{A.27})$$

a través del cual es posible determinar la densidad electrónica. Hall demuestra que la relación (A.27) es igual a

$$\begin{aligned} (fF_s - F_s f)\psi_s(1) &= \sum_{t \neq s} \psi_t(1) \int \psi_t^*(g_{12} - L_{st})\psi_s d\tau \\ &- \psi_s(1) \sum_{t \neq s} \int \psi_t^*(g_{12} - L_{st})\psi_t d\tau \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

donde

$$L_{ts} = L_{st} = \int \psi_s^*(1)\psi_t^*(2)g_{12}(\psi_s(1)\psi_t(2) - \psi_t(1)\psi_s(2)) d\tau_{12}. \quad (\text{A.29})$$

A través de estas relaciones, es posible deducir una expresión para la matriz densidad de primer orden en términos de las  $F_i$ 's, cuya expresión final es

$$\gamma_1(1|1') = \sum_{s=1}^N [F_s^*(1) - a_{s,s}^* + F_s(1') - a_{s,s}] \psi_s^*(1)\psi_s(1'), \quad (\text{A.30})$$

donde

$$a_{s,s} = \int \psi_s^* F_s \psi_s d\tau. \quad (\text{A.31})$$

## APENDICE B

# Aplicación del Método de Dalgarno en Átomos Bielelectrónicos

El estado basal de la serie isoelectrónica de helio es la aplicación más simple del método de Dalgarno (Apéndice A). En este apéndice presentamos dos casos donde utilizamos este método aplicado al átomo modelo de dos electrones. El primero cuando en el Hamiltoniano sólo se incluye la interacción electrón-núcleo: potencial puramente coulombico. En el segundo la repulsión electrón-electrón es considerada a través de un potencial efectivo.

### B.1 Potencial Coulombico

Cuando se considera un potencial puramente coulombico, es decir, sin incluir la interacción electrón-electrón, para este sistema, el operador  $f$  de la ecuación (A.21)

es

$$f = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{\zeta}{r}, \quad (2.1)$$

el cual es el Hamiltoniano para un átomo hidrogenoide, con carga  $\zeta$ , de manera que sus funciones y valores propios son bien conocidos. En particular, la función de onda de orden cero, cuando integramos sobre espín, es

$$\Psi^{(0)} = \frac{\zeta^3}{\pi} \exp(-\zeta(r_1 + r_2)). \quad (2.2)$$

La perturbación surge al incluir el parámetro variacional y está dada por la ecuación (A.23),

$$g_{12} = -\frac{\alpha}{r_1} - \frac{\alpha}{r_2}. \quad (2.3)$$

Aunque en este átomo hay dos orbitales, la factorización de espín permite que las ecuaciones para las funciones  $F_s$  sean idénticas, de manera que las  $F_s$  resultan ser iguales. Debido a que la perturbación depende de una sola partícula y a que los orbitales tienen simetría esférica, es posible reducir la ecuación para  $F$  a una ecuación de una sola variable y aplicar directamente la ecuación (A.19), con  $H^{(1)} = -\frac{\alpha}{r}$ ,  $\psi^{(0)} = \psi_{1s}(1)$  y  $E^{(1)} = E_{1s} = -\zeta\alpha$ :

$$F(r) = \int_0^r \frac{2}{|\psi_{1s}(r')|^2 (r')^2} dr' \int_0^{r'} |\psi_{1s}(r'')|^2 (H^{(1)} - E_{1s})(r'')^2 dr'', \quad (2.4)$$

o bien, explícitamente,

$$\begin{aligned} F(r) &= \int_0^r \frac{2}{\left(\frac{\zeta^3}{\pi^{1/2}} \exp(-\zeta r')\right)^2 r'^2} dr' \\ &\times \int_0^{r'} \left(\frac{\zeta^3}{\pi^{1/2}} \exp(-\zeta r'')\right)^2 \left(-\frac{\alpha}{r''} + \zeta\alpha\right) r''^2 dr'', \end{aligned} \quad (2.5)$$

resolviendo, obtenemos

$$F(r) = -2\alpha r. \quad (2.6)$$

De esta forma podemos calcular ahora el valor esperado de  $F(r)$ ,

$$\langle F \rangle = -\frac{3}{\zeta}\alpha. \quad (2.7)$$

La expresión de la densidad de primer orden, de acuerdo a la Ec. (A.30) es

$$\rho_1(r) = \rho_0(r)[F(r_1) + F(r_2) - 2\langle F \rangle]; \quad (2.8)$$

donde  $\rho_0(r)$  es la densidad electrónica calculada a partir de la función de onda de orden cero,  $\psi^{(0)}$ . Finalmente, la densidad total, considerando que  $\lambda = 1/\zeta$ , se calcula por medio de

$$\rho(r) = \rho_0(r) \left[ 1 + \frac{2}{\zeta} (F(r) - \langle F \rangle) \right] \quad (2.9)$$

$$= \frac{2\zeta^3}{\pi^2} \exp(-2\zeta r) \left[ 1 + \frac{2}{\zeta} \left( (-2\alpha r) + \frac{3}{\zeta} \alpha \right) \right]. \quad (2.10)$$

## 2.2 Potencial Efectivo

Consideremos ahora la interacción electrón-electrón en el Hamiltoniano (A.20). En tal caso, el operador  $f$  es idéntico a la ecuación (2.1), sin embargo, la perturbación es

$$g_{12} = \frac{1}{r_{12}} - \frac{\alpha}{r_1} - \frac{\alpha}{r_2}. \quad (2.11)$$

Similarmente que cuando se incluye sólo el potencial coulombico, las ecuaciones para las funciones  $F_s$  son idénticas, de manera que las  $F_s$  son iguales. Debido a la simetría esférica de los orbitales, la ecuación para  $F_s$ , puede asimismo ser reducida a una ecuación de una sola variable [92]. Para ello, en la ecuación (A.19), se puede sustituir la perturbación,  $H^{(1)}$ , por un operador que incluya el efecto del otro electrón y que llamaremos  $V_{eff}$ , el cual se calcula a partir de la integración sobre una partícula de la parte bielectrónica de la ecuación (2.11):

$$V_{eff}(r_1) = \int_0^\infty |\Psi^{(0)}(r_1, r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2. \quad (2.12)$$

Utilizando una expansión de Neumann es posible resolver esta integral [64],

$$V_{eff} = \left[ \frac{1}{r} - \exp(-2\zeta r) \left( \zeta + \frac{1}{r} \right) \right] + \frac{\zeta - Z}{r}. \quad (2.13)$$

De esta forma podemos reducir el problema de dos variables a uno de sólo una de manera que es posible aplicar la Ec. (A.19) sustituyendo el valor de  $H^{(1)}$  por este potencial efectivo  $V_{eff}$  y  $E_1$  por  $\langle V_{eff} \rangle$ ,

$$F(r) = \int_0^r \frac{2}{|\psi_{1s}(r')|^2 (r')^2} dr' \int_0^{r'} |\psi_{1s}(r'')|^2 (V_{eff} - \langle V_{eff} \rangle) (r'')^2 dr'', \quad (2.14)$$

resolviendo, obtenemos

$$\begin{aligned} F(r) &= 1/8[-8(Z - \zeta) + 5]\zeta r - 1/8 - 1/4 \exp(-2\zeta r) \\ &- \left[ \frac{3(\exp(-2\zeta r) - 1)}{16\zeta r} \right] + 3/8 [E_i(-2\zeta r) - \ln(2\zeta r) - \gamma] \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde  $\gamma$  es la constante de Euler ( $\gamma = 0.5772156649\dots$ ) y  $E_i(x) = \int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$  es la función integral exponencial. El valor esperado de  $F(r)$  es

$$\langle F \rangle = \frac{-24\alpha + 15}{16\zeta} - \frac{11}{32\zeta} - \frac{3}{8\zeta} \ln 2. \quad (2.16)$$

Utilizando la ecuación (2.9) es posible calcular la densidad,

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{2\zeta^3}{\pi^2} e^{-2\zeta r} \left[ 1 + \frac{2}{\zeta} \left[ \frac{1}{8}[-8\alpha + 5]\zeta r - \frac{1}{8} - \frac{1}{4} e^{-2\zeta r} - \frac{3}{16\zeta r} (e^{-2\zeta r} - 1) \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{3}{8} [E_i(-2\zeta r) - \ln(2\zeta r) - \gamma] - \left( \frac{-24\alpha + 15}{16\zeta} - \frac{11}{32\zeta} - \frac{3 \ln 2}{8\zeta} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

## APENDICE C

# Aplicación del Método de Dalgarno en Átomos Trielectrónicos

El cálculo de la densidad perturbada a primer orden del estado basal de la serie iso-electrónica de litio, es posible realizarlo aplicando la metodología propuesta por Hall (ver Apéndice A). En este apéndice presentamos los avances del desarrollo de la ecuaciones cuando sólo consideramos la interacción electrón-núcleo (potencial puramente coulombico) para este átomo.

La expresión para el Hamiltoniano de un sistema trielectrónico, está dado por la ecuación (A.21) donde

$$f = f_1 = f_2 = \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{\zeta}{r} \quad (\text{C.1})$$

$$f_3 = f_1 = \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{\zeta}{r_1} \quad (\text{C.2})$$

$$g_{12} = -\frac{\alpha}{2r_1} \frac{\alpha}{2r_2} \quad (\text{C.3})$$

De acuerdo a Hall, la densidad se puede expresar a través de la ecuación (A.30), como

$$\rho(r) = \sum_{s=1}^3 |\psi_s|^2 \left[ 1 + \frac{2}{\zeta} (F_s - a_{s,s}) \right] \quad (C.4)$$

donde las  $F_s$  se calculan a partir de los conmutadores (A.27).

$$[f, F_1] \psi_{1s} \quad (C.5)$$

$$[f, F_2] \psi_{1s} \quad (C.6)$$

$$[f_1, F_3] \psi_{2s} \quad (C.7)$$

y las  $a_{s,s}$  con la Ec. (A.31),

$$a_{s,s} = \langle F_s \rangle \quad (C.8)$$

Estos conmutadores se resuelven utilizando la ecuación A.28, de forma que,

$$[f, F_1] \psi_{1s} = [\psi_{2s} A - \psi_{1s} B - \psi_{1s} C], \quad (C.9)$$

$$[f, F_2] \psi_{1s} = [-\psi_{1s} B - \psi_{1s} C], \quad (C.10)$$

$$[f, F_3] \psi_{1s} = [-\psi_{2s} D + \psi_{1s} E - \psi_{2s} G], \quad (C.11)$$

donde

$$A = \int \psi_{2s} (g_{12} - L_{13}) \psi_{1s} d\tau \quad (C.12)$$

$$B = \int \psi_{2s} (g_{12} - L_{13}) \psi_{2s} d\tau \quad (C.13)$$

$$C = \int \psi_{1s} (g_{12} - L_{12}) \psi_{1s} d\tau \quad (C.14)$$

$$D = \int \psi_{1s} (g_{12} - L_{13}) \psi_{1s} d\tau \quad (C.15)$$

$$E = \int \psi_{1s} (g_{12} - L_{13}) \psi_{2s} d\tau \quad (C.16)$$

$$G = \int \psi_{1s} (g_{12} - L_{23}) \psi_{1s} d\tau \quad (C.17)$$



y

$$L_{st} = L_{ts} = \int \psi_s \psi_t g_{12} \psi_s \psi_t d\tau - \int \psi_s \psi_t g_{12} \psi_t \psi_s d\tau. \quad (\text{C.18})$$

Cada uno de los conmutadores (3.5), (3.6) y (3.7) involucran ecuaciones unidimensionales por lo que es válido aplicar la ecuación (A.19) para encontrar las expresiones de  $F_s$ . Para ello, utilizamos las ecuaciones (A.1) y (A.27) y sustituimos  $(H^{(1)} - E^{(1)})$  por los valores respectivos de las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.11, de manera que obtenemos

$$F_1 = 2A \int_0^r \frac{a(r')}{|\psi_{1s}|^2(r')^2} dr' - 2(B+C) \int_0^r \frac{b(r')}{|\psi_{1s}|^2(r')^2} dr', \quad (\text{C.19})$$

$$F_2 = -2(B+C) \int_0^r \frac{b(r')}{|\psi_{1s}|^2(r')^2} dr', \quad (\text{C.20})$$

$$F_3 = 2E \int_0^r \frac{a(r')}{|\psi_{2s}|^2(r')^2} dr' - 2(D+G) \int_0^r \frac{c(r')}{|\psi_{2s}|^2(r')^2} dr', \quad (\text{C.21})$$

donde

$$a(r') = \int_0^{r'} \psi_{1s} \psi_{2s} (r'')^2 dr'' \quad (\text{C.22})$$

$$b(r') = \int_0^{r'} |\psi_{1s}|^2 (r'')^2 dr'' \quad (\text{C.23})$$

$$c(r') = \int_0^{r'} |\psi_{2s}|^2 (r'')^2 dr'' \quad (\text{C.24})$$

Calculamos entonces todas las integrales involucradas en las ecuaciones (3.19), (3.20) y (3.21). Las expresiones para  $L_{st}$  son

$$L_{13} = L_{23} = \frac{-5\alpha}{8} \zeta, \quad (\text{C.25})$$

$$L_{12} = -\alpha \zeta; \quad (\text{C.26})$$

las expresiones para  $A, B, C, D, E, F, G$  son

$$A = E = \frac{-8}{27\sqrt{2}} \alpha \zeta, \quad (\text{C.27})$$

$$B = \frac{3}{8} \alpha \zeta, \quad (\text{C.28})$$

$$C = 0, \quad (\text{C.29})$$

$$D = G = \frac{-3}{8}\alpha\zeta. \quad (\text{C.30})$$

Las integrales  $a(r')$ ,  $b(r')$  y  $c(r')$  se calculan directamente,

$$a(r') = \frac{\zeta^2}{6\pi\sqrt{2}}(r')^3 \exp(-3\zeta r'/2), \quad (\text{C.31})$$

$$b(r') = \frac{-\zeta^4}{2\pi} \left[ \exp(-2\zeta r') \left( \zeta^2 r^2 + \zeta r + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right], \quad (\text{C.32})$$

$$c(r') = \frac{-1}{2\pi} \left[ \exp(-\zeta r') (\zeta^4 r^4 + 4\zeta^2 r^2 + 8\zeta r + 8) - 8 \right]. \quad (\text{C.33})$$

Finalmete, calculamos  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$  sustituyendo las expresiones anteriores en las ecuaciones 3.19, 3.20 y 3.21, de forma que

$$\begin{aligned} F_1 &= -\frac{4\alpha}{81} \left[ \frac{4}{\zeta^2} \exp(\zeta r'/2) \left( \frac{r'}{2} - 1 \right) \right]_0^r \\ &+ \frac{3\alpha}{8} \int_0^r \frac{1}{(r')^2} \left( (r')^2 + \frac{r'}{\zeta} + \frac{1}{2\zeta^2} - \frac{\exp(2\zeta r)}{2\zeta^2} \right) dr', \\ &= -\frac{4\alpha}{81} \left[ \frac{4}{\zeta^2} \exp(\zeta r'/2) \left( \frac{r'}{2} - 1 \right) + \frac{4}{\zeta^2} \right] + \frac{3\alpha}{8} I_1(r), \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

$$F_2 = \frac{3\alpha}{8} I_1(r), \quad (\text{C.35})$$

$$\begin{aligned} F_3 &= \frac{-128\alpha}{81} \int_0^r \frac{r' \exp(-\zeta r'/2)}{(2 - \zeta r')^2} dr' \\ &+ \frac{24\alpha}{\zeta^2} \int_0^r \frac{\zeta^4 (r')^4 + 4\zeta^2 (r')^2 + 8\zeta r' + 8 - 8 \exp(\zeta r)}{(r')^2 (2 - \zeta r')^2} dr' \\ &= \frac{-128\alpha}{81} I_2(r) + \frac{24\alpha}{\zeta^2} I_3(r). \end{aligned} \quad (\text{C.36})$$

La integral  $I_2(r)$  se calcula directamente y resulta

$$I_2(r) = \frac{2}{\zeta^2(2 - \zeta r)} \exp(-2\zeta r/2) - \frac{1}{\zeta^2}. \quad (\text{C.37})$$

Las integrales  $I_1(r)$  e  $I_3(r)$  implican un proceso más complicado. A continuación presentamos el desarrollo para obtener  $I_1(r)$ .

La integral que necesitamos calcular para obtener las funciones  $F_1$  y  $F_2$  del átomo de Litio es

$$I_1(r) = \int_0^r \frac{r^2 + \frac{r}{\zeta} + \frac{1}{2\zeta^2} - \frac{e^{2\zeta r}}{2\zeta^2}}{r^2} dr, \quad (\text{C.38})$$

Esta integral se puede descomponer en cuatro términos,

$$I_1(r) = \int_0^r dr + \int_0^r \frac{1}{\zeta r} dr + \int_0^r \frac{1}{2\zeta^2 r^2} dr - \int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{2\zeta^2 r^2} dr, \quad (\text{C.39})$$

tres de los cuales son inmediatos,

$$I_1(r) = r + \frac{1}{\zeta} \ln r - \frac{1}{\zeta} \lim_{r \rightarrow 0} \ln r - \frac{1}{2\zeta^2 r} + \frac{1}{2\zeta^2} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} - \frac{1}{2\zeta^2} \int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{r^2} dr. \quad (\text{C.40})$$

Los dos límites de esta expresión dan lugar a infinitos que se cancelarán mas adelante.

La cuarta integral se puede simplificar integrando por partes,

$$\int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{r^2} dr = -\frac{e^{2\zeta r}}{r} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{e^{2\zeta r}}{r} + 2\zeta \int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{r} dr. \quad (\text{C.41})$$

Aplicando ahora el cambio de variable  $t = 2\zeta r$  obtenemos

$$\int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{r^2} dr = -\frac{e^{2\zeta r}}{r} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{e^{2\zeta r}}{r} + 2\zeta \int_0^{2\zeta r} \frac{e^t}{t} dt, \quad (\text{C.42})$$

o. lo que es lo mismo,

$$\int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{r^2} dr = -\frac{e^{2\zeta r}}{r} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{e^{2\zeta r}}{r} + 2\zeta \int_{-\infty}^{2\zeta r} \frac{e^t}{t} dt - 2\zeta \int_{-\infty}^0 \frac{e^t}{t} dt, \quad (\text{C.43})$$

La función  $E_i(x)$  se puede definir como

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt, \quad x > 0, \quad (\text{C.44})$$

por lo que obtenemos

$$\int_0^r \frac{e^{2\zeta r}}{r^2} dr = -\frac{e^{2\zeta r}}{r} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{e^{2\zeta r}}{r} + 2\zeta E_i(2\zeta r) - 2\zeta \lim_{r \rightarrow 0} E_i(r). \quad (\text{C.45})$$

Reemplazando esta última integral en la expresión para  $I_1(r)$  obtenemos

$$\begin{aligned} I_1(r) = & r + \frac{1}{\zeta} \ln r - \frac{1}{\zeta} \lim_{r \rightarrow 0} \ln r - \frac{1}{2\zeta^2 r} + \frac{1}{2\zeta^2} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \\ & + \frac{1}{2\zeta^2} \frac{e^{2\zeta r}}{r} - \frac{1}{2\zeta^2} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{e^{2\zeta r}}{r} - \frac{1}{\zeta} E_i(2\zeta r) + \frac{1}{\zeta} \lim_{r \rightarrow 0} E_i(r). \end{aligned} \quad (\text{C.46})$$

y reagrupando los límites,

$$I_1(r) = r + \frac{1}{\zeta} \ln r - \frac{1}{2\zeta^2 r} + \frac{1}{2\zeta^2} \frac{e^{2\zeta r}}{r} - \frac{1}{\zeta} E_i(2\zeta r) + \frac{1}{2\zeta^2} \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{1 - e^{2\zeta r}}{r} \right] + \frac{1}{\zeta} \lim_{r \rightarrow 0} [E_i(r) - \ln r], \quad (\text{C.47})$$

El primer límite se evalúa aplicando la regla de l'Hopital,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{1 - e^{2\zeta r}}{r} \right] = \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{-2\zeta e^{2\zeta r}}{1} \right] = -2\zeta. \quad (\text{C.48})$$

Para evaluar el segundo límite, recordemos que para valores pequeños de  $x$ ,  $E_i(x)$  puede expandirse como

$$E_i(x) = \gamma + \ln x + x + \frac{x^2}{4} + \dots, \quad (\text{C.49})$$

donde  $\gamma$  es la constante de Euler. El segundo límite se resuelve fácilmente sustituyendo esta expansión para  $E_i(x)$ ,

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} [E_i(r) - \ln r] &= \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \gamma + \ln r + r + \frac{r^2}{4} + \dots - \ln r \right] \\ &= \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \gamma + r + \frac{r^2}{4} + \dots \right] = \gamma. \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

Sustituimos los dos límites en la expresión de  $I$ , lo que finalmente da

$$I_1(r) = r + \frac{1}{\zeta} \ln r + \frac{1}{2\zeta^2} \frac{e^{2\zeta r} - 1}{r} - \frac{1}{\zeta} E_i(2\zeta r) + \frac{\gamma - 1}{\zeta} \quad (\text{C.51})$$

Mediante un proceso similar es posible determinar  $I_3(r)$ ,

$$\begin{aligned} F_3(r) &= \frac{-256\alpha e^{-\zeta r/2}}{81\zeta^2(2 - \zeta r)} + \frac{128\alpha}{81\zeta^2} + \frac{336\alpha}{\zeta(2 - \zeta r)} - \frac{24\alpha(2 - \zeta r)}{\zeta} \\ &\quad - \frac{96\alpha}{\zeta} - \frac{48\alpha}{\zeta^2 r} + \frac{96\alpha \ln r}{\zeta} + \frac{48\alpha e^{\zeta r}}{\zeta^2 r} + \frac{48\alpha}{\zeta(\zeta r - 2)} e^{\zeta r} \\ &\quad - \frac{96\alpha}{\zeta} E_i(\zeta r) + \frac{96\alpha}{\zeta} (\gamma + \ln \zeta). \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

Para obtener la expresión para la densidad es necesario calcular los valores esperados  $a_{11} = \langle F_1 \rangle$ ,  $a_{22} = \langle F_2 \rangle$  y  $a_{33} = \langle F_3 \rangle$ , sin embargo, no se han podido encontrar estas expresiones debido a que son condicionalmente convergentes. Es tema de un estudio posterior por lo tanto, el cálculo de estas expresiones.

# Bibliografía

- [1] J.C. Angulo, J.S. Dehesa, F.J. Galvez. *Phys. Rev. A* **42**, 641 (1990).
- [2] R. Alhrichs, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 609 (1972); R. Alhrichs, *J. Math. Phys.* **14**, 1860 (1973); R. Alhrichs, *J. Chem. Phys.* **64**, 2707 (1976).
- [3] C. O. Almbladh, V. Von Barth, *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- [4] A.V. Bunge, R.O. Esquivel, *Phys. Rev. A* **34**, 853 (1986); R.O. Esquivel, A.V. Bunge, *Int. J. Quantum Chem.* **32**, 295 (1987).
- [5] L. Brillouin *Scientific Uncertainty and Information* (Academic Press, New York, 1964).
- [6] L. Boltzmann *Vorlesungen uber Gastheorie* (Leipzig, 1896).
- [7] D. Bonchev, V. Kamenska *Croat. Chem. Act.* **51**, 19 (1978).
- [8] I. Bialynicki-Birula, J. Mycielski, *J. Commun. Math. Phys.* **44**, 129 (1975).
- [9] A.V. Bunge, C.F. Bunge, G. Cisneros, A. Gongora, R. Jauregui E. Ley-Koo (sin publicar); A.V. Bunge, C.F. Bunge, R. Jauregui, G. Cisneros, *Computers in Chemistry* **13**, 20, 1989.
- [10] *Atoms and Information Theory* (W.H. Freeman, San Francisco, 1971).

- [11] L.S. Cederbaum, H.D. Meyer, Chem. Phys. Lett. **181**, 163 (1991).
- [12] D.M. Collins. Z. Naturforsch, **48 a**, 68 (1993).
- [13] D.M. Collins. Acta Cryst. A, **34**, 533 (1978); D.M. Collins, Nature, London **298**, 49 (1982).
- [14] Ciowloswki, comunicación privada.
- [15] E. Clementi and C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
- [16] P. A. M. Dirac Proc. Camb. Phil. Soc. **26** 376 (1930).
- [17] R. Daudel, C. R. Acad. Sci. **237**, 601 (1953).
- [18] A. Dalgarno, J.T. Lewis. Proc. Roy Soc. **A233**, 70 (1955); A. Dalgarno, A.L. Stewart , Proc. Roy Soc. **A238**, 269 y 276 (1956); A Dalgarno, A. L. Stewart , Proc. Roy Soc. **A240**. 274 (1957); C. Schwartz , Anal. Phy. **6**, 156 (1959)
- [19] A. Dalgarno, A. L. Stewart, Proc. Roy Soc. **A247**, 245 (1958).
- [20] E. R. Davidson, S. A. Hangstrom, S. Chakravorty, V.M. Umar, Ch. Froese-Fisher, Phys. Rev A **44**. 7071 (1991).
- [21] R.O. Esquivel, A.V. Bunge, M.A. Nuñez, Phys. Rev. A, **43**, 3373 (1991); R.O. Esquivel, A.V. Bunge, sometido a Phys. Rev. (1995).
- [22] R.O. Esquivel, A.L. Rodríguez, A.V. Bunge, V.H. Smith, Jr. (sin publicar).
- [23] R.O. Esquivel, J. Chen, M.J. Stott, R.P. Sagar, V.H. Smith Jr., Phys. Rev. A **47**, 936 (1993); R.O. Esquivel, R.P. Sagar, V.H. Smith Jr., J. Chen, M.J. Stott, Phys. Rev. A **47**. 936 (1993).
- [24] R.O. Esquivel, A.L. Rodríguez, R.P. Sagar, M.Ho, V.H. Smith Jr., Phys. Rev. A (1994, sometido).

- [25] R.O. Esquivel, A.L. Rodríguez, R.P. Sagar, M. Ho, V.H. Smith Jr., en preparación (1995).
- [26] E. Eckschlager, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 3016 (1971); *ibid.* **37**, 137 (1972); *ibid.* **37**, 1486 (1972); *ibid.* **38**, 1330 (1973); K.Doerffel Chem. Techn. (Leipzig) **25**, 94 (1973); Yu. I. Belyaev, T. A. Koveshnikkova, Zh. Anal. Khim., **27**, 429 (1972); G. Gottschalk, Fresenius Z. Anal. Chem. **258**, 1 (1972).
- [27] R.O. Esquivel, A.V. Bunge, Serie de programas para calcular densidades electrónicas y sus propiedades (sin publicar).
- [28] R.O. Esquivel y A.V. Bunge (sin publicar).
- [29] E. Fermi Z Phys. **48** 73 (1928).
- [30] S. Fraga, and G. Malli, *Many electron systems: properties and interactions*, (W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1968).
- [31] S. R. Gadre, S. B. Sears, J. Chem. Phys. **71**, 432 (1979); S. B. Sears, S.R. Gadre, J. Chem. Phys. **75**, 4625 (1980).
- [32] S. R. Gadre, R. D. Bendale, Int. J. Quantum Chem. **28**, 311 (1985).
- [33] S. R. Gadre, Phys. Rev. A **30**, 620 (1984).
- [34] S.R. Gadre, R. D. Bendale, Curren Science, **54**, 970 (1985); S.R. Gadre, S.B. Sears, S.J. Chakravorty, R.D. Bendale, Phys. Rev. A **32**, 2602 (1985); S.R. Gadre, R. D. Bendale, S. P. Gejji, Chem. Phys. Lett. **117**, 138 (1985).
- [35] J.M. García de la Vega y B. Miguel, Anal. de Física, Serie A, **86**, 98 (1990).
- [36] C.J. Gilmore, K. Shankland, G. Bricogne, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **442**, 97 (1993).

- [37] J. Goodisman. *Contemporary Quantum Chemistry. An Introduction* (Plenum Press, New York, 1977)
- [38] P. Gombás *Die Statistische Theories des Atoms und ihre Anwendungen* (Springer, Vienna, 1948).
- [39] S. F. Gull, G. J. Daniell, *Nature, London*, **272**, 686 (1978).
- [40] D. H. Griffel *Applied Functional Analysis* (Ellis Horwood Limited, West Sussex, England, 1981).
- [41] S.R. Gadre, A. Kulkarni, H. Shrivastava, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 445 (1990).
- [42] M. Hoffmann-Ostenhof T. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Rev. A* **16**, 1782 (1977).
- [43] J. O. Hirschfelder, W. Byers Brown, S. T. Epstein *Advances in Quantum Chemistry* Vol. 1 (Academic Press, New York, 1964).
- [44] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [45] M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Rev. A* **16**, 1782 (1977).
- [46] M. Ho, R. P. Sagar, V. H. Smith, Jr., R. O. Esquivel, *J. Phys. B*, en prensa (1995).
- [47] M. Ho, R. P. Sagar, J. M. Pérez-Jordá, V. H. Smith, Jr., R. O. Esquivel, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 15 (1994).
- [48] G. G. Hall, L. L. Jones, D. Rees, *Proc. Roy. Soc. A* **283**, 194 (1965).
- [49] G. G. Hall, *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. I (Academic Press, New York, 1964).
- [50] J. O. Hirschfelder, D. F. Curtis, R. B. Bird *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley, New York, 1965).



- [51] E.T. Jaynes Phys. Rev. **108**, 171 (1957).
- [52] E. T. Jaynes *Statistical Physics*. Vol.3 (Brandeis Lectures, New York, 1963).
- [53] F.W. King, Phys. Rev. A, **40**, 1735 (1989).
- [54] F.W. King, M.A. LeGore, M.K. Kelly, J. Chem. Phys. **75**, 809 (1981); F.W. King, M.K. Kelly, M.A. LeGore, J. Chem. Phys. **76**, 574 (1982); F.W. King, B.D. Dalke, J. Chem. Phys. **78**, 3143 (1983); F.W. King, S.E. Kelly, M.A. Kuehne, Mol. Phys. **75**, 243 (1992).
- [55] F.W. King, P.R. Dressel, J. Chem. Phys. **90**, 6449 (1989).
- [56] N. I. Kobozev, B. V. Strakhov, A. M. Rubashov, Zh. Fiz. Khim. **45**, 86 (1971); *ibid.* **45**, 375 (1971). N. I. Kovozev, B. V. Strakhov, *Osn. Predvideniya Katal. Deistviys en Ya. T. Eidus* (ed.), Tr. Mezhdunar. Kongr. Katal., 4th 1968. Nauka, Moscow, 1970, p. 307. N. I. Kobozev, B. V. Strakhov, Proc. Int. Congr. Catal., 4th 1968. Akad. Kiado. Budapest, 1971, p. 332.
- [57] R. Kari, P.G. Mezey, I.G. Csizmadia, J. Chem. Phys. **63**, 581 (1975).
- [58] J. Katriel, E. R. Davidson, Proc. Natl. Acad. Sci. **77**, 4403 (1980).
- [59] S. Kullback, R. A. Leibler Ann. Math. Stat. **22** 79 (1951).
- [60] G. Karreman, Bull. Math. Biophys. **17**, 279 (1955).
- [61] T. Koga, J. Chem. Phys. **79**, 1933 (1983).
- [62] E. Kreyszing, *Introductory Functional Analysis with Applications* (John Wiley and Sons, New York, 1978).
- [63] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).
- [64] I.N. Levine, *Quantum Chemistry, Second Edition* (Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974)

- [65] R. D. Levine, R. B. Bernstein *Dynamics of Molecular Collisions*, Ed. W. H. Miller (Plenum, New York, 1976).
- [66] Librería NAG-MK13 (1989).
- [67] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **28**, 1188 (1958).
- [68] G. Maroullis, M. Sana, G. Leroy *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 43 (1981).
- [69] N.H. March, *Phys. Rev. A* **33**, 88 (1986).
- [70] N. H. March *Electron Density Theory of Atoms and Molecules* (Academic Press, London 1992).
- [71] M. M. Morrel, R. G. Parr, M. Levy, *J. Chem. Phys.* **62**, 549 (1975).
- [72] R. D. Milne, *Applied functional analysis* (Pitman, London, 1980)
- [73] J. V. Neumann *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1932).
- [74] R.G.Parr, W. Yang. *Density-Functional theory of atoms and molecules* (Oxford University Press, New York, 1989)
- [75] R.A. Poirier, R. Daudel, P.G. Mezey, I.G. Czismadia, *Int. J. Quantum Chem.* **21**, 799 (1982); R.A. Poirier, R. Daudel, R.E Kari, I.G.Czismadia, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 411 (1984).
- [76] F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York 1968)
- [77] T. G. Petrov, *Protssesy Rosta Krist. Plenok Poluprov en L. A. Aleksandrov* (ed.). Tr. Simp. 2nd 1969, Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Novosibirsk USSR 1970, p. 61.
- [78] C.L. Pekeris *Phys. Rev.*, **115**, 1216 (1959); C.L. Pekeris *Phys. Rev.*, **126**, (1962).

- [79] G. Sperber, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 189 (1971); H. Weinstein, P. Politzer, S. Srebrenik, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **38**, 159 (1975); A.M. Simas, R.P. Sagar, A.C.T. Ku, V.H. Smith Jr., *Can. J. Chem.* **66**, 1923 (1988).
- [80] A.L. Rodríguez *Densidades atómicas en la serie isoelectrónica de litio. Restricciones al método variacional*. Tesis de licenciatura. UAM-Iztapalapa (1989).
- [81] A.M. Simas, A.J. Thakkar, V.H. Smith Jr., *Int. J. Quantum Chem.* **21**, 527 (1983); P.E. Regier, J. Fisher, B.S. Sharma, A.J. Thakkar, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 429 (1985).
- [82] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954).
- [83] H. J. Silverstone, D. P. Carroll, R. M. Metzger, *J. Chem. Phys.* **70**, 5919 (1979).
- [84] C.E. Shannon, W. Weaver *The Mathematical Theory of Communication* University of Illinois Press, Urbana, 1949).
- [85] L. Szillard *Z. Phys.* **53**, 840 (1929).
- [86] S. B. Sears, R. G. Parr, U. Dinur, *Israel J. Chem.* **19**, 165 (1980).
- [87] E. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2365 (1963).
- [88] L. H. Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** 542 (1926).
- [89] N. Wiener, *Cybernetics* (John Wiley & Sons, New York, 1948).
- [90] W. P. Wang, R. G. Parr, *Phys. Rev. A* **16**, 891 (1977).
- [91] S. W. Wilkins, J. N. Varghese, M. S. Lehman, *Acta Cryst. A* **39**, 47 (1983); J. Navaza, E. E. Castellano, G. Tsoucaris *Acta Cryst. A* **39**, 622 (1983); G. Bricogne, *Acta Cryst. A* **40**, 410 (1984); G. Bricogne, *Acta Cryst. A* **44**, 517 (1988); C. J. Gilmore, K. Henderson, G. Bricogne, *Acta Cryst. A* **47**, 830 (1991); C. J. Gilmore, K. Henderson, G. Bricogne, *Acta Cryst. A* **47**, 842 (1991); A.

D. McLachlan *Maximum Entropy and Bayesian Methods* Ed. J. Skilling (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1989).

[92] W.H. Young, N.H. March *Phy. Rev.* 109, 1854 (1958)

[93] Yu. A. Zdanov *Biofizika* 12, 715 (1967).