

ESTUDIO DE ENTROPÍAS INFORMACIONALES EN  
SISTEMAS ATÓMICOS

Alumno: Nicolais L. Guevara.

Tesis Doctoral

Area de Química Cuántica

Universidad Autónoma Metropolitana

October 14, 2003

# Indice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>I</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Teoría de la información</b>	<b>10</b>
2.1	Definiciones . . . . .	11
2.2	Aplicaciones . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Teoría de los funcionales de la densidad</b>	<b>21</b>
3.1	Teorema de Hohenberg y Kohn . . . . .	21
3.2	Esquema de Kohn-Sham . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Densidades electrónicas</b>	<b>28</b>
4.1	Matrices de densidad reducidas . . . . .	28
4.2	Densidad de carga . . . . .	33
4.3	Densidad de momentos . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Medidas entrópicas y energía de correlación</b>	<b>40</b>
5.1	Energía de correlación . . . . .	40
5.2	Relación entre la entropía de Shannon y la energía de correlación. . . . .	41
5.3	Entropía de correlación y la medida de idempotencia. . . . .	42
5.3.1	Conjetura de Collins . . . . .	42

5.3.2	Desarrollo en cúmulos: conexión entre la medida de idempotencia y la entropía de correlación . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Relaciones de incertidumbre</b>	<b>47</b>
6.1	Relaciones de incertidumbre de Heisenberg . . . . .	47
6.2	Relaciones de incertidumbre informacionales . . . . .	48
<b>II</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>Significado físico de la entropía total en sistemas atómicos</b>	<b>54</b>
7.1	Sistemas de uno y dos electrones . . . . .	54
7.2	Modelo asintótico y de cúspide de la densidad . . . . .	58
<b>8</b>	<b>Estudio de la relación entre medidas entrópicas y la correlación electrónica</b>	<b>71</b>
8.1	Relación de Gell-Mann-Brueckner y correcciones . . . . .	71
<b>9</b>	<b>Entropías informacionales de densidades de 1- y 2- electrones. Relaciones de incertidumbre en sistemas atómicos</b>	<b>76</b>
9.1	Análisis de la medida informacional de incertidumbre usando la densidad de carga . . . . .	76
9.2	Entropías informacionales de 2-electrones . . . . .	79
9.3	Relación entre las entropías informacionales de 1- y 2- electrones . . . . .	88
<b>10</b>	<b>Definición y estudio de medidas de correlación locales</b>	<b>90</b>
10.1	Definición de la entropía informacional local y su relación con la medida de idempotencia local. . . . .	90
10.2	Estudio de las entropías informacionales locales. Comparación con la medida de idempotencia local y la energía de correlación local. . . . .	93
<b>11</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>107</b>

A	Expresiones analíticas para la serie isoelectrónica del helio.	111
B	Análisis de la densidad asintótica.	114
C	Demostración de la relación de incertidumbre informacional para las densidades de 1-electrón	117
D	Desarrollo $1/Z$ para la energía total	121

# CAPITULO 1

## Introducción

*”Those who fall in love with practice without science are like a sailor who enters a ship without helm or compass and who never can be certain whither he is going.”*

Leonardo Da Vinci

*”What is good education? Giving systematically opportunity to the student to discover things by himself.”*

Condensed from H. Spencer

Durante las últimas décadas, la teoría de la información se ha convertido en una de las metodologías más importantes en muchas de las ciencias puras y aplicadas. Desde el formidable trabajo de Shannon [1], la teoría de la información ha encontrado aplicaciones en Física, Química, Ingeniería y muchos otros campos [2]. También ha sido aplicada a la química cuántica donde la cantidad más importante que se necesita conocer es la entropía informacional. El uso de la definición de entropías informacionales permite obtener entropías en el espacio de posición y de momentos. Recientemente, se han realizado numerosos estudios acerca de las características y comportamientos de estas cantidades en sistemas atómicos [3, 4, 5, 6].

También ha habido un creciente interés en la aplicación de las entropías informacionales a problemas fundamentales de mecánica cuántica, entre ellas, a las relaciones de incer-

tidumbre [7, 8] y al problema de la correlación electrónica [9].

Desde el surgimiento de la teoría cuántica, las relaciones de incertidumbre han sido de gran importancia, y dentro de ellas, la más relevante es la relación de incertidumbre de Heisenberg [10] y su generalización por Robertson [11], resultado conocido como principio de incertidumbre y que frecuentemente se interpreta como una relación vinculada a la precisión de la medición. Muchos autores prefieren considerar este principio como una relación que implica una incertidumbre intrínseca en la descripción del espacio fase en sistemas cuánticos. En la literatura existen numerosas justificaciones para querer obtener principios de incertidumbre más generales [12]. Uno de estos casos es el uso de cantidades informacionales [13, 14] en versiones más adecuadas de relaciones de incertidumbre [8, 15] que no presentan las limitaciones de la relación de Heisenberg. La primera versión de una relación de incertidumbre usando cantidades informacionales (entropías usando funciones de onda) fue obtenida por Bialynicki [7] y posteriormente fue reformulada por Gadre *et al.* [16] usando la definición de entropía informacional basada en las densidades de carga y de momentos (también llamadas en el presente trabajo como densidades de 1-electrón en el espacio de posición y de momentos).

Desde las primeras aplicaciones de la mecánica cuántica al estudio de sistemas de más de un electrón, la correlación electrónica ha sido uno de los temas de mayor interés. Hasta hace no muchos años, su estudio en química cuántica era abordado esencialmente bajo el punto de vista formal y metodológico, quedando restringidas las aplicaciones a sistemas pequeños. Sin embargo, el notable desarrollo en las computadoras y su abaratamiento ha permitido que estas aplicaciones pasen a ser instrumentos usuales en el cálculo de propiedades atómicas y moleculares. La imposibilidad hasta el presente de diseñar un tratamiento matemático que nos permita obtener la solución exacta del problema de  $N$  electrones interactuantes ( $N \geq 2$ ), no nos permite disponer de la función de onda exacta. Todos los efectos que se observan de la transición del nivel de Hartree-Fock al “exacto” son referidos por el nombre de correlación y se manifiestan de forma muy acentuada en muchas propiedades, tales como: energía, valores esperados de operadores de uno y dos cuerpos, espectros de excitación, distancias de equilibrio, etc. La correlación electrónica,

por definición, se acostumbra a medir en términos de una de estas propiedades: la energía de correlación [17]. Debido a las limitaciones para encontrar una función de onda exacta y un método eficiente, han surgido diferentes desarrollos como es el caso de la teoría de los funcionales de la densidad, donde tratan de encontrar un funcional exacto para la energía de correlación. Gell-Mann y Brueckner [9] lograron vincular el problema de correlación electrónica con la teoría de la información al obtener una expresión para la energía de correlación como función de la entropía de Shannon dentro de la aproximación del gas de electrones denso. Este trabajo es uno de los primeros funcionales para la energía de correlación dentro de la teoría de los funcionales de la densidad.

En la literatura existen otras medidas de correlación [18, 19] que no provienen de operadores mecánico cuánticos pero sí nos brindan, desde un punto de vista estadístico, una cantidad de gran ayuda para estudios de diversos sistemas. En los trabajos recientes de Ziesche [18, 20, 21] podemos notar la gran importancia de estas cantidades llamadas medidas cinemáticas de correlación por estar vinculadas directamente con la función de onda y no con el hamiltoniano (o como mencionamos anteriormente con un operador específico). También podemos mencionar la conjetura de *Collins* [22] que establece una relación entre la entropía discreta de los números de ocupación de la densidad de 1-electrón (entropía de Jaynes o de correlación) con la energía de correlación. Vinculado a esta conjetura, en un trabajo reciente realizado por Smith *et al.* [23] se encontró que la entropía de Jaynes está monotónicamente relacionada con la energía de correlación definida dentro de la teoría de los funcionales de la densidad. Además, debemos mencionar que no solamente la entropía de Jaynes es considerada una medida cinemática de correlación, sino también el coeficiente de correlación estadístico introducido por Kutzelnigg *et al.* [19], y la medida de idempotencia introducida por Löwdin [24]. La medida de idempotencia para la matriz de 1-electrón ha sido muy analizada por estar relacionada directamente con la normalización del hueco de correlación [18].

El desarrollo de otras medidas de correlación en forma local ha tenido importancia dentro de estos estudios. Sin duda alguna, el trabajo de Yasuda [25] es de gran interés al vincular el desarrollo de la ecuación de Schrödinger contraída con una aproximación local

del funcional de energía de correlación.

Estos intentos de vincular las entropías, tanto en su forma discreta (entropía de Jaynes) como continua (entropía de Shannon) con problemas de correlación electrónica y de incertidumbre, están muy lejos de haber llegado a su fin, por el contrario, existen pocos trabajos donde se estudian estas conexiones de forma sistemática. Gran parte de nuestro trabajo está enmarcado en estudiar, no solamente las entropías informacionales, sino además, lograr una conexión teórica de estas cantidades informacionales con problemas relevantes dentro de la física atómica y molecular como son, por ejemplo, la correlación electrónica y problemas de incertidumbres. Por esta razón, para el desarrollo de la tesis nos propusimos los siguientes objetivos:

#### **Objetivos generales:**

1. Estudiar cantidades informacionales discretas y continuas en sistemas atómicos.
2. Relacionar las entropías informacionales con la energía de correlación y relaciones de incertidumbre en sistemas atómicos.

#### **Objetivos particulares:**

1. Estudiar las dependencias de la entropía de Shannon en el espacio de posición,  $S_\rho$ , y en el espacio de momentos,  $S_\pi$ , con respecto a la carga nuclear,  $Z$ , para los átomos hidrogenoides en sus estados basales y excitados.
2. Analizar la dependencia con respecto a la carga nuclear de las entropías de Shannon y en particular la suma de las entropías del espacio de posición y de momentos,  $S_t$ , para la serie isoelectrónica del helio usando un modelo para la función de onda, cálculos de HF y de interacción de configuraciones. Generalizar el análisis de entropías a diferentes series isoelectrónicas.
3. Usar un modelo analítico con restricciones de cúspide y asintóticas para la densidad de carga en el estudio de la entropía total para diferentes series isoelectrónicas



y átomos neutros. Comparar su comportamiento con cálculos numéricos y encontrar una expresión analítica para la entropía total en términos de  $(1/Z)$  en series isoelectrónicas.

4. Analizar numéricamente la relación existente entre la energía de correlación y las entropías para series isoelectrónicas y átomos neutros.
5. Introducir y analizar las cantidades entrópicas de orden superior en sistemas atómicos, en particular, la entropía informacional de 2-electrones .
6. Obtener relaciones de incertidumbre que contengan las diagonales de las matrices de densidad de órdenes superiores independiente del espín, principalmente la de 2-electrones y verificar numéricamente dichas relaciones usando la aproximación de Hartree-Fock para la matriz de densidad reducida de 2-electrones independiente del espín.
7. Obtener una interpretación de las entropías totales en el espacio de fase y analizar su relación con las entropías usando las funciones de Wigner.
8. Estudiar las relaciones existentes entre las entropías informacionales de 1- y 2- electrones y verificarlas numéricamente.
9. Estudiar y comparar el comportamiento local de diferentes medidas cinemáticas de correlación para varias series isoelectrónicas y analizar sus contribuciones por orbitales.

# Parte I

## ANTECEDENTES

## CAPITULO 2

# Teoría de la información

La teoría de la información es una disciplina probabilística que establece conceptos importantes para el análisis de funciones de distribución. Su relación con la entropía apareció por vez primera con el trabajo de Boltzmann [26] donde se relaciona la información de un sistema físico con el número de posibles estados del sistema, demostrando que el incremento en la entropía significa pérdida de información. En 1948 Shannon [1] publicó “*A Mathematical Theory of Communication*”, un trabajo en donde establece las bases para lo que posteriormente se llamó Teoría de la Información. Esta teoría se usó primeramente en estudios de circuitos de comunicación [1, 2] y desde entonces tuvo un gran impacto en diversos campos de investigación [27].

La teoría de la información surge de forma natural dentro de la mecánica cuántica debido a su carácter probabilístico. Esta teoría proporciona herramientas básicas para la asignación de probabilidades a diferentes eventos.

Aunque la aplicación de la teoría de la información en química y física es aún limitada, en los últimos años ha habido un creciente interés por esta teoría dentro de las disciplinas antes mencionadas. La teoría de la información introduce la entropía informacional, la cual representa una medida de la información contenida en un sistema. Además, existen casos en los cuales esta teoría nos permite estimar las propiedades y comportamientos de un sistema físico del que se tiene información limitada. Dentro de la química cuántica, el objetivo de los investigadores que utilizan la teoría de la información es caracterizar la

naturaleza de la información contenida en los sistema atómicos y moleculares.

En este Capítulo, presentamos los fundamentos y definiciones básicas de la teoría de la información, así como sus aplicaciones. Centramos nuestra atención principalmente en los avances que se han realizado en la aplicación de la teoría de la información en distribuciones electrónicas de átomos.

## 2.1 Definiciones

La información y la incertidumbre son términos que describen cualquier proceso que seleccione uno o más eventos (estados, objetos, etc) de un conjunto de posibles eventos. Supongamos que tenemos una fuente que puede producir 3 símbolos, A, B, ó C. Cuando estamos esperando el símbolo se tiene incertidumbre respecto a que símbolo se producirá. Una vez que el símbolo aparece y que podemos verlo, la incertidumbre disminuye y podemos afirmar que hemos recibido alguna información. Esto nos demuestra que al recibir información existe una disminución en la incertidumbre. ¿Cómo debemos medir la información? La forma más simple fue la usada por Shannon [1] donde propuso algunos axiomas para la medida de incertidumbre (o información).

Si suponemos que tenemos un conjunto de posibles eventos (1,2,...,n) cuyas probabilidades son  $(p_1, p_2, \dots, p_n)$  la medida de información  $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$  debe cumplir las siguientes condiciones:

- $H[p_1, p_2, \dots, p_n]$  alcanza el máximo cuando la distribución es uniforme:  $p_i = 1/n \forall i$ .
- $H[p_1, p_2, \dots, p_n]$  es una función continua de los valores de  $p_i$ .
- $H[p_1, p_2, \dots, p_n]$  debe ser independiente de la agrupación de las probabilidades de los eventos individuales en subconjuntos.

A partir de estos axiomas Shannon [1] llegó a la expresión:

$$H = -k \sum_{j=1}^n p_j \ln p_j, \quad (2.1)$$

donde  $k$  es una constante arbitraria positiva y se cumple que  $\sum_j p_j = 1$ . En el presente

trabajo consideramos  $k = 1$ .

Analizando  $H$  podemos notar que nunca es negativa [1],  $H \geq 0$ . Además, se cumple que  $H = 0$  si tenemos la certeza de que el evento  $k$  ocurre, entonces  $p_k = 1$  y  $p_i = 0$ ,  $\forall i \neq k$  y en consecuencias,  $H$  se anula.

La definición axiomática de  $H$  justifica el siguiente planteamiento:  $H$  es una medida cuantitativa de la cantidad de incertidumbre asociada con la distribución de probabilidades  $p$ .

Analizando la ecuación 2.1, se puede observar una gran similitud matemática de la función  $H$  con la definición estadística de la entropía. Esto ha dado lugar a que se le nombre *entropía informacional*. Para analizar esta similitud con la definición de entropía termodinámica veremos como se relacionan estas cantidades. No es difícil demostrar que  $H[p]$  es equivalente a la definición de entropía termodinámica:

$$S(E) = \ln N(E), \quad (2.2)$$

donde  $N(E)$  es el número de microestados accesibles como función de la energía  $E$  y se asume que los microestados de igual energía son iguales, entonces la probabilidad de que el mismo estado  $i$  ocurra es  $p_i = \frac{1}{N(E)}$ ,  $\forall i$ . Si sustituimos esta expresión para las probabilidades en la ecuación 2.1, vemos que obtenemos inmediatamente la expresión de la ecuación 2.2.

Ahora mencionaremos otra propiedad de la definición de entropía. Cuando realizamos cualquier operación sobre la probabilidad  $p_j$  como  $p_i = \sum_j a_{ij} p_j$  donde  $\sum_i a_{ij} = \sum_j a_{ij} = 1$  y todas las  $a_{ij} \geq 0$ , siempre  $H$  crecerá.

También se acostumbra a usar otra definición para entropías, la distancia de Kullback-Leibler o entropía relativa entre 2 probabilidades  $p(x)$  y  $q(x)$  y se define como:

$$D_{KL}(p, q) = \sum_x p(x) \ln \frac{p(x)}{q(x)}, \quad (2.3)$$

y satisface que siempre  $D_{KL}(p, q) \geq 0$  con la igualdad si y sólo si  $p = q$ , donde  $q(x)$  es

la probabilidad de referencia. Esta ecuación no es estrictamente una distancia porque  $D_{KL}(p, q) \neq D_{KL}(q, p)$  entonces para obtener una expresión que cumpla con la condición anterior se define la divergencia como:

$$J(p, q) = D_{KL}(p, q) + D_{KL}(q, p) = \sum_x (p(x) - q(x)) \ln \frac{p(x)}{q(x)}, \quad (2.4)$$

donde  $J(p, q)$  sí cumple con todas las propiedades para ser una distancia excepto la desigualdad triangular y por esta última razón es que tampoco en la literatura se le denomina estrictamente como una distancia.

Dentro del estudio de entropías de distribuciones discretas se pueden encontrar diferentes definiciones. Si suponemos que existen 2 eventos,  $x$  y  $y$ , y que  $p(x, y)$  es la probabilidad de ocurrencia en conjunto de  $x$  y  $y$ , la entropía de los eventos en conjunto es:

$$H[p(x, y)] = - \sum_{x,y} p(x, y) \ln p(x, y). \quad (2.5)$$

La entropía conjunta es una medida de la incertidumbre asociada con la distribución conjunta  $p(x, y)$ . Si definimos

$$H[p_1(x)] = - \sum_{x,y} p(x, y) \ln \sum_y p(x, y), \quad (2.6)$$

$$H[p_2(y)] = - \sum_{x,y} p(x, y) \ln \sum_x p(x, y), \quad (2.7)$$

donde  $p_1(x) = \sum_y p(x, y)$  y  $p_2(y) = \sum_x p(x, y)$ . Entonces la densidad  $H[p(x, y)]$  cumple con la propiedad llamada *subaditividad* [1, 28, 29]:

$$H[p(x, y)] \leq H[p_1(x)] + H[p_2(y)], \quad (2.8)$$

y se logra la igualdad solamente cuando son eventos independientes, es decir,  $p(x, y) = p_1(x)p_2(y)$ . La incertidumbre de un evento conjunto es menor o igual que la suma de las incertidumbres individuales.

Existe otra definición llamada entropía mutua definida como:

$$H^r[p, f] = \sum_{x,y} p(x, y) \ln \left[ \frac{p(x, y)}{p_1(x)p_2(y)} \right]. \quad (2.9)$$

donde  $f(x, y) = p_1(x)p_2(y)$ . También se acostumbra definir la entropía relativa de forma equivalente. Después de alguna manipulación obtenemos que:  $H^r[p, f] = H[p_1(x)] + H[p_2(y)] - H[p(x, y)]$  y usando la ecuación 2.8 podemos notar que la cantidad  $H^r[p(x, y)]$  siempre será positiva. La relación anterior también nos muestra por qué  $H^r[p(x, y)]$  se llama información mutua entre 2 variables.

La ecuación anterior puede ser generalizada si se define la entropía relativa [13] para 2 eventos  $x$  y  $y$  como:

$$H^r[p, g] = - \sum_{x,y} p(x, y) \ln \left[ \frac{p(x, y)}{g(x, y)} \right], \quad (2.10)$$

donde la ecuación 2.9 es un caso particular para  $g(x, y) = p_1(x)p_2(y)$ .

Se han propuesto en la literatura muchas medidas de entropías informacionales no solamente para probabilidades discretas sino también para continuas. La más ampliamente usada es la entropía de Shannon y su definición para una distribución continua con una densidad de probabilidad  $p(x)$  en el intervalo  $[a, b]$  es:

$$H[p(x)] = - \int_a^b p(x) \ln p(x) dx, \quad (2.11)$$

donde se cumple que  $\int_a^b p(x) dx = 1$ . A diferencia del caso discreto,  $H[p(x)]$  no siempre es positiva, donde  $p(x)$  no es una probabilidad sino una densidad de probabilidad y puede ser mayor que 1. Sin embargo mantiene su utilidad como medida de incertidumbre.

Otra propiedad interesante de la entropía es la operación de promedio del tipo  $p'(y) = \int a(x, y)p(x) dx$  con las condiciones  $\int a(x, y) dx = \int a(x, y) dy = 1, a(x, y) \geq 0$ , que produce una entropía con la distribución promediada  $p'(y)$  que es igual o mayor que aquella de la distribución original  $p(x)$ .

La pregunta ahora sería ¿ podemos obtener la definición de una variable continua desde

la definición de la variable discreta? Para responder esta pregunta intentaremos pasar de la definición de entropía discreta a continua. Para esto la densidad de probabilidad  $f(x)$  puede ser dividida en pequeñas secciones de ancho  $\Delta$ . Discretizamos  $x$  formando las variables  $X^\Delta$  definida como  $X^\Delta=x_i$ , si  $i\Delta \leq x \leq (i+1)\Delta$ , donde  $X^\Delta$  se refiere a la variable discreta que puede tomar los valores de  $x_i$ . La probabilidad de  $X^\Delta = x_i$  se obtiene simplemente integrando la densidad de probabilidad sobre el intervalo apropiado:

$$p(X^\Delta = x_i) \equiv p_i = \int_{i\Delta}^{(i+1)\Delta} f(x)dx. \quad (2.12)$$

Usando el teorema del valor medio podemos establecer que siempre dentro del intervalo  $[i\Delta, (i+1)\Delta]$  existe un  $x_i$  tal que:  $f(x_i)\Delta = \int_{i\Delta}^{(i+1)\Delta} f(x)dx$  y obtenemos que  $p_i = f(x_i)\Delta$ . Si ahora en la definición de entropía discreta sustituimos la expresión anterior y reagrupamos obtenemos:

$$H = - \sum_i f(x_i) \ln f(x_i) \Delta - \ln \Delta, \quad (2.13)$$

donde usamos la normalización de  $f(x)$ . Como podemos notar, si el ancho de las secciones tienden a cero, el primer término es la definición de la ecuación 2.11, pero el segundo término tiende a infinito lo cual refleja que la incertidumbre es infinita en un sistema con un número infinito de variables. Esto nos demuestra que la entropía de distribuciones continuas no es igual al caso discreto en el límite cuando el ancho de las secciones tiende a cero. Si el término que diverge se elimina de la ecuación anterior obtenemos la entropía para el caso continuo.

También se puede demostrar que la forma de la entropía de Shannon (ver ecuación 2.11) no es invariante ante transformaciones de coordenadas, por lo tanto, depende del sistema de coordenadas utilizado. Este problema fue primeramente solucionado por Jaynes [2] quien introdujo una función de referencia dando lugar a la entropía relativa. Algunos autores recomiendan usar las entropías relativas debido a que no presentan el problema de divergencia analizado anteriormente y tampoco el de invarianza ante transformaciones



de coordenadas. La definición de entropía relativa para distribuciones continuas es:

$$S[f_1, f_2] = \int f_1(x) \ln \frac{f_1(x)}{f_2(x)} dx. \quad (2.14)$$

Usando la propiedad de convexidad, Kullback [13] planteó el siguiente teorema:

**Teorema:**  $S[f_1, f_2]$  es positiva, es decir  $S[f_1, f_2] \geq 0$ , con la igualdad si y solo si  $f_1(x) = f_2(x)$ .

La prueba de este teorema se encuentra en el libro de Kullback [13].

La entropía conjunta usando distribuciones continuas es:

$$H[p(x, y)] = - \int \int p(x, y) \ln p(x, y) dx dy, \quad (2.15)$$

y se puede interpretar como una medida de la incertidumbre asociada con la distribución conjunta  $p(x, y)$ , mientras que:

$$H[p_1(x)] = - \int p(x, y) \ln \left( \int p(x, y) dy \right) dx dy, \quad (2.16)$$

$$H[p_2(y)] = - \int p(x, y) \ln \left( \int p(x, y) dx \right) dy dx, \quad (2.17)$$

donde  $p_1(x) = \int p(x, y) dy$  y  $p_2(y) = \int p(x, y) dx$ . La densidad  $H[p(x, y)]$  cumple con la propiedad de *subaditividad* [1, 28, 29] de forma similar a las distribuciones discretas:

$$H[p(x, y)] \leq H[p_1(x)] + H[p_2(y)], \quad (2.18)$$

y la igualdad se satisface solamente cuando los eventos son independientes, es decir,  $p(x, y) = p_1(x)p_2(y)$ . La incertidumbre de un evento conjunto es menor o igual que la suma de las incertidumbres individuales.

Una medida de la relación entre  $x$  y  $y$  es la definición de entropía relativa mutua para distribuciones continuas:

$$S[p, f] = \int \int p(x, y) \ln \frac{p(x, y)}{p_1(x)p_2(y)} dx dy, \quad (2.19)$$

donde  $f(x, y) = p_1(x)p_2(y)$ . En la definición de  $S[p, f]$  podemos notar que esta cantidad es una entropía relativa, por tanto, usando el teorema analizado anteriormente, se obtiene que  $S[p, f]$  es positiva y cero cuando  $p(x, y) = p_1(x)p_2(y)$ . Después de alguna manipulación obtenemos que:  $S[p, f] = H[p_1(x)] + H[p_2(y)] - H[p(x, y)]$  y usando la ecuación 2.18 también se puede notar que la cantidad  $S[p, f]$  siempre será positiva. La ecuación anterior también nos muestra porqué  $S[p, f]$  se llama información mutua.

Si consideramos que la distribución para  $p(x, y)$  es del tipo normal bivariada como:

$$p(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y(1-\rho^2)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2(1-\rho^2)} \left( \frac{x^2}{\sigma_x^2} - 2\rho \frac{xy}{\sigma_x\sigma_y} + \frac{y^2}{\sigma_y^2} \right) \right], \quad (2.20)$$

donde  $\sigma_x$  y  $\sigma_y$  son las desviaciones estándar y  $\rho$  es el coeficiente de correlación. Las densidades normales marginales son:

$$\begin{aligned} p_1(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \exp \left( -\frac{x^2}{2\sigma_x^2} \right), \\ p_2(y) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \exp \left( -\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right), \end{aligned} \quad (2.21)$$

encontramos que:

$$S[p, f] = \int \int p(x, y) \ln \frac{p(x, y)}{p_1(x)p_2(y)} dx dy = -\frac{1}{2} \ln(1-\rho^2), \quad (2.22)$$

donde se nota que  $S[p, f]$  es una función solamente del coeficiente de correlación  $\rho$  y varía de 0 a  $\infty$  mientras que  $|\rho|$  varía desde 0 a 1. Además, si consideramos un sistema débilmente correlacionado donde  $|\rho| \ll 1$ , obtenemos que  $S[p, f] = \rho^2/2$ .

Otra cantidad importante dentro de la teoría de la información es la divergencia, que se relaciona a la entropía relativa como:

$$\begin{aligned}
 J[p, f] &= S[p, f] + S[f, p] \\
 &= \int \int (p(x, y) - p_1(x)p_2(y)) \ln \frac{p(x, y)}{p_1(x)p_2(y)} dx dy,
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

Si usamos la forma de la densidad normal bivariada obtenemos que:

$$J[p, f] = \frac{\rho^2}{(1 - \rho^2)},
 \tag{2.24}$$

donde  $J[p, f]$  solo depende del coeficiente de correlación y varía de 0 hasta  $\infty$ , mientras que  $|\rho|$  lo hace de 0 a 1.

Este sencillo ejemplo nos demuestra que esta medida informacional de la relación entre  $x$  y  $y$  está vinculada directamente con la definición estadística del coeficiente de correlación entre estas variables.

## 2.2 Aplicaciones

En los últimos años se han realizado importantes contribuciones en las aplicaciones de la teoría de la información a la Química y Física.

Los conceptos antes descritos nos permiten aplicar la teoría informacional en sistemas atómicos. En este caso se puede hablar de información de la estructura atómica o más precisamente, entropía de la distribución de probabilidad de los electrones en sistemas atómicos.

En mecánica cuántica la entropía de Shannon en el espacio de posición se define como:

$$S_\rho = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},
 \tag{2.25}$$

donde  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad de carga. La entropía de Shannon en el espacio de momentos se define de manera similar:

$$S_\pi = - \int \pi(\mathbf{p}) \ln \pi(\mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (2.26)$$

donde  $\pi(\mathbf{p})$  es la densidad de momentos y ambas densidades  $\pi(\mathbf{p})$  y  $\rho(\mathbf{r})$  están normalizadas al número de electrones del sistema,  $N$ . Las entropías de *Shannon* en el espacio de posición y de momentos han sido usadas para investigar la calidad de las funciones de base [3], como medida de la correlación electrónica [4] y para considerar los cambios geométricos [5]. Además, representan una medida de la deslocalización o la falta de *estructura* de la distribución bajo análisis.

Gadre [16] ha calculado  $S_\rho$  y  $S_\pi$  para átomos neutros dentro de la teoría de Thomas-Fermi, obteniendo que  $S_t = S_\rho + S_\pi$  es una función de  $Z \ln Z$  y  $Z$ .

Existe otra cantidad informacional llamada entropía de Jaynes [2] definida como:

$$S_J = -Tr[\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \ln \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')], \quad (2.27)$$

que puede ser expresada usando los autovalores de  $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  como

$$S_J = - \sum_i n_i \ln n_i, \quad (2.28)$$

donde los  $n_i$  son los números de ocupación de los orbitales naturales de espín, como se trata en el Capítulo 4. Es importante notar que la entropía de Jaynes es igual para las representaciones de posición y de momentos (los números de ocupación son iguales en ambos espacios).

Muchas de las aplicaciones de la teoría de la información se basan en el principio de máxima entropía que, en el caso de las entropías de Shannon, puede enunciarse de la siguiente manera: “Si existe más de una distribución de probabilidad que satisfaga las restricciones impuestas por la teoría (cualquiera), la distribución *correcta* es la que maxi-

miza a la entropía  $S''$ . Este criterio fue establecido por Jaynes [2] y se aplica a sistemas donde se tiene información limitada.

Una de las aplicaciones más importantes de este principio se encuentra en el análisis de densidades electrónicas para la difracción de rayos X. Su uso predominante en cristalografía se basa en la extracción de la densidad de carga electrónica óptima a partir de los datos de difracción [30, 31].

Sears *et al.* [32], utilizaron el principio de máxima entropía para analizar los datos obtenidos a partir de perfiles de Compton usando los momentos simples y dobles de la densidad como restricciones. Los perfiles de Compton reconstruidos de esta forma concuerdan razonablemente bien con sus contrapartes teóricas o experimentales. También examinaron la conexión entre el funcional de la energía cinética y las entropías de Shannon dentro del formalismo de la teoría de los funcionales de la densidad.

Recientemente se introdujo el concepto de información no aditiva [33], el cual se usa para describir ciertas clases de sistemas físicos, como son los vinculados a interacciones de largo alcance, estructuras fractales, etc.

## CAPITULO 3

# Teoría de los funcionales de la densidad

*” It has frequently been pointed out that a conventional many-electron wave function tells us more than we need to know ... ”*

C. A. Coulson.

### 3.1 Teorema de Hohenberg y Kohn

Consideremos un hamiltoniano no relativista de  $N$  electrones en presencia de un potencial externo local  $\hat{v}$ :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(i) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{U}, \quad (3.1)$$

donde  $\hat{T}$  es el operador de energía cinética y  $\hat{V}_{ee}$  es el operador de repulsión electrónica. En el espacio de posición,  $\hat{v}$  es un operador escalar de una partícula, mientras que la evaluación del valor esperado de  $\hat{T}$ ,  $\langle \hat{T} \rangle$ , requiere del conocimiento de la matriz de densidad de una partícula. Cuando se especifica el número de electrones  $N$  se pueden obtener las formas de  $\langle \hat{T} \rangle$  y  $\langle \hat{V}_{ee} \rangle$  y describen a todos sus sistemas con la misma cantidad  $N$  de electrones, mientras que  $\langle \hat{U} \rangle$  es específico de un sistema en particular, es decir, el potencial externo es diferente para cada sistema considerado. Esta invarianza

de los operadores  $\langle \hat{T} \rangle$  y  $\langle \hat{V}_{ee} \rangle$  en el hamiltoniano es la base para el concepto de los funcionales universales.

Hohenberg y Kohn [34] probaron que, salvo por una constante aditiva,  $\hat{v}$  es un funcional de  $\rho_{GS}(\mathbf{r})$ , la densidad electrónica del estado basal para el sistema de interés, de tal forma que  $\rho_{GS}(\mathbf{r})$  determina las propiedades del estado basal del sistema de  $N$ -electrones. Así, se puede definir un funcional  $F[\rho]$  como:

$$F[\rho] = \langle \psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_\rho \rangle, \quad (3.2)$$

donde  $\psi_\rho$  es la función de onda del estado basal del sistema de  $N$ -electrones y con densidad del estado basal igual a  $\rho(\mathbf{r})$ . Además  $\psi_\rho$  es la autofunción del estado basal del hamiltoniano que proviene del potencial externo fijado por la densidad,  $\rho(\mathbf{r})$ . Este funcional es universal en el sentido de que es válido para toda  $\rho$  que sea  $v$ -representable, es decir, para toda  $\rho$  asociada con el estado basal de algún  $\hat{v}$ . El teorema variacional de Hohenberg-Kohn plantea que el funcional

$$E_{HK}[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho], \quad (3.3)$$

tiene su mínimo en  $E_{GS}$  (la energía del estado basal), cuando  $\rho = \rho_{GS}$ .

Levy [35] extiende el funcional universal de Hohenberg y Kohn a densidades  $N$ -representables como:

$$Q[\rho] = \min_{\psi_\rho \rightarrow \rho} \langle \psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_\rho \rangle, \quad (3.4)$$

donde la minimización de  $Q[\rho]$  se realiza sobre el conjunto de todas las funciones antisimétricas  $\psi_\rho$  que producen una  $\rho$  dada y provee el valor esperado mínimo de  $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ .  $Q[\rho]$  es válido para cualquier densidad  $\rho$  que sea  $N$ -representable. Además el número de términos en los operadores de energía cinética y de repulsión electrónica quedan definidos una vez que

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.5)$$

está especificado, entonces  $Q[\rho]$  es un funcional universal. Además, usando el teorema variacional para las funciones de onda, Levy demostró que

$$E_L[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + Q[\rho], \quad (3.6)$$

genera un límite superior a la energía del estado basal y además  $E_L[\rho_{GS}] = E_{GS}$ . Adicionalmente, el funcional de Levy permite obtener  $\psi$  del estado basal a partir de la densidad correspondiente.

Para el espacio de momentos también se puede establecer el teorema de Hohenberg y Kohn [36]. Se puede notar que en el espacio de momentos los operadores de energía cinética y del potencial externo intercambian sus papeles, es decir,  $\hat{T}$  se convierte en un operador escalar (multiplicativo) de 1-electrón y la evaluación de  $\langle \hat{U} \rangle$  requiere de la matriz de densidad del espacio de momentos. Así, se puede definir un funcional variacional de  $\pi(\mathbf{p})$ , la densidad de momentos, como:

$$G[\pi] = \min_{\psi_\pi} \langle \psi_\pi | \hat{U} + \hat{V}_{ee} | \psi_\pi \rangle, \quad (3.7)$$

donde  $G[\pi]$  busca sobre todas las funciones  $\psi_\pi$  de  $N$  coordenadas de momentos que llevan a  $\pi(\mathbf{p})$  y se obtiene el mínimo del valor esperado de  $\hat{U} + \hat{V}_{ee}$ . En una manera completamente análoga a las pruebas dadas por Levy [35] para  $E_L[\rho]$ , se puede mostrar que para densidades  $\pi(\mathbf{p})$  N-representables se obtiene que:

$$\int T(\mathbf{p})\pi(\mathbf{p})d\mathbf{p} + G[\pi] \geq E_{GS}, \quad (3.8)$$

donde  $E_{GS}$  es la energía del estado basal en el campo externo  $\hat{v}$ , y con la igualdad solamente para el caso en el que se utilice la densidad  $\pi_{GS}(\mathbf{p})$  en la parte izquierda de la ecuación anterior. Sin embargo, debe notarse que  $G[\pi]$  no es un funcional universal ya que se



requiere del conocimiento de  $\hat{v}$ . Esto limita algunas de las potencialidades del teorema de Hohenberg y Kohn en el espacio de momentos y del funcional de Levy, debido a que un funcional diferente  $G[\pi]$  debe ser estudiado para cada sistema físico.

## 3.2 Esquema de Kohn-Sham

Kohn y Sham [37] presentaron un método práctico que puede construirse a partir de los funcionales de la densidad de Hohenberg y Kohn. La idea es asociar el sistema físico de N-electrones interactuantes con un sistema modelo de N-electrones no interactuantes, es decir, mapear el problema de N-electrones interactuantes a un sistema de N-electrones no interactuantes (conocidas como partículas de Kohn-Sham), los cuales se mueven en un potencial efectivo  $V_{KS}$ . La conexión entre los dos sistemas radica en que tengan exactamente la misma densidad del estado basal.  $V_{KS}$  debe reproducir la densidad del estado basal del sistema. La energía electrónica dentro del esquema de Kohn-Sham se escribe como

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H + E_{xc} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

En esta expresión,  $E_H$  es la energía debida a la interacción coulombica clásica de la densidad de carga y  $v = V_{ext}$ . La energía cinética de las partículas no interactuantes,  $T_s[\rho]$ , y la densidad de carga  $\rho$  se escriben en términos de las autofunciones del sistema no interactuante,  $\{\phi_i\}$ , tal que  $T_s[\rho] = \frac{1}{2m} \sum_i \langle \phi_i | \hat{p}^2 | \phi_i \rangle$ . Todas las demás interacciones se incluyen en  $E_{xc}$ , el funcional de intercambio y de correlación.

La minimización de la energía electrónica con respecto a los orbitales de Kohn-Sham,  $\{\phi_i\}$ , conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

donde el potencial  $V_{xc}$  está dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.11)$$

y  $V_H$  es

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.12)$$

que corresponde con el potencial electrostático de los electrones asociado a la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$ . Las ecuaciones de Kohn-Sham son la base de muchas de las aplicaciones de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

Esta metodología nos permite realizar cálculos basados en DFT, pero debido a que no existe una forma explícita del funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}$ , el problema a resolver se enfoca en desarrollar nuevas formas aproximadas para estos funcionales. La forma más comúnmente usada para estos funcionales por su simplicidad es la llamada aproximación local de la densidad (LDA). En este formalismo se escribe que:

$$E_{xc} \approx \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (3.13)$$

donde  $\epsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por partícula del gas de electrones homogéneo con densidad  $\rho$ . La función  $\epsilon_{xc}$  puede dividirse en contribuciones de intercambio y de correlación:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho), \quad (3.14)$$

donde la parte de intercambio es el funcional de Dirac

$$\epsilon_x(\rho) = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (3.15)$$

donde  $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ . Para la parte de correlación podemos encontrar la aproximación de la densidad de espín local (LSD) que mejora la aproximación local de la densidad (LDA)

al incluir el efecto del espín y se expresa como

$$E_c^{LSD} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})). \quad (3.16)$$

pero debido a sus deficiencias se necesitó de correcciones a esta aproximación. Para obtener formas funcionales más exactas para la parte de correlación veremos dos de las aproximaciones más conocidas que se usan en la literatura y que corrigen la aproximación de la densidad de espín local (LSD). Estas son: la corrección de autointeracción (SIC) analizada por Perdew *et al.* [38] y la obtenida por Stoll [39] conocida como la aproximación de espines antiparalelos (anti ||). El argumento de Perdew radica en que existe una autointeracción orbital falsa que provoca la sobreestimación de la energía de correlación, lo cual puede expresarse como

$$E_c^{SIC} = E_c^{LSD}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] - \sum_{\alpha\sigma} E_c^{LSD}[\rho_{\alpha\sigma}, 0], \quad (3.17)$$

donde la  $E_c^{LSD}$  es la aproximación más simple de la energía de correlación de un sistema de muchos electrones, llamada la aproximación de la densidad de espín local (LSD). Stoll ha planteado que la aproximación LSD exagera la correlación entre electrones de espines paralelos en átomos y moléculas pequeñas, donde la correlación de largo alcance presente en el gas de electrones no ocurre. Además, propuso usar la aproximación LSD solamente para la correlación de espines antiparalelos como

$$E_c^{anti||} = E_c^{LSD}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] - E_c^{LSD}[\rho_\uparrow, 0] - E_c^{LSD}[\rho_\downarrow, 0]. \quad (3.18)$$

Perdew *et al.* [40] utilizaron los resultados de Ceperley y Alder [41] para obtener expresiones para la energía de correlación del gas de electrones  $\varepsilon(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$  como

$$\varepsilon(\rho/2, \rho/2) = 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.0034 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s, \quad (3.19)$$

$$\varepsilon(\rho, 0) = 0.01555 \ln r_s - 0.0269 + 0.0013r_s \ln r_s - 0.0048r_s, \quad (3.20)$$

donde las 2 primeras constantes reproducen el límite de una densidad altamente densa, mientras que las dos últimas constantes se encontraron ajustando a  $r_s = 1$  y  $5$ . Perdew obtuvo valores de energía de correlación muy cercanos a los experimentales mejorando la aproximación LSD. Usó un modelo sencillo, donde  $\rho(r) = N \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-2Z_e r}$ , y  $Z_e$  es una carga nuclear efectiva, además consideró que  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) = \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/2$  y reemplazó cada densidad orbital  $\rho_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$  por una densidad promedio  $\rho(\mathbf{r})/N$ .

Si usamos el primer término de las ecuaciones 3.19 y 3.20 se puede notar que al sustituir la definición de  $r_s$  para un gas de electrones en términos de la densidad ( $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ ) y considerando que  $\rho$  depende de  $\mathbf{r}$  y posteriormente integramos por  $d\mathbf{r}$  podemos encontrar una relación directa de estos resultados con las medidas entrópicas definidas en el Capítulo anterior y este vínculo nos permite establecer una relación directa entre la teoría de los funcionales de la densidad y las medidas entrópicas que analizaremos en el desarrollo de la tesis.

## CAPITULO 4

# Densidades electrónicas

*"Matter occupies space and is made up of atoms. Hence atoms occupy real space and should be defined in real space."*

R. F. Bader and T. T. Nguyen-Dang (1981)

### 4.1 Matrices de densidad reducidas

El problema de muchos cuerpos dentro de la Física y, en particular, en la Mecánica Cuántica no tiene una solución exacta. Esta complejidad ha llevado a la búsqueda de una manera más sencilla de obtener la solución de un sistema de  $N$  partículas,  $\psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_Ns_N)$ , que no implique la obtención de una solución  $4N$  dimensional. La manera más adecuada para disminuir la complejidad para encontrar las soluciones del problema es trabajar con las matrices de densidades reducidas y no con las funciones de onda. Esta forma de reducir el sistema en estudio, se realiza mediante la teoría de las matrices de densidad reducidas, que nos brinda un formalismo adecuado para pasar de una función de  $4N$  dimensiones a una con menos variables. Esta reducción es posible debido a que desde el punto de vista operacional hay demasiada información en la función de onda  $4N$  dimensional. La reducción es posible debido a la indistinguibilidad de los electrones y a que el hamiltoniano solo contiene interacciones de 2 cuerpos.

Las matrices de densidad reducida de orden  $k$  ( $k$ -electrones) fueron introducidas por

Löwdin [24] y se definen como:

$$\Gamma_k(1, \dots, k; 1', \dots, k') = \binom{N}{k} \int \Psi(1, \dots, k, \dots, N) \Psi^*(1', 2', \dots, k', \dots, N) dk + 1 \dots dN, \quad (4.1)$$

donde  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  es la función de onda de  $N$  partículas, los índices denotan una combinación de coordenadas de espín y de espacio de un electrón particular y  $\binom{N}{k}$  es el coeficiente binomial. En particular, la matriz de densidad reducida de 1-electrón se expresa como

$$\gamma(1; 1') = N \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2, \dots, N) d2 \dots dN, \quad (4.2)$$

El conocimiento de esta matriz es suficiente para determinar todas las propiedades asociadas con operadores monoeléctricos.

La matriz de densidad reducida de 2-electrones (segundo orden) tiene la forma

$$\Gamma(1, 2; 1', 2') = \binom{N}{2} \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2', \dots, N) d3 \dots dN, \quad (4.3)$$

y está relacionada con la matriz de 1-electrón mediante una reducción de variables,

$$\gamma(1; 1') = \frac{2}{N-1} \int \Gamma(1, 2; 1', 2) d2. \quad (4.4)$$

Con las definiciones anteriores la expresión de energía proveniente del hamiltoniano de la ecuación 3.1,  $\langle \widehat{H} \rangle$ , puede expresarse en términos de la matriz de densidad reducida de 2-electrones como:

$$E[\Gamma(1, 2; 1', 2')] = \int [H_2[1, 2] \Gamma(1, 2; 1', 2')] \delta(1-1') \delta(2-2') d1 d1' d2 d2', \quad (4.5)$$

donde  $H_2[1, 2] = \frac{2}{N-1} \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(r_1) \right) + \frac{1}{r_{12}}$  (en unidades atómicas).

La matriz de densidad de 1-electrón puede desarrollarse en un conjunto ortonormal de funciones  $\{\phi_i\}$

$$\gamma(1; 1') = \sum_{i,j} \gamma_{ij} \phi_i(1) \phi_j^*(1'). \quad (4.6)$$

Usando las autofunciones del operador correspondiente a la matriz de 1- electrón (orbitales naturales) la expresión anterior toma la forma diagonal,

$$\gamma(1; 1') = \sum_j n_j \psi_j(1) \psi_j^*(1'), \quad (4.7)$$

donde los  $\psi_j$  son los orbitales naturales de espín y  $n_j$  son los números de ocupación. Las matrices de densidad de 1-electrón (primer orden) tienen números de ocupación que suman a  $N$  y están en el intervalo  $[0,1]$  para que cumplan con la propiedad de  $N$  representabilidad [24]. Además, dentro del modelo de partículas independientes (aproximación de Hartree-Fock) los números de ocupación son cero o uno. Una excelente revisión sobre el tema puede ser encontrada en la monografía [42] acerca de las Matrices de Densidad y la Teoría de los Funcionales de la Densidad. La matriz de densidad reducida de  $k$ -electrones independiente del espín puede ser definida en términos de la matriz de densidad reducida de  $k$ -electrón, en particular para  $k = 1$ ,

$$\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \int \gamma(1; 1')_{s_1=s_1'} ds_1, \quad (4.8)$$

donde  $s_1$  es la coordenada de espín del electrón 1, mientras que  $\mathbf{r}$  se refiere a las coordenadas espaciales. Si desarrollamos la matriz de densidad de 1-electrón en sus componentes de espín usando la ecuación 4.7 podemos obtener que

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \in \alpha} n_j \chi_j^\alpha(\mathbf{r}) \chi_j^{*\alpha}(\mathbf{r}') + \sum_{j \in \beta} n_j \chi_j^\beta(\mathbf{r}) \chi_j^{*\beta}(\mathbf{r}') = \sum_{j=1}^N n_j \chi_j^s(\mathbf{r}) \chi_j^{*s}(\mathbf{r}'), \quad (4.9)$$

donde  $\chi_j^s$  son los orbitales naturales con componente de espín  $s$ , donde  $s$  es  $\alpha$  o  $\beta$ . Para estados singuletes (capa cerrada), donde  $\chi_j^\alpha = \chi_j^\beta$ , obtenemos que

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j=1}^{N/2} v_j \chi_j(\mathbf{r}) \chi_j^*(\mathbf{r}'), \quad (4.10)$$

donde los  $v_j = 2n_j$  son los números de ocupación y están en el rango  $[0,2]$  y  $\chi_j$  son los orbitales naturales.

La densidad de carga (cantidad accesible experimentalmente) es la parte diagonal de la ecuación anterior,

$$\rho(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \sum_j v_j |\chi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (4.11)$$

Debido a que desde la matriz de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín se puede obtener la densidad de carga (ver ecuación 4.11) entonces se puede construir la teoría de los funcionales de las matrices de densidad (ver sección 3.1) usando  $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Las ventajas de usar esta teoría con respecto a la teoría de los funcionales de la densidad son que se conoce de forma exacta la expresión de la energía cinética como un funcional de la matriz de densidad reducida de 1-electrón y solamente se introduce la aproximación en la construcción del funcional de la energía de repulsión electrón-electrón.

Recientemente, muchos trabajos se han enfocado en usar el funcional exacto (ver ecuación 4.12) con la diagonal de la matriz de densidad reducida de 2-electrones aproximada y no en la forma usual, donde se desarrollan funcionales de la energía en forma aproximada (ver Capítulo 3). Es decir, usando la ecuación 4.5, sustituyendo la ecuación 4.4 y considerando que el hamiltoniano es independiente del espín se obtiene que:

$$E = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\nabla_{\mathbf{r}}^2 \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (4.12)$$

donde la energía es un funcional de la matriz de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín,  $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , y la diagonal de la matriz de densidad reducida de 2-electrones independiente del espín,  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Si deseamos obtener una forma funcional para la energía en términos solamente de  $\gamma$ , es necesario expresar  $\Gamma$  en función de  $\gamma$ . Esta expresión



no es en forma exacta y se debe recurrir a una aproximación. En la literatura se han propuesto varias reconstrucciones de la matriz de densidad  $\Gamma[\gamma]$  [43, 44, 45, 46, 47].

La forma más sencilla de reconstruir la matriz de densidad reducida de 2-electrones es usar la aproximación de Hartree-Fock,

$$\Gamma(12, 1'2') = 1/2[\gamma(1, 1')\gamma(2, 2') - \gamma(1, 2')\gamma(2, 1')], \quad (4.13)$$

y en términos de los orbitales naturales de espín se expresa como

$$\Gamma(1'2', 12) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \psi_i(1) \psi_i^*(1') \psi_j(2) \psi_j^*(2') - \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \psi_i(1) \psi_i^*(2') \psi_j(2) \psi_j^*(1'). \quad (4.14)$$

Si integramos la expresión anterior para  $1 = 1'$  y  $2 = 2'$  obtenemos que,

$$\int \Gamma(12, 12) d1 d2 = \frac{\sum_{i,j} n_i n_j}{2} - \frac{\sum_i n_i^2}{2} = \frac{N^2}{2} - \frac{\sum_i n_i^2}{2}, \quad (4.15)$$

y como sabemos  $\Gamma(12, 12)$  debe normalizar al número de pares de electrones en el sistema, es decir,  $\frac{N(N-1)}{2}$ , entonces se obtiene la condición:

$$N = \sum_i n_i^2, \quad (4.16)$$

que sólo se cumple para el caso de sistemas no interactuante donde los números de ocupación son cero o uno. Es decir, si consideramos un sistema de electrones interactuantes donde los números de ocupación varían entre cero y uno, la expresión anterior viola la normalización. Entonces para preservar la normalización se puede usar el procedimiento de Csányi y Arias [45, 46] donde se expresa la matriz de densidad reducida de 2-electrones como

$$\begin{aligned} \Gamma(1'2', 12) = & \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \psi_i(1) \psi_i^*(1') \psi_j(2) \psi_j^*(2') - \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \psi_i(1) \psi_i^*(2') \psi_j(2) \psi_j^*(1') \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sqrt{n_i(1-n_i)} \sqrt{n_j(1-n_j)} \psi_i(1) \psi_i^*(2') \psi_j(2) \psi_j^*(1'), \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde hemos usado una de las reconstrucciones para  $\Gamma[\gamma]$  que es conocida como la aproximación de Hartree-Fock corregida. En este caso,

$$\begin{aligned} \int \Gamma(12, 12) d1 d2 &= \frac{\sum_{i,j} n_i n_j}{2} - \frac{\sum_i n_i^2}{2} - \frac{\sum_i n_i (1 - n_i)}{2} \\ &= \frac{N^2}{2} - \frac{\sum_i n_i^2}{2} - \frac{\sum_i n_i (1 - n_i)}{2} = \frac{N(N-1)}{2} \end{aligned} \quad (4.18)$$

y en consecuencia, se satisface la normalización.

## 4.2 Densidad de carga

La importancia de la densidad de carga desde el punto de vista teórico es que se puede comparar con la medición experimental que se puede obtener, por ejemplo, de la dispersión de rayos X o de electrones [48, 49, 50, 51]. La densidad de carga es la propiedad fundamental que se mide en el experimento de dispersión coherente de rayos X, como es comúnmente empleado en la determinación de la estructura cristalina. El factor de forma de la dispersión coherente de rayos X se puede expresar en términos de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  como:

$$f(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{r}] d\mathbf{r}. \quad (4.19)$$

Experimentalmente se mide la proporción de la intensidad de radiación del rayo dispersado con respecto al rayo incidente con longitud de onda  $\lambda$  en función del ángulo dispersado. Tal medida es proporcional a  $|f|^2$ . Así, desde la medida de la intensidad del rayo X dispersado, se puede obtener el factor de forma de la dispersión y por la transformada inversa de Fourier, la densidad de carga.

Usando la definición original de la matriz de densidad reducida de 1-electrón se obtiene:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1, 2, \dots, N) ds_1 ds_2 \dots dN. \quad (4.20)$$

donde  $\rho(\mathbf{r})$  representa  $N$  veces la probabilidad de encontrar un electrón en  $d\mathbf{r}$  a una distancia  $\mathbf{r}$  del origen. El promedio esférico de la densidad de carga se define como:

$$\bar{\rho}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \rho(\mathbf{r}) d\Omega_r, \quad (4.21)$$

donde  $\Omega_r$  es el ángulo sólido y la distribución radial se define como  $D(r) = 4\pi r^2 \bar{\rho}(r)$ .

La densidad de carga presenta muchas propiedades de interés, solamente se presentaran algunas de relevancia para nuestro trabajo, como son la condición de cúspide en el núcleo para sistemas atómicos, el comportamiento asintótico y la monotonidad. Como sabemos el hamiltoniano de cualquier sistema atómico presenta singularidades, una se encuentra en el origen (núcleo) y es responsable de la condición de cúspide electrón-núcleo. La matriz de densidad reducida independiente del espín en cualquier posición nuclear (por simplicidad denotado por  $r=0$ ) se comporta como [52]:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \gamma(0, 0)[1 - Z(r + r') + Z^2 r r' + \dots]. \quad (4.22)$$

Su forma diagonal promediada esféricamente es la densidad de carga y conduce a la condición de cúspide electrón-núcleo:

$$\bar{\rho}(r \rightarrow 0) = \bar{\rho}(0)[1 - 2Zr] + O(r^2), \quad (4.23)$$

la cual fue deducida por Kato [53] que en su forma tradicional se expresa como:

$$\left( \frac{d \ln \bar{\rho}(r)}{dr} \right) \Big|_{r=0} = -2Z. \quad (4.24)$$

Otra de las propiedades de la densidad que podemos analizar es su comportamiento asintótico. Esta propiedad ha sido discutida por muchos autores [54, 55]. El resultado de estos estudios ha mostrado que la densidad de carga a distancias suficientemente grandes de todos los núcleos (para sistemas atómicos contamos solamente con un núcleo) decae exponencialmente de acuerdo a:

$$\rho \sim \exp[-2(2I_1)^{1/2}r], \quad (4.25)$$

donde  $I_1$  es el primer potencial de ionización del sistema (para un análisis más detallado del desarrollo asintótico de la densidad ver apéndice B). Además, la densidad de carga electrónica en el estado basal se comporta como una función monotónicamente decreciente de  $r$  y aunque no existen pruebas matemáticas formales, se han realizado muchos estudios en este tema [55]. Por el contrario, la propiedad de convexidad no es una propiedad general para todos los átomos en su estado basal [56] y se ha mostrado en diferentes trabajos que esta propiedad es independiente del tipo de cálculo.

### 4.3 Densidad de momentos

Los estudios de la densidad de carga en el espacio de posiciones no nos brindan toda la información necesaria para interpretar la estructura de átomos y moléculas, por ejemplo, existen muchas propiedades, en particular podemos mencionar a la energía cinética, que no se pueden obtener desde la densidad de carga en el espacio de posición y se necesita de un análisis complementario de la densidad de carga en el espacio de momentos [50, 57]. Es importante resaltar, como se mencionó anteriormente, que para obtener una determinación experimental de la densidad de carga se usa comúnmente la dispersión coherente de rayos X. El tratar de usar la dispersión incoherente para obtener esta cantidad de forma experimental resulta una función muy complicada de la densidad de carga, no así con la dispersión coherente que puede ser obtenida como se explicó en la sección anterior. Para obtener experimentalmente la densidad de momentos es necesario usar la dispersión incoherente de rayos X, debido al efecto Compton (variación de las longitudes de ondas de los rayos X al ser dispersados por una sustancia) y al efecto Doppler (variación de la frecuencia de la onda reflejada debido al movimiento de los electrones). Es importante mencionar que existen otras técnicas experimentales para obtener la distribución de momentos, como la dispersión de Compton de rayos  $\gamma$  [58], la dispersión de electrones

a altas energías [50], la aniquilación positrónica [59] y la llamada espectroscopía (e, 2e) [60] que permite obtener distribuciones orbitales. Este análisis de la dispersión incoherente nos permite obtener de forma experimental la distribución de momentos y puede ser comparada con las predicciones teóricas. Esto se logra con el estudio de la forma de las líneas de Compton modificadas (perfil de Compton) dentro de la aproximación de impulso [61, 62]. Desde los primeros trabajos de Duncanson y Coulson [63, 64, 65] se han obtenido medidas experimentales muy exactas de los perfiles de Compton [57, 66].

A partir de la función de onda del estado basal en el espacio de posición se puede obtener la función de onda del estado basal en el espacio de momentos, las cuales están relacionadas a través de la transformada de Fourier de  $3N$  dimensiones:

$$\Psi(\mathbf{1}_{\mathbf{p}}, \dots, \mathbf{N}_{\mathbf{p}}) = (2\pi)^{-3N/2} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1} \dots e^{-i\mathbf{p}_N \cdot \mathbf{r}_N} \Psi(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}). \quad (4.26)$$

Con esta función de onda se pueden obtener las matrices de densidad reducidas, en particular,

$$\gamma(\mathbf{1}_{\mathbf{p}}; \mathbf{1}'_{\mathbf{p}}) = N \int \Psi(\mathbf{1}_{\mathbf{p}}, \mathbf{2}_{\mathbf{p}}, \dots, \mathbf{N}_{\mathbf{p}}) \Psi^*(\mathbf{1}'_{\mathbf{p}}, \mathbf{2}_{\mathbf{p}}, \dots, \mathbf{N}_{\mathbf{p}}) d\mathbf{2}_{\mathbf{p}} \dots d\mathbf{N}_{\mathbf{p}}. \quad (4.27)$$

La ecuación 4.26 permite relacionar a las matrices de densidad reducidas a través de la transformada de Fourier de  $6N$  dimensiones. Por ejemplo:

$$\gamma(\mathbf{1}_{\mathbf{p}}; \mathbf{1}'_{\mathbf{p}}) = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \gamma(\mathbf{1}, \mathbf{1}'). \quad (4.28)$$

La matriz de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín en el espacio de momentos es:

$$\pi(\mathbf{p}; \mathbf{p}') = \int \gamma(\mathbf{1}_{\mathbf{p}}; \mathbf{1}'_{\mathbf{p}})_{s_1=s'_1} ds_1. \quad (4.29)$$

Como en el espacio de posiciones,  $\pi(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  puede desarrollarse en sus componentes de espín,

$$\gamma(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \sum_{j=1}^N n_j \chi_j^s(\mathbf{p}) \chi_j^{*s}(\mathbf{p}'), \quad (4.30)$$

donde  $\chi_j^s(\mathbf{p})$  son los orbitales naturales con componente de espín  $s$  en el espacio de momentos, donde  $s$  es  $\alpha$  o  $\beta$ .

Es importante resaltar que si se realiza una transformación de Fourier de esta expansión en el espacio de posiciones, se puede obtener una ecuación donde los números de ocupación son iguales en ambos espacios y se obtienen los orbitales  $\chi_k(\mathbf{p})$  como:

$$\chi_k(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \chi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.31)$$

donde la evaluación de la transformada de Fourier de los orbitales naturales se realiza en su manera estándar [62].

La densidad de momentos es la parte diagonal de la matriz de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín en el espacio de momentos y usando la ecuación 4.30 para estados singuletes (capa cerrada) obtenemos:

$$\pi(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^{N/2} v_k |\chi_k(\mathbf{p})|^2 \quad (4.32)$$

El promedio esférico de la densidad de momentos se define como:

$$\bar{\pi}(p) = \frac{1}{4\pi} \int \pi(\mathbf{p}) d\Omega_p, \quad (4.33)$$

y la distribución de momentos radial es  $I(p) = 4\pi p^2 \bar{\pi}(p)$ .

La densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  y de momentos  $\pi(\mathbf{p})$  son las diagonales de la matriz de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín en las respectivas representaciones y no pueden ser convertidas usando la transformada de Fourier 6N-dimensional. Es decir,

$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y  $\pi(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  son completamente equivalentes, aunque  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\pi(\mathbf{p})$  no lo son. De hecho, formalmente  $\rho(\mathbf{r})$  está determinada por las regiones diagonales y no diagonales de  $\pi(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  y viceversa. En principio,  $\pi(\mathbf{p})$  podría ser expresado como un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$  usando el teorema de Hohenberg y Kohn [34]. Sin embargo, una pregunta abierta es si, de forma inversa,  $\rho(\mathbf{r})$  (o cualquier otro observable) es un funcional único de  $\pi(\mathbf{p})$ .

La densidad de momentos también presenta muchas propiedades de gran interés para los estudiosos de la teoría atómica y molecular. Entre ellas podemos encontrar la expansión asintótica de  $\bar{\pi}(p)$  (cuando  $p \rightarrow \infty$ ), que puede ser expresada como [48, 67, 68, 69]:

$$\bar{\pi}(p) = B_8 p^{-8} + B_{10} p^{-10} + B_{12} p^{-12} + O(p^{-14}). \quad (4.34)$$

donde:

$$B_8 = -(2/\pi) \left[ 2Z \left( \frac{d\bar{\rho}(r)}{dr} \right)_{r=0} - \left( \frac{d\bar{h}(u)}{du} \right)_{u=0} \right], \quad (4.35)$$

y  $\bar{h}(u)$  es el promedio esférico de la proyección intracuclear de la densidad de pares de electrones (esta cantidad está relacionada con la condición de cúspide electrón-electrón).

Para sistemas hidrogenoides la ecuación 4.34 solamente contiene el primer término y no aparece la proyección intracuclear de la densidad de pares de electrones de la ecuación 4.35 y se obtiene que:

$$\bar{\pi}(p) = -(2/\pi) \left[ 2Z \left( \frac{d\bar{\rho}(r)}{dr} \right)_{r=0} \right] p^{-8}. \quad (4.36)$$

Esta ecuación establece que la densidad de momentos en su estado basal debe decaer asintóticamente como  $p^{-8}$ . Además es importante resaltar que el comportamiento asintótico de la densidad de momentos depende de la densidad de carga en el origen, de su condición de cúspide. También es importante mencionar el comportamiento de la densidad de momentos a pequeños valores de  $p$ . Entonces  $\bar{\pi}(p)$  puede ser expresada en una expansión de MacLaurin de la siguiente manera [48, 70]:

$$\bar{\pi}(p) = \bar{\pi}(0) + \bar{\pi}^{II}(0)p^2/2 + \bar{\pi}^{IV}(0)p^4/4! + O(p^6), \quad (4.37)$$

donde la densidad de momentos en  $p = 0$  tiene un valor constante para cada átomo de forma similar a la densidad de carga. Además, se han realizado estudios [71] dentro de la naturaleza de la no monotonicidad de la densidad de momentos para ciertos átomos y para iones positivos, lo cual ha conducido a estudios de cantidades relacionadas, como la función de distribución radial de momentos [72] y su Laplaciano [73].



## CAPITULO 5

# Medidas entrópicas y energía de correlación

### 5.1 Energía de correlación

La correlación electrónica es un fenómeno físico que está vinculado con la interacción inter-electrónica y que tiene influencia en la dinámica de un sistema de  $N$  electrones sometidos a un potencial externo. Por tanto se trata de una propiedad colectiva que, para un hamiltoniano donde el mayor orden de interacción es 2, dependerá del número de pares de electrones. La aplicaciones de la mecánica cuántica a sistemas de muchos cuerpos ha mostrado que existe un gran interés en la correlación electrónica. Pero la dificultad para diseñar un tratamiento matemático que nos permita obtener de forma exacta una solución para la ecuación de Schrödinger de sistemas de 2 o más electrones hace imposible obtener la función de onda exacta.

Dado que toda la información sobre un sistema cuántico está implícita en la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la energía, por ser el observable asociado con el hamiltoniano, fue usado como una de las primeras medidas para evaluar el defecto de correlación en una solución aproximada. Por esta razón, una de las definiciones de correlación es la de Löwdin [17], que plantea que para un cierto estado respecto a un hamiltoniano específico la energía de correlación es la diferencia entre el autovalor exacto

del hamiltoniano y su valor en la aproximación de *Hartree Fock*:

$$E_c = E_{exacto} - E_{HF}. \quad (5.1)$$

Aunque la energía de correlación es muy pequeña comparada con la energía total, en la física atómica y molecular se trabaja con pequeñas diferencias de energías como aquellas entre estados electrónicos o entre diferentes geometrías y estas diferencias están afectadas por la energía de correlación. Además de la propuesta de Löwdin, existen otras formas de poder obtener una medida de correlación. En los años 50 inicia el tratamiento de modelos de correlación electrónica, por ejemplo, la relación dada por Gell-Mann y Brueckner [9, 74] para un gas de electrones altamente denso que será analizada en la próxima sección. También existen trabajos en los cuales han tratado de obtener mejores relaciones de energía de correlación considerando la polarización de espín [75].

## 5.2 Relación entre la entropía de Shannon y la energía de correlación.

La relación entre la energía de correlación y la entropía de Shannon se puede obtener usando el trabajo de Gell-Mann y Brueckner [9] o de forma similar usando las ecuaciones analizadas anteriormente (ver ecuaciones desde la 3.17 hasta la 3.20 en el Capítulo 3) dentro de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Si consideramos solamente los 2 primeros términos en este desarrollo, se puede obtener el mismo resultado que March *et al.* [76] obtuvieron usando las ecuaciones de Gell-Mann y Brueckner [9] para un gas de electrones altamente denso, es decir:

$$E_c^{GB} = -A \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) + BN, \quad (5.2)$$

donde  $N$  es el número de electrones del sistema en consideración y las constantes  $A$  y  $B$  son 0.01036 y  $-0.0628$ , respectivamente. Según este trabajo, la correlación electrónica

está relacionada con la entropía informacional y con una simple sustitución se puede obtener que:

$$E_c^{GB} = AS_\rho + BN. \quad (5.3)$$

Como se puede apreciar, dentro de esta aproximación existe una relación directa entre la entropía de Shannon en el espacio de posición y la energía de correlación de Gell-Mann Brueckner.

En la teoría de funcionales de la densidad se han realizado intentos para usar esta cantidad dentro de la aproximación local, pero debido a que esta expresión es válida sólo para un gas de electrones altamente denso, no siempre proporciona valores adecuados de energía de correlación. Por esta razón, en el presente trabajo se incluyen las correcciones analizadas anteriormente en el Capítulo 3 con el objetivo de obtener mejores resultados.

### 5.3 Entropía de correlación y la medida de idempotencia.

#### 5.3.1 Conjetura de Collins

En la literatura podemos encontrar la llamada conjetura de *Collins* [22] que establece una relación entre la entropía discreta de los números de ocupación con la energía de correlación como:

$$E_c = k\left(\sum_i n_i \ln n_i\right), \quad (5.4)$$

donde  $k$  es una constante. La entropía de Jaynes es una medida de cuán lejos nos encontramos de la aproximación de Hartree-Fock, es decir, cuán lejos estamos de que los números de ocupación sean 0 ó 1. Esta es una de las justificaciones en las que se basa la conjetura anterior. En la literatura podemos encontrar trabajos en los que se obtienen comprobaciones numéricas de esta relación [20, 21]. Ziesche ha trabajado con esta medida y la ha llamado entropía de correlación [21], interpretándola como una medida de cor-

relación cinemática debido a que está vinculada directamente con la matriz de densidad de 1-electrón y no con los valores energéticos. Además, se han estudiado relaciones entre la entropía de Jaynes y la entropía de Shannon [77].

Smith *et al.* [23] encontraron que:

$$-\left. \frac{dE_c}{dS_J} \right|_{\lambda=1} > 0, \quad (5.5)$$

en donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento usada en la definición de energía de correlación dentro de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. La ecuación anterior establece que existe una relación monótona decreciente entre la entropía de Jaynes y la energía de correlación en un sistema interactuante. Esta relación constituye una variante a la conjetura de Collins, pero esta vez, tiene una demostración formal aunque solamente los relaciona de forma monotónicamente decreciente.

Existe otra forma de vincular a la energía de correlación con la entropía de Jaynes la cual será analizada en la próxima sección.

### 5.3.2 Desarrollo en cúmulos: conexión entre la medida de idempotencia y la entropía de correlación

El desarrollo en cúmulos es un método que permite vincular la medida de idempotencia, la entropía de correlación y la correlación electrónica.

La relación de los cúmulos  $\alpha_n$  con los valores  $\beta_n$ , desde el punto de vista estadístico, se pueden definir desde la expresión

$$e^{\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n x^n} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n x^n, \quad (5.6)$$

y se obtiene que

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \beta_1 \\ \alpha_2 &= \beta_2 - \beta_1^2 \\ \alpha_3 &= \beta_3 - 3\beta_2\beta_1 + 2\beta_1^3. \end{aligned} \quad (5.7)$$

La relación de los cúmulos ( $u$ ) para las matrices de densidad reducida también se puede obtener desde una forma similar a la ecuación 5.6 usando funciones auxiliares  $\sigma$

$$\Gamma[\sigma] = e^{u[\sigma]}, \quad (5.8)$$

donde

$$\Gamma[\sigma] = 1 + \sum_s \frac{1}{s!} \sigma^s \Gamma_s = 1 + \frac{\sigma}{1!} \Gamma_1 + \frac{\sigma^2}{2!} \Gamma_2 + \dots, \quad (5.9)$$

y

$$u[\sigma] = \sum_s \frac{1}{s!} \sigma^s u_s = \frac{\sigma}{1!} u_1 + \frac{\sigma^2}{2!} u_2 + \dots, \quad (5.10)$$

donde las  $\Gamma$  son las matrices de densidad reducida y  $u$  son los cúmulos. Además  $\sigma(x, x') = \eta^+(x)\eta(x')$  y  $\eta^+(x)$  y  $\eta(x')$  son los campos de Grassmann los cuales anticonmutan como:

$$[\eta(x), \eta(x')]_+ = 0, \quad [\eta^+(x), \eta^+(x')]_+ = 0, \quad [\eta^+(x), \eta(x')]_+ = 0 \quad (5.11)$$

Considerando las definiciones anteriores y que la forma explícita que toman las relaciones de la ecuación 5.10 son de la forma

$$\sigma^2 u_2 = (\eta^+ \eta)^2 u_2 = \int d1 d1' d2 d2' \eta^+(1) \eta(1') \eta^+(2) \eta(2') u_2(1, 2; 1', 2') \quad (5.12)$$

entonces aplicando las derivadas  $\frac{\partial^{2s}}{\partial \eta(1') \partial \eta^+(1) \partial \eta(2') \partial \eta^+(2) \dots \partial \eta(s') \partial \eta^+(s)}$  sobre las relaciones de la ecuación 5.8 para  $s = 1$  y  $2$  obtenemos que:

$$\begin{aligned} \gamma(1; 1') &= u_1(1; 1') \\ \Gamma(1, 2; 1', 2') &= u_1(1; 1') u_1(2; 2') - u_1(2; 1') u_1(1; 2') - u_2(1, 2; 1', 2'). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Usando la diagonal de la matriz de densidad reducida de 2- electrones obtenemos:

$$\Gamma(1; 2) = \rho(1)\rho(2) - |\gamma(1, 2)|^2 - u_2(1, 2), \quad (5.14)$$

donde  $\rho(1)\rho(2)$  está vinculado con el término de Hartree y  $|\gamma(1,2)|^2 = \gamma(1,2)\gamma(2,1)$  con el término de intercambio. El término  $u_2(1,2)$  contiene la información de la correlación y se le llama hueco de correlación. Debemos comentar que en la literatura también se acostumbra llamar hueco de correlación al término  $u_2(\mathbf{r}_{12})$  definido como  $\int d\mathbf{R}u_2(\mathbf{R}, \mathbf{r}_{12})$  donde  $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$  y  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ .

Integrando la ecuación 5.14 se obtiene

$$\begin{aligned} 2\binom{N}{2} &= N^2 - N \\ &= \int d1d2\rho(1)\rho(2) - \int d1d2(|\gamma(1,2)|^2 + u_2(1,2)). \end{aligned} \quad (5.15)$$

De la ecuación anterior podemos obtener que:

$$\int d1d2(|\gamma(1,2)|^2 + u_2(1,2)) = N. \quad (5.16)$$

Si usamos el desarrollo espectral de la matriz de densidad de 1-electrón (expansión en orbitales naturales) podemos llegar desde la ecuación anterior a:

$$\begin{aligned} \int d1d2u_2(1,2) &= N - \int d1d2(|\gamma(1,2)|^2) \\ &= N - \sum n_i^2 = \sum_i (n_i - n_i^2) = \sum_i n_i(1 - n_i), \end{aligned} \quad (5.17)$$

donde el último término es la medida de idempotencia usada por Löwdin y coincide con la normalización del hueco de correlación [18].

Ahora veremos cómo esta medida de idempotencia se relaciona con la entropía de Jaynes usando una medida generalizada de orden k. Si se define

$$C^k = \sum_i (n_i - n_i^k), \quad (5.18)$$

entonces:

$$\left(\frac{dC^k}{dk}\right)_{k=1} = S_j = -\sum_i n_i \ln n_i. \quad (5.19)$$

Como hemos analizado, la medida de idempotencia es la normalización del hueco de correlación y está relacionada directamente con la entropía de Jaynes. Esto nos brinda la posibilidad de poder interpretar a la entropía de Jaynes como una medida de correlación y no solamente usar la conjetura de Collins como único argumento.

Recientemente, Yasuda [25] obtuvo una relación para la energía de correlación usando la ecuación de Schrödinger contraída que se expresa como:

$$E_c = -\sum_i G_i [n_i(1 - n_i)]^{2\alpha}, \quad (5.20)$$

donde, si usamos a  $G_i$  como una constante igual a la unidad y a  $\alpha = 1/2$ , obtenemos la medida de idempotencia. Yasuda usó los valores de  $\alpha = 1/4$  y de  $G_i = (1/4)\rho^{1/3}$ , y obtuvo que la dependencia local es de la forma:

$$e_c^Y(r) \approx -\pi r^2 \rho^{1/3}(r) \sum_i [n_i(1 - n_i)]^{1/2} |\phi_i(r)|^2, \quad (5.21)$$

donde  $\phi_i(r)$  son los orbitales naturales. Yasuda verificó que su expresión funciona bien pero con ciertas limitaciones. A pesar de esto, sin duda, el trabajo de Yasuda [25] constituye uno de las más importantes realizados recientemente donde vincula una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger contraída con una aproximación local del funcional de energía de correlación.

## CAPITULO 6

# Relaciones de incertidumbre

*"Oh! The little more, and how much it is! And the little less, and what worlds away!"*

Robert Browning

### 6.1 Relaciones de incertidumbre de Heisenberg

Desde el principio de la teoría cuántica, las relaciones de incertidumbre han sido de gran relevancia. La más importante es la relación de incertidumbre de Heisenberg [10] y su generalización por Robertson [11], dando como resultado el principio de incertidumbre que constituye uno de los principios fundamentales en mecánica cuántica, y se expresa como:

$$\sigma(A, \psi)\sigma(B, \psi) \geq \frac{|\langle \psi|[A, B]|\psi \rangle|}{2}, \quad (6.1)$$

para cualquier observable  $A, B$  y cualquier estado  $\psi$ , donde la desviación estandar  $\sigma(X, \psi)$  de un observable  $X$  en el estado  $\psi$  está definido por  $\sigma(X, \psi)^2 = \langle |X^2| \rangle - \langle |X| \rangle^2$ . Para el caso de los observables de posición  $x$  y momento  $p_x$  se obtiene que  $\sigma(x, \psi)\sigma(p_x, \psi) \geq \hbar/2$ , donde  $[x, p_x] = i\hbar$ . Esta relación describe la limitación de preparar objetos microscópicos pero no tiene una relevancia directa sobre la limitación de la precisión de los equipos de medición. La relación que incluye este análisis es la siguiente: Para medir un observable



$A$ , usando cualquier aparato  $\mathbf{A}$ , la relación:

$$\epsilon(A, \psi, \mathbf{A})\epsilon(B, \psi, \mathbf{A}) \geq \frac{|\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|}{2}, \quad (6.2)$$

se cumple para cualquier estado  $\psi$  y cualquier observable  $B$ , donde  $\epsilon(A, \psi, \mathbf{A})$  significa el ruido de la medición  $A$  en el estado  $\psi$  usando el aparato  $\mathbf{A}$  y  $\epsilon(B, \psi, \mathbf{A})$  es la perturbación de  $B$  en el estado  $\psi$  causado por el aparato  $\mathbf{A}$ . Heisenberg obtuvo que el producto del ruido en una medición de posición y la perturbación en el momento causada por esta medición no puede ser menor que  $\hbar/2$ . La relación anterior en la literatura se le conoce como la relación de incertidumbre ruido-perturbación de Heisenberg. Frecuentemente este principio se interpreta como una relación vinculada a la precisión de la medición, y también se puede considerar como una relación que implica una incertidumbre intrínseca en cualquier descripción del espacio de fase en sistemas cuánticos.

Partiendo de estos trabajos vinculados a principios fundamentales de la mecánica cuántica, se han logrado avances en la aplicación de las desigualdades matemáticas en física teórica y aplicada. El trabajo de Lieb es uno de estos ejemplos [78], donde analizó “la estabilidad de la materia” mediante algunas desigualdades como la de Sobolev, Hölder y las desigualdades de Young [79].

## 6.2 Relaciones de incertidumbre informacionales

En la literatura se pueden encontrar muchas razones que justifican el interés por obtener una generalización de los principios de incertidumbre [12]. Entre ellas podemos mencionar una muy importante: límite inferior fijo, es decir, que no dependa del estado del sistema. Para ejemplificar este caso podemos comentar que la relación de Heisenberg para  $x$  y  $p_x$  cumple con esta condición pero no así su generalización que depende del estado  $|\psi\rangle$ . Además, en muchos casos puede ser que  $\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle = 0$  incluso cuando  $[A, B] \neq 0$  y en este caso el principio de incertidumbre de Heisenberg no provee ningún límite inferior sobre el producto de las incertidumbres.

El uso de las entropías informacionales [13, 14] no presenta esta deficiencia y es uno de los métodos más comunes para obtener versiones más adecuadas para las relaciones de incertidumbre, es decir, desigualdades que contengan cantidades informacionales [8, 15]. En este contexto, Bialynicki-Birula y Mycielski(BBM) [7] dedujeron una relación de incertidumbre similar a la desigualdad de Sobolev logarítmica [80], en términos de entropías informacionales de posición y de momento:

$$S_{\Psi} + S_{\tilde{\Psi}} = -\langle \ln |\Phi(\mathbf{r})|^2 \rangle - \langle \ln |\tilde{\Phi}(\mathbf{p})|^2 \rangle \geq n(1 + \ln \pi), \quad (6.3)$$

donde  $\Phi(\mathbf{r})$  y  $\tilde{\Phi}(\mathbf{p})$  son las funciones de onda en el espacio de posición y de momento  $n$ -dimensionales, respectivamente. La ecuación anterior puede interpretarse como una relación de incertidumbre informacional, donde la suma de ambas entropías (la incertidumbre total en posición y momento) no puede disminuir más allá del valor dado por la ecuación 6.3. Esto significa que cuando un sistema se localiza más en el espacio de posición, la entropía informacional y la incertidumbre en el espacio de posición disminuyen, el sistema se vuelve más deslocalizado en el espacio de momentos, es decir, la entropía informacional y la incertidumbre en el espacio de posición aumentan. No obstante, si el sistema se vuelve más deslocalizado en el espacio de posición, esto no implica ninguna restricción respecto al espacio de momentos y viceversa. Este efecto es debido a que la ecuación 6.3 representa una cota inferior. Este comportamiento también se observa en la relación de Heisenberg. También se debe mencionar que la igualdad en la ecuación 6.3 se alcanza solamente para funciones de onda de tipo Gaussiano.

Gadre *et al.* [15] transformaron la relación de Bialynicki-Birula [7], usando la densidad electrónica en el espacio de posición y de momentos (ver Apéndice C) para obtener una versión más general del principio de incertidumbre de Heisenberg, en cualquier sistema cuántico de muchos electrones:

$$S_t = S_{\rho} + S_{\pi} \geq 3N(1 + \ln \pi) - 2N \ln N, \quad (6.4)$$

donde a  $S_t$  se le denomina entropía total. Si analizamos esta ecuación, podemos considerar que la entropía total puede usarse para proporcionar una medida informacional balanceada al tomar en cuenta las entropías de Shannon en ambos espacios. Además, se conoce que  $S_\rho$  y  $S_\pi$  dependen de la unidad de longitud que se use para medir  $\rho(r)$  y  $\pi(p)$ , a diferencia de la entropía total,  $S_t$ , la cual es invariante a escalamientos uniformes de coordenadas. También Bialynicki-Birula [8] derivó una relación de incertidumbre entre la suma de entropías informacionales,  $S_\rho + S_\pi$ , y el producto de las desviaciones estándares en el espacio de posición y de momento:

$$S_\rho + S_\pi \geq 1 - \ln 2 - \ln \left[ \frac{\sigma_x \sigma_p}{h} \right]. \quad (6.5)$$

Yáñez *et al.* [81] demostraron que la solución analítica para la entropía total en el átomo de hidrógeno D-dimensional, siempre es mayor que en el caso del oscilador armónico D-dimensional. Esto verificó que la entropía total de un potencial de tipo coulombico nunca satura la desigualdad de BBM, la cual es una solución de un potencial de tipo oscilador.

Recientemente, se han realizado estudios donde se obtienen resultados analíticos [82] para  $S_\rho$ ,  $S_\pi$  y  $S_t$  usando la densidad asintótica y de cúspide. Además, puede deducirse una relación interesante entre la entropía total,  $S_t$ , y la energía de correlación para series isoelectrónicas. Estos estudios constituyen parte del desarrollo del presente trabajo.

Mazziotti y Erdahl presentaron condiciones de N-representabilidad para la matriz de densidad reducida de 2-electrones que incluyen las relaciones de incertidumbre para todos los operadores con interacción de pares [83].

Dado que Gadre obtuvo una relación de incertidumbre (vea ecuación 6.4) usando la diagonal de la matriz de densidad reducida de 1-electrón sería natural obtener una extensión de las relaciones de incertidumbre a matrices de densidad reducidas de orden superior, es decir, a matrices de densidad reducida de 2- electrones. Por esta razón, en el presente trabajo se exploró una medida de incertidumbre informacional que usa la matrices de densidad reducidas de 2- electrones.

Como mencionamos en la introducción, las relaciones de incertidumbre en el desarrollo

cuántico han sido de gran importancia. Además, es conocido que muchos autores prefieren considerar este principio como una relación que implica una incertidumbre intrínseca en la descripción del espacio fase en sistemas cuánticos. Por esta razón, un estudio de las relaciones de incertidumbre siempre nos lleva a analizar funciones de distribución en el espacio fase. En la teoría cuántica no existe una expresión simple y única para la densidad de probabilidades en el espacio fase. No obstante, muchos autores [84] han estado interesados en el espacio fase cuántico (el caso más simple es la función de distribución de Wigner) a pesar de sus limitaciones. Realmente esta función de distribución no puede ser interpretada como la probabilidad simultánea para las coordenadas y momento debido al principio de incertidumbre (además, para la función de distribución de Wigner se pueden obtener valores negativos). Estas limitaciones hacen que algunos autores le llamen densidad de cuasiprobabilidades. No obstante, las limitaciones antes mencionadas no impiden su uso como funciones auxiliares que obedecen ciertas relaciones importantes.

La función de distribución de Wigner de 1-electrón se define como [84]:

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{q}) \gamma(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{q}, \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (6.6)$$

y las funciones marginales son las densidades correspondientes en cada espacio:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (6.7)$$

$$\pi(\mathbf{p}) = \int W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}. \quad (6.8)$$

También podemos definir la función de Wigner de k-electrones como función de la matriz de densidad reducida de k-electrones independiente del espín (ver ecuación 4.1):

$$\begin{aligned}
W_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_k) &= \frac{1}{(2\pi)^{3k}} \int \exp \left[ -i \sum_{j=1}^k (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{q}_j) \right] \\
&\times \Gamma_k \left( \mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{q}_1}{2}, \dots, \mathbf{r}_k + \frac{\mathbf{q}_k}{2}; \mathbf{r}_1 - \frac{\mathbf{q}_1}{2}, \dots, \mathbf{r}_k - \frac{\mathbf{q}_k}{2} \right) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_k,
\end{aligned} \tag{6.9}$$

Las funciones marginales de la función de Wigner de k-electrones serían las diagonales de las matrices de densidad reducida de k-electrones independiente del espín en el espacio de posición y de momentos.

En nuestro trabajo se usó la relación de incertidumbre informacional para obtener una densidad de cuasiprobabilidad en el espacio de fase que ofreciera un valor no negativo, y además que fuera más sencilla. Nagy y Parr [85] realizaron un análisis de la densidad de cuasiprobabilidades en el espacio de fase para estudiar la entropía informacional como una medida de la calidad de la función de onda electrónica aproximada, además de usar como prueba una forma para la densidad de cuasiprobabilidades en el espacio de fase similar a la nuestra.

## Parte II

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPITULO 7

# Significado físico de la entropía total en sistemas atómicos

Gadre *et al.* [15] han notado algunas propiedades interesantes de las entropías totales,  $S_t = S_\rho + S_\pi$ , para los átomos a nivel de Hartree-Fock: (i)  $S_t$  logra un valor mínimo para el estado basal y (ii)  $S_t$  es invariante al escalamiento mientras las entropías individuales no lo son. En sistemas atómicos y moleculares el valor numérico de  $S_t$  se incrementa con la inclusión de la correlación electrónica en la función de onda [6].  $S_t$  también se ha estudiado como una medida de la calidad de la base usada [4, 15]. Además, se ha mostrado [15] que se mantiene la tendencia si  $S_\pi$  aumenta entonces  $S_\rho$  disminuye, pero en el caso de átomos neutros no lo hace en forma simétrica como ocurre en el caso de series isoelectrónicas [6, 86, 87]. También se debe comentar que Gadre *et al.* [15] notaron una dependencia periódica de  $S_t$  en átomos neutros. En el presente trabajo, la dependencia periódica se analizó más profundamente.

### 7.1 Sistemas de uno y dos electrones

En el desarrollo de la presente investigación, el análisis de la entropía total comenzó con el ejemplo más simple de un sistema no correlacionado, es decir, los átomos hidrogenoides. Se usaron las funciones de ondas del estado basal de los átomos hidrogenoides  $\psi(r) \propto e^{-Zr}$

y se obtuvo la correspondiente función de onda en el espacio de momentos a través de la transformada de Dirac-Fourier  $\psi(p) \propto \frac{1}{(Z^2+p^2)^2}$ . Durante todo el trabajo se emplearon unidades atómicas. Para estos sistemas  $S_\rho$  y  $S_\pi$  en función del número atómico  $Z$  son:

$$S_\rho = 3 - \ln\left(\frac{Z^3}{\pi}\right), \quad (7.1)$$

$$S_\pi = \ln(32Z^3\pi^2) - \frac{10}{3}. \quad (7.2)$$

Al sumar las ecuaciones 7.1 y 7.2, hay una cancelación de la dependencia en  $Z$  de  $S_t$  y se obtiene el valor constante 6.5665. De esta forma,  $S_t$  no es una función del número atómico en sistemas atómicos de un electrón debido a que la función de onda modelo hidrogenoide se puede escalar como  $r' = Zr$  y como se mencionó en los antecedentes, la entropía total es invariante ante un escalamiento de esta forma, por lo tanto la entropía total no tiene dependencia en  $Z$ . Este comportamiento también se observa para los estados excitados. Una vez obtenidos estos valores, se estudió la serie isoelectrónica del helio para determinar si la dependencia en  $Z$  de  $S_t$  está presente cuando se incluyen las interacciones electrónicas.

Por simplicidad, analizamos funciones de onda que corresponden al estado singulete. Considerando la serie del helio sin las interacciones electrónicas ( $V_{ee}=0$ ), es decir el campo puramente coulombico (BCF), se obtuvo que la densidad electrónica es similar a la de los átomos hidrogenoides ( $\rho_{He}^{BCF} = 2\rho_{1s}$ ) y que la entropía total es constante (ver Fig. 7.1) debido al escalamiento analizado anteriormente. El mismo resultado se obtuvo usando funciones de ondas con apantallamiento. Posteriormente, se usaron funciones de onda más flexibles en el estado basal [88]:

$$\Psi(r_1, r_2) = C_N(e^{-Z_1 r_1} e^{-Z_2 r_2} + e^{-Z_2 r_1} e^{-Z_1 r_2}), \quad (7.3)$$

donde  $C_N$  es la constante de normalización y  $Z_1$  y  $Z_2$  son parámetros variacionales calculados para la serie isoelectrónica (ver Apéndice A). La energía obtenida para el estado



basal del átomo de helio fue igual a la reportada por Hylleraas [89] para el mismo tipo de función. En este modelo, las correlaciones electrónicas son las responsables de que  $Z_1$  y  $Z_2$  sean diferentes. Es importante comentar que cuando la interacción interelectrónica se incluye y  $Z \rightarrow \infty$ , entonces  $Z_1 \rightarrow Z_2 \rightarrow Z$  y la entropía total tiende a un valor constante igual que el átomo BCF correspondiente.

En la Fig. 7.1 se puede observar  $S_t$  vs  $Z$  para la serie isoelectrónica del helio usando la ecuación 7.3 y sin interacción interelectrónica (BCF). Cuando la interacción interelectrónica fue incluida, se obtuvo  $S_t$  sumando las entropías individuales, las cuales fueron calculadas numéricamente integrando las expresiones para las densidades promediadas esféricamente en los espacios respectivos [ver ecuación 2.25]. En esta figura si analizamos los puntos que incluyen la interacción electrónica se obtiene un comportamiento funcional decreciente del tipo  $(1/Z^n)$  y se diferencia sustancialmente de la forma que tienen los puntos que no incluyen interacción electrónica. Al ajustar la entropía total a una función de este tipo obtuvimos que  $n$  es igual a 1.47, y el coeficiente de correlación fue de 0.99. Además, el comportamiento obtenido fue similar al de los resultados de CI y cálculos de HF [90]. Se debe mencionar que si al hamiltoniano para la serie isoelectrónica del helio no se le incluye la interacción interelectrónica, esto implica que la función de la ecuación 7.3 tiene  $Z_1$  igual a  $Z_2$ , entonces la función se puede escalar como  $r' = Zr$  y como se mencionó anteriormente, la entropía total es invariante ante un escalamiento de esta forma, por lo tanto la entropía total no tiene dependencia en  $Z$ , correspondiendo con lo visto de forma numérica.

Se obtuvieron resultados para 4 series isoelectrónicas presentadas en la Tabla 7.1. Los valores de  $n$  fueron obtenidos por un ajuste de datos a una función del tipo  $(1/Z^n)$  con el criterio de que el coeficiente de correlación sea mayor que 0.99. Es importante resaltar que  $n$  es sensible al nivel de cálculo y además este valor se incrementa con el aumento del número de electrones (más correlación electrónica).

Series isoelectrónicas	<i>HF</i>		<i>CI</i>	
	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
He	1.18	0.9991	1.48	0.9990
Li	1.50	0.9991	1.68	0.9991
Be	1.80	0.9979	2.70	0.9978
Ne	2.80	0.9997	3.10	0.9997

Tabla 7.1: Valores de  $n$  obtenidos a través de un ajuste de la entropía total a una función del tipo  $A(1/Z^n) + B$  para diferentes series isoelectrónicas. Las bases usadas fueron del tipo slater, He(base de Clementi y Roetti), Be(8s6p6d3f3g) y Ne(6s7p3d2f1g).

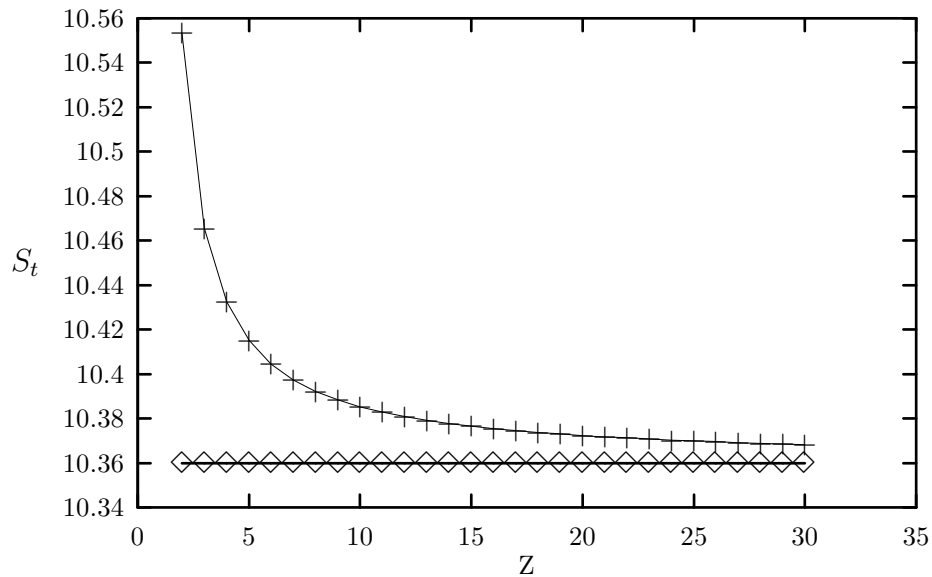


Figura 7.1: Las entropías totales,  $S_t$ , para la serie isoelectrónica del He, sin interacción interelectrónica ( $\diamond$ ) y con interacción interelectrónica ( $+$ ) usando la función parametrizada 7.3.

## 7.2 Modelo asintótico y de cúspide de la densidad

Recientemente, se utilizaron densidades modelo con restricciones asintóticas y de cúspides para obtener expresiones simples para la entropía de Shannon en el espacio de posición  $(S_{\rho}^{asym}, S_{\rho}^{cusp})$  y en el espacio de momentos  $(S_{\pi}^{asym}, S_{\pi}^{cusp})$ , como funciones de la energía de ionización,  $I_1$ , y el número atómico,  $Z$ . La entropía en el espacio de posición con restricciones asintóticas,  $S_{\rho}^{asym}$ , y la entropía en el espacio de momentos con restricciones de cúspide,  $S_{\pi}^{cusp}$ , se analizaron por ser efectivas en el análisis cualitativo para explicar el comportamiento de las entropías como función de  $Z$  [91]. Además, se mostró que la desigualdad para la entropía total en la ecuación 6.4 se cumple para (i)  $S_{\rho}^{cusp} + S_{\pi}^{cusp}$ , (ii)  $S_{\rho}^{asym} + S_{\pi}^{asym}$  y (iii)  $S_{\rho}^{asym} + S_{\pi}^{cusp}$ , demostrando que estos modelos no violan el principio de incertidumbre. Se esperaba semejante resultado para (i) y (ii) donde las funciones de onda de un electrón que corresponden a las densidades restringidas en los espacios respectivos están relacionadas por la transformada de Dirac-Fourier, mientras el resultado para (iii) es menos obvio ya que no existe esta relación directa entre las funciones de onda usando la transformada de Dirac-Fourier. Para las series isoelectrónicas solamente existe la relación directa cuando usamos la forma asintótica de la densidad y  $Z$  tiende a infinito, entonces la primera energía de ionización del sistema tiende a la energía de ionización hidrogenoide. En (i), la dependencia en  $Z$  se cancela y en (ii) la dependencia en la energía de ionización también se cancela, por tanto en ambos casos la entropía total es un valor constante y no presenta ninguna dependencia de  $Z$ .

Para obtener la dependencia en  $Z$  para la entropía total, se consideró (iii), es decir, modelamos el comportamiento asintótico de las densidades en los respectivos espacios. Siguiendo el procedimiento analizado en el trabajo de Sagar *et al.* [91] y considerando el comportamiento asintótico en el espacio de posición de la densidad e incorporando el modelo hidrogenoide obtuvimos:

$$\rho^{asym} \propto e^{-2(2I_1)^{1/2}r}, \quad (7.4)$$

donde  $I_1$  es la primera energía de ionización del sistema. Usando este modelo de la

densidad y su normalización al número de electrones, se obtuvo que:

$$S_{\rho}^{asym} = -\frac{3}{2}N \ln I_1 - N \ln \left( \frac{2^{3/2}N}{\pi} \right) + 3N. \quad (7.5)$$

En el espacio de momentos como se ha comentado anteriormente, el comportamiento asintótico es dominado por el efecto de cúspide en el espacio de posición. Añadiendo la contracción de cúspide a la densidad modelo a través de su parámetro exponencial y relajando las características asintóticas se obtiene:

$$\rho^{cusp} \propto e^{-2Zr}. \quad (7.6)$$

Si tomamos la función de onda como la raíz cuadrada de la ecuación 7.6, podemos obtener su representación en el espacio de momentos por la transformada de Fourier cuya densidad es:

$$\pi(p) \propto \frac{8}{\pi^2} \frac{Z^5}{(Z^2 + p^2)^4}, \quad (7.7)$$

y cuando se sustituye la ecuación anterior en la definición de entropía de Shannon en el espacio de momentos se obtiene la siguiente expresión:

$$S_{\pi}^{cusp} = 3N \ln Z + N \ln \left( \frac{32\pi^2}{N} \right) - \frac{10}{3}N. \quad (7.8)$$

Con el fin de verificar que nuestras ecuaciones muestran un comportamiento adecuado con los resultados de cálculos en cada espacio, se analizaron dos series isoelectrónicas, la serie del helio usando la función de onda modelo de la ecuación 7.3 y la serie isoelectrónica del litio (N=3) con resultados de cálculos de interacción de configuraciones (CISD/6-311G). Para la serie del litio se usó la base 6-311G tomada del análisis realizado en la tesis doctoral de J. C. Ramírez [93].

En la tabla 7.2 se presentan los parámetros de  $S_{\rho}$  y  $S_{\pi}$  para la serie isoelectrónica del helio ( $N = 2$ ) usando la ecuación 7.5 para el espacio de posición  $S_{\rho} = a_1 \ln I_1 + b_1$

He					
	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$R^2$
$S_\rho$	-3	4.8237	-2.7818	4.1065	0.9996
$S_\pi$	6	3.4574	6.3007	2.4684	0.9996

Tabla 7.2: Valores de los parámetros para  $S_\rho$  y  $S_\pi$  de acuerdo a la ecuaciones 7.5 y 7.8 respectivamente para las series isoelectrónica del helio.

y la ecuación 7.8 para el espacio de momentos  $S_\pi = a_1 \ln Z + b_1$ . Además en la tabla se incluyeron los ajustes por mínimos cuadrados para  $S_\rho = a_2 \ln(I_1) + b_2$  y para  $S_\pi = a_2 \ln(I_1) + b_2$  donde  $2 \leq Z \leq 29$ . Como se puede notar, los valores de la pendientes para los ajustes son similares tanto para  $S_\rho$  como para  $S_\pi$ , sin embargo, los valores de las intersecciones no son muy cercanos. En las Figuras 7.2 y 7.3 se graficaron  $S_\rho$  y  $S_\pi$  usando la función de onda de prueba de la ecuación 7.3 y se pudo observar su dependencia con respecto a  $-\ln(I_1)$  y  $\ln Z$  respectivamente. Los valores de la primera energía de ionización fueron tomados de la referencia [92].

En la tabla 7.3 se presentan los parámetros de  $S_\rho$  y  $S_\pi$  para la serie isoelectrónica del litio ( $N = 3$ ) usando la ecuación 7.5 para el espacio de posición  $S_\rho = a_1 \ln I_1 + b_1$  y la ecuación 7.8 para el espacio de momentos  $S_\pi = a_1 \ln Z + b_1$ . Además en la tabla se incluyeron los ajustes por mínimos cuadrados para  $S_\rho = a_2 \ln(I_1) + b_2$  y para  $S_\pi = a_2 \ln(I_1) + b_2$  donde  $3 \leq Z \leq 29$ . Como se puede notar, de forma similar a la serie isoelectrónica del He, los valores de la pendientes para los ajustes son similares tanto para  $S_\rho$  como para  $S_\pi$ , sin embargo, los valores de las intersecciones no son muy cercanos.

En la Figura 7.4 y 7.5 se observaron las dependencias de  $S_\rho$  y  $S_\pi$  respecto a  $-\ln(I_1)$  y  $\ln Z$  respectivamente con cálculos de interacción de configuraciones (CISD/6-311G) .

Se debe comentar que el modelo asintótico y de cúspide de la densidad es usado como una medida cualitativa para la descripción de las entropías, es decir, su forma funcional, pero no se espera que se obtengan valores numéricos similares sino que la relación sea lineal.

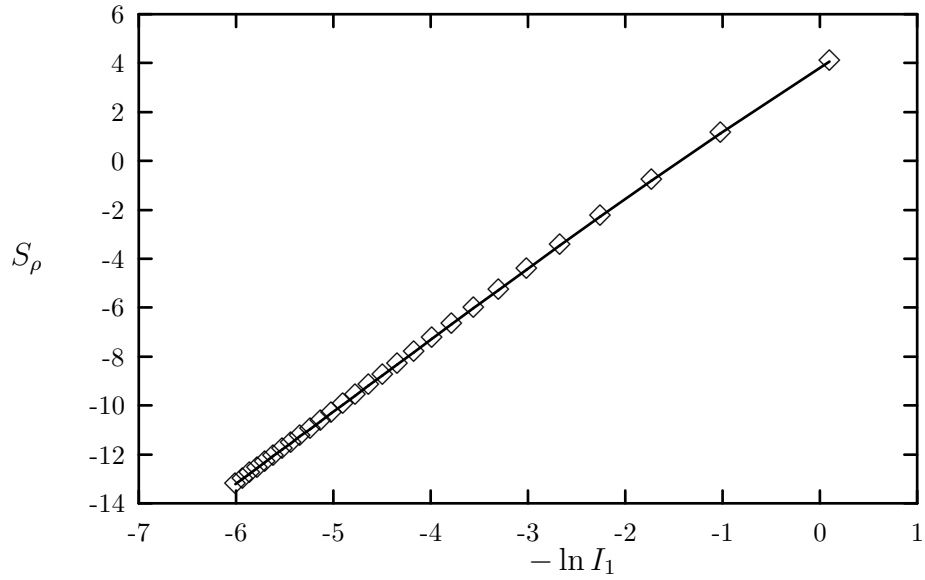


Figura 7.2: Valores de las entropías informacionales  $S_\rho$  usando la función de onda de prueba de la ecuación 7.3 como función de  $-\ln(I_1)$  para la serie isoelectrónica del helio.

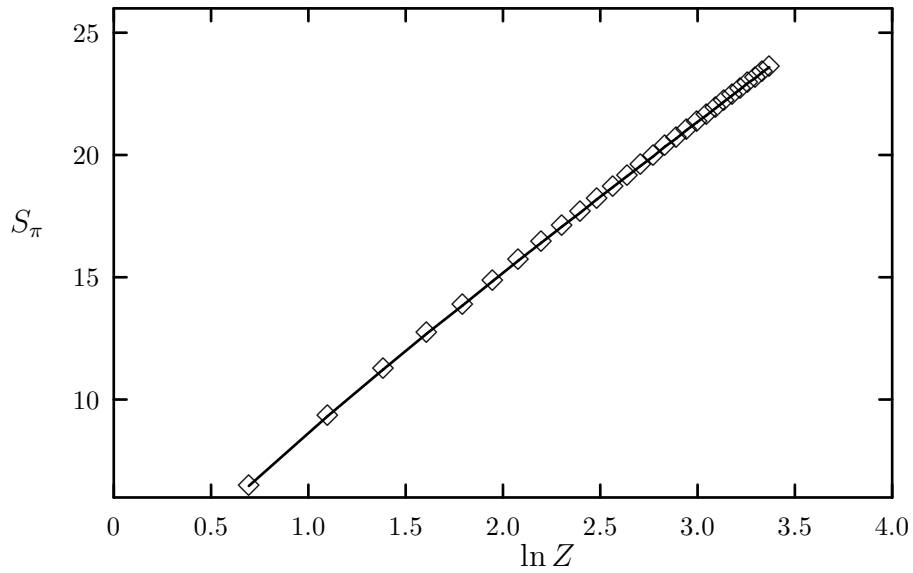


Figura 7.3: Valores de las entropías informacionales  $S_\pi$  usando la función de onda de prueba de la ecuación 7.3 como función de  $\ln Z$  para la serie isoelectrónica del helio.

Li					
	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$R^2$
$S_\rho$	-4.5	6.0191	-3.9432	2.7696	0.9963
$S_\pi$	9	3.9697	9.8772	-1.3339	0.9987

Tabla 7.3: Valores de los parámetros para  $S_\rho$  y  $S_\pi$  de acuerdo a la ecuaciones 7.5 y 7.8 respectivamente para las series isoelectrónica del litio.

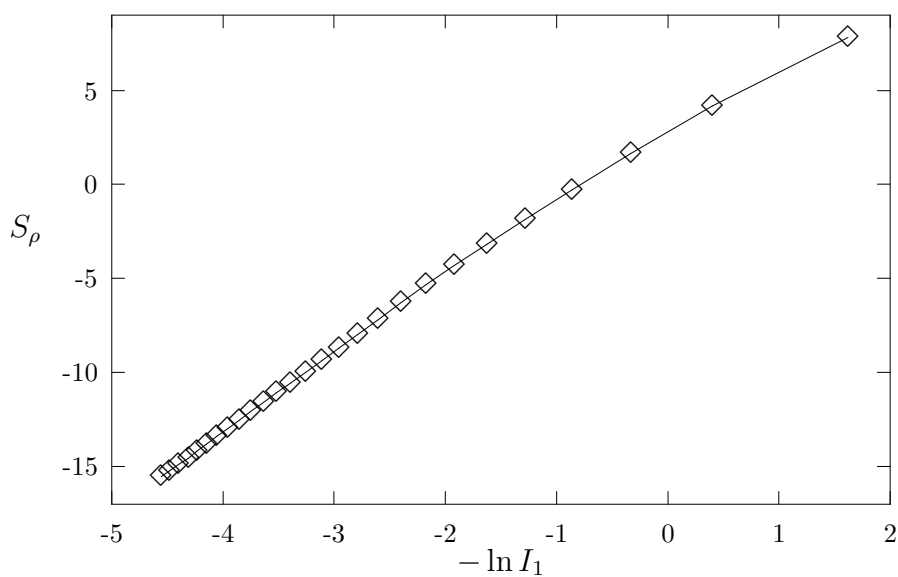


Figura 7.4: Valores de las entropías informacionales  $S_\rho$  usando cálculos de interacción de configuraciones (CISD/6-311G) como función de  $-\ln(I_1)$  para la serie isoelectrónica del litio. Los valores de la primera energía de ionización fueron tomados de la referencia [92].

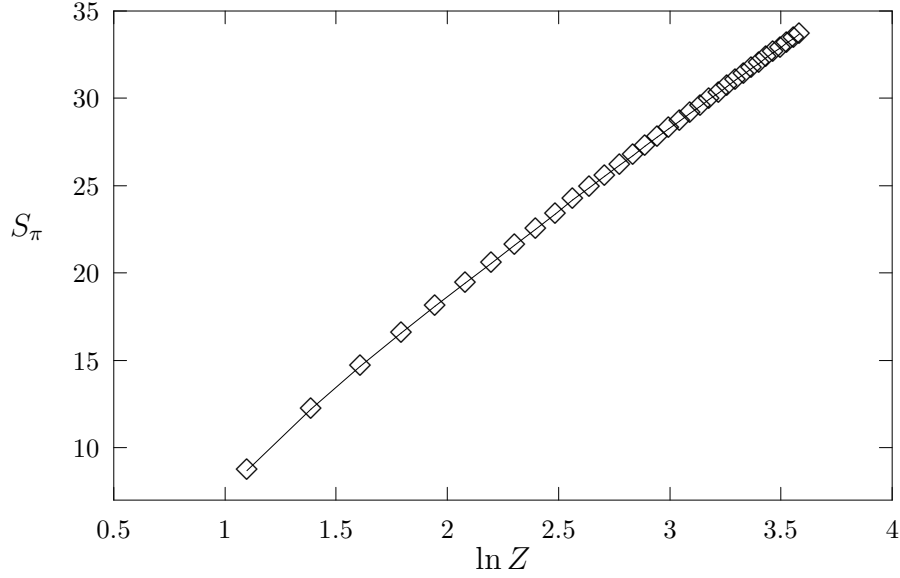


Figura 7.5: Valores de las entropías informacionales  $S_\pi$  usando cálculos de interacción de configuraciones (CISD/6-311G) como función de  $\ln Z$  para la serie isoelectrónica del litio.

El análisis realizado para las dos series isoelectrónica nos permite decir que el modelo puede ser usado de forma cualitativa para predecir el comportamiento de las entropías en diferentes series isoelectrónicas. En los cálculos se comprobó que si se consideran solamente los elementos de la serie isoelectrónica para valores grandes de  $Z$ , se tiende a reproducir mejor los valores numéricos del modelo, es decir, que el modelo funciona cuantitativamente mejor para valores grandes de  $Z$ .

Ahora se puede obtener la entropía total,  $S_t$ , para este modelo como:

$$S_t = S_\rho^{asym} + S_\pi^{cusp} = -\frac{3}{2}N \ln I^{rel} + N \ln \left[ \frac{32\pi^3}{N^2} \right] - \frac{N}{3}, \quad (7.9)$$

donde  $I^{rel}$  es la energía de la ionización relativa definida como  $I_1/I^H$  y  $I^H (= Z^2/2)$  es la energía de ionización del átomo hidrogenoide. Esta ecuación es interesante ya que expresa la entropía total como una función de la energía de la ionización, del número atómico y del número de electrones.



La cantidad  $\ln[I^{rel}]$  puede ser considerada como una medida de correlación electrónica debido a que representa una diferencia logarítmica entre la energía de ionización de un átomo hidrogenoide, y el valor experimental que corresponde al sistema correlacionado. Este análisis es factible debido a que usamos una densidad normalizada al número de electrones del sistema. En el caso de un sistema que ( $\ln[I^{rel}] \rightarrow 0$ ), se obtiene que la entropía total es sólo una función de  $N$ . Así, para el caso de átomos hidrogenoides la entropía total en la ecuación 7.9 tiende a valores constantes como se mostró anteriormente.

Posteriormente, se aplicó el modelo analizado en la ecuación 7.9 a la serie isoelectrónica del helio:

$$S_t = -3 \ln[I^{rel}] + 10.360. \quad (7.10)$$

Físicamente, para una serie isoelectrónica la correlación electrónica tiende a cero cuando  $Z \rightarrow \infty$ . La entropía total calculada tiende a un valor constante cuando  $Z \rightarrow \infty$ . Sin embargo, si se define una medida de correlación como  $S_t^c = S_t - S_t^{Z \rightarrow \infty}$  donde  $S_t^{Z \rightarrow \infty} = 10.360$ , entonces tendremos la misma forma de una energía de correlación relativa [21] (note que esta medida es diferente a la comúnmente usada, que considera la diferencia con respecto al nivel de HF). De esta forma se obtuvo más evidencia de que la dependencia en  $Z$  de la entropía total para la serie isoelectrónica del helio se relaciona a la inclusión de la correlación electrónica.

Para mostrar lo anterior, en la Figura 7.6 se graficó la nueva medida de correlación,  $S_t^c$  contra el valor absoluto de la energía de correlación exacta,  $E_c$ , [94] para la serie isoelectrónica del helio. Los valores de  $I_1$  requeridos para calcular  $S_t^c$  fueron tomados de [92]. Se pudo notar que el comportamiento de las dos cantidades es similar como se observa en la gráfica.

En nuestro análisis, la energía de ionización es un factor importante en  $S_\rho^{asym}$  y en  $S_t$ . Para obtener una solución analítica en términos de  $1/Z$  para la entropía total, como se analizó en los resultados numéricos, se usó el desarrollo en  $1/Z$  de la energía no relativista del estado basal (ver Apéndice D) [89, 95, 96]:

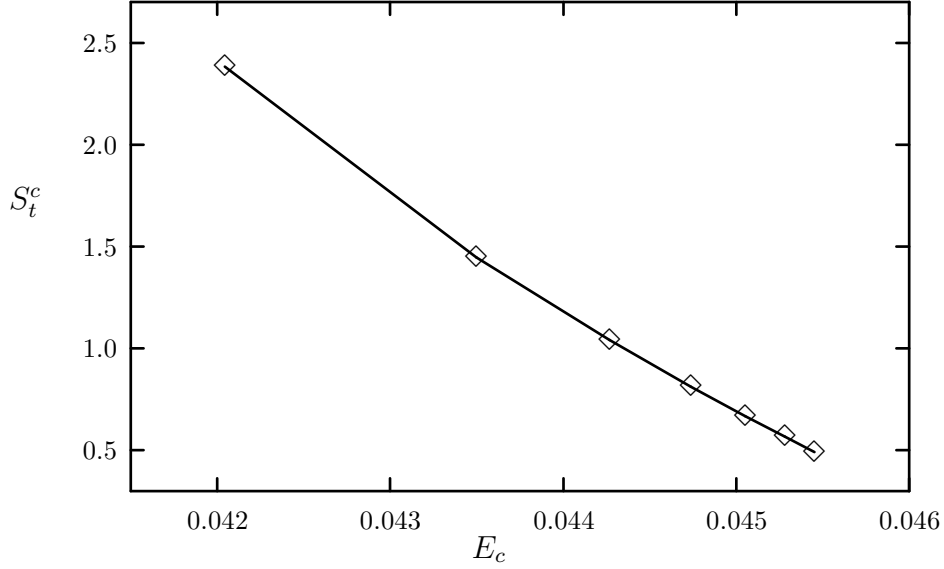


Figura 7.6: La medida de correlación  $S_t^c$  contra el valor absoluto de la energía de correlación exacta,  $E_c$ , para la serie isoelectrónica del helio usando el modelo de la ecuación 7.10.

$$E(Z, N) = Z^2[\varepsilon_0(N) + \left(\frac{1}{Z}\right)\varepsilon_1(N) + \dots + \left(\frac{1}{Z^n}\right)\varepsilon_n(N) + \dots]. \quad (7.11)$$

Para la energía de ionización se usó la definición  $I_1 = E(N - 1) - E(N)$  y de la ecuación (7.11) se obtuvo que:

$$I_1(Z, N) = Z^2 \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon'_n(N) Z^{-n}, \quad (7.12)$$

donde los coeficientes  $\varepsilon'_n$  son  $\varepsilon_n(N - 1) - \varepsilon_n(N)$ .

Sustituyendo la ecuación 7.12 en la ecuación 7.9, considerando la región de grandes valores de  $Z$  y usando la expansión de MacLaurin para  $\ln(1 - x)$  (donde  $x$  son los otros términos de la expansión de la ecuación 7.12) se obtuvo una expresión para la entropía total en las series isoelectrónicas:

$$S_t \sim A + B \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B'(n)}{(n+1)Z^{n+1}}, \quad (7.13)$$

donde  $B$  es  $(-3/2)N$  y  $A$  y  $B'(n)$  son constantes que dependen analíticamente de los parámetros de la ecuación 7.9 y 7.12. Estos términos se pueden obtener ajustando la ecuación 7.13 a valores calculados de entropía total en cualquier serie isoelectrónica. Por esta razón, la ecuación se puede generalizar para cualquier serie isoelectrónica sin perder generalidad. Aunque el presente resultado proviene de un modelo cualitativo (ecuación 7.9) nos interesa determinar si se puede generalizar a un intervalo mayor del número atómico, debido a que es el primer modelo analítico para la entropía total reportada en la literatura como una función de  $Z$  y  $N$ .

La expansión analítica anterior para la entropía total (ver ecuación 7.13) puede ayudar a entender las evidencias numéricas de que la entropía total se comporta como una función del tipo  $(1/Z^n)$ . Si hacemos un ajuste por mínimos cuadrados de las entropías totales en la ecuación 7.13 con valores obtenidos mediante cálculos de CI y considerando solamente dos términos en la suma, nos conduce a coeficientes de correlación mayores que 0.99 para todas las series isoelectrónicas estudiadas, ver la Tabla 7.4. Para este análisis se usaron 7 puntos para cada serie isoelectrónica. Como se observa, los coeficientes de correlación tienden a disminuir desde la serie isoelectrónica del He al Ne debido a que según la expansión el número de términos usado en la Tabla 7.4 no es suficiente para obtener una descripción correcta a medida que aumenta el número de electrones. Si comparamos para cada serie isoelectrónica los valores de  $a$  y  $b$  podemos comentar que uno de estos siempre es muy grande comparado con el otro, esto nos indica que siempre en la expansión existe una potencia en  $(1/Z)$  que es dominante sobre la otra y a la vez justifica el porque las entropías totales pueden ser representadas por función del tipo  $(1/Z^n)$ . Si se incluyen más términos en la expresión usada en la Tabla 7.4 para el ajuste por mínimos cuadrados se puede notar que el coeficiente de correlación tiende a uno.

Al analizar el modelo en átomos neutros ( $N = Z$ ) y usando la ecuación 7.9, se obtiene:

Series Isoelectrónicas	a	b	c	R
He	0.0856	0.2878	10.3644	0.9999
Li	0.3160	2.3846	16.1467	0.9996
Be	-1.1542	8.9122	20.1766	0.9984
Ne	-98.2344	837.9538	40.5624	0.9987

Tabla 7.4: Parámetros del ajuste para las entropías totales en varias series isoelectrónicas (N=2,3,4, y 10) usando la función  $(a(1/Z) + b(1/Z)^2 + c)$ . Para cada serie isoelectrónica se usaron 7 puntos.

$$S_t = -\frac{3}{2}Z \ln[I^{rel}] - 2Z \ln[Z] + 6.5665Z, \quad (7.14)$$

donde para  $Z = 1$  se recupera el valor exacto de 6.5665 del átomo de hidrógeno. En la Fig. 7.7, se presenta la entropía total como función de  $Z$  para los átomos neutros, desde H hasta Kr, con cálculos del modelo y usando cálculos de interacción de configuraciones (con excitaciones simples y dobles) con un conjunto de base gaussiana (6-311G). Se observó que el modelo propuesto presenta el mismo comportamiento cualitativo que los valores *ab-initio* pero cuantitativamente los valores del modelo son 4 veces mayores que los calculados y esta diferencia se puede entender si sabemos que en el modelo usado no existe una relación directa entre las funciones de onda en el espacio de posición y de momentos usando la transformada de Dirac-Fourier. Se puede notar que este modelo, con su dependencia explícita en  $I_1$  y  $Z$ , es capaz de reproducir el comportamiento periódico presente en  $S_t$ , especialmente el comportamiento alrededor de los gases nobles. Además, podemos definir una medida de correlación relativa, pero ahora para átomos neutros, como  $S_t^C = S_t - S_t^H$ , donde  $S_t^H = -2Z \ln[Z] + 6.5665Z$  que corresponde con la entropía total correspondiente a la densidad hidrogenoide, la cual está normalizada al número de electrones. Sustituyendo en la ecuación 7.14 llegamos a que  $S_t^C = -\frac{3}{2}Z \ln[I^{rel}]$ . En la Figura 7.8 se graficó a  $S_t^C$  contra  $E_c$  para átomos neutros, desde el He hasta el Ar. Se pudo observar que no existe una relación obvia entre las dos cantidades; sin embargo, se notó que la relación está más

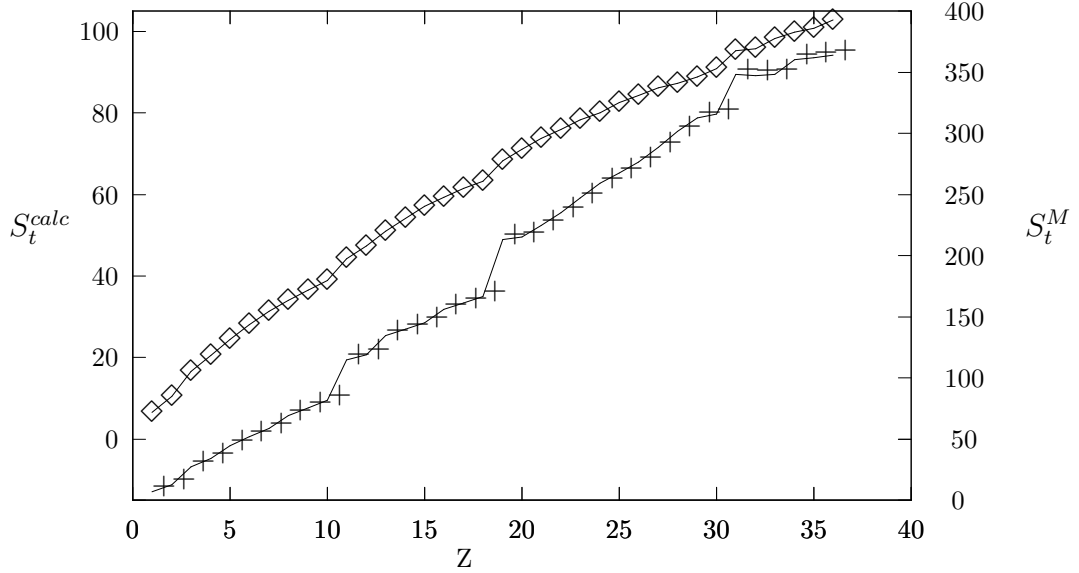


Figura 7.7:  $S_t$  para átomos neutros, del H al Kr, obtenidos de cálculos *ab-initio* ( $S_t^{calc}$ ,  $\diamond$ ) y del modelo con restricciones asintóticas y de cúspide (ecuación 7.14) ( $S_t^M$ , +).

vinculada con una capa en particular y que existe un salto del He al Li y del Ne al Na, es decir, que  $S_t$  siente el cambio de capas más que  $E_c$ . Si comparamos con la Figura 7.6, se puede ver que el uso de  $S_t^c$  como medida de correlación para las series isoelectrónicas es más adecuada que el uso de  $S_t^C$  para átomos neutros.

Gadre *et al.* [16] calcularon las entropías informacionales para los átomos de Thomas-Fermi obteniéndose un prototipo para los sistemas atómicos, proponiendo que las entropías informacionales para sistemas atómicos,  $S_\rho$ ,  $S_\pi$  y  $S_t$  pueden representarse por la expresión  $S = N(a + b \ln N)$ , donde  $a$  y  $b$  pueden ajustarse y son diferentes para cada entropía. En este trabajo se propuso otro prototipo para las entropías informacionales de sistemas atómicos usando las expresiones para  $S_\pi^{cusp}$ ,  $S_\rho^{asym}$  y  $S_t$  de las ecuaciones (7.5, 7.8, 7.9). En nuestro caso, la expresión propuesta para  $S_\pi^{cusp}$  tiene la misma forma que la usada por Gadre, mientras que las expresiones para  $S_t$  y  $S_\rho$  son diferentes y tienen la siguiente forma:

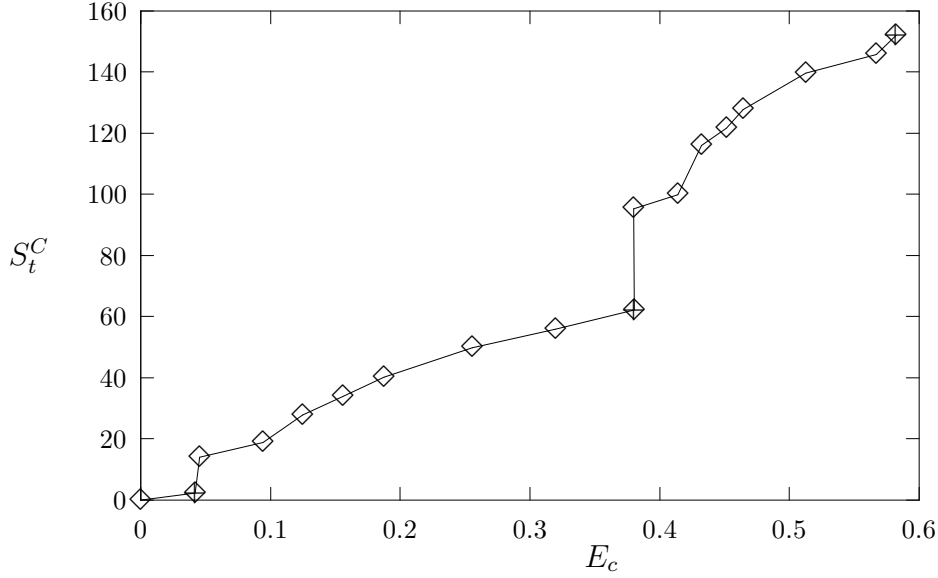


Figura 7.8: La medida de correlación,  $S_t^C$ , contra el valor absoluto de la energía de correlación,  $E_c$ (a.u.), para átomos neutros desde el He hasta el Ar.

$$S_k = N(m \ln I_1 + m_1 \ln N + c), \quad (7.15)$$

donde  $k=t$  ó  $\rho$ . Lo novedoso de nuestra propuesta comparada con la de Gadre, es la inclusión del término con la dependencia en la energía de ionización, pudiendo incorporar el comportamiento periódico observado. Ajustando los valores de las entropías para los átomos neutros ( $1 \leq Z \leq 36$ ) obtenidos de cálculos tipo CISD (ver Tabla 7.5) mediante la ecuación 7.15, se obtienen coeficientes de correlación para  $S_\rho$  y  $S_t$  cercanos a uno, indicando que nuestro modelo describe adecuadamente el comportamiento de estas entropías. Pero para el caso de  $S_\pi$  no se obtiene un valor del coeficiente de correlación muy cercano a uno.

También es interesante comparar el prototipo propuesto con el obtenido por la aproximación de Thomas-Fermi reportado por Gadre [16]. De esta manera, se probó el modelo propuesto en el límite asintótico de valores grandes del número de electrones. Para este objetivo fue necesario considerar la forma asintótica de los coeficientes  $\varepsilon_n(N)$ , en la ex-

	$m$	$m_1$	$c$	$R$
$S_\rho$	-0.4235	-1.7676	3.8526	0.9909
$S_\pi$	- <sup>b</sup>	0.7380	2.2180	0.9680
$S_t$	-0.2158	-0.9966	6.2086	0.9953

Tabla 7.5: Valores de los parámetros y del coeficiente de correlación  $R$ , que resulta del ajuste lineal de  $S_\rho$ , de  $S_\pi$  y de  $S_t$  a la función tipo  $S = N(m \ln(I_1) + m_1 \ln(N) + c)$  para los átomos neutros ( $1 \leq Z \leq 36$ ).

<sup>b</sup> Note que este valor no está incluido debido a que la ecuación 7.8 no presenta dependencia en  $\ln(I_1)$ .

presión para la energía de ionización (ecuación 7.12). Así,  $\ln(I_1) \sim 2.333 \ln(Z) + k$ , donde  $k$  es una constante que depende de la solución del problema de Thomas-Fermi. Al sustituir esta última expresión en la ecuación 7.14, se obtienen las formas de las entropías informacionales propuestas por Gadre. Nuestros prototipos son consistentes con el modelo de Thomas-Fermi para valores grandes de  $N$ .

## CAPITULO 8

# Estudio de la relación entre medidas entrópicas y la correlación electrónica

### 8.1 Relación de Gell-Mann-Brueckner y correcciones

Como se mencionó en la introducción, la energía de correlación de Gell-Mann y Brueckner ( $E_c^{GB} = AS_\rho + BN$ ) puede relacionarse con la entropía en el espacio de posición  $S_\rho$ . En el desarrollo de este trabajo esta relación fue analizada e interpretada.  $S_\rho$  fue calculada usando el método de interacciones de configuraciones (*CISD/6-311G*) ( $Z = 1-36$ ) y los valores de la energía de correlación fueron tomados del libro de L. Szasz [97], (ver Fig. 8.1) donde la energía de correlación experimental se define como la energía total experimental (suma de las energías de ionización experimentales con signo negativo) menos la energía de Hartree-Fock.

En la Fig. 8.1 se pudo notar una forma funcional muy parecida entre los dos conjuntos de valores de correlación electrónica. Es decir, se observó en las dos curvas la periodicidad de las dos capas visibles. Los comportamientos son similares pero existe una sobrestimación de la correlación electrónica en los valores de la energía de correlación de Gell-Mann y Brueckner. Un análisis similar fue realizado por Grassi *et al.* [76],



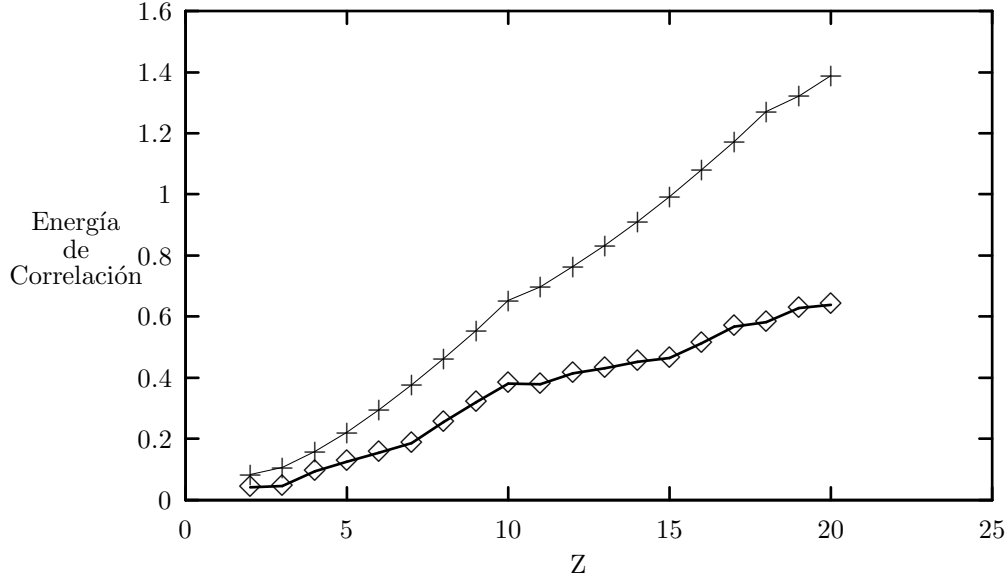


Figura 8.1: Valores de las energías de correlación en unidades atómicas para átomos neutros, usando  $S_\rho$  (+) y los valores experimentales (◇).

considerando dependencias de la energía de correlación con respecto a  $Z$  pero usando la entropía en el espacio de posición como la obtenida dentro de la aproximación de Thomas-Fermi. El comportamiento de la energía de correlación (G-B) en la Fig. 8.1 presenta una dependencia muy parecida a la establecida por March [98] pero ambas en forma sobrestimada. La deficiencia del método usado para predecir la energía de correlación se debe a que proviene de un desarrollo del gas de electrones ligeramente no-homogéneo. Además, como se ha analizado en la teoría de los funcionales de la densidad, este desarrollo se encuentra dentro de la teoría local de la TFD y es necesario incluir los gradientes de la densidad de carga para obtener una mejor aproximación. Además, nuestro tratamiento no toma en cuenta el efecto de polarización de espín, otra consideración necesaria si se desea obtener valores relativamente buenos de energía de correlación. Un estudio adecuado sobre este análisis dentro de la teoría de los funcionales de la densidad está en el libro de Parr [99]. Considerando las correcciones SIC (ecuación 3.17) y anti|| (ecuación 3.18) se puede redefinir la energía de correlación de Gell-Mann Brueckner. Con este objetivo se

usaron los 2 primeros términos de las expresiones de la energía de correlación por partícula en las ecuaciones (3.19) y (3.20) (aproximación de un gas de electrones altamente denso) y se obtuvo que:

$$E_c^{GB(SIC)} = A'S_\rho + B'N, \quad (8.1)$$

$$E_c^{GB(anti)} = A'S_\rho + B''N, \quad (8.2)$$

donde  $A' = 0.00518$ ,  $B' = -(0.02852 + 0.00518 \ln N)$  y  $B'' = -0.03207$ . Como se aprecia en las ecuaciones anteriores, los coeficientes del primer término quedan divididos entre 2 comparado con  $A$ , pero en el caso del segundo coeficiente, para la aproximación SIC se obtiene una dependencia en  $N$ , no así para el caso de la aproximación *anti* ||. Ambos valores de energía de correlación son iguales (0.04321) para  $N = 2$ . Los valores de la energía de correlación se acercan bastante a los valores experimentales usando estas correcciones en átomos neutros como se muestra en la Fig. 8.2.

Este análisis también se puede extender a series isoelectrónicas. Consideremos por simplicidad el caso de la serie de helio ( $N = 2$ ). Si sustituimos la definición de entropía total  $S_t = S_\rho + S_\pi$  en la ecuación 8.2 y considerando a  $S_\pi$  en la forma asintótica del espacio de momentos (ajustada a valores de cálculos de CI como  $S_\pi = 6.5545 \ln Z + 2.0484$ ) entonces se puede obtener la siguiente relación entre la energía de correlación y  $S_t$ :

$$E_c^{GB(anti)} = A'S_t - 0.00339 \ln Z - 0.07475, \quad (8.3)$$

donde se puede notar que la dependencia en  $Z$  de  $E_c^{GB(anti)}$  es de tipo  $-\ln Z$  como ya se ha demostrado dentro de la aproximación LSD [39]. Este comportamiento no coincide con el que se conoce de  $E_c$  ya que este tiende a un valor constante cuando crece la carga nuclear en la serie isoelectrónica.

Si comparamos la expansión de  $S_t$  en la ecuación 7.13 con la proveniente de  $E_c$  vemos

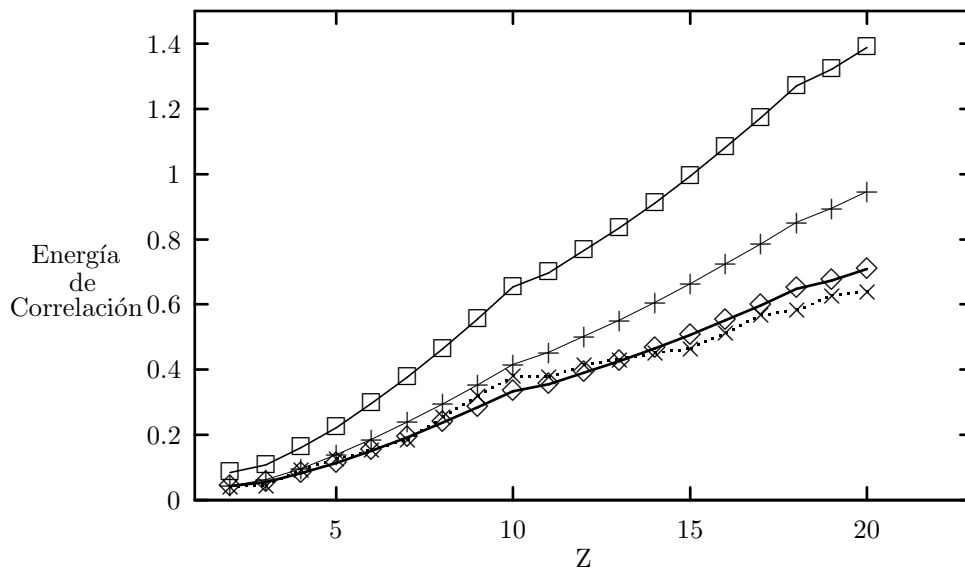


Figura 8.2: Valores de las energías de correlación para átomos neutros: experimentales de la ref. [97] ( $\times$ ), usando la aproximación SIC (+), dentro de la aproximación Anti|| ( $\diamond$ ) y dentro de la aproximación de Gell-Mann Brueckner ( $\square$ ).

que tienen el mismo tipo de desarrollo. En particular, para la serie del He, si ajustamos con 3 parámetros y 9 puntos podemos obtener que

$$S_t = 10.3617 + 0.103626 \frac{1}{Z} + 0.2621 \frac{1}{Z^2}, \quad (8.4)$$

$$E_c = -0.04669 + 0.01008 \frac{1}{Z} - 0.00159 \frac{1}{Z^2}. \quad (8.5)$$

Estas ecuaciones nos demuestran que ambas cantidades tienden a un valor constante cuando la carga nuclear aumenta en la serie isoelectrónica. Además, tienen el mismo signo en el coeficiente del segundo término ( $1/Z$ ). Los valores de los coeficientes para la entropía total difieren de aquellos reportados anteriormente en la Tabla (7.4) debido a que se usaron diferentes cantidades de puntos en el ajuste. Los desarrollos de  $1/Z$  para  $S_t$  y  $E_c$  fueron usados como una guía para examinar la conexión entre la energía de correlación

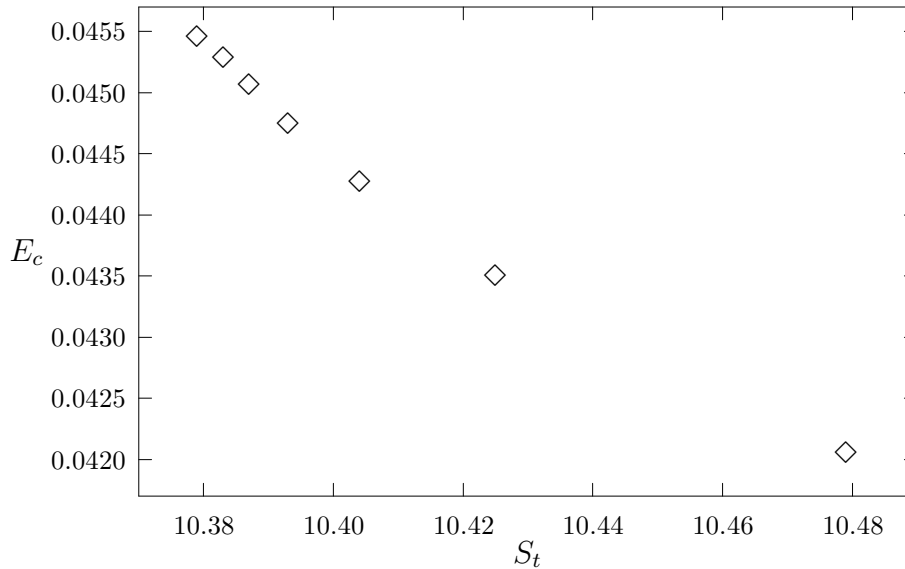


Figura 8.3: Valor absoluto de la energía de correlación exacta,  $E_c$ (a.u), contra  $S_t$ , la entropía total obtenida de cálculos de interacción de configuraciones, para la serie isoelectrónica del helio.

y la entropía total. En la Figura 8.3 se presentan los valores de las energías de correlación exactas de la serie isoelectrónica del helio [94] contra la entropía total obtenida de cálculos de CI. Se notó un comportamiento lineal, con desviaciones en el extremo derecho de la gráfica.

También sería interesante analizar la forma de obtener nuevas medidas de correlación considerando distancias informacionales entre densidades de Hartree-Fock y de interacción de configuraciones que podrían ayudar a un mejor entendimiento de la correlación electrónica.

Parte de estos resultados y los que se presentaron en el capítulo anterior, han sido publicados recientemente [82].

## CAPITULO 9

# Entropías informacionales de densidades de 1- y 2- electrones. Relaciones de incertidumbre en sistemas atómicos

### 9.1 Análisis de la medida informacional de incertidumbre usando la densidad de carga

En este capítulo analizaremos primeramente la entropía total  $S_t$  proveniente de las entropías de las densidades de carga en el espacio de posición y de momentos y su límite inferior dada por la ecuación 6.4. Este límite inferior para la entropía total usando la relación de Gadre *et al.* ( $S_t \geq 3N(1 + \ln \pi) - 2N \ln N$ ) implica que  $S_t$  puede ser negativa para  $N \geq 25$ . Como se puede notar en la figura 7.7 para el caso de átomos neutros no se han obtenido valores negativos de  $S_t$ . Sin embargo, el prototipo usado por Gadre para  $S_t$  que proviene de la aproximación de Thomas-Fermi ajustado por mínimos cuadrados para átomos neutros que tiene la forma  $S_t \approx N(6.257 - 0.933 \ln N)$  [16] predice valores negativos al tener un máximo para  $N \approx 301$  y un cero para  $N \approx 818$ . Además, si usamos un

cálculo más exacto como es el caso de CISD (interacción de configuración con excitaciones simples y dobles) con un conjunto de base Gaussiana 6-311G para átomos neutros desde el H hasta el Kr, se obtiene el mismo resultado donde  $S_t \approx N(6.352 - 0.962 \ln N)$  y el máximo se alcanza para  $N \approx 270$  y el cero para  $N \approx 734$  cercanos a los obtenidos por Gadre. Como se observa en ambos casos los valores de los máximos y los ceros están en regiones muy alejadas de los elementos que existen actualmente en la tabla periódica. Entonces los parámetros de los ajustes en ambos casos verifican lo que obtuvimos de forma numérica donde los valores de  $S_t$  para átomos neutros son positivos. Esto se cumple para los átomos neutros de la tabla periódica pero todavía esta presente la posibilidad de que aparezcan valores negativos para especies más allá de los elementos de la tabla periódica y para moléculas. Entonces si  $S_t$  puede ser negativa podría traer problemas al interpretar esta cantidad como medida de información. Entonces es importante obtener un desarrollo donde estas cantidades sean siempre positivas y en esto nos enfocaremos en el siguiente párrafo.

Con el propósito de obtener cantidades positivas fue necesario transformar la ecuación 6.4 y después de algunas simplificaciones (ver Apéndice C) se obtuvo que:

$$0 \leq 3(1 + \ln \pi) \leq S_\Psi/N + S_{\tilde{\Psi}}/N \leq S_\rho^u + S_\pi^u = S_t^u, \quad (9.1)$$

donde  $S_\rho^u$  y  $S_\pi^u$  son las entropías informacionales que usan las densidades de 1-electrón en el espacio de posición y de momento (la parte diagonal de las matrices de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín o como la hemos llamado en capítulos anteriores: densidad de carga y de momentos) normalizados a la unidad  $\rho^u(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/N$ . La ventaja de usar  $\rho^u(\mathbf{r})$  y  $\pi^u(\mathbf{p})$  en lugar de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\pi(\mathbf{p})$  es que las entropías totales  $S_t^u$  siempre son positivas a diferencia de  $S_t$  donde pueden alcanzar valores negativos debido al término  $-2N \ln N$  en la ecuación 6.4. Además ha sido mostrado para el espacio de posición que  $\rho^u(\mathbf{r})$  puede ser usada como la variable principal para determinar el valor de cualquier observable para sistemas coulómicos finitos [100].

Al reescribir la ecuación anterior en términos de una única entropía informacional se

obtuvo que:

$$0 \leq S_t^u = - \int \rho^u(\mathbf{r})\pi^u(\mathbf{p}) \ln[\rho^u(\mathbf{r})\pi^u(\mathbf{p})] d\mathbf{r}d\mathbf{p}, \quad (9.2)$$

donde la correspondiente densidad de 1-electrón para esta entropía es una cuasiprobabilidad en el espacio fase y se define como  $\rho^u(\mathbf{r})\pi^u(\mathbf{p})$ . Además,  $\rho^u(\mathbf{r})$  y  $\pi^u(\mathbf{p})$  son cantidades positivas y  $\rho^u(\mathbf{r})\pi^u(\mathbf{p})$  mantiene la misma condición. Sin embargo, en el caso de las densidades individuales  $\rho^u(\mathbf{r})$  y  $\pi^u(\mathbf{p})$  pueden tener contribuciones negativas a sus respectivas entropías. Analizando la ecuación 9.2 si consideramos que el integrando sea positivo esto implica que  $0 < \rho^u(\mathbf{r})\pi^u(\mathbf{p}) \leq 1$ .

Otro detalle importante en el desarrollo del trabajo fue explorar alguna relación entre la densidad definida en la ecuación 9.2 y la función de Wigner de 1-electrón dada en la ecuación 6.6. La correspondiente entropía de Wigner de 1-electrón se definió como:

$$S_W = - \int W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (9.3)$$

Es importante mencionar que la entropía de Wigner de 1-electrón puede no estar bien definida debido a que la función de Wigner puede ser negativa en algunas regiones del espacio [84].

Para continuar el estudio se necesitaron usar las definiciones dadas anteriormente para las densidades conjuntas de distribuciones continuas (ver ecuación 2.15) y su propiedad de *subaditividad*, ecuación 2.18, [28, 29]. Usando la ecuación 2.18 y si se considera  $x$  como  $\mathbf{r}$  y  $y$  como  $\mathbf{p}$  y que todas las densidades de 1-electrón están normalizadas a la unidad se puede obtener que:

$$S_W^u \leq S_\rho^u + S_\pi^u. \quad (9.4)$$

Así vemos que la entropía de la distribución  $\rho^u(\mathbf{r})\pi^u(\mathbf{p})$  forma un límite superior para la entropía de Wigner de 1-electrón.

## 9.2 Entropías informacionales de 2-electrones

En esta parte del trabajo, se generalizó el estudio de entropías a la densidad de 2-electrones (la parte diagonal de las matrices de densidad reducida de 2-electrones independiente del espín) debido a que el orden más importante de interacción en el Hamiltoniano dentro de la física atómica y molecular es dos. Las entropías informacionales (Shannon) de 2-electrones se definieron como:

$$S_{\Gamma} = - \int \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ln \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (9.5)$$

y

$$S_{\Pi} = - \int \Pi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \ln \Pi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2, \quad (9.6)$$

donde  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y  $\Pi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  son las densidades de 2- electrones en el espacio de posición y de momentos. Se usó la convención de que ambas densidades,  $\Pi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  y  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , están normalizadas a  $\binom{N}{2}$ , el número de pares de electrones en el sistema. En lo que sigue se usaron cantidades independiente del espín.

Como primer paso fue interesante analizar las semejanzas y diferencias entre las entropías informacionales de 1- y 2- electrones. En la Figura 9.1 se presentan los valores de  $S_{\rho}$ ,  $S_{\pi}$  and  $S_t$  contra el número atómico [15] mientras que en la Figura 9.2 graficamos  $S_{\Gamma}$ ,  $S_{\Pi}$  y  $S_T = S_{\Gamma} + S_{\Pi}$  contra el número atómico para átomos neutros desde el He al Kr. Todas las densidades de 1- y 2- electrones fueron calculadas usando funciones de onda Hartree-Fock de Clementi y Roetti [101]. Las expresiones para la matriz de densidad reducida de 2-electrones independiente del espín, dentro de la aproximación de Hartree-Fock, dependen de  $\gamma^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ ,  $\gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ ,  $\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{p}', \mathbf{p})$  y  $\pi(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ , las matrices de densidad reducida de 1-electrón independiente del espín total y sus componentes, donde  $\sigma = \alpha$  o  $\beta$ . En el espacio de posición esta expresión es [94]:



$$\Gamma(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = 1/2[\gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)\gamma(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \gamma^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2)\gamma^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1)] \quad (9.7)$$

y en el espacio de momentos es:

$$\Pi(\mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_2, \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2) = 1/2[\pi(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_1)\pi(\mathbf{p}'_2, \mathbf{p}_2) - \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_2)\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{p}'_2, \mathbf{p}_1)]. \quad (9.8)$$

El primer término en cada una de las ecuaciones anteriores corresponde al término de Coulomb (Hartree) mientras que el segundo es el término de intercambio (Fock). Las correspondientes entropías de 1- y 2- electrones fueron calculadas usando el promedio esférico de la diagonal de las matrices de densidad reducida de 1- y 2-electrones independiente del espín y la integración numérica de 1- y 2- dimensiones.  $\pi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  y  $\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  fueron calculados usando la transformada de Dirac-Fourier de los orbitales de Hartree-Fock.

Se observó que existe un comportamiento similar entre las cantidades de 1- y 2- electrones. Sin embargo, existen diferencias. La estructura periódica está más enfatizada en  $S_\rho$  que en  $S_\Gamma$ . Además, la razón de disminución de  $S_\Gamma$  es mayor que la de  $S_\rho$  para valores grandes de  $Z$ .  $S_\pi$  y  $S_t$  muestran un comportamiento que es más lineal, comparado con  $S_\Pi$  y  $S_T$ , las cuales tienen una mayor curvatura.

Para la serie isoelectrónica del He fueron analizadas las entropías de 2- electrones. Por simplicidad, se estudiaron funciones de onda que corresponden al estado singlete y se usaron funciones de onda en el estado basal que permiten utilizar diferentes orbitales para cada electrón [88],

$$\Psi(r_1, r_2) = C_N(e^{-Z_1 r_1} e^{-Z_2 r_2} + e^{-Z_2 r_1} e^{-Z_1 r_2}), \quad (9.9)$$

donde  $C_N$  es la constante de normalización y  $Z_1$  y  $Z_2$  son parámetros variacionales calculados para la serie isoelectrónica (ver Apéndice A). La energía obtenida para el estado basal del átomo de helio fue igual a la reportada por Hylleraas [89] para el mismo tipo de función. En este modelo, las interacciones interelectrónicas son las responsables de que  $Z_1$  y  $Z_2$  sean diferentes. La función de onda del espacio de momentos se obtuvo aplicando

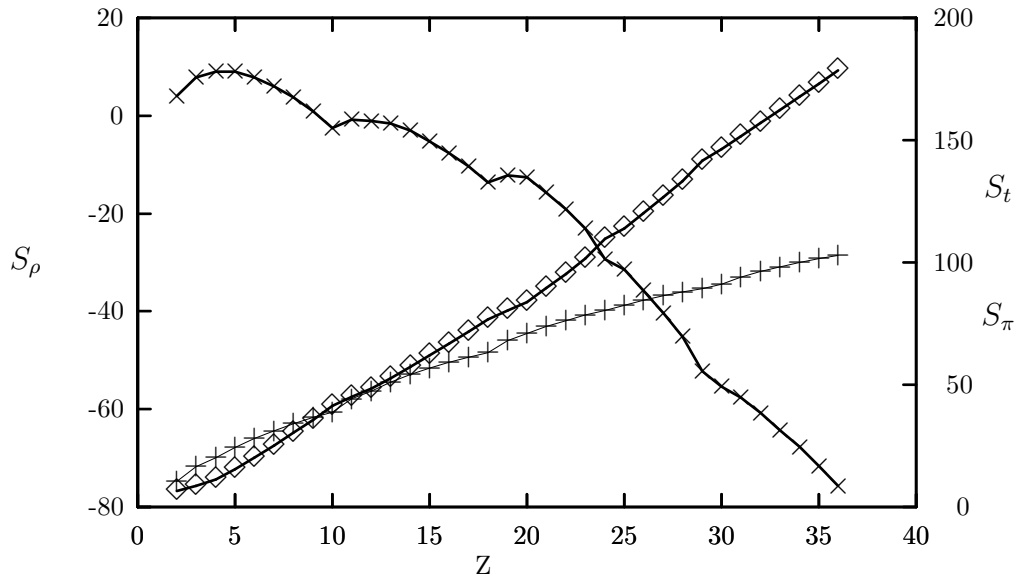


Figura 9.1: Entropías  $S_t$  (+),  $S_\rho$  ( $\times$ ), y  $S_\pi$  ( $\diamond$ ) para átomos neutros, desde el He hasta el Kr.

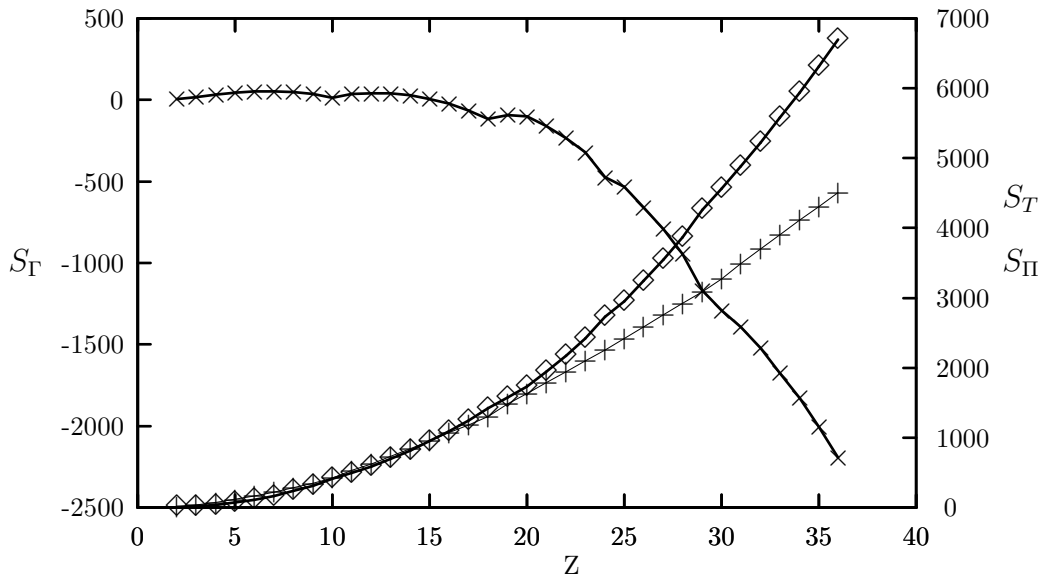


Figura 9.2: Entropías  $S_T$  (+),  $S_\Gamma$  ( $\times$ ) y  $S_{II}$  ( $\diamond$ ) para átomos neutros, desde el He hasta el Kr.

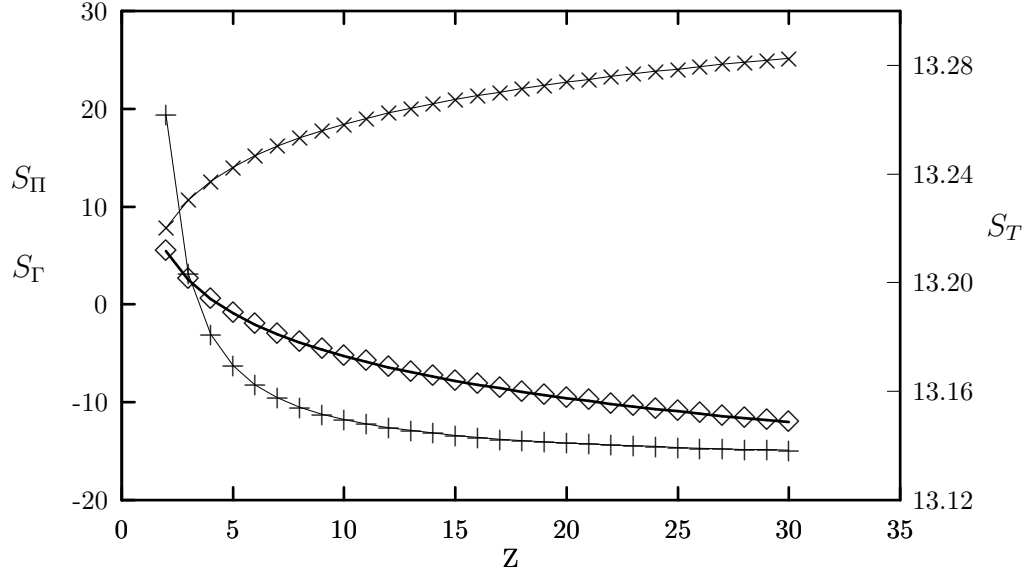


Figura 9.3: Entropías de 2- electrones  $S_T$  (+),  $S_\Gamma$  (◇), y  $S_\Pi$  (×) para la serie isoelectrónica del He ( $2 \leq Z \leq 30$ ).

la transformada de Dirac-Fourier a la ecuación 9.9. Este tipo de funciones fueron usadas anteriormente para el caso de las densidades de 1-electrón.

En la Figura 9.3 se observan los valores de las entropías de 2- electrones a medida que aumenta la carga nuclear.  $S_\Gamma$  disminuye mientras que  $S_\Pi$  se incrementa con la carga nuclear. Para la serie isoelectrónica conocemos que los efectos de correlación deben disminuir a medida que aumenta la carga nuclear y en la figura anterior notamos que la entropía total tiende a un valor constante de forma similar al comportamiento de las entropías totales de 1-electrón [82].

Se examinaron los efectos de correlación electrónica comparando las entropías de 2- electrones calculada con la función de onda correlacionada con aquellas obtenidas con los cálculos de Hartree-Fock (sin considerar los efectos de base). En la Figura 9.4 se muestra la entropía total para ambos casos. Se observó que la entropía total en el caso correlacionado es mayor que en el de Hartree-Fock. Las diferencias entre las dos parece decrecer cuando  $Z$  se incrementa de acuerdo a que criterio que los efectos de correlación

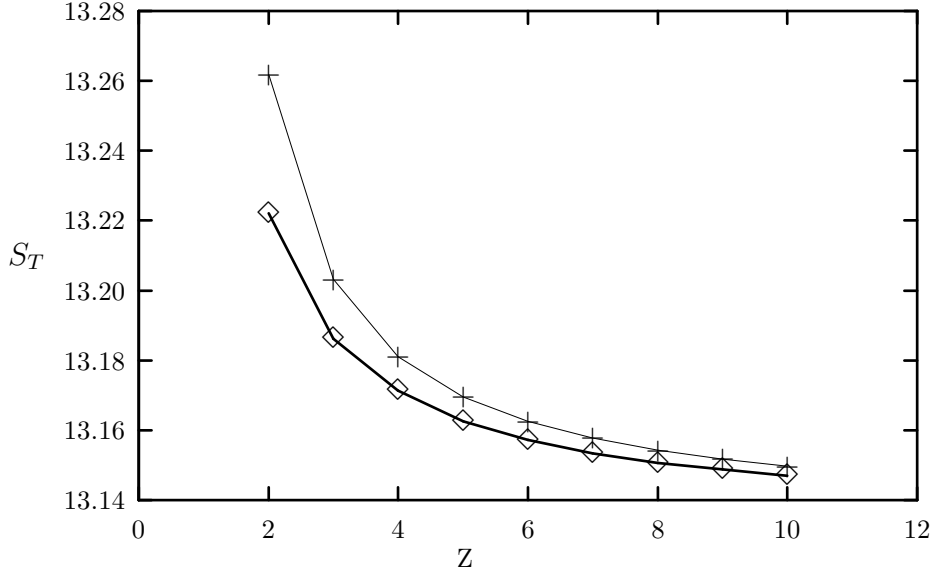


Figura 9.4: Entropías totales de 2- electrones  $S_T$  correlacionado (+) y a nivel de Hartree-Fock (◇) contra la carga nuclear para algunos elementos de la serie isoelectrónica del helio.

disminuyen cuando aumenta la carga nuclear.

Para la serie isoelectrónica del helio  $S_{\Gamma} = S_{\Psi}$  y  $S_{\Pi} = S_{\tilde{\Psi}}$ . Si usamos los valores calculados de  $S_T$  de la Figura 9.3 podemos observar que estos valores son siempre mayores que el límite inferior que corresponde a 12.868 ( $n=6$ ) (ver ecuación 6.3).

Para sistemas de más de dos electrones se obtuvo una expresión de la relación de incertidumbre para el caso de densidad de 2- electrones donde se consideró que la densidad está normalizada a la unidad  $\Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \binom{N}{2}$ . Seguimos la forma del desarrollo usado para la densidad de 1-electrón (ver Apéndice C) en la Tesis de Sears [32]. Además, usamos la definición de entropía relativa [13] dada en el Apéndice C y su propiedad de ser no-negativa (ver ecuación C.2).

Primero se definió la entropía informacional de N- electrones la cual corresponde a la entropía usando la función de onda en el espacio de posición de N-electrones,  $\Psi$ ,

$$S_{\Psi} = - \int \Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \ln \Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (9.10)$$

La entropía informacional de 2- electrones usando densidades normalizadas a la unidad (normalización de Coleman) en el espacio de posición se definió como:

$$S_{\Gamma}^u = - \int \Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ln \Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (9.11)$$

Usando la indistinguibilidad de los electrones se obtuvo,

$$- \int \Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \ln \Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = - \int \Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \ln \Gamma^u(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (9.12)$$

y para un número par de electrones ,

$$\left(\frac{N}{2}\right) S_{\Gamma}^u = - \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \ln (\Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Gamma^u(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \dots \Gamma^u(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (9.13)$$

Considerando la diferencia entre las ecuaciones 9.13 y 9.10 y usando la ecuación C.2 se obtuvo:

$$\left(\frac{N}{2}\right) S_{\Gamma}^u - S_{\Psi} = \int \Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \ln \frac{\Psi^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \dots \Gamma^u(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \geq 0. \quad (9.14)$$

Así,  $\left(\frac{N}{2}\right) S_{\Gamma}^u \geq S_{\Psi}$ . El mismo procedimiento se puede realizar en el espacio de momentos y nos lleva a  $\left(\frac{N}{2}\right) S_{\Pi}^u \geq S_{\tilde{\Psi}}$ .

Sumando estas 2 relaciones y usando la ecuación 6.3 se obtuvo:

$$\frac{N}{2} (S_{\Gamma}^u + S_{\Pi}^u) \geq S_{\Psi} + S_{\tilde{\Psi}} \geq 3N(1 + \ln \pi) \quad (9.15)$$

o equivalentemente

$$0 \leq 6(1 + \ln \pi) \leq S_{\Gamma}^u + S_{\Pi}^u = S_T^u, \quad (9.16)$$

donde obtuvimos un límite inferior para la entropía total (la suma de las entropías de 2-electrones de posición y de momentos normalizadas a la unidad) para un número par de electrones.

Se pudo notar que  $S_T^u$  es siempre positivo y que esta relación es una generalización de la relación de incertidumbre [ecuación 6.3] a la densidad de 2-electrones. La interpretación física es similar a la dada para el caso de la densidad de 1-electrón, es decir, cuando la densidad de 2- electrones está más localizada en el espacio de posición le corresponde una densidad de 2-electrones más difusa en el espacio de momentos, donde se debe obedecer el límite inferior.

La relación entre la entropía informacional de 2- electrones normalizada a la unidad y la normalizada a  $\binom{N}{2}$  es:

$$S_{\Gamma}^u = \frac{S_{\Gamma}}{\binom{N}{2}} + \ln \binom{N}{2}. \quad (9.17)$$

Para la densidad de 2- electrones normalizada a  $\binom{N}{2}$  la ecuación 9.16 puede reescribirse como:

$$S_{\Gamma} + S_{\Pi} \geq 6 \binom{N}{2} (1 + \ln \pi) - 2 \binom{N}{2} \ln \binom{N}{2} \quad (9.18)$$

para un número par de electrones. Aunque esta relación se cumple solamente para un número par de electrones, sería interesante determinar si ésta puede ser generalizada a cualquier átomo neutro.

En la Figura 9.5, se presenta la curva de la entropía total de 2- electrones ( $S_T = S_{\Gamma} + S_{\Pi}$ ) y su límite inferior contra  $Z$  para los átomos neutros, desde el He hasta el Kr. Se observó en la Fig.9.5 que el límite inferior no sólo se cumple para aquellos átomos con un número par de electrones sino además para aquellos con un número impar de electrones. Esto sugiere que el límite inferior podría generalizarse y usarse como una medida de incertidumbre para las densidades de 2- electrones independientemente de la restricción del número par de electrones. De forma similar al caso de 1-electrón, se puede reescribir el límite en la

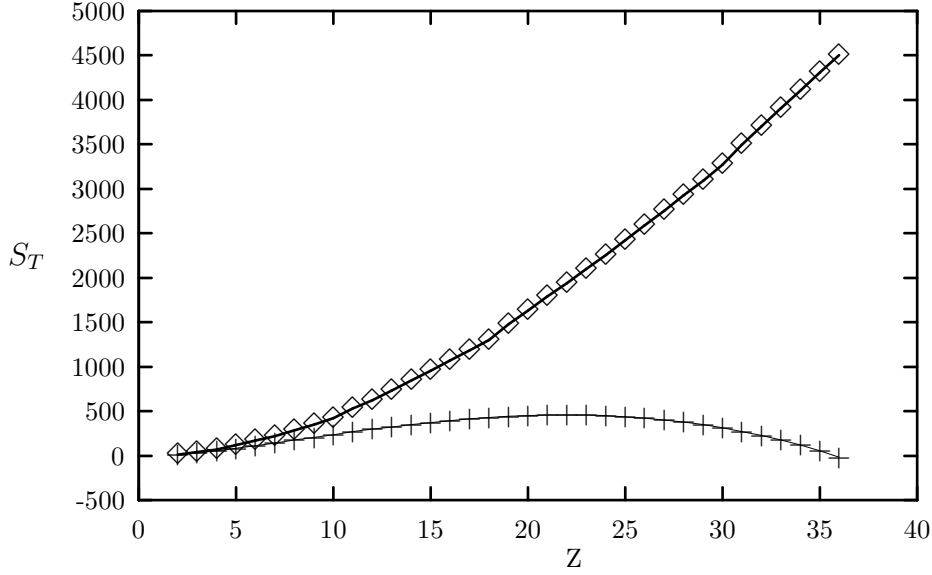


Figura 9.5: Entropías totales de 2- electrones  $S_T = S_\Gamma + S_\Pi$  ( $\diamond$ ) y su límite inferior(+) contra Z para átomos neutros, desde el He hasta el Kr.

ecuación (9.16) como una distribución de fase de cuasiprobabilidades de 2- electrones:

$$0 \leq S_T^u = - \int \Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Pi^u(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \ln[\Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Pi^u(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2, \quad (9.19)$$

donde  $\Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Pi^u(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  es la densidad cuasiprobabilística de 2-electrones en el espacio de fase. Si analizamos la ecuación anterior y consideramos que el integrando sea positivo esto implica que  $0 < \Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Pi^u(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \leq 1$ .

De manera similar al desarrollo usado para la función de Wigner de 1-electrón, se puede analizar la relación entre la densidad definida anteriormente en la ecuación 9.19 y la función de Wigner de 2- electrones dada en la ecuación 6.9 para  $k = 2$ . La correspondiente entropía de Wigner de 2- electrones se definió como:

$$S_{W_2} = - \int W_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \ln W_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \quad (9.20)$$

Aquí se debe mencionar que la entropía de Wigner de 2- electrones puede no estar bien definida debido a que la función de Wigner de 2 -electrones podría ser negativa en algunas regiones del espacio [84] (este argumento no está demostrado en la literatura para la función de Wigner de 2-electrones pero se espera que tenga regiones negativas de forma similar a la función de Wigner de 1-electrón). Después, usamos las definiciones dadas anteriormente de densidades conjuntas de distribuciones continuas (ver ecuación 2.15) y su propiedad de *subaditividad* (ecuación 2.18) [28, 29]. Usando la ecuación 2.18 y si se considera a  $x$  como  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y a  $y$  como  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  y que todas las densidades de 2- electrones están normalizadas a la unidad se pudo obtener que:

$$S_{W_2}^u \leq S_{\Gamma}^u + S_{\Pi}^u. \quad (9.21)$$

Así vemos que la entropía de la distribución  $\Gamma^u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Pi^u(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  forma un límite superior para la entropía de Wigner de 2- electrones.

También si reescribimos la desigualdad BBM [ecuación 6.3] en términos de una densidad del espacio de fase de N-electrones se obtiene:

$$S_{\Psi} + S_{\tilde{\Psi}} = - \int \Psi^2(\mathbf{r}^N) \tilde{\Psi}^2(\mathbf{p}^N) \ln[\Psi^2(\mathbf{r}^N) \tilde{\Psi}^2(\mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (9.22)$$

donde  $\Psi^2(\mathbf{r}^N) \tilde{\Psi}^2(\mathbf{p}^N)$  es la densidad del espacio de fase de N- electrones y  $\mathbf{r}^N = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N$ ,  $\mathbf{p}^N = \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N$ . Para la densidad del espacio de fase de N- electrones también se puede definir una función de Wigner de N-electrones, pero debido a que siempre trabajamos con funciones reducidas solamente estamos interesados en las funciones de Wigner de 1- y 2-electrones .



### 9.3 Relación entre las entropías informacionales de 1- y 2- electrones

Al usar la propiedad de *subaditividad* dada en la ecuación 2.18 y aplicarla a las densidades de 1- y 2- electrones en el espacio de posición se obtuvo que:

$$S_{\Gamma}^u(1, 2) \leq S_{\rho}^u(1) + S_{\rho}^u(2) = 2 S_{\rho}^u(1), \quad (9.23)$$

donde  $S_{\rho}^u(1)$  es igual a  $S_{\rho}^u(2)$  debido a la indistinguibilidad de electrones. Una relación similar se obtiene para el espacio de momentos y sumando llegamos a:

$$S_T^u = S_{\Gamma}^u + S_{\Pi}^u \leq 2(S_{\rho}^u + S_{\pi}^u) = 2S_t^u. \quad (9.24)$$

Se puede notar que al sustituir la ecuación 9.16 en la ecuación anterior se recuperó la relación de incertidumbre de la ecuación 9.1, mostrando que esta última expresión está de acuerdo con la relación de incertidumbre reportada para las densidades de 1-electrón. En la ecuación 9.24 se cumple la igualdad para el caso en que sólo se incluye el término coulombico (término de Hartree), es decir, no se incluyen los términos de intercambio ni correlación. Se verificó que este límite se obedece para átomos neutros usando los valores numéricos de las Figuras 9.1 y 9.2 y con la normalización apropiada. Este análisis se muestra en la Fig. 9.6 desde el Li hasta el Ne usando la aproximación de Hartree-Fock. No se incluye más átomos en la gráfica porque la diferencia es muy pequeña para ser notada. El hecho que el límite inferior que corresponde solamente al término de Hartree se alcance rápidamente, sugiere que los efectos de Hartree (es decir los efectos clásicos en la densidad de 2- electrones) dominan los efectos de intercambio. Además, se incluye en la Fig. 9.7 un estudio para la serie isoelectrónica del helio usando la ecuación 9.9 donde se observa que también se obedece la desigualdad anterior (ecuación 9.24). Es importante mencionar que cuando  $Z \rightarrow \infty$  en la ecuación 9.9, entonces  $Z_1 \rightarrow Z_2 \rightarrow Z$  y  $S_T^u = 2S_t^u$ . Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en la referencia [102].

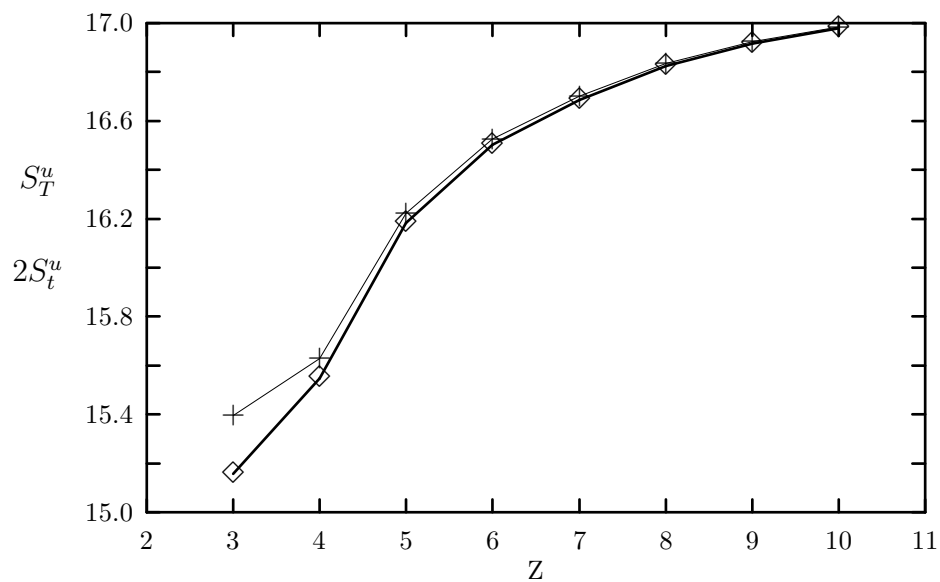


Figura 9.6: Entropías totales de 2- electrones  $S_T^u$  ( $\diamond$ ) y su límite superior  $2S_t^u$  (+) contra  $Z$  para átomos neutros desde el Li hasta el Ne.

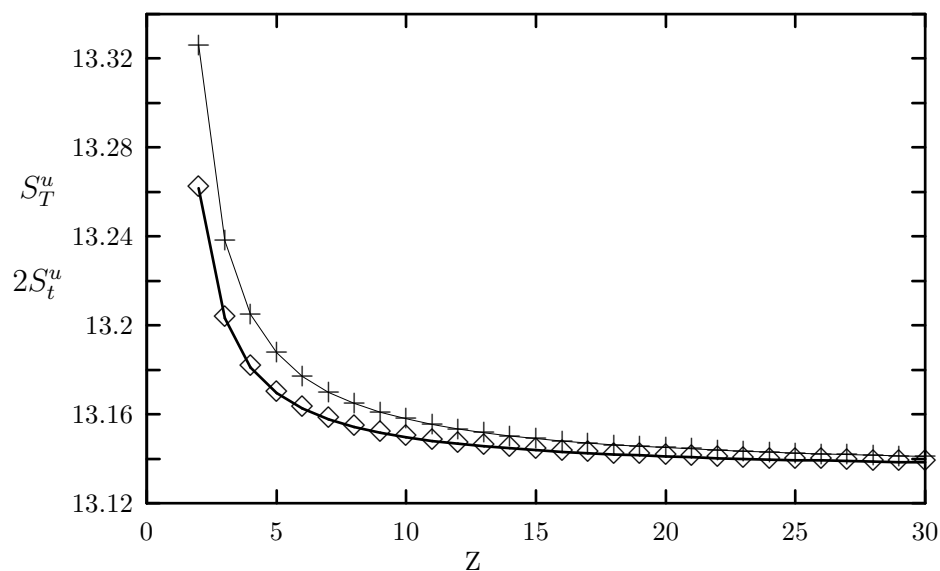


Figura 9.7: Entropías totales de 2- electrones  $S_T^u$  ( $\diamond$ ) y su límite superior,  $2S_t^u$  (+) contra la carga nuclear para la serie isoelectrónica del helio.

## CAPITULO 10

# Definición y estudio de medidas de correlación locales

### 10.1 Definición de la entropía informacional local y su relación con la medida de idempotencia local.

En la actualidad el desarrollo de distintas medidas de correlación locales han tenido relevante importancia dentro de los estudios de correlación electrónica [25, 18]. En especial el trabajo de Yasuda [25] que vincula el desarrollo de la ecuación de Schrödinger contraída con una aproximación local del funcional de energía de correlación dentro de la teoría de los funcionales de las matrices de densidad. En este capítulo se definieron y estudiaron varias medidas de correlación locales y se analizaron las conexiones entre estas.

Para el desarrollo de este trabajo usamos definiciones locales de diferentes variables. El concepto de variable local se puede definir como:

$$K = \int k(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int k(r)dr, \quad (10.1)$$

donde  $k(\mathbf{r})$  es la densidad de la cantidad  $K$  y  $k$  es la densidad promediada esféricamente y se define como:

$$k(r) = 4\pi r^2 \bar{k}(r) \longrightarrow \bar{k}(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega k(\mathbf{r}). \quad (10.2)$$

Si queremos definir una cantidad local desde una cantidad global podríamos siempre sumar una función  $f(r)$  tal que su integración sea cero, por tanto siempre existiría una ambigüedad en la definición de la cantidad local, es decir, no es única, por tanto tiene un problema de unicidad.

Cuando  $K = E_c$  tenemos que  $k(r) = e_c(r)$  es la densidad de energía de correlación promediada esféricamente. Si deseamos obtener un funcional para la energía de correlación mejorado se necesita trabajar con la densidad de energía de correlación promediada esféricamente exacta. Pero es evidente que no hay una única definición de  $e_c$  debido al problema de unicidad comentado anteriormente.

Para obtener la definición de la medida de idempotencia de forma local usamos la ecuación 5.17 analizada en los antecedentes que expresa la normalización del hueco de coulomb, donde se obtuvo que:

$$\int d1d2u_2(1,2) = \sum_i (n_i - n_i^2). \quad (10.3)$$

Pero de esta relación no se puede obtener una forma única para la medida local de idempotencia. Es decir, aparece el problema de unicidad vinculado a las definiciones de cantidades locales a partir de cantidades globales. Entonces para evitar tener este tipo de problemas al definir la medida de idempotencia local (hueco de correlación local) si solo conocemos que su normalización es la medida de idempotencia (cantidad global), usamos el trabajo de Csányi y Arias [45, 46] donde proponen una forma reconstruida para la matriz de densidad de 2-electrones en función del desarrollo espectral de la matriz de densidad reducida de 1-electrón (ver ecuación 4.17). Usando la expresión de la ecuación 4.17 se puede verificar fácilmente que su normalización corresponde con el número de pares de electrones del sistema. De esta expresión se separó la expresión para el hueco de correlación o cúmulo como:

$$u_2(1, 2) = \sum_{i,j} \sqrt{n_i(1-n_i)} \sqrt{n_j(1-n_j)} \psi_i(1) \psi_i^*(2) \psi_j(2) \psi_j^*(1). \quad (10.4)$$

Haciendo uso de la propiedad de ortonormalidad de los orbitales naturales se procedió a calcular la medida de idempotencial local:

$$u_2(r_1) = 4\pi r_1^2 \int dr_2 4\pi r_2^2 \bar{u}_2(r_1, r_2) = 4\pi r_1^2 \sum_i (n_i - n_i^2) \chi_i^s(r_1) \chi_i^{*s}(r_1), \quad (10.5)$$

donde  $\bar{u}_2(r_1, r_2)$  es el promedio esférico sobre las dos coordenadas independientes del espín del cúmulo de la ecuación 10.4. La expresión de orden k se definió como:

$$u_2^k(r_1) = 4\pi r_1^2 \sum_i (n_i - n_i^k) \chi_i^s(r_1) \chi_i^{*s}(r_1). \quad (10.6)$$

De forma similar a la relación de la medida de idempotencia con la entropía de Jaynes de forma global (ver ecuación 5.19), ahora obtenemos localmente que:

$$\left( \frac{du_2^k(r)}{dk} \right)_{k=1} = s_j(r) = -4\pi r^2 \sum_i n_i \ln n_i \chi_i^s(r) \chi_i^{*s}(r). \quad (10.7)$$

Como se nota en los resultados anteriores ya contamos con una definición local de medida de idempotencia y de entropía de Jaynes. Estas cantidades en sus expresiones en forma global, como se explicó en los antecedentes, tienen gran importancia en estudios de correlación.

Con el propósito de verificar el comportamiento local de estas cantidades, se estudiaron las series isoelectrónicas del He, Be y Ne.

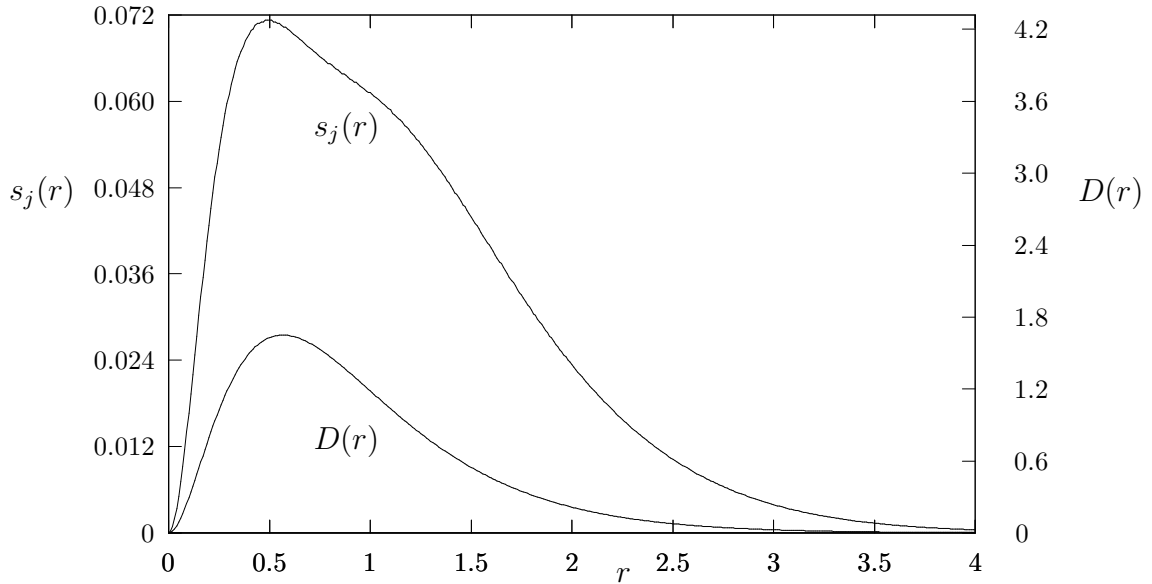


Figura 10.1: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de He.

## 10.2 Estudio de las entropías informacionales locales. Comparación con la medida de idempotencia local y la energía de correlación local.

Primero se analizó la serie isoelectrónica del He. En las Figuras 10.1, 10.2 y 10.3 se observan 3 elementos de esta serie isoelectrónica. Como se aprecia en estas figuras, los máximos de las dos curvas  $s_j(r)$  y  $D(r)$  se encuentran en la misma región del espacio. En el caso del He aparece un hombro después del máximo de  $s_j(r)$  que tiende a desaparecer al aumentar la carga nuclear en la serie isoelectrónica. Además, el valor del máximo de  $s_j(r)$  tiende a disminuir a medida que aumenta la carga nuclear mientras que el valor del máximo de  $D(r)$  aumenta. Si incluyéramos más elementos de la serie isoelectrónica las curvas serán muy semejantes.

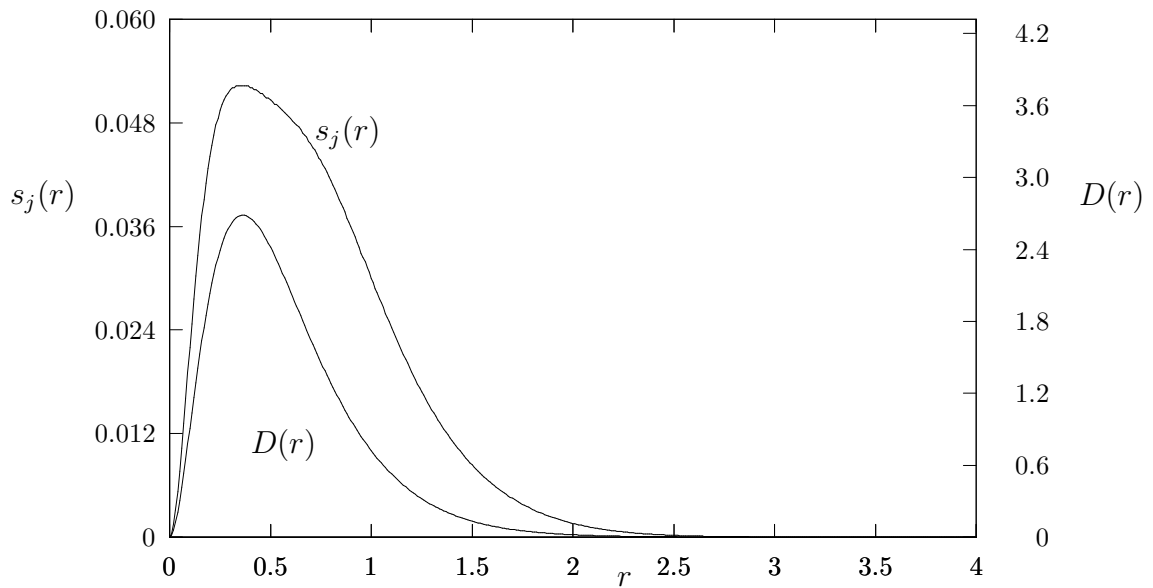


Figura 10.2: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el  $Li^+$ .

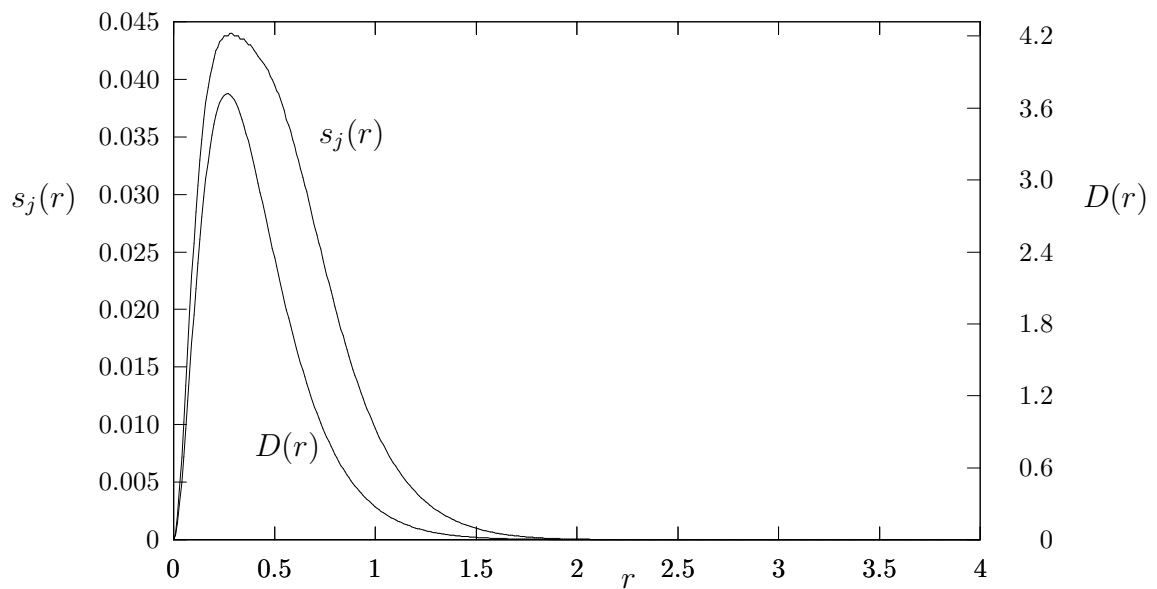


Figura 10.3: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el  $Be^{+2}$ .

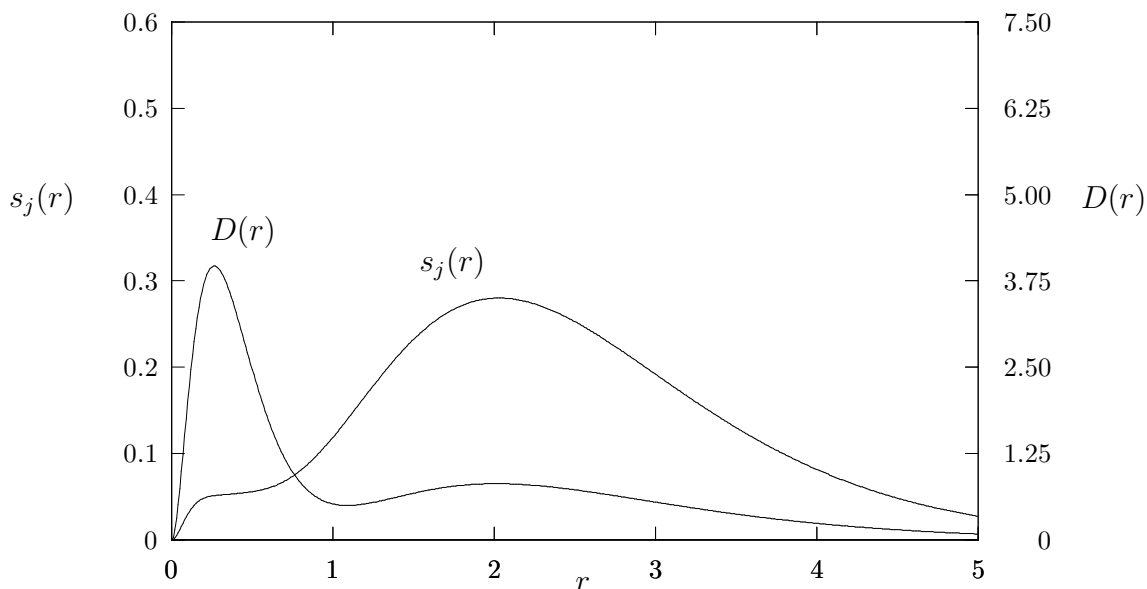


Figura 10.4: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de  $Be$ .

Para el caso de la serie isoelectrónica del  $Be$  usamos una base  $8s6p6d3f3g$ . En las Figuras 10.4, 10.5 y 10.6 se observan 3 elementos de la serie del  $Be$ . En estas figuras podemos notar que el máximo de  $s_j(r)$  se encuentra en la misma región que el segundo máximo de  $D(r)$  y se puede entender debido a que los números de ocupación son más diferentes de cero y de uno en esta región. Además, la parte en forma de hombro que tiene la curva de  $s_j(r)$  en la primera capa tiende a eliminarse a medida que aumenta la carga nuclear, lo que refleja el hecho que los números de ocupación en esta región tienden muy rápidamente a cero y uno a medida que aumenta la carga nuclear en la serie isoelectrónica. Además, a diferencia de la serie isoelectrónica del helio, en este caso el máximo de  $s_j(r)$  tiende a aumentar a medida que aumenta la carga nuclear. Este resultado se puede interpretar como consecuencia en la diferencia del tipo de correlación que presentan los sistemas de 4 electrones con respecto a los de 2 electrones.

Posteriormente, nos interesamos en saber de que orbitales naturales provenían las mayores contribuciones a las entropías informacionales locales. Con este objetivo se graficaron en la Figura 10.7 las contribuciones más relevantes por orbitales,  $s_j^o(r)$ , de la entropía de



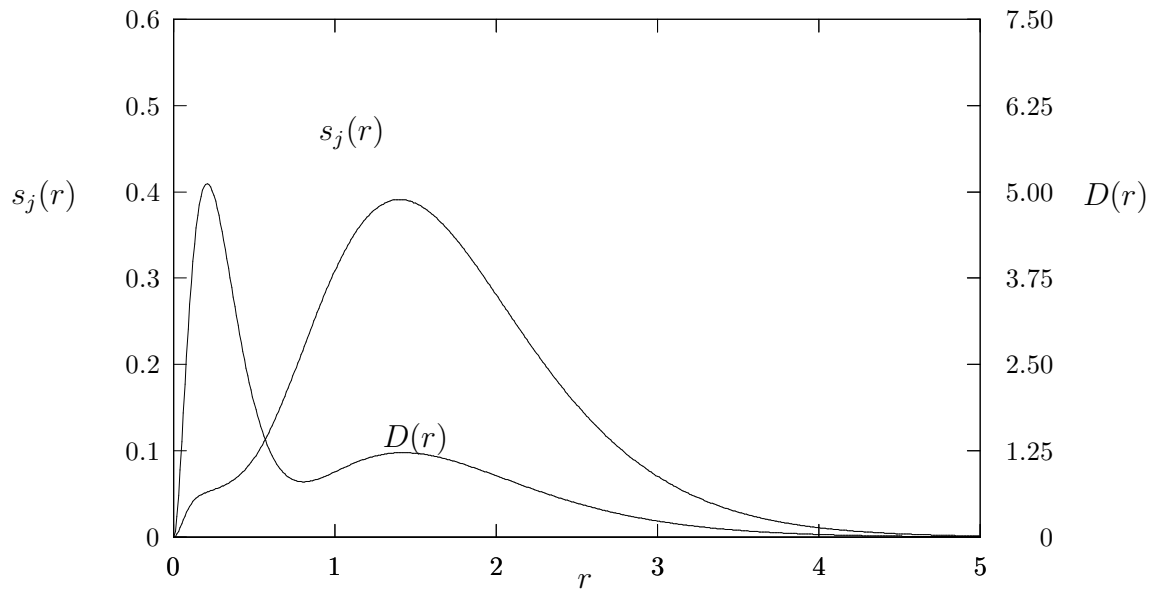


Figura 10.5: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de  $B^{+1}$ .

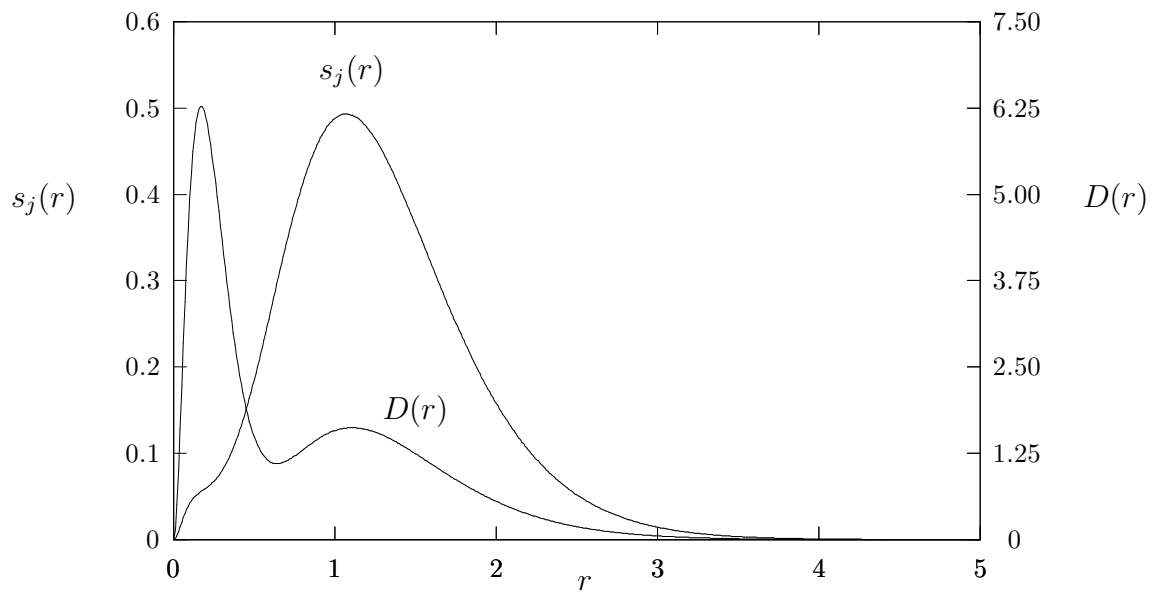


Figura 10.6: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de  $C^{+2}$ .

Jaynes local,  $s_j(r)$ , para el átomo de Be, definido como

$$s_j^o(r) = -4\pi r^2 n_i \ln n_i \chi_i^s(r) \chi_i^{*s}(r). \quad (10.8)$$

Como se observa en la figura la contribución más importante proviene del primer orbital natural tipo  $p$  ( $p2$ ) que corresponde con un orbital virtual de Hartree-Fock. Pero también tiene contribuciones importantes de los orbitales naturales  $2s$  y del segundo orbital natural tipo  $p$  ( $p3$ ). Una de las razones para explicar porque aparece la contribución del orbital natural  $p2$  como la más importante a la entropía de Jaynes local es la naturaleza no dinámica de la correlación presente en el *Be*. En sistemas de cuatro electrones aparece el problema de degeneración de los orbitales  $2s$  y  $2p$  que nos imposibilita poder describir el estado basal del sistema de forma adecuada con un solo determinante, este problema se le conoce como correlación no dinámica al estar relacionada con la función de onda que se utiliza y no con el hamiltoniano. En estos sistema de cuatro electrones a medida que aumenta la carga nuclear en la serie isoelectrónica los números de ocupación no tienden exactamente a cero y uno como en sistema no degenerados.

Además, en la Figura 10.8 se graficaron la medida de idempotencia local,  $u(r)$  y la entropía de Jaynes local,  $s_j(r)$ , donde se nota que ambas curvas tienen comportamiento similares en la región de valencia y tienden a cero cerca al núcleo. Para el caso de la medida de idempotencia local tambien nos interesa saber de que orbitales provienen las mayores contribuciones y así se puede comparar con el caso de la entropía de Jaynes local. Las contribuciones por orbitales naturales de la medida de idempotencial local,  $u^o(r)$ , para el átomo de Be se observan en la Figura 10.9 (se incluyeron solamente las contribuciones más importantes) definido como

$$u^o(r) = 4\pi r_1^2 (n_i - n_i^2) \chi_i^s(r_1) \chi_i^{*s}(r_1). \quad (10.9)$$

Como se observa en la figura las contribuciones más importantes provienen de forma muy similar de los orbitales naturales  $p2$  y  $2s$  que corresponde con un orbital ocupado y virtual de Hartree-Fock. También aparece una pequeña contribución del orbital  $1s$ .

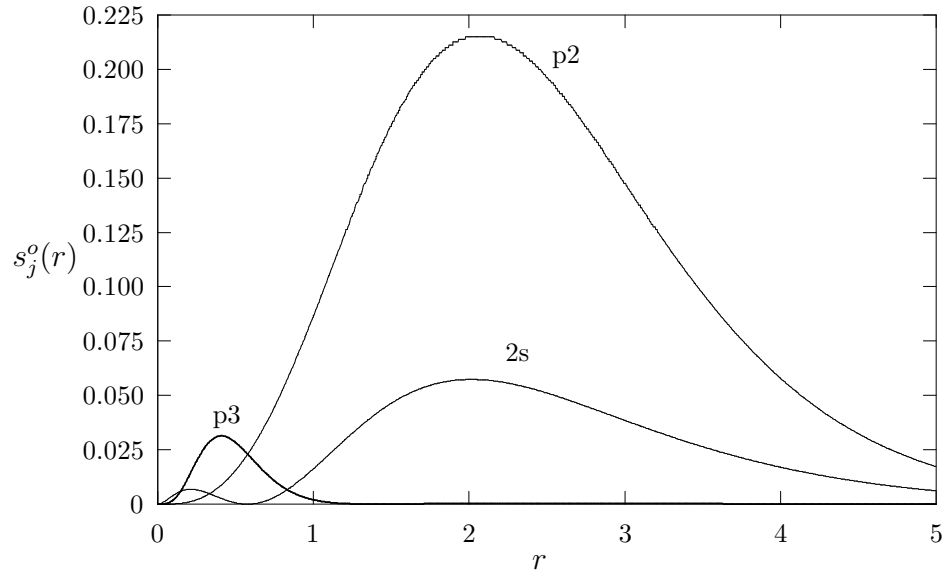


Figura 10.7: Valores de entropía de Jaynes local por orbital,  $s_j^o(r)$ , para el átomo de *Be*.

Una de las razones para poder explicar porque aparece la contribución de los orbitales *p2* y *2s* como las más importantes y con contribuciones muy similares es la naturaleza no dinámica de la correlación presente en el *Be* como se analizó anteriormente para el caso de las contribuciones por orbitales  $s_j^o(r)$ .

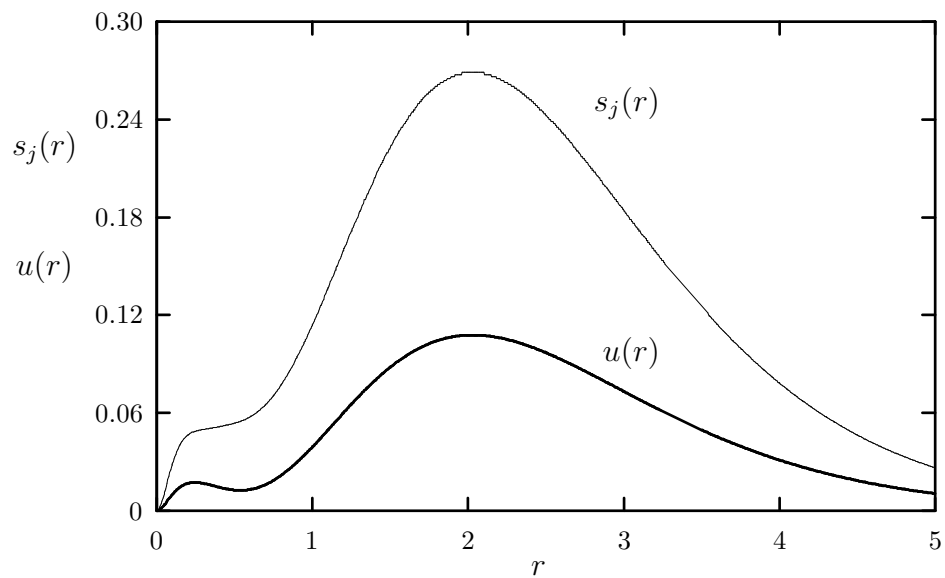


Figura 10.8: Valores de la medida de idempotencia,  $u(r)$ , y de la entropía de Jaynes local,  $s_j(r)$ , para el átomo de  $Be$ .

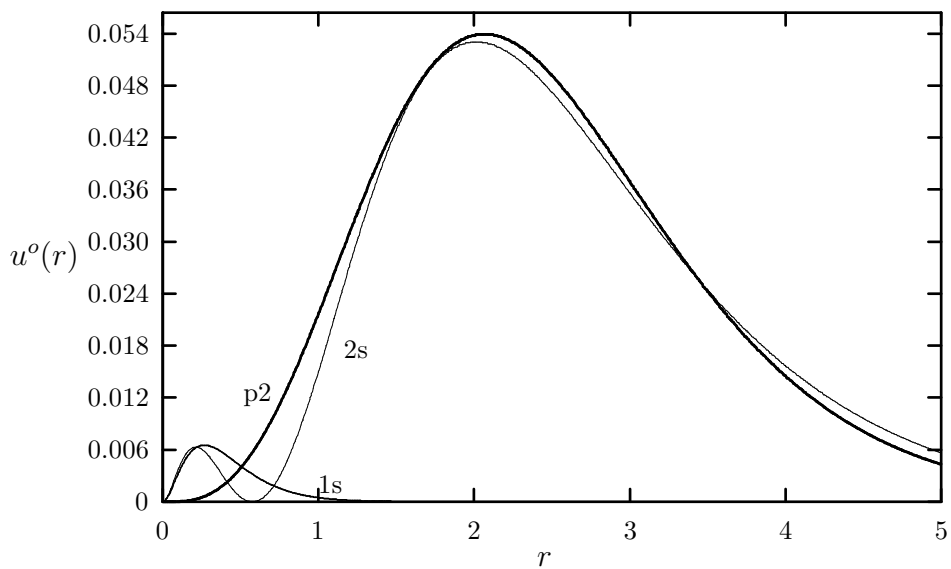


Figura 10.9: Valores de la medida de idempotencia por orbital,  $u^o(r)$ , para el átomo de  $Be$ .

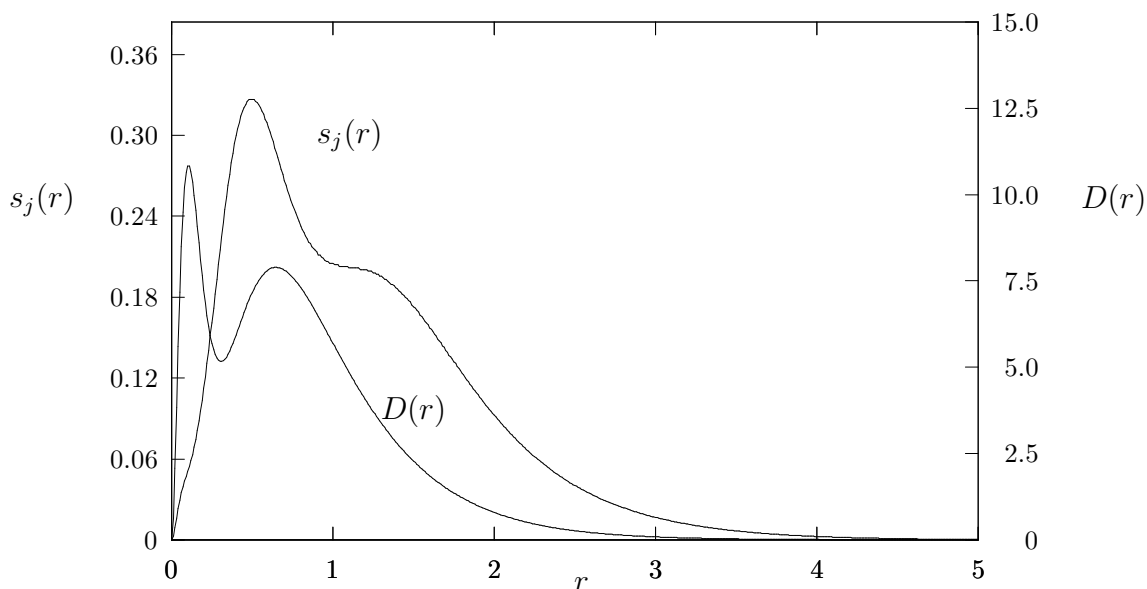


Figura 10.10: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de  $Ne$ .

Para el caso de la serie isoelectrónica del  $Ne$  usamos una base  $6s7p3d2f1g$ . En las Figuras 10.10, 10.11 y 10.12 se observan 3 elementos de la serie del  $Ne$ . Como se puede apreciar, el segundo máximo de  $D(r)$  se encuentra en la misma región que el máximo de  $s_j(r)$  y la parte en forma de hombro en la curva de  $s_j(r)$  en la región de valencia tiende a eliminarse a medida que aumenta la carga nuclear.

En la Figura 10.13 se graficaron las contribuciones más relevantes por orbitales,  $s_j^o(r)$ , de la entropía de Jaynes local,  $s_j(r)$ , para el átomo de  $Ne$  de acuerdo a la ecuación 10.8. Como se observa en la figura las contribuciones más importantes provienen del segundo orbital natural tipo  $p$  ( $p3$ ) y del primer orbital natural tipo  $d$  ( $d3$ ) que corresponden con orbitales virtuales de Hartree-Fock. Pero también tiene contribuciones importantes de los orbitales naturales  $2p$  y  $s3$ . Una de las razones para poder explicar porque aparece la contribución de los orbitales  $p3$  y  $d3$  está vinculado a la definición de entropía de Jaynes donde la velocidad de decaimiento de esta expresión en función de los números de ocupación son diferentes cerca de cero y de uno, dando un mayor peso cuando los números de ocupación están cerca de cero.

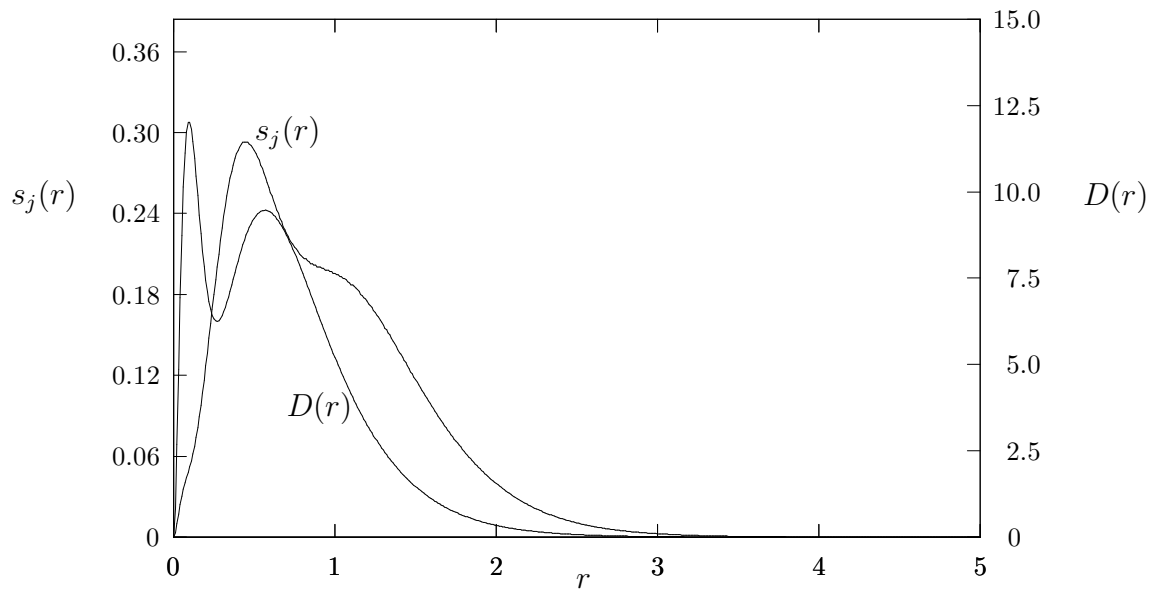


Figura 10.11: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de  $Na^{+1}$ .

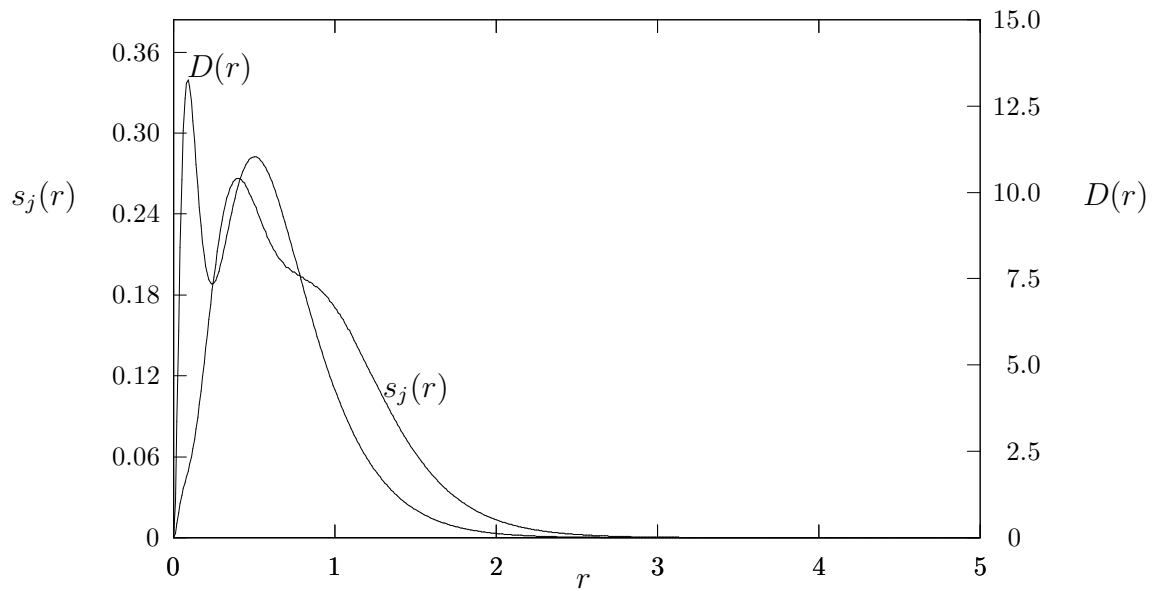


Figura 10.12: Valores de  $D(r)$  y de  $s_j(r)$  para el átomo de  $Mg^{+2}$ .

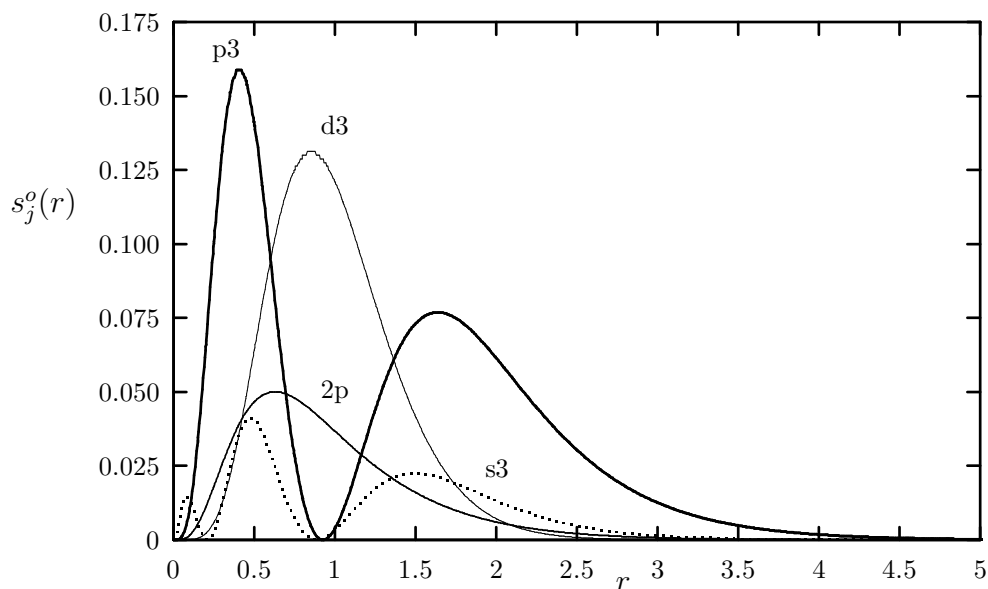


Figura 10.13: Valores de entropía de Jaynes local por orbital,  $s_j^o(r)$ , para el átomo de  $Ne$ .

Además, en la Figura 10.14 se graficaron la medida de idempotencia local,  $u(r)$  y la entropía de Jaynes local,  $s_j(r)$ , donde se nota que ambas curvas tienen comportamientos similares en la región de valencia y tienden a cero cerca al núcleo. En la Figura 10.15 se graficaron las contribuciones más importantes por orbitales de la medida de idempotencial local,  $u^o(r)$ , para el átomo de  $Ne$  de acuerdo a la ecuación 10.9. Como se observa en la figura la contribución más importante proviene del primer orbital natural tipo  $p$  ( $2p$ ) que corresponde con un orbital ocupado. También aparecen otras contribuciones importantes como son la de los orbitales naturales  $p3$ ,  $d3$  y  $2s$ . En este caso si esta claro el porque tiene una gran contribución del orbital  $2p$ , primero porque es ocupado y además debido a la naturaleza dinámica de la correlación presente en el  $Ne$ . La correlación dinámica esta relacionada directamente con el hamiltoniano del sistema y los números de ocupación en la serie isoelectrónica cuando aumenta la carga nuclear tienden a cero y uno comportandose de forma diferente a la serie isoelectrónica del  $Be$ . También podemos comparar las densidades de energía de correlación provenientes del funcional de Yasuda (DMFT),  $e_c^Y$  (ver ecuación 5.21) con el de Vosko (DFT),  $e_c^{VW}$ , definido en la referencia [103] como

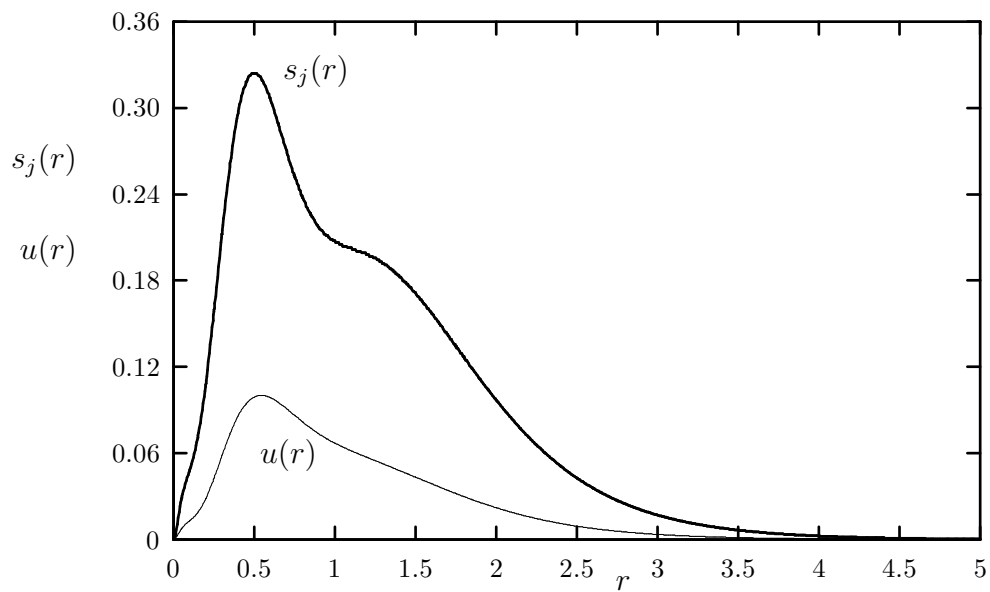


Figura 10.14: Valores de la medida de idempotencia,  $u(r)$ , y de la entropía de Jaynes local,  $s_j(r)$ , para el átomo de  $Ne$ .

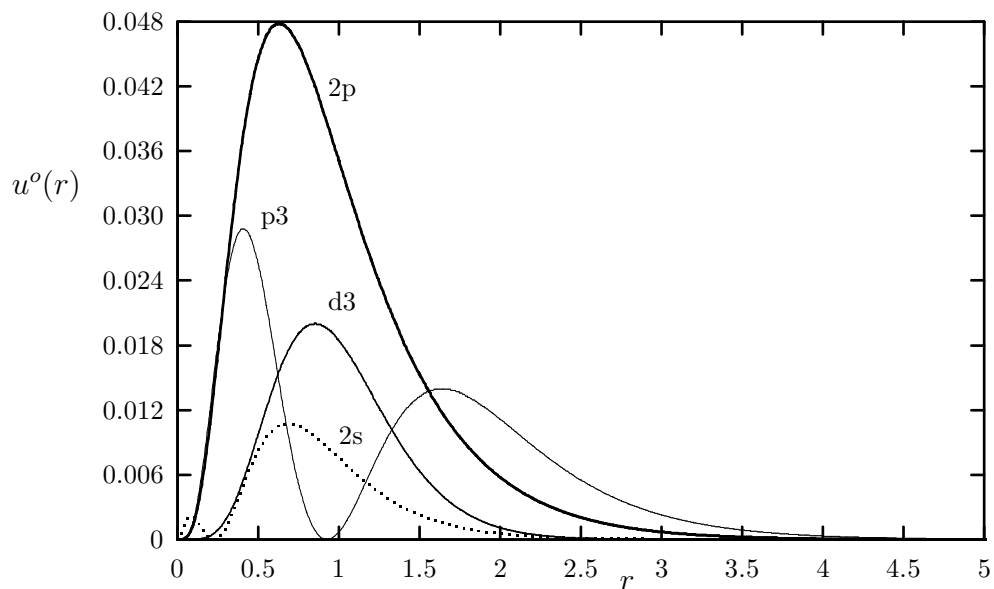


Figura 10.15: Valores de la medida de idempotencia por orbital,  $u^o(r)$ , para el átomo de  $Ne$ .



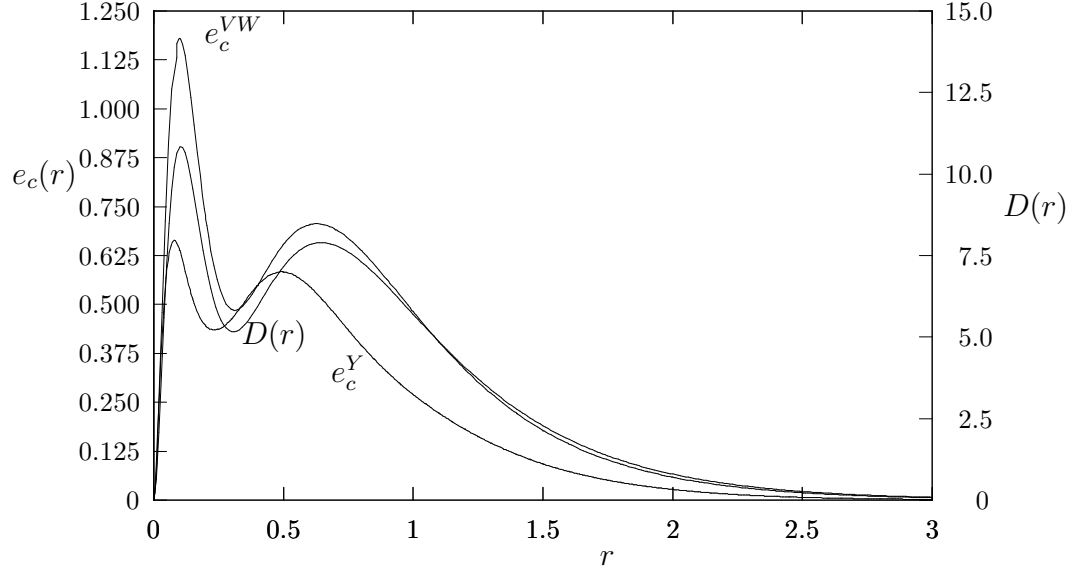


Figura 10.16: Valores de la densidad de energía de correlación usando el funcional de Yasuda y el de Vosko y la densidad radial de carga  $D(r)$  para el átomo de  $Ne$ .

$$e_c^{VW}(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left( \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right) \right\} \quad (10.10)$$

donde  $x = r_s^{1/2}$ ,  $X(x) = x^2 + bx + c$ ,  $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ ,  $A = 0.0621814$ ,  $x_0 = -0.409286$ ,  $b = 13.0720$ ,  $c = 42.7198$  y como se mencionó anteriormente  $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$ . En la Figura 10.16 se graficaron estas dos curvas y la  $D(r)$ . De donde podemos concluir que los comportamientos de  $e_c^Y$ ,  $e_c^{VW}$  y  $D(r)$  son similares y difieren de los comportamientos de la entropía local de Jaynes y de la medida local de idempotencia por tener grandes contribuciones cerca al núcleo.

Para analizar de que regiones provienen las contribuciones más importantes a la entropía de Jaynes, usamos la cantidad  $s_I(r)$  como

$$s_I(r) = \int_0^r s_j(r') dr'. \quad (10.11)$$

Esta cantidad tiene la propiedad que  $s_j(r) = \frac{ds_I(r)}{dr}$  y que  $\frac{ds_j(r)}{dr} = \frac{d^2s_I(r)}{dr^2}$ . En la Figura 10.17 se observa que para el Ne, las contribuciones más importantes comienzan en 0.3 donde existe un cambio de pendiente que coincide donde se encuentra el mínimo de la distribución radial de carga. De forma similar, para el Be (Figura 10.18) podemos notar que estas contribuciones comienzan aproximadamente en 1.0, coincidiendo también con el mínimo de la distribución radial de carga como Politzer y Parr establecieron [104]. Estos mínimos son buenas representaciones para distinguir entre las regiones de valencia y del “core”. Para el Ne podemos observar un punto de inflexión alrededor de 0.5, matemáticamente esto significa que  $\frac{d^2s_I(r)}{dr^2} = 0$  y por la relación antes vista esto corresponde a  $\frac{ds_j(r)}{dr} = 0$ , es decir, donde la función  $s_j(r)$  es un máximo, si verificamos en la figura 10.10 podemos observar que existe un máximo en esa región. Para el caso del Be ocurre de forma similar.

Estos resultados comprueban que las contribuciones más importantes para la entropía de Jaynes provienen de la región de valencia tanto en la serie isoelectrónica del Be como en la del Ne, es decir la entropía de correlación local describe solamente la correlación de la capa de valencia.

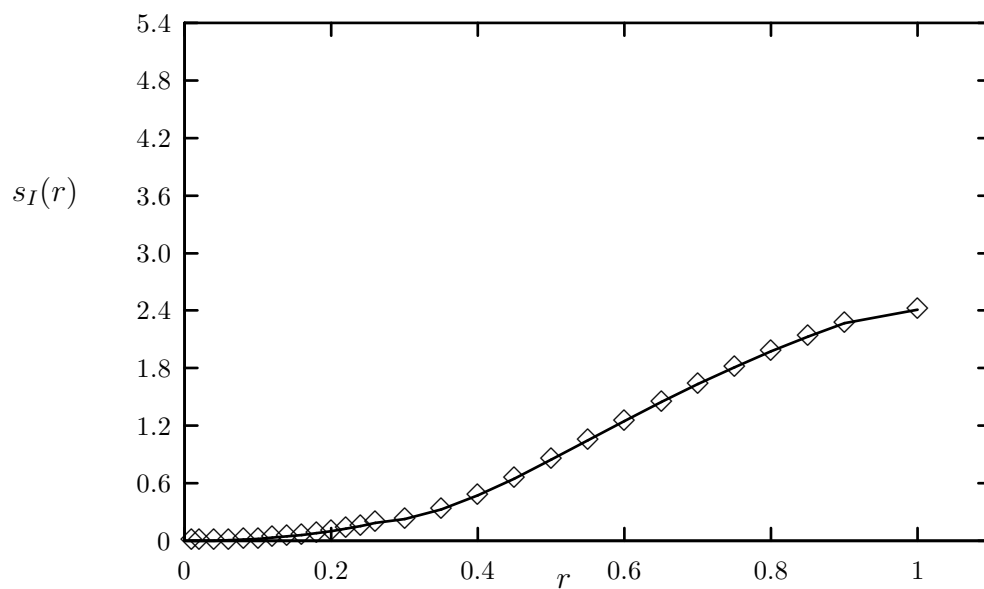


Figura 10.17: Valores de  $s_I(r)$  para el átomo de  $Ne$ .

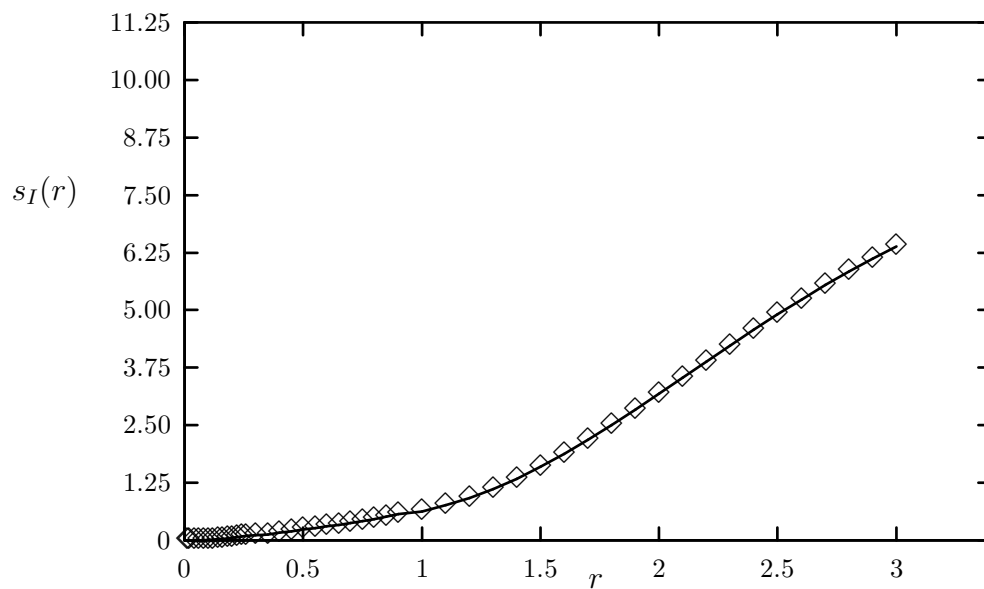


Figura 10.18: Valores de  $s_I(r)$  para el átomo de  $Be$ .

# CAPITULO 11

## Conclusiones

En el presente trabajo se logró un vínculo entre cantidades entrópicas y cantidades físicas de relevante importancia en la actualidad como es el problema de correlación electrónica y de incertidumbre en sistemas atómicos. Con el fin de entender con mayor claridad los resultados obtenidos en el trabajo, presentamos una serie de conclusiones de forma desglosada:

1. Se verificó que para átomos hidrogenoides, en sus estados basales y excitados, las dependencias de  $S_\rho$  y  $S_\pi$  con respecto a  $Z$  se cancelan al calcular la entropía total ( $S_t = S_\rho + S_\pi$ ).
2. Para la serie isoelectrónica del helio se verificó, usando un modelo sencillo, que la dependencia en  $Z$  de  $S_t$  es debido a la interacción entre electrones. También se comprobó este resultado a nivel de correlación cero (HF) con resultados altamente correlacionados (CI).
3. Se ha proporcionado evidencia de que usando una expresión analítica para las densidades con restricciones de cúspide y asintóticas, para la entropía total, esta cantidad puede ser considerada como una medida de correlación electrónica para series isoelectrónicas. Esto se logró al obtener una relación para la entropía total en términos de una diferencia logarítmica entre la primera energía de ionización experimental y la energía de la ionización del átomo hidrogenoide correspondiente.

4. Se obtuvo una expresión analítica de la entropía total en términos de  $(1/Z)$  para grandes valores de  $Z$  en series isoelectrónicas usando el desarrollo en  $1/Z$  para la energía total no relativista.
5. Se comprobó numéricamente que la dependencia en  $Z$  de la entropía informacional total para sistemas de más de un electrón tiene una forma del tipo  $(1/Z)^n$ , donde  $n$  depende del método usado en cada serie isoelectrónica y para distintas series depende del número de electrones y que este desarrollo está vinculado directamente a la expansión de  $1/Z$  de la entropía total.
6. Se presentó una expresión para la entropía total en átomos neutros, dependiente de la energía de ionización y del número atómico, que reproduce el comportamiento periódico de esta cantidad.
7. Al utilizar el modelo con restricciones de cúspide y asintóticas para la entropía total, los resultados concuerdan de forma cualitativa con aquéllos obtenidos por cálculos de CI y HF.
8. En el límite de valores grandes de  $N$ , el prototipo atómico propuesto para  $S_t$  en el presente trabajo, es similar al de Thomas-Fermi reportado por Gadre [16].
9. Se analizó numéricamente la relación existente entre la energía de correlación y las medidas de correlación informáticas para series isoelectrónicas y átomos neutros, demostrándose que estas medidas proporcionan una buena aproximación para la correlación electrónica incluida en el sistema.
10. Basado en la energía de correlación de Gell-Mann-Brueckner, que nos brinda una conexión entre la entropía informacional y la correlación electrónica, se obtuvo una descripción cualitativa para los valores experimentales de la energía de correlación. Además se obtuvieron valores cuantitativamente adecuados al usar las correcciones SIC y anti||.
11. Se demostró que existen relaciones de incertidumbre que contienen las densidades de 2- electrones, las cuales pueden ser verificadas numéricamente y se puede generalizar

a densidades de  $k$ - electrones.

12. Se demostró que existen vínculos entre la entropía total con la entropía que proviene de la función de Wigner en el espacio de fase.
13. Se mostró que la entropía de correlación local (entropía local de Jaynes) es más sensible a la correlación de la capa de valencia, a diferencia de las densidades de la energía de correlación que provienen de los funcionales de Yasuda y VWN, los cuales tienen contribuciones de todas las regiones. Además, se mostró que la entropía de correlación local tiene un comportamiento similar a la distribución radial de carga en la región de valencia.
14. La medida de idempotencia local tiene un comportamiento similar a la entropía de correlación local y ambas tienen mayor contribución en la región de valencia.
15. En las series isoelectrónicas del He y Ne, cuando crece la carga nuclear, la entropía de correlación (entropía de Jaynes) y la medida de idempotencia tienden a cero a medida que aumenta la carga nuclear, mientras que la energía de correlación tiende a un valor finito.
16. Usando  $s_I(r)$  se pudo encontrar el radio  $r_m$  para el cual las contribuciones a la entropía de Jaynes local no son despreciables. Este radio corresponde a la región donde  $D(r)$  es un mínimo. Este mínimo, también, ha sido usado por Politzer y Parr [104] para separar el átomo en regiones del “core” y de valencia.

Con estas conclusiones podemos comentar que en el presente trabajo se estudiaron las entropías informacionales en su forma discreta y continua, para sistemas atómicos y se analizaron sus vínculos con cantidades importantes en Química Cuántica como la energía de correlación y las relaciones de incertidumbre en sistemas atómicos.

## Perspectivas futuras

1. Estudiar la entropía total para moléculas pequeñas, en particular, moléculas diatómicas homonucleares planteando un modelo asintótico y de cúspide adecuado. Este tipo de modelo nos permitiría encontrar las dependencias de la entropía en función de los parámetros del sistema.
2. Estudiar las entropías de 2-electrones usando las formas correlacionadas de reconstrucción para las densidades de 2-electrones en función de los orbitales naturales y los números de ocupación y compararlo con los resultados provenientes de Hartree-Fock.
3. Generalizar las relaciones de incertidumbre a densidades de  $k$ - electrones para estudiar problemas más complejos.
4. Calcular funciones de distribuciones de cuasiprobabilidades, en particular, la función de Wigner y comparar sus valores con las desigualdades propuestas.
5. Aplicar el estudio entrópico al átomo de Hooke que constituye un sistema adecuado para estudiar problemas de correlación.

## Apéndice A

# Expresiones analíticas para la serie isoelectrónica del helio.

Para el análisis de la serie isoelectrónica del helio se usó la función de onda modelo:

$$\Psi(r_1, r_2) = C_N^{1/2}(Z_1, Z_2)(e^{-Z_1 r_1} e^{-Z_2 r_2} + e^{-Z_2 r_1} e^{-Z_1 r_2}), \quad (\text{A.1})$$

donde la constante de normalización  $C_N(Z_1, Z_2)$  es:

$$C_N(Z_1, Z_2) = \frac{1}{4\pi \left( \frac{4\pi}{(2Z_1 Z_2)^3} + \frac{32\pi}{(Z_1 + Z_2)^6} \right)}. \quad (\text{A.2})$$

A partir de la ecuación A.1 podemos obtener la densidad de carga en el espacio de posición:

$$\rho(r_1) = C_N(Z_1, Z_2) \left( \frac{2\pi e^{-2Z_1 r_1}}{Z_2^3} + \frac{2\pi e^{-2Z_2 r_1}}{Z_1^3} + \frac{32\pi e^{-(Z_1 + Z_2)r_1}}{(Z_1 + Z_2)^3} \right). \quad (\text{A.3})$$

y usando la transformada de Dirac-Fourier en la ecuación A.1 podemos obtener la función de onda en el espacio de momentos y posteriormente podemos calcular la densidad en el espacio de momentos:

$$\Pi(p_1) = C_M(Z_1, Z_2) \left( \frac{\pi Z_1^2}{32(Z_1^2 + p_1^2)^4 Z_2^3} + \frac{\pi Z_2^2}{32(Z_2^2 + p_1^2)^4 Z_1^3} + \frac{\pi Z_1 Z_2}{2(Z_1^2 + p_1^2)^2 (Z_2^2 + p_1^2)^2 (Z_2 + Z_1)^3} \right), \quad (\text{A.4})$$



donde la constante de normalización para el espacio de momentos  $C_M(Z_1, Z_2)$  es:

$$C_M(Z_1, Z_2) = \frac{1}{2\pi^3 \left( \frac{2}{(32)(Z_1 Z_2)^3} + \frac{1}{8(Z_1 + Z_2)^6} \right)}. \quad (\text{A.5})$$

Usando la función de onda A.1 podemos obtener el valor esperado del hamiltoniano que corresponde con la energía:

$$E(Z_1, Z_2) = C_N(Z_1, Z_2) \frac{\pi^2}{Z_1^3 Z_2^3} E_N, \quad (\text{A.6})$$

donde  $E_N$  es:

$$\begin{aligned} E_N = & (Z_2^2 + Z_1^2) - 2Z(Z_1 + Z_2) - \frac{4^3 Z_1^3 Z_2^3 (Z_1^2 + Z_2^2)}{(Z_1 + Z_2)^6} + \\ & \frac{4^3 Z_1^3 Z_2^3}{(Z_1 + Z_2)^4} + (Z_1 + Z_2) - \frac{4^3 Z_1^3 Z_2^3 (2Z)}{(Z_1 + Z_2)^5} - \\ & \frac{(Z_2^3 Z_1 + Z_1^3 Z_2)}{(Z_1 + Z_2)^3} - \frac{(Z_1^3 + Z_2^3)}{(Z_1 + Z_2)^2} + \frac{40 Z_1^3 Z_2^3}{(Z_1 + Z_2)^5}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Si minimizamos la expresión de la energía con respecto a  $Z_1$  y  $Z_2$  podemos obtener estos valores para todos los elementos de la serie isoelectrónica del He (ver Tabla A.1).

Tabla A.1: Valores de  $Z_1$  y  $Z_2$  optimizados usando la expresión de la energía:

$Z$	$Z_1$	$Z_2$	$Z$	$Z_1$	$Z_2$
2	1.1885	2.1832	16	14.2763	17.0987
3	2.0790	3.2949	17	15.2327	18.1423
4	2.9847	4.3897	18	16.1904	19.1846
5	3.9013	5.4734	19	17.1492	20.2258
6	4.8257	6.5491	20	18.1091	21.2659
7	5.7561	7.6187	21	19.0700	22.3050
8	6.6914	8.6835	22	20.0318	23.3432
9	7.6306	9.7443	23	20.9945	24.3805
10	8.5731	10.8018	24	21.9580	25.4170
11	9.5184	11.8565	25	22.9222	26.4528
12	10.4661	12.9088	26	23.8871	27.4878
13	11.4160	13.9589	27	24.8528	28.5222
14	12.3678	15.0072	28	25.8190	29.5560
15	13.3213	16.0537	29	26.7859	30.5891
			30	27.7533	31.6217

## Apéndice B

### Análisis de la densidad asintótica.

Existen varios estudios en el espacio de posición donde se analiza el desarrollo asintótico de la densidad de carga. Entre ellos están los realizados por M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hoffmann-Ostenhof [55] y por Katriel and Davidson [54]. Dentro de estos estudios el comportamiento asintótico de  $\rho(r)$  a grandes valores de  $r$  tiene la forma:

$$\rho(r) \sim Ar^{2\beta} \exp(-2\alpha r), \quad (\text{B.1})$$

donde  $\beta$  depende de la carga nuclear  $Z$  y del número de electrones  $N$ ,  $\alpha$  está relacionado al primer potencial de ionización  $I_1$ :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{Z - N + 1}{\alpha} - 1 \\ \alpha &= (2I_1)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Existe en la literatura un análisis obtenido por Almladh y von Barth [105] donde encuentran un expresión de la forma:

$$\rho(r) \sim A\left(1 + \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2} + \dots\right)r^{2\beta} \exp(-2\alpha r), \quad (\text{B.3})$$

en este caso, los coeficientes tienen dependencias muy complejas ( $a, b, \dots$  dependen de la polarizabilidad y de términos angulares entre otras dependencias) que para un fin práctico

es difícil trabajar con este tipo de expansión. Por esta razón, en nuestro desarrollo se usó la expresión obtenida por M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hoffmann-Ostenhof (ver ecuación B.1) sin prefactor.

En el presente trabajo se usó el análisis asintótico de la densidad como un modelo para todo el espacio. Esto implica que esta densidad modelo debe cumplir con ciertas propiedades para la densidad, primero debe normalizar al número de electrones del sistema, que se puede imponer con una constante de normalización adecuada. La otra propiedad debe ser la monotonidad. Aunque no existe una demostración analítica para confirmar que la densidad debe ser monótonicamente decreciente en todo el espacio, sí se han realizado muchos estudios numéricos donde se verifica esta afirmación [55]. Si se usa la forma asintótica obtenida por Hoffmann-Ostenhof *et al.* (monótona decreciente se puede obtener que:

$$\rho'(r) = r^{2\beta} \exp(-2\alpha r) \left(-2\alpha + \frac{2\beta}{r}\right), \quad (\text{B.4})$$

la condición de monotonidad,  $\rho' < 0$ ), cumple con esta propiedad de forma condicional, cuando  $(-2\alpha + \frac{2\beta}{r}) < 0$ . Como sabemos,  $I_1$  es siempre positiva y si  $\beta \leq 0$  entonces la densidad es monótona en todo el espacio, pero en átomos neutros donde  $\beta = \frac{1}{\alpha} - 1$  esta condición implica que  $I_1 > 1/2$  la cual se cumple solamente para los átomos H, He, N, O, F, Ne, Ar y Kr. Para el resto de los átomos neutros,  $I_1 < 1/2$ , este modelo de densidad asintótica sería no monótona. Ahora examinaremos esta condición considerando una relación con  $r$ , donde la monotonidad requiere que:

$$r > \frac{\beta}{\alpha}, \quad (\text{B.5})$$

y si  $\beta < 0$ , la condición se cumple siempre y será monótona en todo  $r$ . Si  $\beta > 0$  la densidad será monótona solamente a partir de cierto  $r$  dado. pero no sería monótona en todo el espacio como debe cumplir una densidad modelo.

En el trabajo de Morrell *et al.* [54], se utiliza un análisis mucho más sencillo y obtienen una forma asintótica para la densidad. Este análisis está contenido en el desarrollo de M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hoffmann-Ostenhof (ver ecuación B.1) pero sin el prefactor

$r^{2\beta}$ . De acuerdo a nuestro análisis, si queremos usar una densidad modelo que cumpla con las propiedades examinadas anteriormente, se debe usar la siguiente expresión [54] que no presenta problemas con la monotonicidad:

$$\rho(r) \sim A \exp(-2\alpha r). \quad (\text{B.6})$$

Si usáramos la forma asintótica de la densidad obtenida por von Barth *et al.* [105] para un análisis de monotonicidad, se obtendría que:

$$\rho'(r) = r^{2\beta} \exp(-2\alpha r) \left(-2\alpha + \frac{2}{r}(\beta - ar)\right) + O\left(\frac{1}{r^2}\right) < 0. \quad (\text{B.7})$$

Como se observa, la monotonicidad depende del valor de  $a$  y  $\beta$  y esto complicaría el análisis.

Para el caso de series isoelectrónicas, se puede usar la forma de la ecuación B.1 pero se debe analizar cada miembro de la serie de forma particular para verificar que la forma asintótica de la densidad usando el factor preexponencial no afecte la monotonicidad. Por esta razón, se podría usar la forma simplificada de Morrell como una aproximación de la ecuación B.1 para  $Z$  suficientemente grande, es decir, se puede reescribir la forma de la densidad como:

$$\rho(r) \sim r^{((I^{rel})^{1/2}-1)} \exp(-2\alpha r), \quad (\text{B.8})$$

donde  $I^{rel}$  se define en el texto del trabajo y tiende a 1 para valores grandes de  $Z$ , llevando el término preexponencial a  $r^0 = 1$ . Entonces, considerando grandes valores de  $Z$  el primer término de la expresión anterior se podría omitir sin perder generalidad (al menos para grandes valores de  $Z$ ) y llegaríamos a la expresión de Morrell. Esta expresión es usada en el desarrollo de la tesis para obtener formas analíticas para las entropías tanto en series isoelectrónicas como para átomos neutros.

## Apéndice C

# Demostración de la relación de incertidumbre informacional para las densidades de 1-electrón

Dentro de la teoría de la información, se acostumbra a usar un concepto más general de entropía que se define como entropía relativa [13] dada en la ecuación 2.14. Para las densidades de probabilidades  $p(\mathbf{r})$  y  $f(\mathbf{r})$  normalizadas a la unidad la ecuación 2.14 se puede reescribir como:

$$S(p, f) = \int p(\mathbf{r}) \ln \frac{p(\mathbf{r})}{f(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (\text{C.1})$$

La entropía relativa se considera una medida de la desviación de la densidad  $p(\mathbf{r})$  con respecto a la densidad de referencia  $f(\mathbf{r})$  y tiene la propiedad de que es no-negativa (ver teorema después de la ecuación 2.14) [13], es decir,

$$S(p, f) \geq 0. \quad (\text{C.2})$$

En todo el desarrollo, se usaron densidades de 1-electrón normalizadas a la unidad. Se definió la entropía informacional de orden N que corresponde a la entropía que usa las

funciones de ondas:

$$S_{\Psi} = - \int \Psi^2(1, \dots, N) \ln \Psi^2(1, \dots, N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (\text{C.3})$$

Por la definición de  $\rho$ , la entropía informacional de 1-electrón puede escribirse como

$$S'_{\rho} = -N \int \Psi^2(1, \dots, N) \ln \rho^u(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (\text{C.4})$$

y por la indistinguibilidad de los electrones se puede escribir:

$$- \int \Psi^2(1, \dots, N) \ln \rho^u(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = - \int \Psi^2(1, \dots, N) \ln \rho^u(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (\text{C.5})$$

y encontramos que:

$$S'_{\rho} = - \int \Psi^2(1, \dots, N) \ln (\rho(\mathbf{r}_1) \rho^u(\mathbf{r}_2) \dots \rho^u(\mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Tomando la diferencia y usando la ecuación C.2 tenemos:

$$S'_{\rho} - S_{\Psi} = \int \Psi^2(1, \dots, N) \ln \frac{\Psi^2(1, \dots, N)}{\rho^u(\mathbf{r}_1) \dots \rho^u(\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \geq 0. \quad (\text{C.6})$$

Hemos obtenido que  $S'_{\rho} \geq S_{\Psi}$  y cuando realizamos el mismo procedimiento para la entropía informacional de 1-electrón en el espacio de momentos,  $S'_{\pi} \geq S'_{\tilde{\Psi}}$ , encontramos la ecuación que queremos demostrar:

$$S'_{\rho} + S'_{\pi} \geq S'_{\Psi} + S'_{\tilde{\Psi}} \geq 3N(1 + \ln \pi), \quad (\text{C.7})$$

obteniéndose un límite inferior para la suma de las entropías informacionales de 1-electrón en el espacio de posición y momentos. Este resultado fue publicado por Gadre *et al.* [15] con las densidades normalizadas al número de electrones del sistema.

Es importante mencionar que la relación de la ecuación C.2 se llama la desigualdad fundamental de la teoría de la información. Esta relación puede ser usada para comprender las consecuencias que puede traer el uso de densidades promediadas esféricamente (usadas por facilitar los cálculos) donde el costo se refleja en un aumento en la incertidumbre del sistema, es decir un aumento de la entropía. Para analizar este comentario se usó la ecuación C.2 con densidades normalizadas a la unidad y se consideró que  $p(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  y  $f(\mathbf{r}) = \bar{\rho}(r)$ , donde  $\bar{\rho}(r)$  es el promedio esférico de la densidad de carga y se obtuvo:

$$S(\rho, \bar{\rho}) = \int \rho(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\bar{\rho}(r)} d\mathbf{r} \geq 0. \quad (\text{C.8})$$

De esta ecuación se puede deducir que:

$$S_{\bar{\rho}} \geq S_{\rho} \quad (\text{C.9})$$

donde  $S_{\bar{\rho}}$  es la entropía usando el promedio esférico de la densidad de 1-electrón. La relación anterior verifica la afirmación dada en el párrafo previo. Gadre *et al.* [15] y Hô *et al.* [3] han mostrado numéricamente este resultado. Si en la ecuación C.8 intercambiamos para obtener  $S(\bar{\rho}, \rho)$  la relación que se obtiene no es igual a la obtenida en la ecuación C.9.





## Apéndice D

# Desarrollo $1/Z$ para la energía total

La teoría convencional del desarrollo en  $1/Z$  comienza con la ecuación de Schrödinger no-relativista para muchos electrones. Dentro del método general de la teoría de perturbaciones de *Rayleigh-Schrödinger*, si se considera la nueva variable  $\rho_i = Zr_i$  es posible usar la repulsión interelectrónica como una perturbación y  $1/Z$  como un parámetro perturbativo [107, 108]. Entonces, el hamiltoniano toma la forma:

$$\widehat{H} = Z^2 \left[ \sum_{i=1}^n \widehat{h}(i) + \frac{1}{Z} \sum_{i<j} \frac{1}{\rho_{ij}} \right] = Z^2 \widehat{H}. \quad (\text{D.1})$$

Analizando la energía podemos considerar que:

$$\left[ \sum_{i=1}^n \widehat{h}(i) + \frac{1}{Z} \sum_{i<j} \frac{1}{\rho_{ij}} \right] \Psi = E' \Psi, \quad (\text{D.2})$$

donde la suma es por todos los electrones en el átomo,  $\widehat{h}(i)$  es el hamiltoniano del átomo hidrogenoide y el autovalor es  $E' = E/Z^2$ , donde  $E$  es el autovalor de la ecuación de *Schrödinger*. El inverso de la carga nuclear  $1/Z$  parece ser el parámetro perturbativo natural y la teoría perturbativa proporciona la función de onda y las energías para toda la serie isoelectrónica de átomos (iones) con el mismo  $N$ , pero diferente  $Z$ . Usando el desarrollo de la energía del estado basal no relativista  $E(Z, N)$  para un ion atómico con carga nuclear  $Z$  y  $N$  electrones se obtiene [76, 109]:

$$E(N, Z) = Z^2 \left[ \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon_j(N) Z^{-j} \right]. \quad (\text{D.3})$$

El desarrollo en  $1/Z$  se puede usar para realizar cálculos de estructura atómica y hacer predicciones cuantitativas de algunas propiedades [76, 110]. Para relacionar la ecuación general del desarrollo D.3 y la teoría de los funcionales de la densidad [111] de Thomas-Fermi, March y White [112] notaron que para obtener la energía no relativista de Thomas-Fermi desde la ecuación general del desarrollo, el comportamiento asintótico de los coeficientes  $\varepsilon_j$  para grandes números de electrones  $N$  debe tomar la forma [113]:

$$\varepsilon_j(N) \sim A_j N^{j+1/3}. \quad (\text{D.4})$$

Este resultado fue confirmado por Tal y Levy [114] donde obtuvieron valores numéricos para  $A_1 - A_4$ . Plindov y Dmitrieva [115] obtuvieron una expresión analítica cerrada para  $A_1$  y  $A_2$ .  $A_j$  fue determinado con una buena aproximación en el límite de grandes  $j$  por Senatore y March [116] como la forma  $A/j^{3+a}$ , donde  $a = 1/3$  y obtuvieron una buena aproximación para  $A$ . Entonces la ecuación D.3 puede ser obtenida para grandes valores de  $N$  dentro de la teoría de Thomas -Fermi como:

$$E_{TF}(Z, N) = Z^{7/3} f_0(N/Z), \quad (\text{D.5})$$

donde  $f_0(x)$  depende de la solución numérica de la ecuación no lineal de Thomas -Fermi para iones atómicos. Este resultado fue dado para átomos neutros por Milne y para iones atómicos positivos por Hulthen [113]. Si usamos la expansión natural para  $\varepsilon_j$  [111] escrita como:

$$\varepsilon_j(N) = A_j N^{j+1/3} + B_j N^j + C_j N^{j-1/3} + \dots, \quad (\text{D.6})$$

además consideramos  $\varepsilon_j(N)/Z^j$  y sumamos sobre  $j$  formalmente llegamos a la siguiente ecuación:

$$E_{TFD}(Z, N) = Z^{7/3} f_0(N/Z) + Z^2 f_2(N/Z) + Z^{5/3} f_3(N/Z) + \dots \quad (\text{D.7})$$

Aunque la validez de la ecuación anterior no ha sido estrictamente probada, no se conocen evidencias que demuestren lo contrario. Los términos de esta ecuación han sido interpretados físicamente. Para átomos neutros  $N = Z$  [117], Scott obtuvo el segundo término al incluir la corrección de frontera debido a la rápida variación de la densidad cerca del núcleo, el tercer término fue visto como la energía de intercambio de Dirac-Slater [118]. Entonces dentro de esta aproximación para átomos neutros ( $N = Z$ ) la ecuación D.3 tiene la forma:

$$E(Z, Z) = -0.7687Z^{7/3} + 0.5Z^2 - 0.226Z^{5/3}. \quad (\text{D.8})$$

También, algunos autores han usado desarrollos en  $Z$  para estudiar otras cantidades, un ejemplo es la energía de correlación. *March y Wind* [98] obtuvieron un resultado aproximado donde la energía de correlación de átomos neutros es aproximadamente proporcional a  $Z$ , mientras que Kais y colaboradores usando la teoría del escalamiento dimensional obtuvieron una dependencia de  $Z^{4/3}$  a grandes valores de  $Z$  [119]. Desafortunadamente la expresión general del desarrollo de carga es completamente no-relativista y los iones más pesados de interés están dominados por efectos relativistas. Además no es posible hacer una reducción relativista muy limpia desde esta expansión. Los coeficientes de la expansión de la ecuación D.3 ahora dependen de  $Z\alpha$  donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina. Sin embargo, es posible hacer algunas conjeturas físicamente razonables de la manera en cómo los efectos relativistas modifican la predicción de la teoría de la expansión de carga [120, 121].

Unos de los primeros trabajos en el desarrollo de este método fue realizado por Hylleraas [122] donde se obtuvo por primera vez una expresión de la energía total y de la energía de ionización en un desarrollo en  $1/Z$  para la serie isoelectrónica del helio. La expresión para la energía de ionización toma la forma:

$$I = \frac{1}{2} \left( Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0.31488 - 0.01752\frac{1}{Z} + 0.00548\frac{1}{Z^2} \right). \quad (\text{D.9})$$

Usando la ecuación anterior podemos obtener valores de energía de ionización muy cercanos a los experimentales para esta serie isoelectrónica. También se realizaron muchos

otros trabajos usando este desarrollo aplicados a otros sistemas atómicos [95]. Estas expansiones para la energía de ionización son muy útiles en nuestro trabajo, ya que las cantidades informacionales, dentro del modelo que usamos, son funciones de la energía de ionización.

# Bibliografía

- [1] C. E. Shannon, Bell. Syst. Tech. J. **27**, 379 (1948)
- [2] E. Jaynes, in Papers on *Probability, Statistics and Statistical Physics*, edited by R. Rosenkrantz(Reidel, Dordrecht, 1983)
- [3] M. Hô, R. P.Sagar, J. M. Perez-Jordá, V. H. Smith, Jr., and R. O. Esquivel, Chem. Phys. Lett. **219**, 15 (1994)
- [4] M. Hô, R. P. Sagar, R. O. Esquivel and V. H. Smith, Jr., J. Phys. B **27**, 5149 (1994)
- [5] M. Hô, R. P.Sagar, D. F. Weaver, and V. H. Smith, Jr., Int. J. Quantum Chem **29**, 109 (1995)
- [6] A. N. Tripathi, R. P. Sagar, R. O. Esquivel, and V. H. Smith, Jr. Phys. Rev. A **45**,4385 (1992); R. O. Esquivel, A. N. Tripathi, R. P. Sagar , and V. H. Smith, Jr. J. Phys. B. **25**, 2925 (1992)
- [7] I. Bialynicki-Birula and J. Mycielski, Commun. Math. Phys.**44**, 129(1975)
- [8] D. Deutsch, Phys. Rev. Lett. **50**, 631 (1983); M. H. Partovi, Phys. Rev. Lett. **50**, 1883 (1983); I. Bialynicki-Birula, Phys. Lett. **103A**, 253 (1984))
- [9] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957)
- [10] W. Heisenberg. Z. Phys. **43**,172 (1927)
- [11] H. P. Robertson, Phys. Rev. **35**, 667A (1930);*ibid.* **46**, 794 (1934)

- [12] C. Anastopoulos and J. J. Halliwell, Phys. Rev D **51**, 6870 (1995); J. D. Franson, Phys. Rev. A **54**, 3808(1996); E. D. Chisolm, Am. J. Phys. **69**(3), 368 (2001)
- [13] S. Kullback. *Information Theory and Statistics* (Wiley, New York,1959)
- [14] J. N. Kapur and H. K. Kesavan. *Entropy Optimization Principles with Applications* (Academic Press, Inc, London, 1992)
- [15] S. R. Gadre, S. B. Sears, S. J. Chakravorty and R. D. Bendale, Phys. Rev. A **32**, 2602 (1985)
- [16] S. R. Gadre, Phys. Rev. A **30**, 620(1984); S. B. Sears, Ph.D. Thesis, University of North Carolina at Chapel Hill, 1980
- [17] P. O. Löwdin., Adv. Chem. Phys, **2**, 207 (1959)
- [18] P. Ziesche, Int. J. Quantum Chem. **56**, 363(1995); P. Gersdorf, W. John, J. Perdew, and P. Ziesche, Int. J. Quantum Chem. **61**, 935 (1997)
- [19] W. Kutzelnigg, G. Del Re, and G. Berthier, Phys. Rev. **172**, 49 (1968)
- [20] R. O. Esquivel , Ana. L. Rodríguez, , R. P. Sagar, M. Hô, and V. H. Smith, Jr., Phys. Rev. A **54**, 259 (1996); J. C. Ramírez, J. M. H. Pérez, R. O. Esquivel, R. P. Sagar, M. Hô, and V. H. Smith, Jr., Phys. Rev. A **58**, 3507 (1998)
- [21] P. Ziesche, V. H. Smith, Jr., M. Hô, S. P. Rudin, P. Gersdorf and M. Taut. J. Chem. Phys. **110**, 6135 (1999)
- [22] D. M. Collins, Z. Naturforsch. **48A**, 68(1993)
- [23] Garry T. Smith, Hartmut L. Schmider, and , V. H. Smith, Jr., Phys. Rev. A **65**, 032508 (2002)
- [24] P. O. Löwdin, Phys. Rev, **97**, 1474 (1955); **97**, 1490 (1955); **97**, 1509 (1955)
- [25] K. Yasuda, Phys. Rev. Lett, **88**, 053001(2002)
- [26] L. Boltzmann *Vorlesungen uber Gastheorie* (Leipzig, 1896)

- [27] N. Wiener, *Cybernetics* (John Wiley & Sons, New York, 1948)
- [28] Arlen Anderson, and Jonathan J. Halliwell, Phys. Rev D **48**, 2753 (1993)
- [29] Alfred Wehrl, Rev. Mod. Phys. **50**, 221 (1978)
- [30] S. F. Gull, G. J. Daniell, Nature, London, **272**, 686 (1978)
- [31] 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)
- [32] S. B. Sears, R. G. Parr and U. Dinur, Isr. J. Chem. **19**,165(1980); S. R. Gadre and S.B Sears, J. Chem. Phys. **71**,432(1979); S. B. Sears, and S. R. Gadre, J. Chem. Phys. **75**, 4625(1980); T. Koga, J. Chem. Phys. **79**,1933(1983)
- [33] C. Tsallis, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988); Takuya Yamano, Phys. Rev E **63**, 046105 (2001)
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864(1964)
- [35] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, 6062(1979)
- [36] G. A. Henderson, Phys. Rev A **23**, 19(1981)
- [37] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev A **140**, 1133(1965)
- [38] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B**23**, 5048(1981)
- [39] H. Stoll, C. M. E. Pavlidou and H. Preuss, Theor. Chim. Acta **49**, 143 (1978))
- [40] J. P. Perdew, E.R. McMullen and A. Zunger, Phys. Rev A **23**, 2785(1981)
- [41] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev Lett. **45**, 566(1980)



- [42] *Density Matrices and Density Functionals* (D Reidel Pub Co, 1987), edited by R.E. Erdahl and V. H. Smith Jr.
- [43] S. Goedecker and C. Umrigar. Phys. Rev. Lett, **81**, 866(1998)
- [44] S. Goedecker and C. Umrigar., *Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices*, editado por J. Cioslowski (Kluwer, New York, 2000), p.165
- [45] G. Csányi and T. A. Arias. Phys. Rev. B **61**, 7348(2000)
- [46] G. Csányi, S. Goedecker and T. A. Arias, Phys. Rev A **65**, 032510(2002)
- [47] Viktor N. Staroverov and Gustavo E. Scuseria, J. Chem. Phys. **117**, 2489(2002)
- [48] R. Benesch and V. H. Smith, Jr. in *Wave Mechanics the First Fifty Years*. Edited by C. Price , S.S. Chissick and T. Ravensdale(Butterworths, London, 1973)
- [49] M. Kappkhan, V. G. Tsirelson and R. P. Ozerov. Doklady, Phys. Chem. **303**, 1025 (1989); R. F. Stewart. Chem. Phys. Lett. **65**,335(1979); *Atoms in Molecules*. R. F. W. Bader, Oxford (1990)
- [50] R.A. Bonham and M. Fink, *High Energy Electron Scattering* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1974)
- [51] P. Coppens, J. Phys. Chem. **93**, 7979 (1989); P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* (Oxford University , New York, 1997)
- [52] R. F. W. Bader and P. M. Beddall. J. Chem. Phys. **56**, 3320(1972); R. T. Pack and W. B. Brown. J. Chem. Phys. **45**, 556(1966)
- [53] T. Kato. Commun. Pure. Appl. Math **10**, 151 (1957); E. J. Steiner. J. Chem. Phys, **39**, 2365 (1963); W. A. Bingel. Z. Naturforsch, **18a**, 1249(1963)
- [54] M. M. Morrell, R. G. Parr and M. Levy. J. Chem. Phys. **62**, 549(1975); R. Ahlrichs. Chem. Phys. Lett. **15**, 609(1972); J. Katriel and E. R. Davidson. Proc. Nat. Acad. Sci., USA. **77**, 4403 (1980)

- [55] M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hoffmann-Ostenhof. Phys. Rev. **A16**, 1782, (1977); A. M. Simas, R. P. Sagar, A. C. T. Ku and V. H. Smith, Jr. Can. J. Chem. **66**, 1923(1988)
- [56] R. O. Esquivel, J. Chen, M. J. Stott, R. P. Sagar and V. H. Smith, Jr., Phys. Rev **A47**, 936, (1993); R. O. Esquivel, R. P. Sagar, V.H. Smith, Jr., J. Chen, and M. J. Stott, Phys. Rev **A47**, 4735(1993)
- [57] B. G. Williams, *Compton Scattering* (McGraw-Hill, New York, 1977)
- [58] W. C. Phillips and R.J. Weiss, Phys. Rev. **171**, 790(1968); P. Eisenberger and W. A. Reed. Phys. Rev. **A5**, 2085(1972)
- [59] W. A. Reed. Acta. Cryst. Sect. **A32**, 676(1976)
- [60] Y. E. McCarthy and E. Weigold, Rep. Prog. Phys. **54**, 789(1991)
- [61] J. W. M. DuMond, Rev. Mod. Phys., **5**, 1 (1933); K. Schaidt, Ann.Physik, **21**, 89(1934); G. Burkhardt, Ann. Physik, **26**, 567(1936); G. Wentzel, Z. Physik, **43**, 779(1927); **58**, 348(1929)
- [62] P. Kaijser and V. H. Smith. Jr. Adv. Quantum. Chem. **10**, 37(1977)
- [63] W. E. Duncanson and C. A. Coulson. Proc. Phys. Soc., **57**, 190(1945); **60**, 175(1948)
- [64] I. R. Epstein, Phys. Rev.A **8**, 160(1973)
- [65] S. R. Gadre, and R. K. Pathak, Phys. Rev. A **24**, 2906 (1981)
- [66] B. G. Williams, Phys. Scr. **15**, 69(1977)
- [67] A. J. Thakkar, A. M. Simas, and V. H. Smith,Jr., Chem. Phys. **61**, 2953(1981)
- [68] A. J. Thakkar and V. H. Smith. Jr. Chem. Phys. Lett. **42**, 476 (1976); T. Koga. Chem. Phys. Lett. **325**, 440(2000)
- [69] W. M. Westgate, R. P. Sagar, A. Farazdel, V. H. Smith, Jr., A. M. Simas, and A. J. Thakkar. Atom. Data. Nucl. Data Tables **48**, 213 (1991)

- [70] A. J. Thakkar . A. L. Wonfor and W. A. Pederson, J. Chem. Phys. **87**, 1212(1987);  
A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **86**, 5060(1987)
- [71] R. P. Sagar, R.O. Esquivel, H. Schmider, A. N. Tripathi and V. H. Smith, Jr. Phys.  
Rev A**47**, 2625(1993)
- [72] S. R. Gadre, S. Chakravorty and R. K. Pathak. J. Chem.Phys. **78**, 4581(1983); A.M.  
Simas, W. M. Westgate and V. H. Smith, Jr. J. Chem. Phys. **80**, 2636(1984)
- [73] R.P. Sagar, A. C. T. Ku, V. H. Smith. Jr., and A. M. Simas. J. Chem. Phys. **90**,  
6520(1989)
- [74] D. Pines, Solid State Phys. **1**, 386(1955); E. P. Wigner, Phys. Rev, **46**,1002(1934)
- [75] U. von Barth and L. Hedin. J. Phys, C**5**, 1629 (1972); L. Hedin and B. I. Lundqvist.  
J. Phys. C. Solid State Phys. **4**. 2064 (1971)
- [76] A. Grassi, G. M. Lombardo, N. H. March, and R. Pucci, Int. J. Quant. Chem. **69**,  
721(1998)
- [77] R. P. Sagar, J. C. Ramírez, R. O. Esquivel, M. Hô and V. H. Smith, Jr. J. Chem.  
Phys. **116**, 9213 (2002)
- [78] Elliot. H. Lieb, Rev. Mod. Phys, **48** , 553 (1976).
- [79] S. L. Sobolev, Mat. Sb. **46**, 471 (1938), see also S. L. Sobolev, 1950, "*Applications of  
Functional Analysis in Mathematical Physics.*" Leningrad; Am. Math. Soc. Transl.  
Monographs 7 (1963)
- [80] L. Gross, Amer. J. Math **97**(4), 1061 (1976); W. Beckner, Ann. Math. **102**, 159  
(1975)
- [81] R. J. Yanez, W. Van Assche and J. S. Dehesa, Phys. Rev. A**50**, 3065 (1994)
- [82] Nicolais L. Guevara, R. P. Sagar, and R. O. Esquivel, Phys. Rev. A **67**, 012507 (2003)
- [83] D. A. Mazziotti and R. M. Erdahl, Phys. Rev. A**63** 042113 (2001)

- [84] E. Wigner, Phys. Rev **40**, 749 (1932)
- [85] A. Nagy and R. G. Parr, Int. J. Quantum. Chem. **58**, 323 (1996)
- [86] R. O. Esquivel, A. N. Tripathi, R. P. Sagar and V. H. Smith, Jr., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 2925 (1992)
- [87] A. N. Tripathi, V. H. Smith, Jr., R. P. Sagar, and R. O. Esquivel. Phys. Rev. A **54**, 1877 (1996)
- [88] N. H. March. Adv. Phys. **6**, 1 (1957); N. H. March, *Self-Consistent Fields in Atoms* (Pergamon, Oxford, 1975)
- [89] E. A. Hylleraas, Z. Phys. **54**, 347 (1929)
- [90] R. O. Esquivel (unpublished). Las funciones de Hartree-Fock usadas en los cálculos son de E. Clementi and C. Roetti, Atom. Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974)
- [91] R. P. Sagar, J. C. Ramírez, R. O. Esquivel, M. Hô and V. H. Smith, Jr., Phys. Rev. A **63**, 022509 (2001)
- [92] *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, 80<sup>th</sup> ed., D.R. Lide, Ed. (C.R.C. Press, New York, 1999)
- [93] J. C. Ramírez), Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, Mexico, 2000.
- [94] E. R. Davidson. *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1976)
- [95] D. Layzer, Ann. Phys. **8**, 271 (1959); E. A. Hylleraas, Z. Phys. **65**, 209 (1930)
- [96] J. L. Gázquez and A. Vela, Phys. Rev. A **38**, 3264 (1988)
- [97] L. Szasz. *The Electronic Structure of Atoms* (Wiley-Interscience, 1991).
- [98] N. H. March and P. Wind, Mol. Phys. **77**, 791(1992)
- [99] R. G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford, New York, 1989).

- [100] P. W. Ayers. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **97** 1959 (2000)
- [101] E. Clementi and C. Roetti, Atom. Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
- [102] Nicolais L. Guevara, R. P. Sagar, and R. O. Esquivel, J. Chem. Phys. **119**, 7030 (2003)
- [103] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair Can. J. Phys. **58**, 1200(1980)
- [104] P. Politzer and R. G. Parr, J. Chem. Phys. **64**, 4634 (1976)
- [105] C. O. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev B**31**, 3231 (1985)
- [106] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (Washington, DC: National Bureau of Standards, 1949)
- [107] W. Kutzelnigg in *Methods of Electronic Structure Theory* , edited by H. F. Schaefer III
- [108] A. W. Weiss , and Y-K. Kim. Phys. Rev A**51**, 4487 (1995)
- [109] J. Linderberg. Phys. Rev. **121**, 816 (1961); L. A. Vainshtein and U. I. Safronova. At. Data. Nucl. Data. Tables **21**, 49 (1978)
- [110] R. E. Knight and C. W. Scherr, Phys. Rev. **128**, 2675 (1962).
- [111] J. L. Gázquez, M. Galván, E. Ortíz, and A. Vela. in *Density Matrices and Density Functionals* (D Reidel Pub Co, 1987), edited by R. Erdahl and V. H. Smith, Jr. pag. 643
- [112] N.H. March and R.J. White, J. Phys. B **5**, 466 (1972)
- [113] E.A. Milne, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**,794 (1927); L. Hulthen, Z. Phys. **95**, 789 (1935)
- [114] Y. Tal and M. Levy, Phys. Rev. A**23**, 408 (1981)
- [115] G. Y. Plindov and J. K. Dmitrieva, J. Phys. (Paris) **38**, 1061 (1971); Phys. Lett. A **55**, 3 (1975)

- [116] G. Senatore and N. H. March, *J. Chem. Phys.* **83**, 1232 (1985)
- [117] J. M. C. Scott, *Philos. Mag.* **43**, 859 (1952)
- [118] N. H. March and J. S. Plaskett, *Phys. R. Soc. A* **235**, 419 (1956)
- [119] S. Kais, S. M. Sung, and D. R. Herschbach, *Int. J. Quantum. Chem.* **49**, 657 (1994)
- [120] G. Senatore and N. H. March, *Phys. Rev. A* **30**, 990 (1985)
- [121] M. S. Vallarta and N. Rosen, *Phys. Rev.* **41**, 708 (1932)
- [122] E. Hylleras, *Z. Phys.* **65**, 209 (1930)