

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE FÍSICO

CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DE ÁTOMOS RESOLVIENDO LA ECUACIÓN DE EULER-LAGRANGE OBTENIDA A PARTIR DE FUNCIONALES APROXIMADOS PARA LA ENERGÍA

Autor:

Darío Esteban Arroyo Huerta
dario.arroyo01@gmail.com

Director:

Dr. Eduardo V. Ludeña
eduardoludena2@gmail.com

Co-Director:

Dr. Luis Lascano
luis.lascano@epn.edu.ec

QUITO, ABRIL 2016

DECLARACIÓN

Yo DARÍO ESTEBAN ARROYO HUERTA, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Darío Esteban Arroyo Huerta

C.C: 171763096-4

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por DARÍO ESTEBAN ARROYO HUERTA, bajo mi supervisión.

Eduardo V. Ludeña, Ph.D.
Director del Proyecto

Luis Lascano, Ph.D.
Co-director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres, por el esfuerzo que siempre hacen para sacar adelante a sus hijos. A mi hermano y hermana con quienes siempre he podido contar, y a quienes les debo una gran parte de lo que soy.

A mis amigos porque han estado conmigo durante todo este viaje, y espero poder contar con ellos de hoy en adelante, al igual que ellos pueden contar conmigo. Para mencionar a mis amigos más cercanos, aunque no los únicos: Jorge Vallejo, Alejandro Coloma, Jean Carlos Ruiz, Joan Ponce, y Daniel Torres.

A mis profesores, quienes me han ayudado a entender el mundo, y a quienes les debo gran parte de mi conocimiento, en particular a mi director el doctor Eduardo Ludeña, por guiarme durante este trabajo final con paciencia y esfuerzo, y al doctor Luis Lascano tanto por su ayuda a lo largo de la carrera y por ser uno de los mejores profesores que he tenido y por aceptar ser mi codirector. Al doctor Marco Bayas y al doctor Oswaldo Aldas por ser los profesores más abiertos al momento de brindar ayuda.

Por último quiero agradecer a cualquier persona que me haya brindado ayuda a lo largo de mi vida, pero que por falta de espacio o de memoria, no he podido mencionarlos aquí.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a *mi familia*, a quienes quiero con todo mi corazón, en especial a mi hermana por siempre apoyarme en todos mis objetivos. Espero que estemos juntos toda la vida.

Darío

Índice de Contenido

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xi
Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Marco teórico	5
2.1. Mecánica cuántica: ecuación de Schrödinger	5
2.2. Aproximación de Hartree-Fock	6
2.3. Densidad de carga electrónica	8
2.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	11
2.4.1. Primer teorema de Hohenberg-Kohn: La relación entre el potencial externo y la densidad electrónica	11
2.4.2. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: Funcional de energía	15

2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	16
3. Teoría del funcional de la densidad sin orbitales	18
3.1. Energía cinética no interactuante	19
3.2. Energía de correlación	21
3.3. Energía de intercambio	22
4. Ecuación de Euler-Lagrange	25
4.1. Derivada variacional de la energía cinética	27
4.2. Derivada variacional de la energía de intercambio	27
4.3. Derivada variacional de la energía de correlación	28
4.4. Aproximación radial y ecuación recursiva	30
4.4.1. Derivada variacional de la energía de intercambio (radial)	31
4.4.2. Derivada variacional de la energía de correlación (radial)	31
4.4.3. Ecuación recursiva	33
5. Resultados y discusión	37
5.1. Resultados	37
5.2. Helio (He)	40
5.3. Litio (Li)	44
5.4. Berilio (Be)	46
5.5. Boro (B)	51

5.6. Flúor (F)	53
5.7. Neón (Ne)	58
5.8. Discusión	60
6. Conclusiones	66
Anexos	67
A. Script de resolución para átomos de capa cerrada (Helio)	68
B. Script de resolución para átomos de capa abierta (Litio)	85
C. Script de Tal y Bader para el helio (He). Presentó comportamiento inestable	107
C.1. Resultados para éste algoritmo	113
D. Desarrollo de las derivadas variacionales	114
D.1. Fórmula general	114
D.2. Energía de Coulomb y potencial externo	119
D.3. Energía cinética no interactuante	120
D.4. Energía de correlación	121
D.4.1. Capa cerrada	121
D.4.2. Capa abierta	122
D.5. Energía de intercambio	125

Índice de Figuras

5.1. Flujograma de resolución de la ecuación de Euler Lagrange.	38
5.2. Potencial He	41
5.3. Densidad He	42
5.4. Segunda Derivada de la Densidad: He	43
5.5. Potencial Litio (Li)	44
5.6. Densidad Litio (Li)	45
5.7. Segunda Derivada de la Densidad: Li	47
5.8. Potencial Be	48
5.9. Densidad Be	49
5.10. Segunda Derivada de la Densidad: Be	50
5.11. Potencial Boro (B)	51
5.12. Densidad Boro (B)	52
5.13. Segunda Derivada de la Densidad: B	54
5.14. Potencial Flúor (F)	55
5.15. Densidad Flúor (F)	56

5.16. Segunda Derivada de la Densidad: F	57
5.17. Potencial Ne	58
5.18. Densidad Ne	59
5.19. Segunda Derivada de la Densidad: Ne	61
C.1. Resultados del Algoritmo de Tal y Bader	113

Índice de Tablas

5.1. Energías Helio	41
5.2. Energías Litio	45
5.3. Energías Berilio	48
5.4. Energías Boro	52
5.5. Energías Flúor	55
5.6. Energías Neón	59

Resumen

El presente trabajo de titulación se enfoca dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad Sin Orbitales (OF-DFT). Utilizando una aproximación para los funcionales de la energía cinética, de intercambio, y correlación sin orbitales, se deducen las ecuaciones de Euler-Lagrange correspondientes para minimizar el funcional de energía completo, respecto a la densidad electrónica.

A estas ecuaciones se las resuelve numéricamente utilizando el potencial central correspondiente a átomos aislados, tanto con espines balanceados como desbalanceados, para obtener la densidad electrónica que minimice el funcional de la energía, y por tanto corresponda al estado base de los átomos. Se presentan los resultados para la densidad electrónica y la energía y se da un análisis bibliográfico a las posibles razones de algunos problemas de convergencia que se tuvieron durante la resolución de las ecuaciones. Este trabajo sirve como método ilustrativo de cómo realizar este tipo de investigaciones en el futuro, pero se debe seleccionar cuidadosamente las aproximaciones a los funcionales de energía para evitar estos problemas.

Abstract

The present titulation project focuses on the Orbital Free Density Functional Theory (OF-DFT). Using approximations for the kinetic, exchange, and correlation energy functionals, we can deduce the corresponding Euler-Lagrange equations to minimize the entire energy functional with regards of the electronic density.

This equations are solved numerically using the central potential for isolated atoms, both with balanced and unbalanced spin, to obtain the electronic density that minimizes the energy functional, and therefore corresponds to the ground state of the atoms. Results are presented for the electronic density and the energy, and a bibliographical revision is presented for the possible reasons of some convergence errors that were met during the resolution of the equations. This work serves as an illustration for this kinds of research, but in the future the approximated functionals must be selected carefully to avoid this problems.

1. Introducción

Dentro de la teoría del funcional de la densidad (que en lo posterior se denotará por DFT por sus siglas en inglés, Density Functional Theory), el uso de orbitales para la descripción del funcional de energía genera una dependencia con el número de electrones N del sistema, al describirlo con el conjunto de orbitales de Kohn-Sham $\{\phi_i^{KS}(\vec{r})\}_{i=0}^N$. Cuando N es grande, esto produce un elevado costo computacional, debido a que se debe resolver N ecuaciones de Kohn-Sham acopladas. Sin embargo, existen otras formas de tratar el problema que evitan el uso de orbitales, al usar funcionales que dependen solamente de la densidad electrónica. Este tratamiento reduce significativamente el costo computacional, y permitiría estudiar sistemas con muchas partículas con una exactitud comparable a la de los métodos Ab initio [1]. El costo computacional se reduce debido a que, no se tienen que resolver N ecuaciones de orbitales acoplados, sino sólo dos ecuaciones que contienen la densidad electrónica de cada espín [2].

La mayor dificultad que existe para el uso de este enfoque, es la falta de un funcional exacto para la energía cinética que dependa solo de la densidad, puesto que la exactitud de este funcional debe ser cercana a la exactitud necesaria para calcular la energía total del sistema, porque la contribución de la energía cinética es igual a la energía total del sistema pero con signo opuesto (según el teorema del virial). Este hecho explica por qué hasta la actualidad no se haya alcanzado un funcional cinético definitivo [1, 3, 4].

Además se tiene el mismo problema con la energía de intercambio y correlación, pues éstas también forman parte importante de la energía total del sistema, pero no tienen una

dependencia explícita con la densidad electrónica. Sin embargo, la energía de correlación es aproximadamente un 1 % de la energía total y la energía de intercambio es del orden de un 10 % de la energía total [1].

En este trabajo se usan aproximaciones para los funcionales de las energías: cinética [6], intercambio [7], y correlación [8], todas sin orbitales, para plantear un funcional completo para la energía, y a partir de éste, obtener las ecuaciones de Euler-Lagrange para minimizar la energía del sistema, y así encontrar la densidad electrónica del estado base, y el valor de energía asociado a este al ingresar esta densidad en el funcional.

2. Marco teórico¹

2.1. Mecánica cuántica: ecuación de Schrödinger

En mecánica cuántica, para describir un sistema multielectrónico (como por ejemplo: átomos, moléculas, sólidos, etc.) se ha propuesto la existencia de una función que depende de las posiciones de cada electrón y que contiene toda la información física del sistema. Esta función se denomina función de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N,)$ [9]. Para encontrar esta función se utiliza la ecuación no relativista de Schrödinger independiente del tiempo, cuyo operador de energía (Hamiltoniano) tiene la siguiente forma [10]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \frac{\lambda}{2} \sum_{i \neq j}^N w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.1)$$

donde N es el número de electrones, m la masa de un electrón, $v(\vec{r}_i)$ es el potencial externo que actúa sobre los electrones, λ es una constante de acoplamiento de interacción electrón-electrón cuyo valor es $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ (con e la carga del electrón) en el caso de interacción de Coulomb, con $w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$. Hay que notar que la Ecuación (2.1) hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en el hecho de que el núcleo es mucho más masivo que los electrones, lo que implica una velocidad muy

¹Esta sección es una extracción de un trabajo previo de E. Salazar et al. [5], la cual se ha modificado para adaptarse al presente trabajo. Se agradece a los autores de este trabajo por facilitar el uso de este desarrollo.

pequeña del núcleo y por tanto una contribución despreciable al valor total de la energía del sistema. Por facilidad (y en el resto del escrito) se emplearan unidades atómicas (Hartrees), en donde se tiene:

$$\hbar = m = e = \lambda = 1 \quad (2.2)$$

Esto significa que las energías se miden en Hartrees, y las longitudes en radios de Bohr [10], esto reduce la forma del Hamiltoniano a:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.3)$$

Entonces, la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo quedaría formalmente representada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.4)$$

Donde E es la energía del sistema en el estado $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ (valores y funciones propias, respectivamente, del operador Hamiltoniano).

2.2. Aproximación de Hartree-Fock

Una de las formas más utilizadas para resolver la ecuación (2.4), es el método de Hartree-Fock [12, 21]. Este consiste en aproximar la función de onda exacta del sistema (Ψ^{exacta}), con una función de onda antisimétrica (Ψ^{HF}), formada a partir de un determinante de Slater con orbitales monoeléctronicos $\{\psi_i(\vec{x}_j)\}_{i,j=1}^N$ (nótese que aquí las variables \vec{x}_i representan el conjunto de las tres variables espaciales y el espín):

$$\Psi^{exacta} \approx \Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (2.5)$$

Esta aproximación nació al suponer que en primera aproximación los electrones se comportan como partículas independientes. La aproximación de Hartree-Fock es la mejor aproximación al modelo de partículas independientes. [12].

Entonces, si obtenemos el valor esperado del Hamiltoniano del sistema, obtendríamos el valor esperado de la energía:

$$E_{HF} = \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} \quad (2.7)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.8)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.9)$$

Donde H_i es la energía correspondiente al electrón i -ésimo, J_{ij} es la energía de repulsión de Coulomb entre el electrón i -ésimo, con el j -ésimo, y K_{ij} es la energía de intercambio entre el electrón i -ésimo, con el j -ésimo. También hay que notar que la sumatoria se puede realizar sobre todos los valores de “ i ” y “ j ” porque el factor $\frac{1}{2}$ cuenta las interacciones de pares repetidos, y los valores J_{ii} se anulan con los K_{ii} .

Para optimizar las funciones de onda ψ_i estas deben dar el menor valor de energía posible, y estar sujetas a la condición de ortonormalidad $\int \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij}$, dando entonces el principio variacional:

$$\delta \left\{ E_{HF}[\{\psi_i\}] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left(\int \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) d\vec{x} - \delta_{ij} \right) \right\} = 0 \quad (2.10)$$

donde los ϵ_{ij} son multiplicadores de Lagrange no determinados.

Al desarrollar esta última ecuación, obtenemos las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$h(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1) + \sum_{j \neq i} \left[\int d\vec{x}_2 |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \psi_i(\vec{x}_1) - \sum_{j \neq i} \left[\int d\vec{x}_2 \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_i(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \right] \psi_j(\vec{x}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{x}_1) \quad (2.11)$$

donde $h(\vec{x}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{x}_i)$ es el operador de energía de un solo electrón no interactuante, y ϵ_i es el valor de energía asociado al orbital ψ_i . Al resolver estas ecuaciones (usualmente mediante métodos de autoconsistencia), se obtienen las funciones $\{\psi_i\}$ que minimizan la energía para la función de onda Ψ^{HF} con la forma de un determinante de Slater (ecuación (2.5)) (Ver [12][21]).

2.3. Densidad de carga electrónica

En mecánica cuántica, se define a la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$ como la integral sobre todas las coordenadas espaciales de todos los electrones menos uno, del producto entre la función de onda que describe el sistema y su conjugado, es decir:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= N \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &= N \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde ψ se encuentra en el espacio de funciones antisimétricas complejas de cuadrado integrable ($\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$)[10]. Notemos que $\rho(\vec{r})$ nos da un número real no negativo asociado a cada posición espacial, y es la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones del sistema en la posición \vec{r} cuando los demás N-1 electrones están en cualquier lugar

del espacio. Si expresamos Ψ como un determinante de Slater con un grupo de orbitales monoeléctricos $\{\phi_i(\vec{r})\}_{i=1}^N$, podemos escribir $\rho(\vec{r})$ como [11]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

Por definición la densidad electrónica debe satisfacer las siguientes condiciones:

$$\rho \geq 0 \quad (2.14)$$

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (2.15)$$

Donde la primera condición es por definición matemática de densidad de probabilidad y la segunda condición nos dice que la integral en todo el espacio de la densidad debe determinar el número de partículas del sistema. Ahora surge una pregunta, ¿Porqué sería buena idea tratar de estudiar un sistema mecánico cuántico de muchos cuerpos a través de la densidad?, esto es justificado por las siguientes observaciones y propiedades de la densidad [11]:

- La densidad de un electrón de un sistema de muchos electrones es un observable y puede ser medida experimentalmente [13].
- La estructura matemática de la densidad de un electrón permite considerar una simplificación computacional en química cuántica ya que el mapeo de $\rho(\vec{r})$, reduce drásticamente el número de variables de $3N$ a 3.
- Las posiciones \vec{r} donde la densidad presenta máximos casi siempre (ya que depende del sistema de referencia empleado [14, 15]) coinciden con las posiciones \vec{R}_α de los núcleos. En estos puntos una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ satisface la llamada condición de cúspide electro-nuclear tipo *Kato* [11]:

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}_\alpha} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_\alpha \right) \rho_{av}(r) \right] = 0 \quad (2.16)$$

donde Z_α es la carga nuclear del α -ésimo átomo y

$$\rho_{av}(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\theta d\phi \sin(\theta) \rho(r, \theta, \phi) \quad (2.17)$$

es el promedio (sobre los ángulos) de la densidad electrónica. La condición de cúspide (2.16) juega un importante rol matemático en definir adecuadamente la interacción energética entre electrones y núcleos.

- La densidad presenta un comportamiento asintótico de rango largo en regiones alejadas a los núcleos [16]:

$$\rho(\vec{r}) \propto Ar^{2\gamma-1} \text{Exp}(-2\sqrt{2I_{\text{mín}}}r) \quad (2.18)$$

Donde A es una constante,

$$\gamma = (2I_{\text{mín}})^{-1/2} \left(\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \right)$$

$I_{\text{mín}}$ es el potencial de ionización más bajo del estado dado del sistema multielectrónico en cuestión.

Por lo mencionado anteriormente se puede decir que la densidad electrónica (densidad de un electrón) del estado base contiene toda la información necesaria para caracterizar el sistema al que es correspondiente [11]. Por tanto, mediante el estudio de $\rho(\vec{r})$ uno obtiene la posición $\{\vec{R}_\alpha\}$ de los núcleos, cuyas cargas pueden ser determinadas vía la condición de cúspide (2.16). Teniendo en mente que todas las interacciones entre partículas en un sistema de muchos electrones son de tipo Coulomb, el conocimiento de N, $\{\vec{R}_\alpha\}$ y $\{Z_\alpha\}$ completamente define el Hamiltoniano del sistema de N -partículas [11]. Una vez conocido este Hamiltoniano, el sistema puede ser descrito por la función $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ la cual se obtiene como solución de la Ecuación de Schrödinger (Ecuación (2.4)).

2.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) se basa en los teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn, en los que se demuestra que la energía total (E) del estado fundamental no degenerado de una molécula puede ser representada como un funcional ($E[\rho]$) de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(\vec{r})$. A continuación revisaremos brevemente los teoremas de Hohenberg-Kohn y las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.4.1. Primer teorema de Hohenberg-Kohn: La relación entre el potencial externo y la densidad electrónica

Teorema 1. (P. Hohenberg y W. Kohn. [10, 17, 18]) *Existe una relación uno a uno entre el potencial externo $v(\vec{r})$ y la densidad del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ correspondiente al Hamiltoniano determinado por ese potencial externo.*

Demostración. Primero, es necesario demostrar que dos potenciales que se diferencian en solo una constante, representan exactamente el mismo sistema:

Sabemos que $\hat{H}[v]\Psi[v] = E[v]\Psi[v]$ [10], con $\Psi[v]$ y $E[v]$ función y valor propio de $\hat{H}[v]$, respectivamente y v el potencial externo de este sistema. Sea $v + a = w$ otro potencial externo con $a = cte$. Entonces:

$$\begin{aligned}\hat{H}[v]\Psi[v] &= E[v]\Psi[v] \\ \hat{H}[v]\Psi[v] + (a - a)\Psi[v] &= E[v]\Psi[v] \\ \hat{H}[v]\Psi[v] + a\Psi[v] &= (E[v] + a)\Psi[v] \\ \hat{H}[v + a]\Psi[v] &= E[v + a]\Psi[v] \\ \hat{H}[w]\Psi[v] &= E[w]\Psi[v]\end{aligned}\tag{2.19}$$

Si tomamos en cuenta también que se debe cumplir la ecuación de Schrödinger para el potencial w ($\hat{H}[w]\Psi[w] = E[w]\Psi[w]$), entonces al ver la ecuación (2.19) vemos esta

ecuación de Schrödinger, pero con $\Psi[v]$ en lugar de $\Psi[w]$, por lo que deben ser equivalentes las funciones de onda, es decir: $v - w = cte \rightarrow \Psi[v] = \Psi[w] \rightarrow \rho[v] = \rho[w]$. Así, dos potenciales representan diferentes sistemas solo si su diferencia es en más de una constante.

Ahora, el Hamiltoniano para un sistema de N partículas está definido como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.20)$$

donde

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (2.21)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.22)$$

$$\hat{U} = \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.23)$$

Donde \hat{T} es el operador de energía cinética de todo el sistema, \hat{V} es el operador del potencial externo al sistema, y \hat{U} es el operador de interacción de Coulomb repulsiva del sistema. Si asumimos que existe otro potencial externo $v'(\vec{r})$ tal que su diferencia con $v(\vec{r})$ no sea constante: $v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \neq cte$, pero que den origen a la misma densidad $\rho(\vec{r})$. Es claro que $v(\vec{r})$ y $v'(\vec{r})$ pertenecen a diferentes Hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' , los mismos que dan origen a diferentes funciones de onda $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ y $\Psi'(r_1, r_2, \dots, r_N)$.

Debido al principio variacional, ninguna función de onda puede dar una energía menor que la energía de $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ para \hat{H} . Por tanto

$$E = \langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) | \hat{H} | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \rangle < \langle \Psi'(r_1, r_2, \dots, r_N) | \hat{H} | \Psi'(r_1, r_2, \dots, r_N) \rangle \quad (2.24)$$

La desigualdad es estricta ya que asumimos que el estado base es no degenerado (es decir, que no existe dos o más estados base con la misma energía). Ya que en un inicio

consideramos dos Hamiltonianos para una misma densidad del estado base, podemos escribir el valor esperado de la Ecuación (2.24) de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}' | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' + \hat{V}(\vec{r}) - \hat{V}'(\vec{r}) | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \\
&= E' + \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N v(\vec{r}_i) |\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
&\quad - \sum_{j=1}^N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N v'(\vec{r}_j) |\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.25)
\end{aligned}$$

Pero debido a la antisimetría que existe en las funciones de onda $\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ respecto al intercambio entre dos electrones (al intercambiar \vec{r}_i y \vec{r}_j se obtiene la misma función de onda pero cambiada de signo, debido al principio de exclusión de Pauli)[25, 26]², la suma de los términos integrales es en realidad el mismo término sumado N veces, con lo cual obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \\
&= E' + N \int d\vec{r} v(\vec{r}) \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi'(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
&\quad - N \int d\vec{r} v'(\vec{r}) \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi'(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.26)
\end{aligned}$$

Y debido a la definición de densidad electrónica (ecuación (2.12)):

²Dentro de las ramas científicas se utiliza el término 'antisimetría' para describir varias propiedades de las funciones, pero en este caso se refiere a esta propiedad de la función de onda respecto al intercambio entre electrones. Hay que tomar en cuenta que la función de onda también incluye un término de espín por cada electrón que no está escrito de forma explícita en esta ecuación, pero debe tomarse en cuenta dentro del principio de exclusión y por tanto en la 'antisimetría' de la función de onda[25, 26].

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \\
&= E' + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) - \int d\vec{r} v'(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) \\
&= E' + \int d\vec{r} [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho'(\vec{r}) \quad (2.27)
\end{aligned}$$

Si ahora repetimos el procedimiento pero intercambiando los términos primados y no primados, obtenemos:

$$\left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle = E - \int d\vec{r} [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \quad (2.28)$$

Si sumamos las ecuaciones (2.27) y (2.28), tomando en cuenta la desigualdad (2.24) obtenemos:

$$E + E' < E' + E + \int d\vec{r} [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] [\rho(\vec{r}) - \rho'(\vec{r})] \quad (2.29)$$

Pero como asumimos que $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$, entonces la integral a la derecha de esta última ecuación es cero, y se concluye que:

$$E + E' < E' + E \quad (2.30)$$

Lo cual es una contradicción. Esto prueba el teorema por reducción al absurdo. \square

Por tanto, si $\rho[v'] \neq \rho[v]$ entonces $v'(\vec{r}) \neq v(\vec{r})$ y como $v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \neq cte \rightarrow \rho[v'] \neq \rho[v]$, se demuestra entonces la relación uno a uno de la densidad del sistema y el potencial externo que define al Hamiltoniano.

2.4.2. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: Funcional de energía

Hemos demostrado que el potencial externo que define al Hamiltoniano del sistema tiene una relación unívoca con la densidad de carga electrónica, pero Hohenberg y Kohn también demostraron que esta densidad permite representar al estado fundamental del sistema por medio de un funcional de la densidad en su segundo teorema (ver referencias [17, 18]):

Teorema 2. (P. Hohenberg y W. Kohn. [10, 17, 18]) *Se puede definir un funcional universal para la energía $E[\rho]$ en términos de la densidad. El estado base exacto es el mínimo global de este funcional.*

Demostración. Como se probó en el teorema anterior, el potencial externo es únicamente determinado por la densidad, y como el potencial también determina de forma única (salvo situaciones de degeneración) la función de onda del estado fundamental, todos los otros observables del sistema, tales como la energía cinética se determinan de forma única. Entonces uno puede escribir la energía como un funcional de la densidad [18].

$$E_v[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho] \quad (2.31)$$

donde

$$F[\rho] = \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{T} + \hat{U} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \quad (2.32)$$

es un funcional universal (ya que las formas de la energía cinética y potencial de interacción repulsiva de tipo Coulomb son las mismas para cualquier sistema), válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo. En el estado base la energía es definida por la única densidad del estado base, $\rho'(\vec{r})$

$$E' = E'[\rho] = \left\langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \\ < \left\langle \Psi''(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' | \Psi''(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle = E'' \quad (2.33)$$

De esto se deduce que minimizando con respecto de $\rho(\vec{r})$ la energía total del sistema escrita como un funcional de $\rho(\vec{r})$, uno encuentra la energía total del estado base, en otras palabras, la correcta densidad que minimiza la energía es entonces la densidad del estado base. \square

2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Si bien es cierto que los teoremas de Hohenberg-Kohn muestran la existencia de un funcional de la densidad para la energía de un sistema de muchos cuerpos, su forma es desconocida [1]. A pesar de ello podemos expresar la energía como [19]:

$$E[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\rho] \quad (2.34)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad y $G[\rho]$ es un funcional universal de la densidad. Esta expresión también es un mínimo para el correcto funcional de la densidad $\rho(\vec{r})$. Escribimos:

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

donde:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi_i(\vec{r})$$

es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con $\phi_i(\vec{r})$ orbitales mono-electrónicos y N el número de electrones. $E_{xc}[\rho]$ es, por definición, la energía de intercambio y correlación (donde "xc" corresponden a sus siglas en inglés: exchange and correlation) de un sistema interactuante con densidad $\rho(\vec{r})$, cuya forma no se conoce. Sin embargo, si $\rho(\vec{r})$ varía lo suficientemente lento, se puede mostrar [19] que:

$$E_{xc} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (2.36)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por cada electrón de un gas uniforme de electrones con densidad $\rho(\vec{r})$. La energía de intercambio y correlación es el resultado de

la interacción entre electrones, pero cuyo origen es cuántico, sin un equivalente clásico[24].

Debido a que el número de electrones en un sistema se puede considerar fijo, digamos N_0 , lo cual se representa por:

$$\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) = N_0 \quad (2.37)$$

se debe considerar esta restricción dentro de la derivada variacional, al utilizar un multiplicador de Lagrange.

Para encontrar la densidad que minimiza la energía, la derivada funcional debe igualarse a cero. Esto se conoce como el principio estacionario [20, 21]:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \varepsilon \left(\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N_0 \right) \right\} = 0 \quad (2.38)$$

donde ε es un multiplicador de Lagrange, que físicamente representa el potencial químico del sistema [20]. Si la variación funcional la realizamos con respecto a $\phi_i^*(\vec{r})$ y empleando la regla de la cadena para derivadas funcionales tenemos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \left[v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.39)$$

desarrollando esto un poco más obtenemos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.40)$$

Si tomamos en cuenta que (Ecuación (2.13)):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.41)$$

entonces llegamos a las ecuaciones de Kohn y Sham [18]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.42)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.43)$$

donde V_{eff} es el potencial efectivo (effective potential), dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.44)$$

3. Teoría del funcional de la densidad sin orbitales

En la ecuación (2.34) se tiene el funcional de energía dado por:

$$E[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\rho] \quad (3.1)$$

En donde el funcional $G[\rho]$ es un funcional que depende de la densidad electrónica de forma implícita, pero que no tiene una forma explícita exacta. Sin embargo, este término se puede descomponer:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.2)$$

Donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética no interactuante (la suma de energías cinéticas de cada electrón del sistema como si no interactuaran entre ellos), y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación del sistema (es la suma de todas las contribuciones de la interacción entre electrones, excepto la energía de repulsión de Coulomb)[24].

La energía de intercambio y correlación también se puede separar en sus componentes [24]:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (3.3)$$

Donde $E_x[\rho]$ es la energía de intercambio, y $E_c[\rho]$ es la energía de correlación.

Tomando esto en cuenta, entonces el funcional de energía completo es:

$$E[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (3.4)$$

Donde los tres últimos términos no tienen una forma explícita exacta que dependa únicamente de la densidad electrónica. Sin embargo, se pueden usar aproximaciones para cada uno de estos [7, 8, 23].

Por otro lado, el uso de orbitales para la descripción del funcional de energía genera una dependencia con el número de electrones del sistema (N), al describirlo con el conjunto de orbitales de Kohn-Sham $\{\phi_i^{KS}(\vec{r})\}_{i=0}^N$. El tiempo de convergencia en estos casos crece proporcionalmente a N^3 , cuando N es grande, esto produce un elevado costo computacional, debido a que se debe resolver N ecuaciones de Kohn-Sham acopladas.

Al evitar el uso de orbitales mediante funcionales que dependen solamente de la densidad electrónica, se reduce significativamente el costo computacional, de tal forma que el tiempo de convergencia crece proporcionalmente con N , y no con N^3 , lo que permite estudiar sistemas con muchos electrones con una exactitud comparable a la de los métodos Ab initio [1]. Este tratamiento se conoce como DFT Sin Orbitales (OFDFT debido a sus siglas en inglés Orbital Free Density Functional Theory). El costo computacional se reduce debido a que, no se tienen que resolver N ecuaciones de orbitales acoplados, sino solo una ecuación que contiene la densidad electrónica del sistema [2].

En esta sección del trabajo se describen las aproximaciones utilizadas para los funcionales siguientes [6, 7, 8]: para la energía cinética no interactuante, la energía de intercambio, y la energía de correlación. Estas aproximaciones no utilizan orbitales para obtener los valores de estas energías, sino solo la densidad electrónica.

3.1. Energía cinética no interactuante

Al usar la definición del operador de energía cinética no interactuante (Ecuación (2.21)), y al suponer que la función de onda puede escribirse como un determinante de Slater

(Ecuación (2.5)), el valor esperado correspondiente tiene la forma exacta:

$$\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{T} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_i \phi_i^*(\vec{r}_i) \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.5)$$

Sin embargo, este funcional no depende explícitamente de la densidad, pero Liu y Parr han propuesto un funcional aproximado sin orbitales para esta energía [22]:

$$T_s[\rho] = C_{T1} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + C_{T2} \left[\int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \right]^2 + C_{T3} \left[\int \rho^{11/9}(\vec{r}) d\vec{r} \right]^3 \quad (3.6)$$

donde los $\{C_{Ti}\}_{i=1}^3$ son constantes, cuyos valores son¹ [6]: $C_{T1} = 3,26422$, $C_{T2} = -0,02631$, y $C_{T3} = -0,000498$.

Además, E. Salazar et al. ([6]) han propuesto una aproximación para el segundo y tercer término del lado derecho de la ecuación (3.6) que reemplaza las integrales con polinomios dependientes del número atómico (para átomos neutros) e independientes de la densidad:

$$\begin{aligned} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} &= P_{4/3}(Z^3) \\ &= -0,9691803682 + 0,7854208699 * Z + 0,0776145852 * Z^2 - 0,0001581219 * Z^3 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \int \rho^{11/9}(\vec{r}) d\vec{r} &= P_{11/9}(Z^3) \\ &= -0,7540383360 + 0,8813316184 * Z + 0,0373453207 * Z^2 - 0,0001408691 * Z^3 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Finalmente, aunque el funcional dado por (3.6) da resultados bastante buenos para el cálculo de la energía cinética total [22], no genera tan buenos resultados en la energía cinética local, debido a que se debe considerar un término integral del laplaciano de la densidad ($\nabla^2 \rho$) [6], cuya integral en todo el espacio es cero, pero que afecta a la energía cinética local. Con estas consideraciones, el funcional aproximado de la energía cinética que se va a utilizar en

¹En el paper original de Liu y Parr [22] existe un error tipográfico, y reportaba un valor de $C_{T3} = 0,00498$, pero esto ha sido corregido como se muestra en: [6] y [23]

este trabajo es el siguiente:

$$T_s[\rho] = C_{T1} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + C_{T2} * \left[\int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \right]^2 + C_{T3} * \left[\int \rho^{11/9}(\vec{r}) d\vec{r} \right]^3 + \lambda \int \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.9)$$

donde $\lambda = \frac{7}{19}$ fue ajustada para los primeros 36 átomos neutros de la tabla periódica [6].

3.2. Energía de correlación

La energía de correlación está definida como la diferencia entre la energía exacta de un sistema (correspondiente a la función de onda exacta del sistema), y la energía de Hartree-Fock del mismo sistema (correspondiente a la función de onda de Hartree-Fock dada por la ecuación (2.5)) [24]:

$$E_c[\Psi^{exact}] \equiv E[\Psi^{exact}] - E[\Psi^{HF}] \quad (3.10)$$

Dado que esta energía es, por definición, la diferencia entre la energía exacta, y una energía aproximada, entonces no tiene una fórmula explícita exacta para calcularla con una función de onda aproximada.

Sin embargo, sí existen aproximaciones para calcular esta energía. En particular, la aproximación que utilizaremos es la aproximación de Lee, Yang y Parr [8], la cual consta de dos fórmulas, una para cuando se tiene el mismo número de electrones para cada orientación de espín (representados por α y β) (capa cerrada), y otra cuando se tiene diferentes números de electrones por espín (capa abierta):

Para sistemas con capa cerrada se tiene:

$$E_c^{cerrada}[\rho] = -a \int \frac{1}{1 + f\rho^{-1/3}} \left(\rho + b\rho^{-2/3} e^{-c\rho^{-1/3}} \left(C_F \rho^{5/3} - \frac{17}{72} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} + \frac{7}{24} \nabla^2 \rho \right) \right) d\vec{r} \quad (3.11)$$

Donde $a = 0,04918$, $b = 0,132$, $c = 0,2533$, $f = 0,349$, y $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ es la

constante de Fermi. Se recuerda que todas las unidades son atómicas (Hartrees).

Por otro lado, para los átomos con un desequilibrio en los espines tenemos:

$$E_c^{abierta}[\rho] = -a \int \frac{\gamma(\vec{r})}{1 + f\rho^{-1/3}} \left(\rho + \frac{be^{-c\rho^{-1/3}}}{36} \rho^{-5/3} \left(9\rho(\nabla^2\rho) + 3\rho_\alpha(\nabla^2\rho_\alpha) + 3\rho_\beta(\nabla^2\rho_\beta) \right. \right. \\ \left. \left. - 9|\nabla\rho|^2 + |\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2 + 72 \cdot 2^{2/3} C_F \left(\rho_\beta^{8/3} + \rho_\alpha^{8/3} \right) \right) \right) d\vec{r} \quad (3.12)$$

donde: $\gamma(\vec{r}) = 2 \left(1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right)$; α y β representan las orientaciones de los espines de los electrones; la densidad total ρ es igual a la suma de densidades de los electrones con cada orientación: $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Y los valores de a , b , c , f , y C_F son los mencionados antes.

3.3. Energía de intercambio

La energía de intercambio y correlación se define como la diferencia de la interacción total entre electrones y su interacción de repulsión clásica de Coulomb [24], es decir, es la interacción puramente cuántica entre electrones:

$$E_{xc}[\Psi^{exact}] = \langle \Psi^{exact} | \hat{V}_{ee} | \Psi^{exact} \rangle - E_{Coul}[\rho^{exact}] \quad (3.13)$$

Pero como se ha descrito antes (ecuación (3.3), [24]), esta energía se puede separar en sus componentes ($E_{xc} = E_x + E_c$) de intercambio (E_x), y correlación (E_c), donde esta última está definida por la ecuación (3.10). Considerando esto, entonces la energía de intercambio se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
E_x[\Psi^{exact}] &= E_{xc}[\Psi^{exact}] - E_c[\Psi^{exact}] \\
&= E_x[\Psi^{HF}] + (T[\Psi^{HF}] - T[\Psi^{exact}]) + (E_{ext}[\rho^{HF}] - E_{ext}[\rho^{exact}]) + (E_{Coul}[\rho^{HF}] - E_{Coul}[\rho^{exact}])
\end{aligned} \tag{3.14}$$

donde $T[\Psi^{exact}]$, $E_{Coul}[\rho^{exact}]$ y $E_{ext}[\rho^{exact}]$ son las energías: cinética, repulsión de Coulomb y potencial externo correspondientes a la función de onda exacta de los electrones en el sistema. $T[\Psi^{HF}]$, $E_{Coul}[\rho^{HF}]$ y $E_{ext}[\rho^{HF}]$ son las energías: cinética, repulsión de Coulomb y potencial externo correspondientes a la función de onda obtenida mediante la aproximación de Hartree-Fock para el mismo sistema, y $E_x[\Psi^{HF}]$ es la energía de intercambio de Hartree-Fock, que está definida como la sumatoria de las integrales de intercambio (ecuación (2.9)):

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N K_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \tag{3.15}$$

Aunque la energía de intercambio de Hartree-Fock (Ecuación (3.15)) es una buena aproximación para esta energía total, esta no considera la contribución de la energía cinética cuando los electrones interactúan, ni la función de onda exacta del sistema, por lo que contiene errores internos. Además, es dependiente de orbitales, y no de la densidad electrónica, y al igual que la energía de correlación, no existe una fórmula explícita exacta que dependa solo de dicha densidad.

Afortunadamente, también se pueden hacer aproximaciones para esta energía, que dependen explícitamente de la densidad electrónica. En particular, vamos a utilizar la aproximación de A. D. Becke [7]:

$$E_x[\rho] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int -\rho_\sigma^{4/3} \left(C_X + B \frac{x_\sigma^2}{1 + 6Bx_\sigma \text{ArcSenh}(x_\sigma)} \right) d\vec{r} \tag{3.16}$$

donde $x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$ es una cantidad sin unidades, σ representa la orientación del espín de los electrones, y la suma se hace sobre todas las densidades de espines diferentes (α y β); $C_X = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$; $B = 0,0042$, y todas las cantidades se encuentran en unidades atómicas.

Ahora, con las ecuaciones (3.4), (3.9), (3.11), (3.12), y (3.16) tenemos todas las aproximaciones necesarias para expresar la energía total del sistema como un funcional que dependa explícitamente de la densidad electrónica sin orbitales.

4. Ecuación de Euler-Lagrange

Ahora que ya tenemos un funcional de la energía que depende exclusivamente de la densidad, podemos minimizar la energía respecto a esta, pero teniendo en cuenta el número de electrones fijo del sistema (ecuación (2.37)), para lo cual debemos considerar el principio variacional:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N_0 \right) \right\} = 0 \quad (4.1)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange, que físicamente representa el potencial químico¹ del sistema [21], por lo que podemos utilizar la siguiente fórmula para aproximar esta cantidad [21]:

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (4.2)$$

Donde I es la energía de ionización ($I = E^{ion+} - E^{neutro}$), y A la afinidad electrónica ($A = E^{neutro} - E^{ion-}$).

Hay que tener en cuenta también que la densidad electrónica ρ es la suma de las dos densidades de espines: $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, así que la minimización se debe hacer respecto a ambas

¹La definición formal del potencial químico [21] es el límite de temperatura zero de la variación de la energía libre de Helmholtz del sistema respecto al número de partículas ($A = E - \theta S$, A es la energía libre de Helmholtz, E la energía interna del sistema, θ es la temperatura, y S la entropía). Entonces la forma explícita del potencial químico es: $\mu = \frac{\partial A}{\partial N} = \frac{\partial E}{\partial N} - \theta \frac{\partial S}{\partial N}$, pero también se ha demostrado que el potencial químico es el negativo de la electronegatividad de Pauling y Mulliken $\mu = -\chi_M = -\frac{I+A}{2}$. Para un desarrollo más detallado de estas definiciones vea [21, cap. 4]

densidades:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N_0 \right) \right\} = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_\alpha(\vec{r})} - \mu_\alpha \right) \delta \rho_\alpha d\vec{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_\beta(\vec{r})} - \mu_\beta \right) \delta \rho_\beta d\vec{r} = 0 \quad (4.3)$$

Como resultado de esta variación, tenemos dos ecuaciones acopladas, las cuales tienen la misma forma, pero intercambiados los espines α por β y viceversa:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} = \mu_\sigma \quad (4.4)$$

donde σ debe ser reemplazado por α y/o β .

Si usamos la fórmula del funcional de la energía (ecuación (3.4)), cada ecuación se transforma en:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta T_s}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} + \frac{\delta E_x}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} + \frac{\delta E_c}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} = \mu_\sigma \quad (4.5)$$

donde $v(\vec{r})$ es el potencial externo, el cual, para átomos aislados toma la forma:

$$v(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (4.6)$$

Donde \vec{R} es el vector posición del núcleo atómico, pero si colocamos el núcleo en el centro de coordenadas, este potencial se reduce a la forma:

$$v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} \quad (4.7)$$

El término integral que aparece en la ecuación (4.5), es la repulsión clásica de Coulomb, y los demás términos son las derivadas de cada uno de los funcionales para las energías: cinética, intercambio, y correlación, las cuales fueron calculadas², obteniéndose los resultados presentados en las siguientes secciones.

²El desarrollo del cálculo de estas derivadas se encuentra resumido en el anexo D

4.1. Derivada variacional de la energía cinética

Si recordamos la aproximación elegida para el funcional de energía cinética (ecuación (3.9)):

$$T_s[\rho] = C_{T1} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} + C_{T2} * \left[\int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \right]^2 + C_{T3} * \left[\int \rho^{11/9}(\vec{r})d\vec{r} \right]^3 + \lambda \int \nabla^2 \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.8)$$

donde $\lambda = \frac{7}{19}$.

Desarrollando un poco la derivada variacional de la energía cinética, se tiene:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \rho_\sigma(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (4.9)$$

donde se ha aplicado la regla de la cadena para derivadas variacionales³, y una derivada parcial (recordando que $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, entonces $\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \rho_\sigma(\vec{r})} = 1$).

Entonces la derivada variacional se reduce a:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} = C_{T1} \frac{5}{3} \rho^{2/3} + C_{T2} \frac{8}{3} \rho^{1/3} \left(\int \rho^{4/3} d\vec{r} \right) + C_{T3} \frac{11}{3} \rho^{2/9} \left(\int \rho^{11/9} d\vec{r} \right)^2 \quad (4.10)$$

Si recordamos además que se pueden reemplazar los términos integrales (ecuación (3.7) y (3.8)) por los polinomios en Z $P_{4/3}(Z^3)$ y $P_{11/9}(Z^3)$, entonces tenemos

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} = C_{T1} \frac{5}{3} \rho^{2/3}(\vec{r}) + C_{T2} * P_{4/3}(Z^3) \frac{8}{3} \rho^{1/3}(\vec{r}) + C_{T3} * (P_{11/9}(Z^3))^2 \frac{11}{3} \rho^{2/9}(\vec{r}) \quad (4.11)$$

4.2. Derivada variacional de la energía de intercambio

La energía de Intercambio en este trabajo es aproximada por la ecuación (3.16):

³Ver Anexo D

$$E_x[\rho] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int -\rho_\sigma^{4/3} \left(C_X + B \frac{x_\sigma^2}{1 + 6Bx_\sigma \text{ArcSenh}(x_\sigma)} \right) d\vec{r} \quad (4.12)$$

donde $x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$ es una cantidad sin unidades, σ representa la orientación del espín de los electrones, y la suma se hace sobre todas las densidades de espines diferentes (α y β); $C_X = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$; $B = 0,0042$, y todas las cantidades se encuentran en unidades atómicas.

Entonces, la derivada funcional de la energía de intercambio respecto a ρ_σ (siendo σ cualquiera de las dos orientaciones de espines):

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x}{\delta \rho_\sigma} = & \frac{4}{3} \rho_\sigma^{1/3} \left(-C_X + Bx_\sigma^2 A^2 \left(1 - \frac{6Bx_\sigma^2}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right) - \\ & \left\{ \frac{1}{3} A^2 B \rho_\sigma^{1/3} x_\sigma^2 \left[8A \left(1 + \frac{36B^2 x_\sigma^4}{1+x_\sigma^2} \right) - 24Bx_\sigma^2 \left(\frac{1}{(1+x_\sigma^2)^{3/2}} + \frac{1+4A}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right] - \right. \\ & AB \rho_\sigma^{-4/3} \nabla^2 \rho_\sigma \left(1 + A \left(1 - \frac{6Bx_\sigma^2}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right) + 3A^2 B^2 \rho_\sigma^{-4} [\nabla \rho_\sigma \cdot \nabla (|\nabla \rho_\sigma|^2)] \left[\frac{1}{(1+x_\sigma^2)^{3/2}} \right. \\ & \left. \left. + \frac{2}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} - 2A \left(\frac{6Bx_\sigma^2}{1+x_\sigma^2} - \frac{1}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) + \frac{\text{ArcSinh}[x_\sigma]}{x_\sigma} \left(1 + 2A \left(1 - \frac{6Bx_\sigma^2}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde se tiene: $A = [1 + 6Bx_\sigma \text{ArcSinh}(x_\sigma)]^{-1}$

Hay que notar que la derivada de la energía de intercambio respecto a cualquiera de las densidades, no depende de la otra densidad (es decir, si se deriva respecto a ρ_α no se tendrá dependencia en este término con ρ_β).

4.3. Derivada variacional de la energía de correlación

Debemos considerar que se tiene una diferencia de aproximaciones, dependiendo de si se tiene el mismo número de electrones en cada orientación de espín (capa cerrada), o no (capa abierta).

Cuando se tiene el caso de capa cerrada, la energía de correlación está representada por la ecuación (3.11):

$$E_c^{cerrada}[\rho] = -a \int \frac{1}{1 + f\rho^{-1/3}} \left(\rho + b\rho^{-2/3} e^{-c\rho^{-1/3}} \left(C_F \rho^{5/3} - \frac{17}{72} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} + \frac{7}{24} \nabla^2 \rho \right) \right) d\vec{r} \quad (4.14)$$

donde $a = 0,04918$, $b = 0,132$, $c = 0,2533$, $f = 0,349$, y $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ es la constante de Fermi.

La derivada variacional de este término está dada por:

$$\frac{\delta E_c^{cerrada}}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} = \frac{\delta E_c^{cerrada}}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \rho_\sigma(\vec{r})} = \frac{\delta E_c^{cerrada}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (4.15)$$

donde se ha aplicado la regla de la cadena para derivadas variacionales, y una derivada parcial (recordando que $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, se tiene $\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \rho_\sigma(\vec{r})} = 1$). Entonces tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_c^{cerrada}}{\delta \rho} = -a F_1 b e^{-c\rho^{-1/3}} \left\{ \frac{e^{c\rho^{-1/3}}}{b} + C_F + \frac{\rho^{-1/3}}{3} \left(\frac{f F_1 e^{c\rho^{-1/3}}}{b} + C_F (c + f F_1) \right) + \frac{\rho^{-10/3}}{216} |\nabla\rho|^2 \times \right. \\ \left. [7(f^2 F_1^2 + (c + f F_1)^2) - 39\rho^{1/3}(c + f F_1) - 15\rho^{2/3}] + \frac{\rho^{-2}}{36} (7(c + f F_1) + 3\rho^{1/3}) \nabla^2 \rho \right\} \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde $F_1 = (1 + f\rho^{-1/3})^{-1}$.

Por otro lado, la energía de correlación para capa abierta está dado por la ecuación (3.12):

$$E_c^{abierta}[\rho] = -a \int \frac{\gamma(\vec{r})}{1 + f\rho^{-1/3}} \left(\rho + \frac{b e^{-c\rho^{-1/3}}}{36} \rho^{-5/3} \left(9\rho(\nabla^2 \rho) + 3\rho_\alpha(\nabla^2 \rho_\alpha) + 3\rho_\beta(\nabla^2 \rho_\beta) \right. \right. \\ \left. \left. - 9|\nabla\rho|^2 + |\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2 + 72 \cdot 2^{2/3} C_F (\rho_\beta^{8/3} + \rho_\alpha^{8/3}) \right) \right) d\vec{r} \quad (4.17)$$

donde: $\gamma(\vec{r}) = 2 \left(1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right)$, y las demás constantes son las mencionadas antes.

Entonces la derivada variacional de este término respecto a ρ_α es:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_c^{abierta}}{\delta \rho_\alpha}[\rho_\alpha, \rho_\beta] &= \frac{a e^{-c\rho^{-1/3}}}{108\rho^{14/3}F_2^3} \times \\
&\left\{ 6bF_2^2\rho^{4/3} (4|\nabla\rho_\alpha|^2(16\rho_\alpha - 7\rho_\beta) + |\nabla\rho_\beta|^2(-8\rho_\alpha + 52\rho_\beta)) - \right. \\
&\quad 36e^{-c\rho^{-1/3}} F_2\rho^{10/3} (12F_2\rho^{2/3}\rho_\beta - (2f + 3\rho^{1/3}) \rho^{5/3}\gamma) + \\
&\quad (F_2c - (10F_2 + \rho^{1/3}) \rho^{1/3}) \left[12b (|\nabla\rho_\alpha|^2 - |\nabla\rho_\beta|^2) F_2(\rho_\alpha - \rho_\beta)(4\rho_\alpha + 3\rho_\beta) + \right. \\
&\quad b (-3|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2) F_2\rho^2\gamma \left. \right] - 72 \cdot 2^{2/3} b C_F F_2 \left[8F_2\rho^{10/3} \rho_\alpha^{5/3}\gamma + \rho^{4/3} (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) \times \right. \\
&\quad \left. (12F_2\rho_\beta + (F_2c\rho^{2/3} - (10F_2 + \rho^{1/3}) \rho) \gamma) \right] + \\
&\quad b|\nabla\rho|^2 \left[\rho^{4/3} ((-230f^2 - 519f\rho^{1/3} - 297\rho^{2/3}) \rho_\alpha + (-100f^2 - 237f\rho^{1/3} - 143\rho^{2/3}) \rho_\beta) \gamma - \right. \\
&\quad F_2^2c\rho^{2/3}(4\rho_\alpha + 3\rho_\beta) (12\rho^{1/3} + c\gamma) + F_2 \left(12\rho^{4/3} (4(2F_2 + \rho^{1/3}) \rho_\alpha + 3(4F_2 + \rho^{1/3}) \rho_\beta) + \right. \\
&\quad \left. c\rho ((67F_2 + 8\rho^{1/3}) \rho_\alpha + (43F_2 + 6\rho^{1/3}) \rho_\beta) \gamma \right) \left. \right] + \\
&\quad 3b\rho^{4/3} \left[F_2\rho (\nabla^2\rho_\beta (34F_2 + 7\rho^{1/3}) \rho + 2\nabla^2\rho_\alpha (10f(2\rho_\alpha + \rho_\beta) + \rho^{1/3}(24\rho_\alpha + 13\rho_\beta))) \right. \\
&\quad \left. F_2^2 (-2\nabla^2\rho_\alpha(4\rho_\alpha + 3\rho_\beta) (12\rho_\beta + c\rho^{2/3}\gamma) + \nabla^2\rho_\beta (-12(3\rho^2 + \rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2) - 7c\rho^{5/3}\gamma)) \right] \left. \right\} \\
\end{aligned} \tag{4.18}$$

donde $F_2 = (f + \rho^{1/3})$ y $\gamma = 2 \left(1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right)$

La derivada respecto a ρ_β es idéntica a esta, excepto que se intercambian los subíndices α y β .

4.4. Aproximación radial y ecuación recursiva

Debido a que el potencial externo en nuestro caso de estudio es producido por el núcleo en reposo y en el origen de coordenadas, entonces el potencial depende exclusivamente

de la distancia hacia el origen de coordenadas ($|\vec{r}| = r$). Debido a esto, no se tiene una dirección preferencial para la distribución electrónica, por lo que se puede aproximar la densidad electrónica como simétrica respecto a la distancia radial:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(r) \quad (4.19)$$

Esta aproximación simplifica la ecuación de Euler Lagrange significativamente, en especial los términos de intercambio y correlación.

4.4.1. Derivada variacional de la energía de intercambio (radial)

Si reemplazamos la ecuación (4.19) en (4.13), y realizamos algunas manipulaciones matemáticas, podemos escribir la ecuación resultante como:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x}{\delta \rho_\sigma} = & \left(F'(x_\sigma) \left(\frac{2\rho'_\sigma}{x_\sigma r \rho_\sigma^{4/3}} + \frac{4}{3} \rho_\sigma^{1/3} x_\sigma \right) - \frac{4}{3} \rho_\sigma^{1/3} (F(x_\sigma) + x_\sigma^2 F''(x_\sigma)) \right) \\ & + \rho''_\sigma \left(\frac{F''(x_\sigma)(\rho'_\sigma)^2}{\rho_\sigma^4 x_\sigma^2} + F'(x_\sigma) \frac{-(\rho'_\sigma)^2 + \rho_\sigma^{8/3} x_\sigma^2}{\rho_\sigma^4 x_\sigma^3} \right) = \frac{\delta E_{x1}}{\delta \rho_\sigma}(\rho_\sigma, r) + \rho''_\sigma \frac{\delta E_{x2}}{\delta \rho_\sigma}(\rho_\sigma, r) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Donde

$$F(x_\sigma) = C_X + \frac{Bx_\sigma^2}{1 + 6Bx_\sigma \text{ArcSenh}(x_\sigma)} \quad (4.21)$$

y también $F'(x_\sigma) = \frac{dF(x_\sigma)}{dx_\sigma}$, $F''(x_\sigma) = \frac{d^2F(x_\sigma)}{dx_\sigma^2}$, $x_\sigma = \frac{|\rho'_\sigma(r)|}{\rho_\sigma^{4/3}}$

4.4.2. Derivada variacional de la energía de correlación (radial)

Si consideramos la ecuación (4.19), entonces la ecuación (4.16) para la derivada variacional de la energía de correlación de capa cerrada se transforma en:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_c^{cerrada}}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} = & \left[-a (F_1(\rho) + \rho F_1'(\rho)) - abC_F \left(\frac{8}{3} G_1(\rho) + \rho G_1'(\rho) \right) \rho^{5/3} + \left(-\frac{19abG_1(\rho)}{9r} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{7ab\rho G_1'(\rho)}{6r} \right) \rho' + \left(-\frac{59}{72} abG_1'(\rho) - \frac{7}{24} ab\rho G_1''(\rho) \right) (\rho')^2 \right] + (\rho'') \left(-\frac{19}{18} abG_1(\rho) - \frac{7}{12} ab\rho G_1'(\rho) \right) = \\ & \frac{\delta E_{c1}}{\delta \rho_\sigma}(\rho, r) + \rho'' \frac{\delta E_{c2}}{\delta \rho_\sigma}(\rho, r) \quad (4.22) \end{aligned}$$

Donde

$$F_1(\rho) = \frac{1}{1 + f\rho^{-1/3}} \quad (4.23)$$

Y

$$G_1(\rho) = F_1(\rho)\rho^{-5/3}e^{-c\rho^{-1/3}} \quad (4.24)$$

Son funciones dependientes de la densidad, y sus correspondientes derivadas tambien son tomadas respecto a ρ .

Similarmente, para el caso de capa abierta, se puede escribir la derivada de correlación (4.18) como:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_c^{abierta}}{\delta \rho_\alpha} &= \frac{ae^{-c\rho^{-1/3}}}{108F_2^3\rho^{14/3}}(36e^{c\rho^{-1/3}}F_2\rho^4(-12F_2\rho_\beta+2f\rho\gamma+3\rho^{4/3}\gamma)+\frac{1}{r}(-72bF_2^2\rho^{4/3}(2\rho'_\alpha\rho_\beta(4\rho_\alpha+3\rho_\beta) \\
&+\rho'_\beta(3\rho^2+\rho_\alpha^2+\rho_\beta^2))-6bF_2\rho^2(cF_2(7\rho'_\beta\rho+8\rho'_\alpha\rho_\alpha+6\rho'_\alpha\rho_\beta)-p^{1/3}(\rho'_\beta(34f\rho'+41\rho'^{4/3})+2\rho'_\alpha(10f(2\rho_\alpha+\rho_\beta) \\
&+\rho^{1/3}(24\rho_\alpha+13\rho_\beta))))\gamma)-72\times 2^{2/3}bC_F F_2\rho^{4/3}(8F_2\rho^2\rho_\alpha^{5/3}\gamma+(\rho_\alpha^{8/3}+\rho_\beta^{8/3})(12F_2\rho_\beta+cF_2\rho^{2/3}\gamma \\
&-10f\rho\gamma-11\rho^{4/3}\gamma))+bF_2(\rho'_\beta)^2(-12(cF_2-10f\rho^{1/3}-11\rho^{2/3})(\rho_\alpha-\rho_\beta)(4\rho_\alpha+3\rho_\beta)+6F_2\rho^{4/3}(-8\rho_\alpha+52\rho_\beta) \\
&+(cF_2-10f\rho^{1/3}-11\rho^{2/3})\rho^2\gamma)+3\rho_\alpha'^2(8F_2\rho^{4/3}(16\rho_\alpha-7\rho_\beta)+4(cF_2-10f\rho^{1/3}-11\rho^{2/3})(\rho_\alpha-\rho_\beta)(4\rho_\alpha+3\rho_\beta) \\
&+(-cF_2+10f\rho^{1/3}+11\rho^{2/3})\rho^2\gamma))+b\rho'^2(-\rho^{4/3}(10f^2(23\rho_\alpha+10\rho_\beta)+11\rho^{2/3}(27\rho_\alpha+13\rho_\beta) \\
&+3f\rho^{1/3}(173\rho_\alpha+79\rho_\beta))\gamma-cF_2^2\rho^{2/3}(4\rho_\alpha+3\rho_\beta)(12\rho^{1/3}+c\gamma)+F_2(48f\rho^{4/3}(2\rho_\alpha+3\rho_\beta)+36\rho^{5/3}(4\rho_\alpha+5\rho_\beta) \\
&+cf\rho(67\rho_\alpha+43\rho_\beta)\gamma+c\rho^{4/3}(75\rho_\alpha+49\rho_\beta)\gamma))) \\
&+\rho_\beta''\left(\frac{abe^{-c\rho^{-1/3}}}{36F_2^2\rho^{10/3}}(-12F_2(3\rho^2+\rho_\alpha^2+\rho_\beta^2)-7cF_2p^{5/3}\gamma+34f\rho^2\gamma+41\rho^{7/3}\gamma))\right) \\
\rho_\alpha''\left(\frac{abe^{-c\rho^{-1/3}}}{18F_2^2\rho^{10/3}}(\rho(10f(2\rho_\alpha+\rho_\beta)+\rho^{1/3}(24\rho_\alpha+13\rho_\beta))\gamma-F_2(4\rho_\alpha+3\rho_\beta)(12\rho_\beta+c\rho^{2/3}\gamma))\right) \\
&= \frac{\delta E_{c_1}^{abierta}}{\delta \rho_\alpha} + \rho_\beta'' \frac{\delta E_{c_2}^{abierta}}{\delta \rho_\alpha} + \rho_\alpha'' \frac{\delta E_{c_3}^{abierta}}{\delta \rho_\alpha} \quad (4.25)
\end{aligned}$$

donde $F_2 = f + \rho^{1/3}$.

4.4.3. Ecuación recursiva

Tomando en cuenta las ecuaciones: (4.11), (4.20), y (4.22), podemos expresar la ecuación (4.5) completa para los átomos de capa cerrada en la siguiente forma:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_\sigma} = v_{ext}(r) + v_{Coul}(\rho, r) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho}(\rho, r) + \frac{\delta E_{x_1}}{\delta \rho_\sigma}(\rho_\sigma, r) + \rho_\sigma'' \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_\sigma}(\rho_\sigma, r) + \frac{\delta E_{c_1}}{\delta \rho}(\rho, r) + \rho'' \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho}(\rho, r) = \mu_\sigma \quad (4.26)$$

donde

$$v_{Coul}(\rho, r) = \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.27)$$

Es la repulsión de Coulomb entre electrones, $v_{ext}(r) = -\frac{Z}{r}$ es el potencial externo, y los demás términos están dados por sus respectivas ecuaciones.

Para resolver esta ecuación, se utilizará un algoritmo recursivo. Se desea tener dos ecuaciones con la forma:

$$\rho''_{\sigma} = G[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, r] \quad (4.28)$$

Donde σ puede reemplazarse por α o β , y no haya términos de segunda derivada en la parte de la derecha.

Ahora, la ecuación (4.26) tiene dependencia con las derivadas de segundo orden de ρ_{α} y ρ_{β} ($\rho'' = \rho''_{\alpha} + \rho''_{\beta}$), así que es necesario manipular algebraicamente las dos ecuaciones para obtener la forma señalada en la ecuación (4.28), lo cual al final nos genera dos ecuaciones que también son simétricas en su forma:

$$\rho''_{\alpha} = \left\{ -\frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\beta}}(\rho_{\beta}, r) \left[\frac{\delta E_{c_1}}{\delta \rho}(\rho, r) + \frac{\delta E_{x_1}}{\delta \rho_{\alpha}}(\rho_{\alpha}, r) + v_{ext}(r) + v_{Coul}(\rho, r) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho}(\rho, r) - \mu \right] + \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho}(\rho, r) \left[-\frac{\delta E_{x_1}}{\delta \rho_{\alpha}}(\rho_{\alpha}, r) + \frac{\delta E_{x_1}}{\delta \rho_{\beta}}(\rho_{\beta}, r) + \mu_{\alpha} - \mu_{\beta} \right] \right\} / \left\{ \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\alpha}}(\rho_{\alpha}, r) * \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\beta}}(\rho_{\beta}, r) + \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho}(\rho, r) \left[\frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\alpha}}(\rho_{\alpha}, r) + \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\beta}}(\rho_{\beta}, r) \right] \right\} \quad (4.29)$$

Para el caso de capa abierta, se tiene:

$$\rho''_{\alpha} = \left\{ -\frac{\delta E_{c_1}}{\delta \rho_{\beta}} \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho_{\alpha}} + \left(\frac{\delta E_{c_3}}{\delta \rho_{\beta}} + \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\beta}} \right) \left(\frac{\delta E_{c_1}}{\delta \rho_{\alpha}} + \frac{\delta E_{x_1}}{\delta \rho_{\alpha}} + v_{ext} + v_{Coul} + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} - \mu_{\alpha} \right) - \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho_{\alpha}} \left(\frac{\delta E_{x_1}}{\delta \rho_{\beta}} + v_{ext} + v_{Coul} + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} - \mu_{\beta} \right) \right\} / \left\{ \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho_{\alpha}} \frac{\delta E_{c_2}}{\delta \rho_{\beta}} - \left(\frac{\delta E_{c_3}}{\delta \rho_{\alpha}} + \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\alpha}} \right) \left(\frac{\delta E_{c_3}}{\delta \rho_{\beta}} + \frac{\delta E_{x_2}}{\delta \rho_{\beta}} \right) \right\} \quad (4.30)$$

Se tiene ecuaciones idénticas en forma para ρ''_{β} pero intercambiando los subíndices α y β

Esta ecuación es la que se utilizará para obtener la densidad electrónica. Para esto, usamos una aproximación para la densidad electrónica a elegir, y la reemplazamos en el

lado derecho de esta ecuación. Esto genera una función que depende exclusivamente de r . Para encontrar la siguiente expresión de la densidad, se utiliza la aproximación de la segunda derivada de la densidad como:

$$\rho_{\sigma}''(r) \approx \frac{\rho_{\sigma}(r + \Delta r) - 2\rho_{\sigma}(r) + \rho_{\sigma}(r - \Delta r)}{\Delta r^2} \quad (4.31)$$

donde Δr es un número pequeño distinto de cero ($0 < \Delta r < 1$).

Usando esta expresión, podemos despejar la expresión para $\rho_{\sigma}(r + \Delta r)$:

$$\rho_{\sigma}(r + \Delta r) = (\Delta r^2) * \rho_{\sigma}''(r) + 2\rho_{\sigma}(r) - \rho_{\sigma}(r - \Delta r) \quad (4.32)$$

Entonces, para encontrar la densidad de un punto ($r + \Delta r$), hace falta conocer solo los valores de la densidad en dos puntos anteriores (r y $r - \Delta r$), con los tres puntos separados por la misma distancia (Δr). Esto genera la necesidad de tener dos condiciones iniciales, las cuales se pueden conseguir de la ecuación de Schrödinger cerca del núcleo para átomos hidrogenoides [25, eq (4.35) - eq (4.59)]:

La densidad electrónica, está dada por (2.41) como $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$, y para átomos podemos escribir los orbitales como $\phi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$. Nos interesa solo la parte radial de esta aproximación cuando estamos muy cerca del núcleo, por lo que solo es necesario analizar la ecuación radial que se obtiene (para ver el desarrollo completo de esto ver la referencia [25], y se recuerda que aquí se usan unidades atómicas donde $m_e = \hbar = e = 1$):

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2r^2}{1} \left[-\frac{Z}{r} - E \right] R = l(l+1)R \quad (4.33)$$

Podemos reescribir esta ecuación más fácilmente al hacer un reemplazo de variable $u(r) = rR(r)$:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{Z}{r} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (4.34)$$

Si hacemos que r tienda a cero, en esta ecuación se vuelve predominante el término centrífugo (debido a que $\frac{1}{r^2}$ crece mucho más rápido que los demás términos cerca del núcleo), lo

cual reduce la ecuación a:

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{l(l+1)}{r^2}u \quad (4.35)$$

la solución a esta ecuación es $u(r) = C_1r^{l+1} + C_2r^{-l}$ (C_1 y C_2 son constantes), pero debido a que el segundo término tiende al infinito, debe ser descartado. Por lo tanto la única solución aceptable cerca del núcleo está dada por: $u(r) = C_1r^{l+1}$, y como $u(r) = r * R(r)$, esto significa:

$$\lim_{r \rightarrow 0} R(r) \approx C_1r^l \quad (4.36)$$

Donde l es el número cuántico de momento angular del electrón bajo estudio.

Por lo tanto, podemos aproximar la densidad electrónica cerca del núcleo atómico a:

$$\rho(\vec{r}) \approx K \sum_{i=1}^N |r^i|^2 \quad (4.37)$$

Donde K es solo una constante que está presente para que la integral de la densidad electrónica sea siempre el número de electrones del sistema (condición (2.37)), la cual se determina durante la resolución del algoritmo.

La implementación de este algoritmo para el átomo de Helio (como ejemplo de átomo de capa cerrada) se puede encontrar en el anexo A, y para el átomo de Litio (como ejemplo de átomo de capa abierta) en el anexo B.

5. Resultados y discusión

5.1. Resultados

En la figura 5.1 se puede observar el flujograma que representa el algoritmo de resolución explicado en la sección anterior.

Las siguientes condiciones han sido utilizadas para resolver dicho algoritmo:

1. Se tomó la densidad obtenida de los orbitales radiales presentados en las tablas de Clementi-Roetti [27] como densidad electrónica inicial para calcular el lado derecho de las ecuaciones (4.29), y (4.30).
2. La resolución se realizó para los valores de r entre $\delta = 0,02$ y un múltiplo del radio de Bohr correspondiente al átomo en estudio, para los átomos de Litio, Berilio, y Boro, fue suficiente con 10 veces el valor del radio de Bohr, pero en los átomos de Helio, Flúor y Neón fue necesario considerar 20 veces este valor, debido a que el valor límite de r en estos casos era demasiado pequeño para abarcar el 95 % de la densidad electrónica esperada.

El radio de Bohr de un átomo con Z protones y apantallamiento p es: $r_{Bohr} = \frac{n^2}{Z-p}$, donde n es el nivel energético más alto ocupado por los electrones, y el apantallamiento está dado por las reglas de Slater presentadas a continuación [28]:

Se agrupan los átomos según los orbitales que ocupan en la forma:

Flujograma de recursión para la resolución de la ecuación de Euler-Lagrange

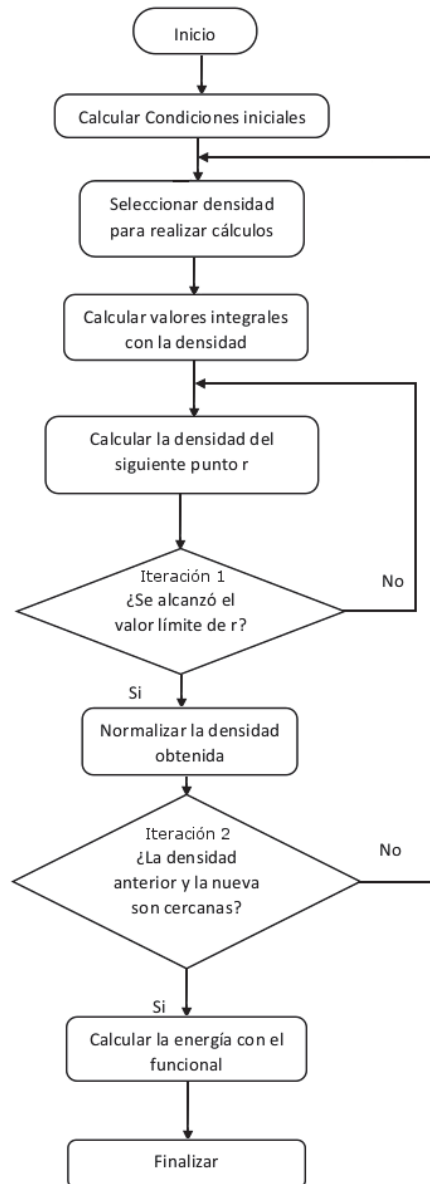


Figura 5.1: Flujograma de resolución de la ecuación de Euler Lagrange.

$(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)...$

donde se tiene la forma "nx", donde "n" es el número atómico principal, y "x" el número atómico de momento angular.

Se analiza el electrón en el orbital ocupado nx, con $x = s, p, d, f$. Si el orbital ocupado final (orbital con electrones) es ns o np, los electrones en el mismo grupo contribuyen con 0.35 al apantallamiento, los que están en los grupos con n-1 contribuyen con 0.85, los que están en los grupos con n-2 o inferiores contribuyen con 1. Los que están en los demás grupos a la derecha no contribuyen al apantallamiento. Si el orbital final ocupado es nd o nf, los electrones en el mismo grupo contribuyen con 0.35, los que están en grupos a la izquierda contribuyen con 1, y los que están a la derecha, no contribuyen al apantallamiento.

Hay que señalar que el radio de Bohr del átomo de hidrógeno $a_0 = 5,29 \times 10^{-11} [m]$ es una constante [25], y en unidades atómicas, tiene valor 1, por lo que es la unidad de longitud que se usa en este trabajo.

3. Las condiciones iniciales están dadas en $r = 0,02$ y $r = 0,03$, por medio de la aproximación de la ecuación (4.37).
4. La separación entre puntos de muestreo es $\Delta r = 0,01$.
5. Los valores para el Potencial Químico (μ) se han obtenido al utilizar la fórmula (4.2), utilizando los valores para la energía de ionización de las tablas de NIST ([29]) y para la afinidad electrónica se utilizó los datos dados por Hotop et al. [30], y por Andersen [31] para los átomos con afinidad electrónica negativa. Los valores presentados en estas fuentes se encuentran en electronvoltios (eV), pero fue necesario transformarlos a unidades atómicas (Hartrees) para que estén en concordancia con las unidades usadas en este trabajo. La equivalencia está dada por: 1 Hartree = 27.211 eV).

Con estos valores se han obtenido los resultados mostrados en las siguientes secciones, correspondientes a varios átomos de la segunda fila de la tabla periódica y el Helio. Se

muestran las funciones de derivadas variacionales (lado izquierdo de la ecuación (4.5)) obtenidas a partir de la aproximación de la densidad con las funciones de Hartree-Fock de las tablas de Clementi-Roetti [27]. Además se muestra la densidad obtenida al aplicar el algoritmo de resolución explicado en el capítulo anterior (ecuación (4.29), (4.30), y figura 5.1). También se presenta una comparación entre los dos lados de la ecuación (4.29) y (4.30), donde se observan puntos de divergencia que podrían indicar la causa de algunos problemas que se obtuvieron durante la resolución de las ecuaciones de Euler-Lagrange.

En las tablas de energía se muestran los valores calculados con los funcionales correspondientes a cada tipo de energía, comparando los valores obtenidos con la densidad electrónica de las tablas de Clementi, y la densidad producida por el algoritmo de resolución de la ecuación (4.29) y (4.30). Para calcular los valores de energía se usaron los funcionales: cinético (3.9), intercambio (3.16), correlación cerrada (3.11), correlación abierta (3.12), coulomb, nuclear (ambos con sus respectivas partes en la ecuación (3.1)), y total (suma de todas las anteriores (3.4)). Los valores de tablas fueron tomados de las siguientes fuentes: cinética [6], intercambio [7], correlación [8], y los valores para la energía de Coulomb, y nuclear fueron calculados con las partes correspondientes a la ecuación (2.6), usando los orbitales de Clementi [27], éstos coinciden con la energía de los funcionales correspondientes. El error relativo está calculado respecto a la energía de tablas y la energía de la densidad calculada.

5.2. Helio (He)

Características y Constantes Utilizadas

- Número total de electrones = 2.
- Capa cerrada (1 electrón por espín)
- Potencial Químico = $-\frac{(24,587387936-19,7)}{2} \frac{1}{27,211} = -0,0898054$
- nivel de energía máximo de ocupación = 1

- apantallamiento = 0.35
- rango de cálculo para r : $0,02 \leq r \leq 20$ radios de Bohr

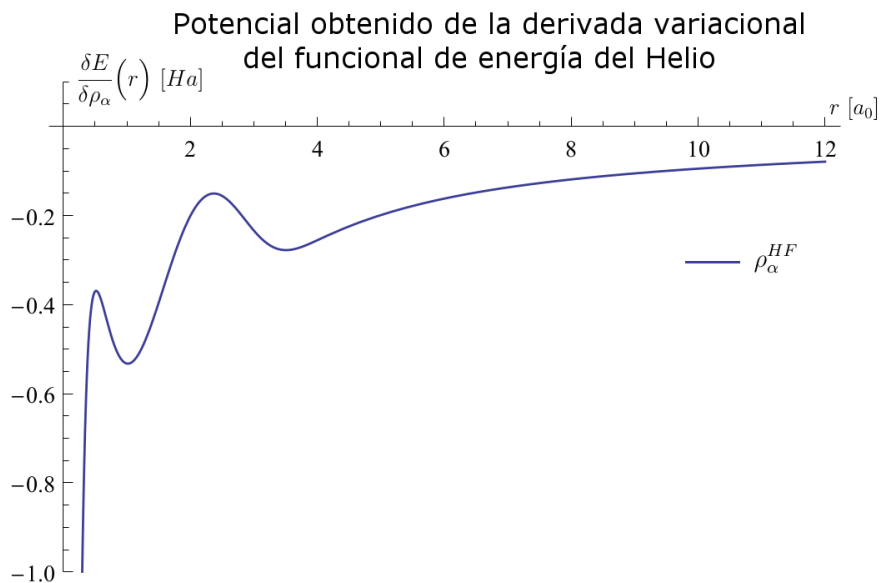


Figura 5.2: Suma de todos los potenciales correspondientes al lado izquierdo de la ecuación (4.5), obtenida con la densidad electrónica para el átomo de Helio (He) de las tablas de Clementi-Roetti.

Tabla 5.1: Comparación de resultados de energías para el átomo de Helio

	cinetica	intercambio	correlacion	coulomb	nucleo	total
densidad Clementi	2,87211	-1,32191	-0,04382	2,05145	-6,73220	-3,17437
densidad Obtenida	0,02746	-0,10478	-0,01558	0,18614	-0,43653	-0,34329
Tablas	2,87500	-1,02600	-0,04200	2,05145	-6,73220	-2,87375
Error Relativo	0,99045	0,89787	0,62903	0,90927	0,93516	0,88054

Después de realizar varias iteraciones sobre la densidad (iteración 2 del flujograma de la figura 5.1), se obtuvieron resultados muy pobres para la densidad electrónica y la energía asociada a esta, como se puede observar en la figura 5.3, una densidad baja cerca del

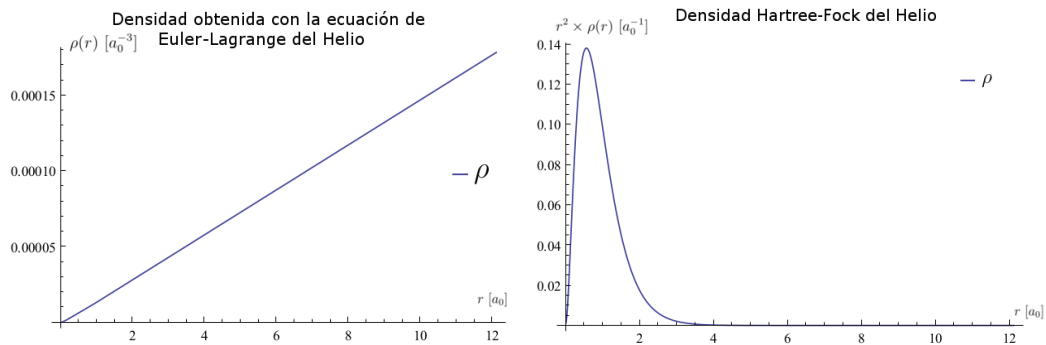


Figura 5.3: Al lado izquierdo, se tiene la densidad electrónica total ($\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$) obtenida al ejecutar el algoritmo de resolución para las condiciones del átomo de Helio (He). Al lado derecho se tiene la densidad electrónica total correspondiente a la parte radial de las tablas de Clementi [27] multiplicado por r^2 .

núcleo, y un aumento lineal de la densidad cuanto más alejado se encuentra, a diferencia de la densidad esperada que tiene una concentración elevada cerca del núcleo y un decaimiento exponencial lejos del núcleo. En la tabla 5.1 se observan los valores de energía obtenidos con ambas densidades, y los valores esperados de cada uno de ellos. Se observa un error en la energía total de 88.054 %.

Para buscar la fuente del problema, se hizo una comparación entre la función obtenida en el lado derecho de la ecuación (4.29), al reemplazar la densidad de Hartree-Fock (con los orbitales de Clementi-Roetti), y la segunda derivada de esta densidad, ya que esta ecuación indica que deberían ser iguales. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 5.4, donde se observa una clara diferencia entre ambas funciones, además de un comportamiento asintótico cerca del núcleo ($r=0$), y cerca de $r \approx 0,94$ para la función del lado derecho de la ecuación (4.29). Esto podría explicar el pobre comportamiento que presentan la densidad y la energía.

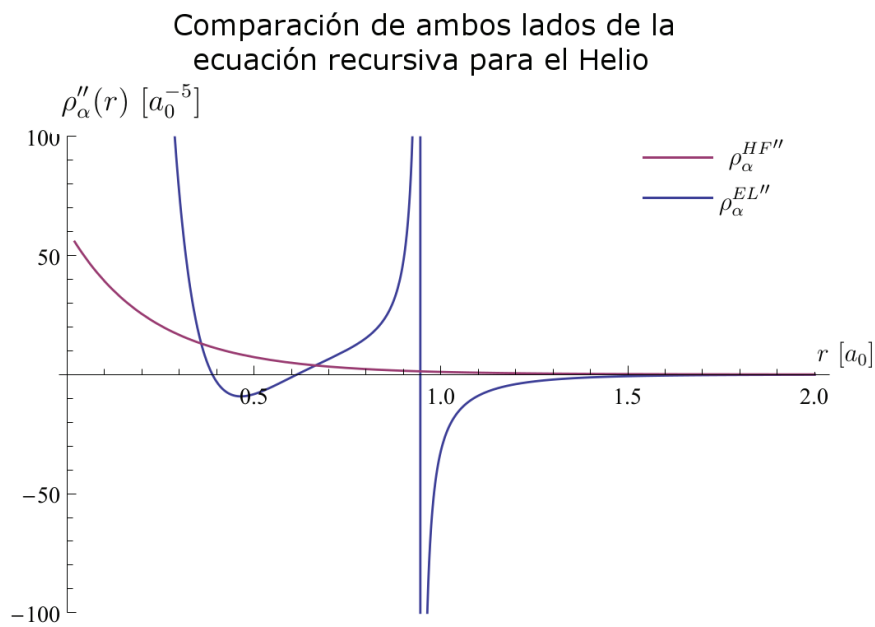


Figura 5.4: Comparación de ambos lados de la ecuación (4.29) obtenidas con la densidad de Hartree-Fock. En azul está el lado derecho de esta ecuación, y en morado está la segunda derivada de la densidad de Hartree-Fock. Se obtuvieron dos puntos de discontinuidad para la función obtenida del lado derecho: uno en $r = 0$, y otro en $r \approx 0,94$.

5.3. Litio (Li)

Características y Constantes Utilizadas

- Número total de electrones = 3.
- Capa abierta (1 electrón de diferencia)
- Potencial Químico = $-\frac{5,391714761+0,618049}{2} \frac{1}{27,211} = 0,11042894$
- nivel de energía máximo de ocupación = 2
- apantallamiento = 1.7
- rango de cálculo para r: $0,02 \leq r \leq 10$ radios de Bohr

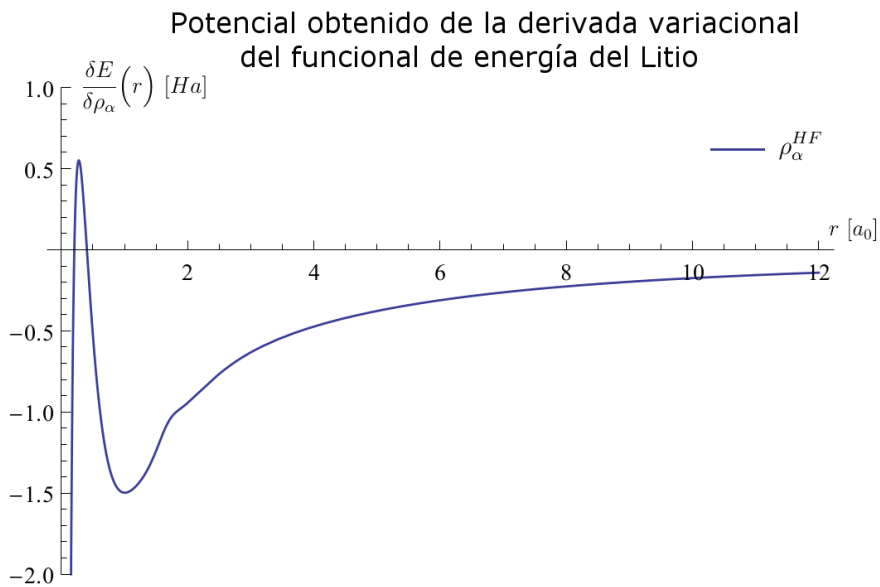


Figura 5.5: Suma de todos los potenciales correspondientes al lado izquierdo de la ecuación (4.5), obtenida con la densidad electrónica para el átomo de Litio (Li) de las tablas de Clementi-Roetti.

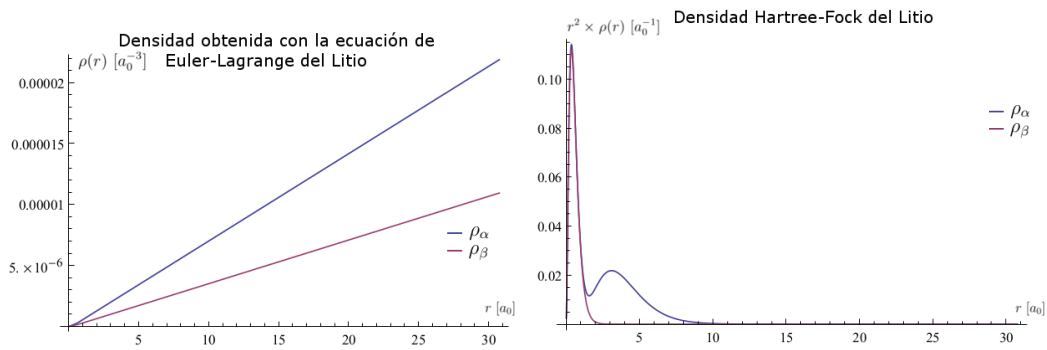


Figura 5.6: Al lado izquierdo, se tiene la densidad electrónica correspondiente a las densidades ρ_α y ρ_β , obtenidas al ejecutar el algoritmo de resolución para las condiciones del átomo de Litio (Li). Al lado derecho se tiene las mismas densidades electrónicas correspondientes a la parte radial de las tablas de Clementi [27] multiplicado por r^2

Tabla 5.2: Comparación de resultados de energías para el átomo de Litio

	cinetica	intercambio	correlacion	coulomb	nucleo	total
densidad Clementi	7,47031	-2,27614	-0,05343	4,05984	-17,05040	-7,84982
densidad Obtenida	0,00837	-0,0716869	-0,01022	0,16660	-0,38895	-0,29588
Tablas	7,48700	-1,78100	-0,04500	4,05984	-17,05040	-7,32956
Error Relativo	0,99888	0,95975	0,77297	0,95896	0,97719	0,95963

Después de realizar varias iteraciones sobre la densidad (iteración 2 del flujograma de la figura 5.1), se obtuvieron resultados muy pobres para la densidad electrónica y la energía asociada a esta, como se puede observar en la figura 5.6, las densidades ρ_α y ρ_β son muy bajas cerca del núcleo, y tienen un aumento lineal cuanto más alejados se encuentran del núcleo, a diferencia de la densidad esperada que tiene una concentración elevada cerca del núcleo y un decaimiento exponencial lejos del núcleo. En la tabla 5.2 se observan los valores de energía obtenidos con las densidades resultantes del algoritmo de resolución, y la densidad de las tablas de Clementi, además de los valores esperados de cada una de las energías. Se observa un error en la energía total de 95.963 %.

Para buscar la fuente del problema, se hizo una comparación entre la función obtenida en el lado derecho de la ecuación (4.30), al reemplazar la densidad de Hartree-Fock (con los orbitales de Clementi-Roetti), y la segunda derivada de esta densidad, ya que esta ecuación indica que deberían ser iguales. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 5.4, donde se observa una clara diferencia entre ambas funciones, además de un comportamiento asintótico en los puntos $r = 0$, $r \approx 0,64$, $r \approx 0,81$ para la función del lado derecho de la ecuación (4.30). Esto podría explicar el pobre comportamiento que presentan la densidad y la energía.

5.4. Berilio (Be)

Características y Constantes Utilizadas

- Número total de electrones = 2.
- Capa cerrada (1 electrón por espín)
- Potencial Químico = $-\frac{(24,587387936-19,7)}{2} \frac{1}{27,211} = -0,0898054$
- nivel de energía máximo de ocupación = 1

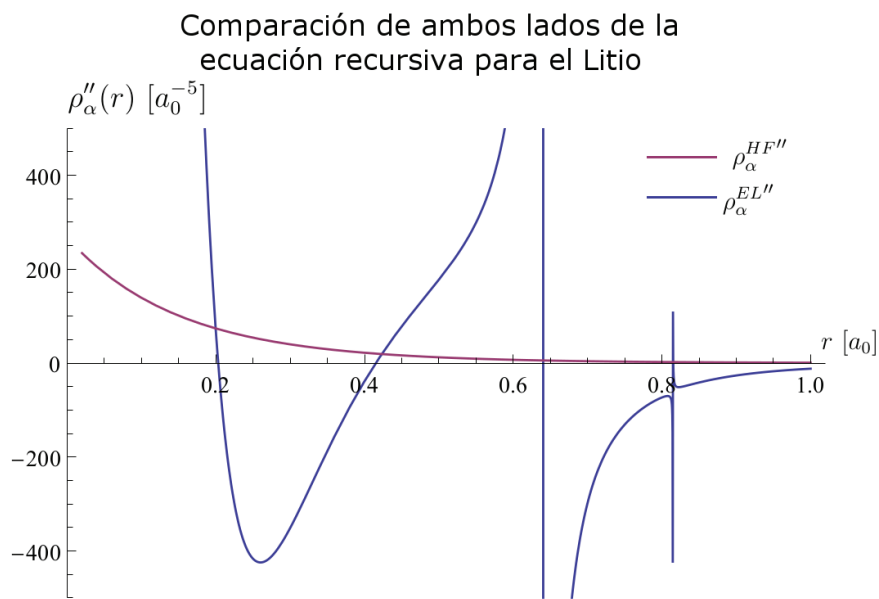


Figura 5.7: Comparación de ambos lados de la ecuación (4.30) obtenidas con la densidad de Hartree-Fock. En azul está el lado derecho de esta ecuación, y en morado está la segunda derivada de la densidad de Hartree-Fock. Se obtuvieron tres puntos de discontinuidad para la función obtenida del lado derecho: en $r = 0$, $r \approx 0,64$, y $r \approx 0,81$.

- apantallamiento = 0.35
- rango de cálculo para r : $0,02 \leq r \leq 10$ radios de Bohr

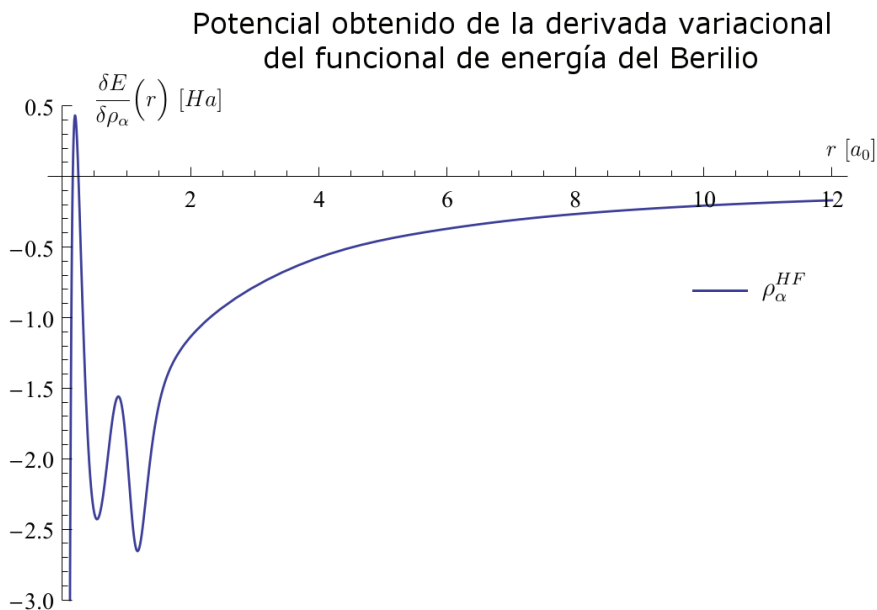


Figura 5.8: Suma de todos los potenciales correspondientes al lado izquierdo de la ecuación (4.5), obtenida con la densidad electrónica para el átomo de Berilio (Be) de las tablas de Clementi-Roetti.

Tabla 5.3: Comparación de resultados de energías para el átomo de Berilio

	cinetica	intercambio	correlacion	coulomb	nucleo	total
densidad Clementi	14,65280	-3,39430	-0,09469	7,15152	-33,31450	-14,99917
densidad Obtenida	0,03001	-0,152263	-0,02407	0,44268	-1,03609	-0,73973
Tablas	14,68200	-2,66700	-0,09400	7,15152	-33,31450	-14,24198
Error Relativo	0,99796	0,94291	0,74397	0,93810	0,96890	0,94806

Después de realizar varias iteraciones sobre la densidad (iteración 2 del flujograma de la figura 5.1), se obtuvieron resultados muy pobres para la densidad electrónica y la energía asociada a esta, como se puede observar en la figura 5.9, una densidad baja cerca del

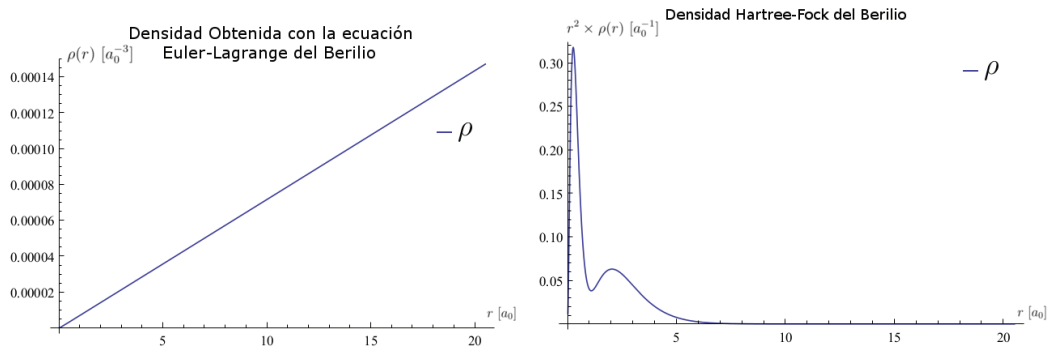


Figura 5.9: Al lado izquierdo, se tiene la densidad electrónica total ($\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$) obtenida al ejecutar el algoritmo de resolución para las condiciones del átomo de Berilio (Be). Al lado derecho se tiene la densidad electrónica total correspondiente a la parte radial de las tablas de Clementi [27] multiplicado por r^2

núcleo, y un aumento lineal de la densidad cuanto más alejado se encuentra, a diferencia de la densidad esperada que tiene una concentración elevada cerca del núcleo y un decaimiento exponencial lejos del núcleo. En la tabla 5.3 se observan los valores de energía obtenidos con ambas densidades, y los valores esperados de cada uno de ellos. Se observa un error en la energía total de 94.806 %.

Para buscar la fuente del problema, se hizo una comparación entre la función obtenida en el lado derecho de la ecuación (4.29), al reemplazar la densidad de Hartree-Fock (con los orbitales de Clementi-Roetti), y la segunda derivada de esta densidad, ya que esta ecuación indica que deberían ser iguales. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 5.10, donde se observa una clara diferencia entre ambas funciones, además de un comportamiento asintótico en los puntos: $r = 0$, $r \approx 0,12$, $r \approx 0,32$, $r \approx 0,50$, $r \approx 1,08$ para la función del lado derecho de la ecuación (4.29). Esto podría explicar el pobre comportamiento que presentan la densidad y la energía.

Comparación de ambos lados de la ecuación recursiva para el Berilio

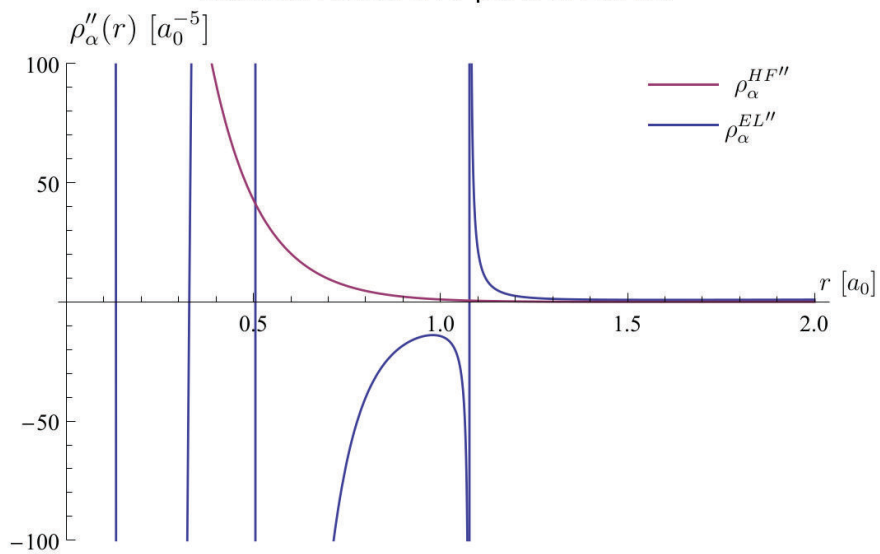


Figura 5.10: Comparación de ambos lados de la ecuación (4.29) obtenidas con la densidad de Hartree-Fock. En azul está el lado derecho de esta ecuación, y en morado está la segunda derivada de la densidad de Hartree-Fock. Se obtuvieron varios puntos de discontinuidad para la función obtenida del lado derecho.

5.5. Boro (B)

Características y Constantes Utilizadas

- Número total de electrones = 3.
- Capa abierta (1 electrón de diferencia)
- Potencial Químico = $-\frac{5,391714761+0,618049}{2} \frac{1}{27,211} = 0,11042894$
- nivel de energía máximo de ocupación = 2
- apantallamiento = 1.7
- rango de cálculo para r: $0,02 \leq r \leq 10$ radios de Bohr

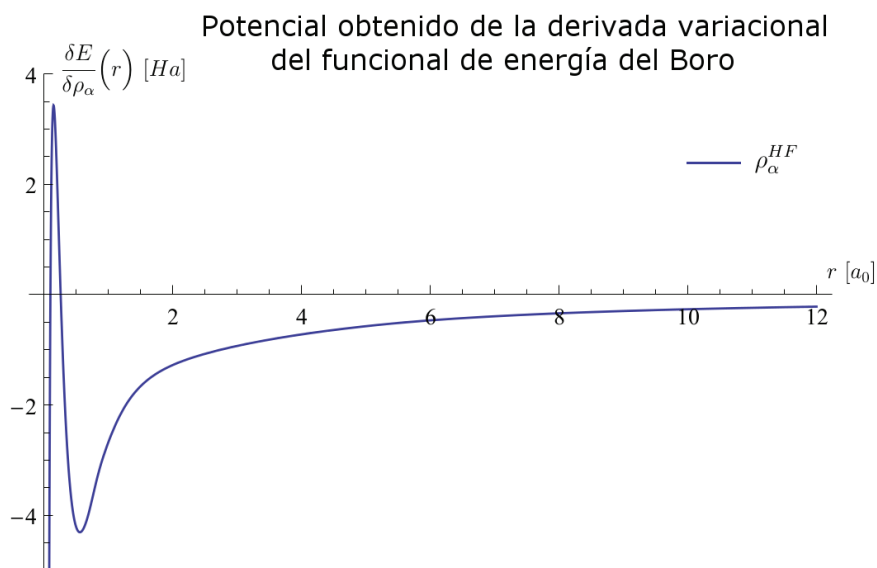


Figura 5.11: Suma de todos los potenciales correspondientes al lado izquierdo de la ecuación (4.5), obtenida con la densidad electrónica para el átomo de Boro (B) de las tablas de Clementi-Roetti.

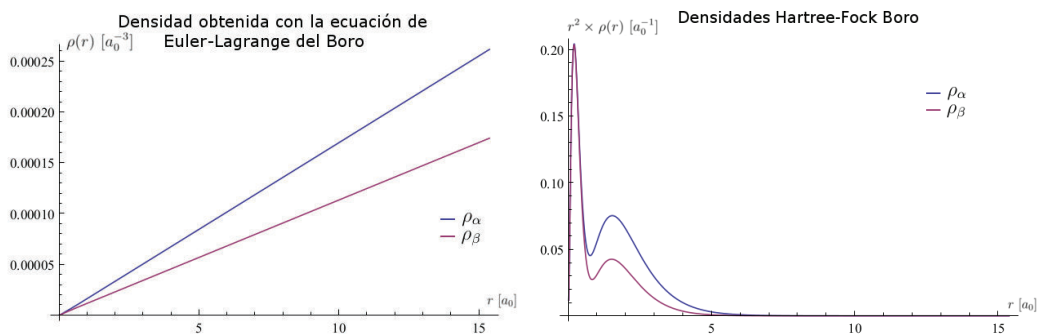


Figura 5.12: Al lado izquierdo, se tiene la densidad electrónica correspondiente a las densidades ρ_α y ρ_β , obtenidas al ejecutar el algoritmo de resolución para las condiciones del átomo de Boro (B). Al lado derecho se tiene las mismas densidades electrónicas correspondientes a la parte radial de las tablas de Clementi [27] multiplicado por r^2

Tabla 5.4: Comparación de resultados de energías para el átomo de Boro

	cinetica	intercambio	correlacion	coulomb	nucleo	total
densidad Clementi	24,31950	-4,71943	-0,12834	11,55960	-56,10480	-25,07347
densidad Obtenida	0,07656	-0,273509	-0,03975	0,92105	-2,15718	-1,47283
Tablas	24,49600	-3,74400	0,12500	11,55960	-56,10480	-23,66820
Error Relativo	0,99687	0,92695	1,31800	0,92032	0,96155	0,93777

Después de realizar varias iteraciones sobre la densidad (iteración 2 del flujograma de la figura 5.1), se obtuvieron resultados muy pobres para la densidad electrónica y la energía asociada a esta, como se puede observar en la figura 5.12, las densidades ρ_α y ρ_β son muy bajas cerca del núcleo, y tienen un aumento lineal cuanto más alejados se encuentran del núcleo, a diferencia de la densidad esperada que tiene una concentración elevada cerca del núcleo y un decaimiento exponencial lejos del mismo. En la tabla 5.4 se observan los valores de energía obtenidos con las densidades resultantes del algoritmo de resolución, y la densidad de las tablas de Clementi, además de los valores esperados de cada una de las energías. Se observa un error en la energía total de 93.777 %.

Para buscar la fuente del problema, se hizo una comparación entre la función obtenida en el lado derecho de la ecuación (4.30), al reemplazar la densidad de Hartree-Fock (con los orbitales de Clementi-Roetti), y la segunda derivada de esta densidad, ya que esta ecuación indica que deberían ser iguales. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 5.13, donde se observa una clara diferencia entre ambas funciones, además de un comportamiento asintótico en los puntos $r = 0$, $r \approx 0,1$, $r \approx 0,25$, $r \approx 0,4$, $r \approx 0,45$, $r \approx 0,8$, $r \approx 1,98$, $r \approx 3,57$ para la función del lado derecho de la ecuación (4.30). Esto podría explicar el pobre comportamiento que presentan la densidad y la energía.

5.6. Flúor (F)

Características y Constantes Utilizadas

- Número total de electrones = 3.
- Capa abierta (1 electrón de diferencia)
- Potencial Químico = $-\frac{5,391714761+0,618049}{2} \frac{1}{27,211} = 0,11042894$
- nivel de energía máximo de ocupación = 2

Comparación de ambos lados de la ecuación recursiva para el Boro

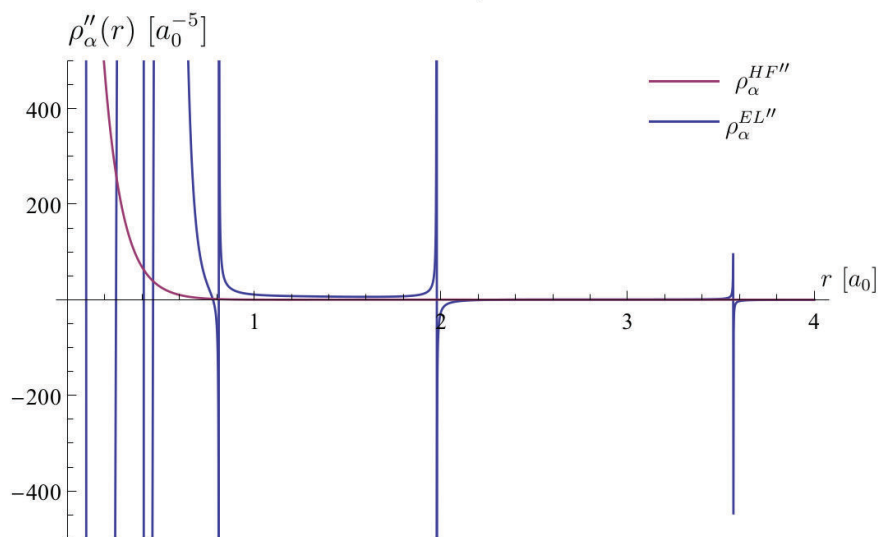


Figura 5.13: Comparación de ambos lados de la ecuación (4.30) obtenidas con la densidad de Hartree-Fock. En azul está el lado derecho de esta ecuación, y en morado está la segunda derivada de la densidad de Hartree-Fock. Se obtuvieron varios puntos de discontinuidad para la función obtenida del lado derecho.

- apantallamiento = 1.7
- rango de cálculo para r : $0,02 \leq r \leq 20$ radios de Bohr

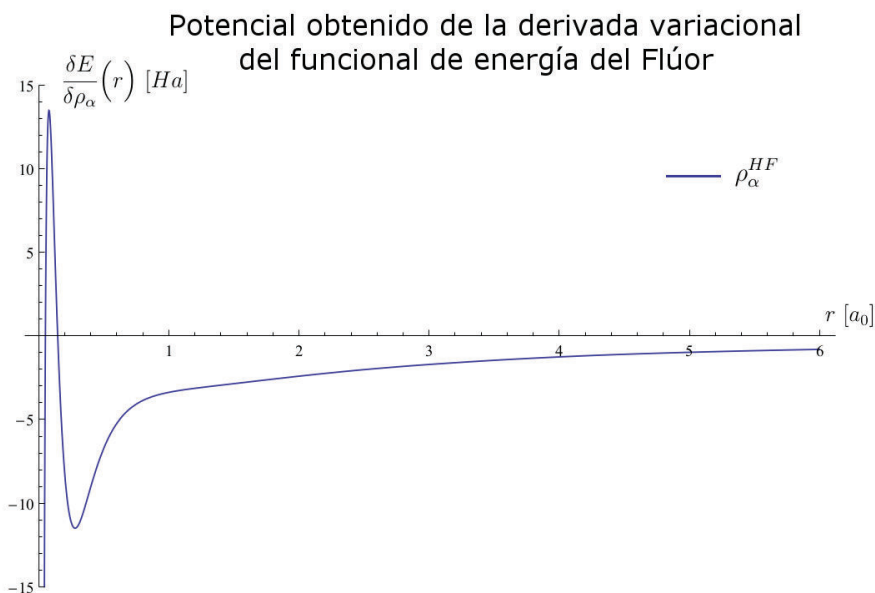


Figura 5.14: Suma de todos los potenciales correspondientes al lado izquierdo de la ecuación (4.5), obtenida con la densidad electrónica para el átomo de Flúor (F) de las tablas de Clementi-Roetti.

Tabla 5.5: Comparación de resultados de energías para el átomo de Flúor

	cinetica	intercambio	correlacion	coulomb	nucleo	total
densidad Clementi	93,57310	-11,85500	-0,31269	46,61470	-225,88100	-97,86089
densidad Obtenida	0,19532	-0,586801	-0,08722	2,98417	-6,98902	-4,48355
Tablas	98,98200	-10,00000	-0,32000	46,61470	-225,88100	-90,60430
Error Relativo	0,99803	0,94132	0,72745	0,93598	0,96906	0,95052

Después de realizar varias iteraciones sobre la densidad (iteración 2 del flujograma de la figura 5.1), se obtuvieron resultados muy pobres para la densidad electrónica y la energía asociada a esta, como se puede observar en la figura 5.15, las densidades ρ_α y ρ_β son

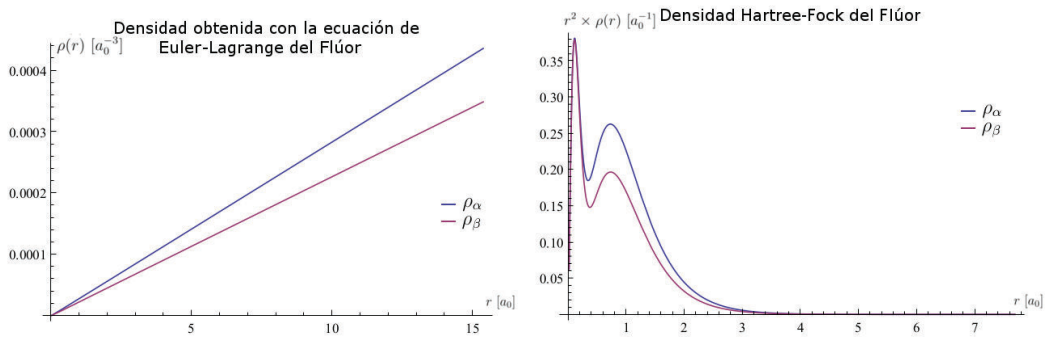


Figura 5.15: Al lado izquierdo, se tiene la densidad electrónica correspondiente a las densidades ρ_α y ρ_β , obtenidas al ejecutar el algoritmo de resolución para las condiciones del átomo de Flúor (F). Al lado derecho se tiene las mismas densidades electrónicas correspondientes a la parte radial de las tablas de Clementi [27] multiplicado por r^2

muy bajas cerca del núcleo, y tienen un aumento lineal cuanto más alejados se encuentran del núcleo, a diferencia de la densidad esperada que tiene una concentración elevada cerca del núcleo y un decaimiento exponencial lejos del mismo. En la tabla 5.5 se observan los valores de energía obtenidos con las densidades resultantes del algoritmo de resolución, y la densidad de las tablas de Clementi, además de los valores esperados de cada una de las energías. Se observa un error en la energía total de 95.052 %.

Para buscar la fuente del problema, se hizo una comparación entre la función obtenida en el lado derecho de la ecuación (4.30), al reemplazar la densidad de Hartree-Fock (con los orbitales de Clementi-Roetti), y la segunda derivada de esta densidad, ya que esta ecuación indica que deberían ser iguales. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 5.16, donde se observa una clara diferencia entre ambas funciones, además de un comportamiento asintótico en los puntos $r = 0$, $r \approx 0,05$, $r \approx 0,16$, $r \approx 1,4$, $r \approx 1,98$ para la función del lado derecho de la ecuación (4.30). Esto podría explicar el pobre comportamiento que presentan la densidad y la energía.

Comparación de ambos lados de la ecuación recursiva para el Flúor

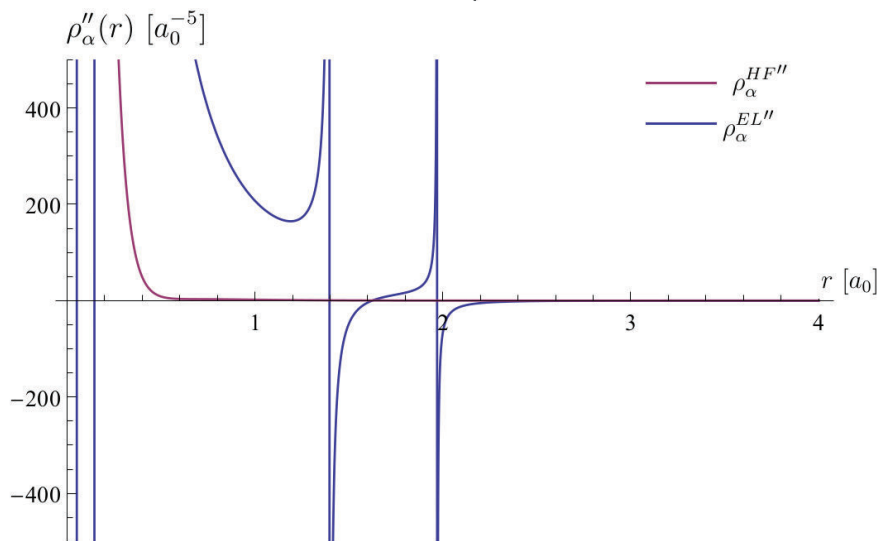


Figura 5.16: Comparación de ambos lados de la ecuación (4.30) obtenidas con la densidad de Hartree-Fock. En azul está el lado derecho de esta ecuación, y en morado está la segunda derivada de la densidad de Hartree-Fock. Se obtuvieron varios puntos de discontinuidad para la función obtenida del lado derecho.

5.7. Neón (Ne)

Características y Constantes Utilizadas

- Número total de electrones = 2.
- Capa cerrada (1 electrón por espín)
- Potencial Químico = $-\frac{(24,587387936-19,7)}{2} \frac{1}{27,211} = -0,0898054$
- nivel de energía máximo de ocupación = 1
- apantallamiento = 0.35
- rango de cálculo para r: $0,02 \leq r \leq 20$ radios de Bohr

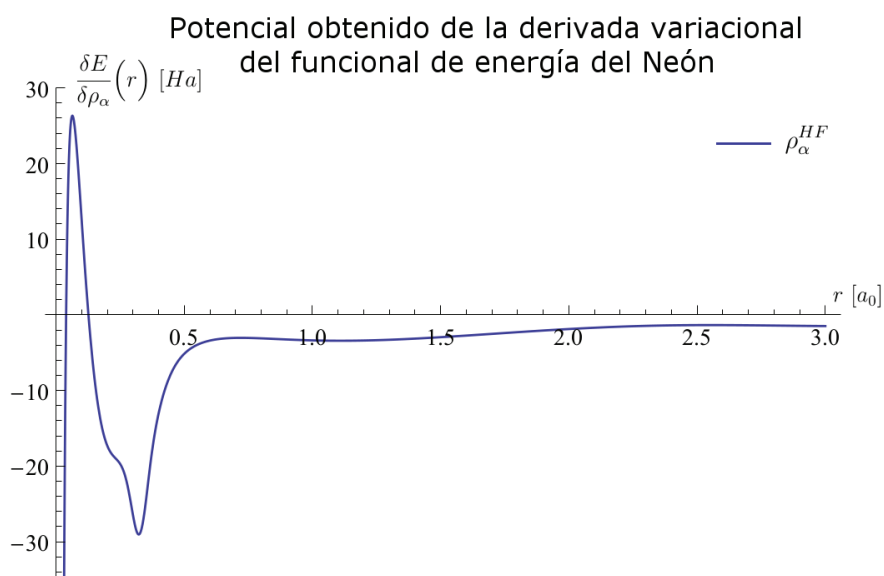


Figura 5.17: Suma de todos los potenciales correspondientes al lado izquierdo de la ecuación (4.5), obtenida con la densidad electrónica para el átomo de Neón (Ne) de las tablas de Clementi-Roetti.

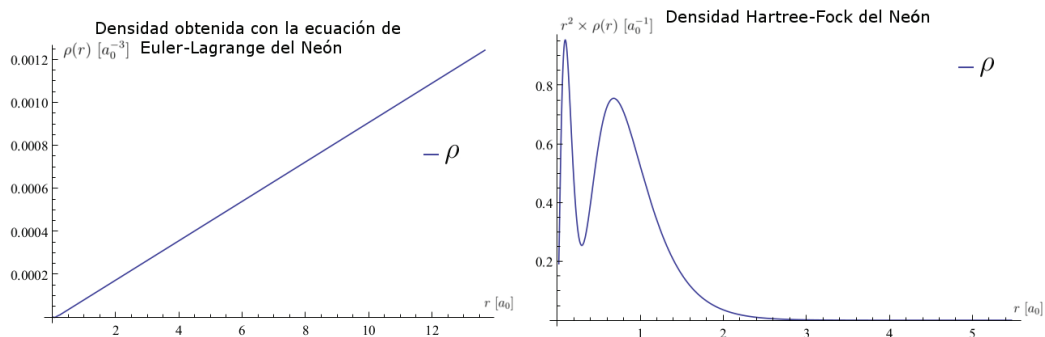


Figura 5.18: Al lado izquierdo, se tiene la densidad electrónica total ($\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$) obtenida al ejecutar el algoritmo de resolución para las condiciones del átomo de Neón (Ne). Al lado derecho se tiene la densidad electrónica total correspondiente a la parte radial de las tablas de Clementi [27] multiplicado por r^2

Tabla 5.6: Comparación de resultados de energías para el átomo de Neón

	cinetica	intercambio	correlacion	coulomb	nucleo	total
densidad Clementi	142,04600	-15,43210	-0,37981	67,66330	-309,10000	-115,20261
densidad Obtenida	0,29121	-0,756367	-0,11187	4,14048	-9,69362	-6,13017
Tablas	128,90000	-12,11000	-0,38700	67,66330	-309,10000	-125,03370
Error Relativo	0,99774	0,93754	0,71093	0,93881	0,96864	0,95097

Después de realizar varias iteraciones sobre la densidad (iteración 2 del flujograma de la figura 5.1), se obtuvieron resultados muy pobres para la densidad electrónica y la energía asociada a esta, como se puede observar en la figura 5.18, una densidad baja cerca del núcleo, y un aumento lineal de la densidad cuanto más alejado se encuentra, a diferencia de la densidad esperada que tiene una concentración elevada cerca del núcleo y un decaimiento exponencial lejos del núcleo. En la tabla 5.6 se observan los valores de energía obtenidos con ambas densidades, y los valores esperados de cada uno de ellos. Se observa un error en la energía total de 95.097 %.

Para buscar la fuente del problema, se hizo una comparación entre la función obtenida en el lado derecho de la ecuación (4.29), al reemplazar la densidad de Hartree-Fock (con los orbitales de Clementi-Roetti), y la segunda derivada de esta densidad, ya que esta ecuación indica que deberían ser iguales. Los resultados de esta comparación se muestran en la figura 5.10, donde se observa una clara diferencia entre ambas funciones, además de un comportamiento asintótico en los puntos: $r = 0$, $r \approx 0,04$, $r \approx 0,16$, $r \approx 1,40$, $r \approx 1,98$ para la función del lado derecho de la ecuación (4.29). Esto podría explicar el pobre comportamiento que presentan la densidad y la energía.

5.8. Discusión

Esta tesis tenía varios objetivos:

El primer objetivo fue presentar un modelo para la descripción de átomos, moléculas y materia condensada dentro del formalismo de OF-DFT (Orbital-Free Density Functional Theory) utilizando el funcional de la energía cinética recientemente propuesto por Salazar et al., [6] el cual viene definido enteramente en términos de la densidad. Este modelo se lo construye añadiendo al funcional de energía cinética de Salazar et al., el funcional de intercambio de Becke, [7] y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr [8].

El segundo objetivo era obtener las ecuaciones de Euler-Lagrange de este funcional por

Comparación de ambos lados de la ecuación recursiva para el Neón

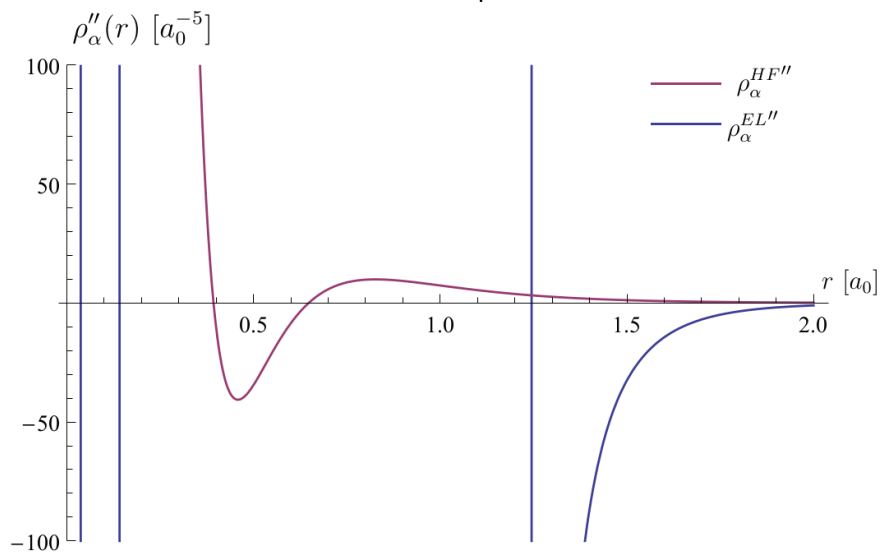


Figura 5.19: Comparación de ambos lados de la ecuación (4.29) obtenidas con la densidad de Hartree-Fock. En azul está el lado derecho de esta ecuación, y en morado está la segunda derivada de la densidad de Hartree-Fock. Se obtuvieron varios puntos de discontinuidad para la función obtenida del lado derecho.

medio de la aplicación del cálculo de variaciones. Este objetivo se ha cumplido a satisfacción ya que se han obtenido estas ecuaciones para los funcionales seleccionados. Cabe anotar que debido a que el funcional de Salazar et al., es un funcional novedoso, las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange son también novedosas. En este sentido la presente Tesis contribuye con ecuaciones nuevas a la teoría del funcional de la densidad sin orbitales (OF-DFT).

El tercer objetivo era aplicar un método numérico para la solución de las ecuaciones de Euler-Lagrange obtenidas. Este objetivo no pudo realizarse a cabalidad como se puede apreciar en los resultados obtenidos para las energías y densidades presentados en la sección anterior. A continuación se dará una revisión bibliográfica para explicar las razones de por qué no se han podido obtener los resultados deseados para este último objetivo:

Este objetivo presenta un problema bastante delicado ya que la experiencia de muchos investigadores indica que hay inestabilidades numéricas y falta de convergencia en muchos de los métodos usados.

El método escogido para la solución del presente trabajo es un método iterativo que puede expresarse en la ecuación recursiva (4.28):

$$\rho''_{\sigma} = G[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, r]$$

Este tipo de ecuación fue utilizada por Tal y Bader [32] en la solución del átomo de Helio (He) dentro de la aproximación del modelo de partículas independientes, pero expresado como una ecuación de la densidad, similar, pero menos compleja a la que tratamos aquí.

Se elaboró en Mathematica un algoritmo basado en este método iterativo. Los programas para resolver las ecuaciones (4.29) y (4.30) para los casos independiente de espín y dependiente de espín, respectivamente, están dados en el Anexo A y B.

Los resultados presentan inestabilidades y conducen a representaciones no realistas de las densidades. Cabe indicar, que al reprogramar el método de Tal y Bader precisamente para el ejemplo que presentan estos autores para la resolución del átomo de helio, se notó la

presencia de inestabilidades numéricas. Este análisis se presenta en el Anexo C.

Ahora bien, la presencia de dificultades numéricas para resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange para la densidad electrónica, no es un problema reciente y de hecho, en los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo para determinar las razones matemáticas que dan origen a estas dificultades numéricas.

A continuación se presentan algunos trabajos que analizan el origen de los problemas matemáticos subyacentes al funcional de la energía del tipo OF-DFT y a las ecuaciones de Euler-Lagrange correspondientes.

Chen et al. [33] estudian un problema exactamente como el que se enfoca el presente trabajo, el cual puede presentarse por medio del siguiente funcional de la energía:

$$E(\phi) = \int_{\Omega} (\alpha |\nabla \phi(x)|^2 + V(x)\phi^2(x) + \varepsilon(\phi^2(x))) dx + \frac{1}{2q} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \phi^{2q}(y) K(x-y) dx dy$$

en donde la densidad viene dada por $\rho = \phi^2$, y en donde el funcional está sujeto a la siguiente condición restrictiva:

$$\int_{\Omega} |\phi^2| dx = Z$$

Se supone que la función $\varepsilon : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ está asociada con un potencial local \mathfrak{N}_1 a través de:

$$\varepsilon(s) = \int_0^s \mathfrak{N}_1(t) dt$$

El último término del funcional representa en general la parte no local del problema.

Este tipo de funcional aparece en el tratamiento de la aproximación OF-DFT. La solución numérica de este problema no-lineal y equivalentemente de la ecuación de Euler-Lagrange que se obtiene a partir del funcional y de la restricción impuesta, presenta dificultades precisamente porque [33]:

1. El funcional de la energía no es convexo.
2. Existen términos no-lineales en el funcional.

3. No hay mucha disponibilidad de algoritmos eficientes para tratar problemas no lineales de autovalores.

Con respecto al problema de la no convexidad de los funcionales típicos que aparecen en OF-DFT, cabe anotar que solamente para la aproximación más simple, en el que la energía cinética no interactuante está dada por el funcional de Thomas-Fermi, ha sido posible determinar la existencia de una cota inferior, y por tanto un minimizante [34],[35]. Para funcionales de la energía que tienen términos no-lineales, tales como las ecuaciones de Hartree-Fock, también este problema ha sido analizado.[36] Sin embargo, en forma general, estos funcionales, según ha sido determinado por Cancès et al., [37] no tienen una cota inferior.

Chen et al., han demostrado que para la ecuación de Thomas-Fermi-Weizsacker y los modelos no-locales de Wang-Teter [38], a pesar de la no-convexidad, es posible encontrar cotas para los errores y así proporcionar una justificación para aproximaciones numéricas. A una conclusión similar llegan también García-Cervera [39] donde se prueba que el funcional minimizador cumple una ecuación diferencial elíptica aún en los puntos en que la densidad es cero. Esto da la posibilidad de desarrollar métodos numéricos para la solución de este problema. Otras posibilidades de métodos numéricos ha sido explorada por Gavini et al., [40] Similarmente, Jiang y Yang [41] han propuesto métodos optimización por medio de gradientes conjugados.

En cuanto a si el problema presentado en esta tesis es solucionable, se ha probado ([42]) que para desarrollos del tipo de Liu-Parr, es posible tener una solución variacional en la cual la densidad se expande en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos y el funcional de la energía se minimiza con respecto a los coeficientes de este desarrollo. Este trabajo, realizado recientemente por Kristyan en el 2013 [42] muestra que, usando los métodos tradicionales de la química cuántica, es posible obtener un mínimo para la energía en el caso en que tanto el funcional de la energía cinética como el de la energía de interacción electrón-electrón se desarrollen por medio de combinaciones lineales

de funcionales homogéneos de la densidad, esto es del tipo Liu-Parr.

Un esfuerzo muy reciente para desarrollar software para tratar el problema del OF-DFT, ha sido propuesto por Mi et al., [43] a través de la generación del programa ATLAS. En general, la actividad científica en torno a la construcción de métodos computacionales que permitan utilizar OF-DFT en forma rutinaria, demuestra que este es un problema de alta prioridad en la física de materiales.

Para finalizar, queremos reiterar que los resultados de esta tesis se enmarcan en una gran cantidad de esfuerzos dirigidos a crear métodos que puedan resolver la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos en forma más rápida y económica que lo que provee actualmente la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham en la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT.

6. Conclusiones

El presente trabajo es un ejemplo de cómo se pueden realizar investigaciones dentro de la teoría del funcional de la densidad sin orbitales. El proceso en este caso se puede resumir como:

1. Selección de funcionales.
2. Obtención de la ecuación de Euler-Lagrange.
3. Selección de un algoritmo de resolución para la ecuación de Euler-Lagrange
4. Obtención de densidad electrónica y energías correspondientes.
5. Comparación de resultados con otras investigaciones.

Si bien los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios, se puede decir que el trabajo presentado es exitoso en demostrar el método usual para este tipo de investigaciones. Se ha obtenido una ecuación de Euler Lagrange para un funcional nuevo de la energía cinética. Se ha explorado la posible solución de esta ecuación usando un método iterativo. Se encontraron dificultades numéricas en este método. Como se discute en la sección anterior, estas dificultades numéricas son inevitables para este tipo de ecuación, debido a que los funcionales no son convexos y presentan inestabilidades debido a su naturaleza no-lineal. Sin embargo, es posible dirigir una futura investigación para mejorar el enfoque que se ha dado aquí y obtener mejores resultados.

Anexos

A. Script de resolución para átomos de capa cerrada (Helio)

El siguiente script fue hecho para resolver la ecuación (4.29), utilizando el programa Mathematica 9.0 y obtener la densidad electrónica y la energía correspondiente a los átomos de capa cerrada, en este caso se usa como ejemplo el átomo de Helio (He).

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
(*Las siguientes constantes van asociadas a cada átomo: zet= numero \
atomico, nmax=nivel electronico ocupado maximo, pant=apantallamiento \
de los electrones internos sobre el electron más externo,coefRad= \
coeficiente del radio de Bohr para tener una cantidad considerable de \
distancia desde el núcleo, Ioniz= energía de ionización (en electron \
volteos), AfinElec= afinidad electrónica (en electron volteos)*)
```

```
zet = 2;
```

```
nmax = 1;
```

```
pant = 0.35000;
```



```

coefRad = 20;

Ioniz = 24.58741;

AfinElec = -19.7;

constanteNormalizacion[n_, zeta_] :=
Module[{const}, const = (2 zeta)^(n + 1/2)/Sqrt[(2 n)!];
Return[const]]

funcionChi[n_, zeta_, r_] :=
Module[{chi},
chi = constanteNormalizacion[n, zeta] r^(n - 1) Exp[-zeta*r];
Return[chi]]

funcionHelio[r_] :=
Module[{funcion1S},
funcion1S =
0.76838 funcionChi[1, 1.41714, r] +
0.22346 funcionChi[1, 2.37682, r] +
0.04082 funcionChi[1, 4.39628, r] -
0.00994 funcionChi[1, 6.52699, r] +
0.00230 funcionChi[1, 7.94252, r];
Return[funcion1S]]

densidadHelio[r_] :=
Module[{densidad}, densidad = 1/(2 \[Pi]) (funcionHelio[r])^2;
Return[densidad]]

```

```

radioBohr[n1_, Z1_, pantalla_] := n1^2/(Z1 - pantalla);

funcionCoulomb1[p_, r_] := (2 Pi)/r p[#]**^2 &;

funcionCoulomb2[p_] := 2 Pi p[#]** &;

integralCoulomb[delta1_, x1_, n1_, Z1_, p1_] :=
Module[{integralCoulombTotal},
  integralCoulombTotal =
  NIntegrate[funcionCoulomb1[p1, x1][x], {x, delta1, x1}] +
  NIntegrate[
    funcionCoulomb2[p1][x], {x, x1,
      coefRad*radioBohr[n1, Z1, pant]}}];
Return[integralCoulombTotal]];

integralCoulomb1 =
Interpolation[
Table[{r, integralCoulomb[0.02, r, nmax, zet, densidadHelio]}, {r,
  0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant], 0.01}]]

integralCinetica1[Z1_] :=
Module[{Cinetica1},
  Cinetica1 = \[Minus]0.9691803682 + 0.7854208699 Z1 +
  0.0776145852 Z1^2 \[Minus] 0.0001581219 Z1^3; Return[Cinetica1]]

integralCinetica2[Z1_] :=
Module[{Cinetica2},
  Cinetica2 = \[Minus]0.7540383360 + 0.8813316184 Z1 +
  0.0373453207 Z1^2 \[Minus] 0.0001408691 Z1^3]

```

```

calculaIntegralesCineticas[Z1_] := Module[{},
  intCinetica1 = integralCinetica1[Z1];
  intCinetica2 = integralCinetica2[Z1];]

calculaIntegralesCineticas[zet]

energiaCinetica[r1_, p1_] :=
Module[{enerCinet, cT1 = 3.264220, cT2 = -0.02631, cT3 = -0.000498},
  enerCinet =
  cT1 5/3 CubeRoot[p1[r1]^2] +
  cT2 4/3 CubeRoot[p1[r1]] (intCinetica1) +
  cT3 11/9 CubeRoot[CubeRoot[p1[r1]^2]] (intCinetica2)^2;
Return[enerCinet];]

potencial[r1_, Z1_] := -(Z1/r1);

F2[Xs_] = (Cx + (B Xs^2)/(1 + 6 B Xs ArcSinh[Xs])) /. {B -> 0.0042000,
  Cx -> 3/2 CubeRoot[(3/(4 \[Pi]))]}

derivF2[Xs_] = D[F2[Xs], Xs] // FullSimplify

deriv2F2[Xs_] = D[derivF2[Xs], Xs] // FullSimplify

xs[r1_, ps1_, derivPs_] := Module[{Xs, ModGrad},
  ModGrad = Abs[derivPs];
  Xs = ModGrad/CubeRoot[ps1[r1]^4];
  Return[Xs]]

```

```

derivFuncionalDeExS1[r1_, ps1_, derivPs_] :=
Module[{intercambio1, Ps, Xs},
  Ps = ps1[r1];
  Xs = xs[r1, ps1, derivPs];
  intercambio1 = (derivF2[
    Xs] ((2 derivPs)/(CubeRoot[Ps^4] r1 Xs) +
    4/3 CubeRoot[Ps] Xs) -
    4/3 CubeRoot[Ps] (F2[Xs] + deriv2F2[Xs] Xs^2));
  Return[intercambio1]]

derivFuncionalDeExS2[r1_, ps1_, derivPs_] :=
Module[{intercambio2, Ps, Xs},
  Ps = ps1[r1];
  Xs = xs[r1, ps1, derivPs];
  intercambio2 = ((deriv2F2[Xs] derivPs^2)/(Ps^4 Xs^2) + (
    derivF2[Xs] (-derivPs^2 + CubeRoot[Ps^8] Xs^2))/(Ps^4 Xs^3));
  Return[intercambio2]]

derivHelio[x_] := (
  densidadHelio[x + 0.001] - densidadHelio[x - 0.001])/0.002

deriv2Helio[
  x_] := (1/(0.001^2))(derivHelio[x + 0.001] - 2 derivHelio[x] +
  derivHelio[x - 0.001])

derFunExS01[r1_, ps_] :=
Module[{xs, F2, derivF2, deriv2F2, Laplaciano, B = 0.00420000,
  Cx = 3/2 CubeRoot[(3/(4 \[Pi]))], intercambio, derivPs, deriv2Ps,
  Ps},

```

```

Ps = ps[r1];
derivPs[x_] := (ps[x + 0.001] - ps[x - 0.001])/0.002;
deriv2Ps[x_] := (ps[x + 0.001] - 2 ps[x] + ps[x - 0.001])/0.001^2;
xs = Abs[derivPs[r1]]/CubeRoot[Ps^4];
Laplaciano = (2 derivPs[r1])/r1 + deriv2Ps[r1];
F2 = (Cx + (B xs^2)/(1 + 6 B xs ArcSinh[xs]));
derivF2 = (
  B xs (2 - (6 B xs^2)/Sqrt[1 + xs^2] + 6 B xs ArcSinh[xs]))/(1 +
  6 B xs ArcSinh[xs])^2;
deriv2F2 = (2 B (36 B^2 xs^4 Sqrt[1 + xs^2] + (1 + xs^2)^(3/2) -
  3 B xs^2 (6 + 5 xs^2) -
  18 B^2 xs^3 (2 + xs^2) ArcSinh[xs]))/((1 + xs^2)^(
  3/2) (1 + 6 B xs ArcSinh[xs])^3);
intercambio =
derivF2 ((2 derivPs[r1])/(Ps^(4/3) r1 xs) + 4/3 Ps^(1/3) xs) -
4/3 Ps^(1/3) (F2 + deriv2F2 xs^2) +
deriv2Ps[
  r1] ((deriv2F2 derivPs[r1]^2)/(Ps^4 xs^2) + (
  derivF2 (-derivPs[r1]^2 + Ps^(8/3) xs^2))/(Ps^4 xs^3));
Return[intercambio]]

```

```

derFunEcCerrada011[r1_, p1_, derivP_] :=
Module[{p1r1, EcCerrada1, F1, derivF1, G1, derivG1, deriv2G1,
  a = 4918/100000, b = 0.13200, c = 2533/10000, f = 349/1000,
  cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
p1r1 = p1[r1];
F1 = 1/(1 + f CubeRoot[p1r1]^(-1));
derivF1 = (f CubeRoot[p1r1])/(3 p1r1 (f + CubeRoot[p1r1])^2);
G1 = F1 CubeRoot[p1r1]^(-5) E^(-(c/CubeRoot[p1r1]));

```

```

derivG1 = (E^(-(c/
  CubeRoot[
    p1r1])) (c f + (c - 4 f - 5 CubeRoot[p1r1]) CubeRoot[
      p1r1]))/(3 p1r1^6 CubeRoot[p1r1^-10] (f + CubeRoot[p1r1])^2);
deriv2G1 =
  1/(9 p1r1^7 CubeRoot[p1r1^-8] (f + CubeRoot[p1r1])^3)
  E^(-(c/CubeRoot[p1r1]))
  c ((c^2 - 26 c f + 28 f^2) p1r1 +
  CubeRoot[
    p1r1] (c^2 f^2 - 14 c p1r1 + 66 f p1r1 +
    2 (c (c - 6 f) f + 20 p1r1) CubeRoot[p1r1]));
EcCerrada1 = -a (F1 + derivF1 p1r1) -
  a b cF ((8 G1)/3 + derivG1 p1r1) CubeRoot[
    p1r1^5] + (-((19 a b G1)/(9 r1)) - (7 a b derivG1 p1r1)/(
    6 r1)) derivP + (-59/72) a b derivG1 -
  7/24 a b deriv2G1 p1r1) derivP^2;
Return[EcCerrada1];]

```

```

derFunEcCerrada012[r1_, p1_] :=
Module[{p1r1, EcCerrada2, F1, derivF1, G1, derivG1, deriv2G1,
  a = 4918/100000, b = 0.13200, c = 2533/10000, f = 349/1000,
  cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
  p1r1 = p1[r1];
  F1 = 1/(1 + f CubeRoot[p1r1]^-1);
  G1 = F1 CubeRoot[p1r1^-5] E^(-(c/CubeRoot[p1r1]));
  derivG1 = (E^(-(c/
    CubeRoot[
      p1r1])) (c f + (c - 4 f - 5 CubeRoot[p1r1]) CubeRoot[
        p1r1]))/(3 p1r1^6 CubeRoot[p1r1^-10] (f + CubeRoot[p1r1])^2);

```

```
EcCerrada2 = (-(19/18) a b G1 - 7/12 a b derivG1 p1r1) ;
Return[EcCerrada2];]
```

```
Plot[integralCoulomb1[r1] + energiaCinetica[r1, densidadHelio] +
potencial[r1,
zet] + (derivFuncionalDeExS1[r1, densidadHelio, derivHelio[r1]] +
deriv2Helio[r1]*
derivFuncionalDeExS2[r1, densidadHelio,
derivHelio[r1]]) + (derFunEcCerrada011[r1, densidadHelio,
derivHelio[r1]] +
derFunEcCerrada012[r1, densidadHelio]*deriv2Helio[r1]), {r1, 0.02,
12}, PlotRange -> {-1, 0.1}]
```

```
Plot[{-derivFuncionalDeExS2[r1,
densidadHelio[#]/
2 &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(2*0.01)]*(derFunEcCerrada011[r1,
densidadHelio[#] &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(0.01)] +
derivFuncionalDeExS1[r1,
densidadHelio[#]/
2 &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(2*0.01)] +
energiaCinetica[r1, densidadHelio[#] &] +
integralCoulomb1[r1] +
potencial[r1,
zet] - (-((Ioniz + AfinElec)/2) (1/
27.211)))/(derivFuncionalDeExS2[r1,
densidadHelio[#]/
```

```

2 &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(2*0.01))*
derivFuncionalDeExS2[r1,
densidadHelio[#]/
2 &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(2*0.01)] +
derFunEcCerrada012[r1,
densidadHelio[#] &]*(derivFuncionalDeExS2[r1,
densidadHelio[#]/
2 &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(2*0.01)] +
derivFuncionalDeExS2[r1,
densidadHelio[#]/
2 &, (densidadHelio[r1 + 0.01] -
densidadHelio[r1])/(2*0.01))], (densidadHelio[
r1 + 0.002] - 2*densidadHelio[r1 + 0.001] + densidadHelio[r1])/
0.001^2}, {r1, 0.02, 2*(radioBohr[nmax,zet,pant]*)},
PlotRange -> {-100, 100}]

```

```

condicionesIniciales[delta1_, l1_, nEl_, dx1_] :=
Module[{pDelta, pDeltaDr, i},
i = 1;
pDelta = 0;
pDeltaDr = 0;
Label[1];
pDelta = pDelta + delta1^(2*l1[i]);
pDeltaDr = pDeltaDr + 2 l1[i] delta1^(2*l1[i] - 1);
i = i + 1;
If[i <= nEl, Goto[1]];

```



```

pDeltaDr = pDeltaDr*dx1 + pDelta;
pCondInic[1] = pDelta;
pCondInic[2] =
  pDeltaDr;];(*en este contexto l1[i] es un vector con todos los \
numeros angulares de los nEl electrones.*)

```

```

funcion :=

```

```

Module[{pInicial, pA, pB, pA1, pB1, p, p1, derivaPA1, derivPA1,
  derivaPB1, derivPB1, nElA, nElB, delta1, vuelta, contador,
  contador1, r1, n, z, dr1, lA, lB, energPotencialCoulombYCinetica,
  derivFunExA1, derivFunExA2, derivFunExB1, derivFunExB2,
  derivFunEcCerrada1, derivFunEcCerrada2, segundaDerivPA,
  segundaDerivPB, potencialQuimico, integralA1, integralB1},
pInicial := densidadHelio[#]/2 &;
potencialQuimico = -((Ioniz + AfinElec)/2) (1/27.211);
nElA = 1;
nElB = 1;
p := pA[#] + pB[#] &;
pA = pInicial[#] &;
pB = pInicial[#] &;
p1 := pA1[#] + pB1[#] &;
n = nmax;
z = zet;
dr1 = 0.0100000;
delta1 = 0.02;
vuelta = 1;
Label[2];
r1 = delta1;
vuelta = vuelta + 1;

```

```

r[1] = r1;
contador = 1;
lA[1] = 0;
lB[1] = 0;
condicionesIniciales[delta1, lA, nElA, dr1];
pA1[1] = pCondInic[1];
pA1[2] = pCondInic[2] - 0.1;
integralA1 = (pA1[1] r1^2 + pA1[2] (r1 + dr1)^2)*dr1/2;
(*Si no hay al menos una pequeña diferencia entre los valores de \
los puntos, el valor total de todo se dispara,
debido a esto se resta el valor 0.1*)
condicionesIniciales[delta1, lB, nElB, dr1];
pB1[1] = pCondInic[1];
pB1[2] = pCondInic[2] - 0.1;
integralB1 = (pB1[1] + pB1[2])*
dr1/2;(*Si no hay al menos una pequeña diferencia entre los \
valores de los puntos, el valor total de todo se dispara,
debido a esto se resta el valor 0.1*)
integralCoulomb1 =
Interpolation[
Table[{r, integralCoulomb[delta1, r, n, z, p]}, {r, delta1,
coefRad*radioBohr[n, z, pant], dr1}]];
calculaIntegralesCineticas[z];
energPotencialCoulombYCinetica =
Interpolation[
Table[{r,
potencial[r, z] + integralCoulomb1[r] +
energiaCinetica[r, p]}, {r, delta1,
coefRad*radioBohr[n, z, pant], dr1}]];

```

```

derivaPA1[x_] := (pA[x + 0.001] - pA[x - 0.001])/0.002;
derivaPB1[x_] := (pB[x + 0.001] - pB[x - 0.001])/0.002;
Label[1];
contador = contador + 1;
r1 = r1 + dr1;
r[contador] = r1;
derivPA1 = derivaPA1[r1];
derivPB1 = derivaPB1[r1];
If[Mod[contador, 100] == 0, Print[contador]; Print[r1]];
derivFunExA1 = derivFuncionalDeExS1[r1, pA, derivPA1];
derivFunExA2 = derivFuncionalDeExS2[r1, pA, derivPA1];
derivFunExB1 = derivFuncionalDeExS1[r1, pB, derivPB1];
derivFunExB2 = derivFuncionalDeExS2[r1, pB, derivPB1];
derivFunEcCerrada1 = derFunEcCerrada011[r1, p, derivPA1 + derivPB1];
derivFunEcCerrada2 = derFunEcCerrada012[r1, p];
(*segundaDerivPA=(-derivFuncionalDeExS2[r1,pB,
derivPB1]*(derFunEcCerrada011[r1,p,derivPA1+derivPB1]+
derivFuncionalDeExS1[r1,pA,derivPA1]+energiaCinetica[r1,p]+
integralCoulomb1[r1]+potencial[r1,z]-(-(Ioniz+AfinElec)/2)(1/
27.211))))/(derivFuncionalDeExS2[r1,pA,derivPA1]*
derivFuncionalDeExS2[r1,pB,derivPB1]+derFunEcCerrada012[r1,
p]*(derivFuncionalDeExS2[r1,pA,derivPA1]+derivFuncionalDeExS2[r1,
pB,derivPB1]));*)
segundaDerivPA = (-derivFunExB2 (energPotencialCoulombYCinetica[
r1] + derivFunEcCerrada1 + derivFunExA1 -
potencialQuimico) +
derivFunEcCerrada2 (-derivFunExA1 +
derivFunExB1))/(derivFunExA2 derivFunExB2 +
derivFunEcCerrada2 (derivFunExA2 + derivFunExB2));

```

```

segundaDerivPB = (-derivFunExA2 (energPotencialCoulombYCinetica[
    r1] + derivFunEcCerrada1 + derivFunExB1 -
    potencialQuimico) +
    derivFunEcCerrada2 (-derivFunExA1 +
    derivFunExB1))/(derivFunExA2 derivFunExB2 +
    derivFunEcCerrada2 (derivFunExA2 + derivFunExB2));
pA1[contador + 1] = (segundaDerivPA dr1^2) + 2 pA1[contador] -
    pA1[contador - 1];
pB1[contador + 1] = (segundaDerivPB dr1^2) + 2 pB1[contador] -
    pB1[contador - 1];
integralA1 =
    integralA1 + (pA1[contador + 1]*(r[contador] + dr1)^2 +
    pA1[contador]*r[contador]^2)*dr1/2;
integralB1 =
    integralB1 + (pB1[contador + 1]*(r[contador] + dr1)^2 +
    pB1[contador]*r[contador]^2)*dr1/2;
If[r1 <= coefRad radioBohr[n, z, pant], Goto[1]];
contador = contador + 1;
contadorFinal = contador;
r[contador] = r1 + dr1;
pA2 = Interpolation[
    Table[{r[i], pA1[i]*nE1A/(4 \[Pi] integralA1)}, {i, 1,
    contador}]];
pB2 = Interpolation[
    Table[{r[i], pB1[i]*nE1B/(4 \[Pi] integralB1)}, {i, 1,
    contador}]];
pA = pA2;
pB = pB2;
If[vuelta <= 1, Goto[2]]

```

```

];

funcion

4 \[Pi] NIntegrate[
  pA2[r1] r1^2, {r1, 0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]]

Plot[pA2[r] + pB2[r], {r, 0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]]

Plot[r^2 densidadHelio[r], {r, 0.02,
  coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}], PlotRange -> Full]

integralEnergiaCinetica[p_] :=
Module[{cinetica, cT1 = 3.26422, cT2 = -0.02631, cT3 = -0.000498},

cinetica =
cT1 4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[(p[r])^5] r^2, {r, 0,
  coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]] +
cT2 (4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[(p[r])^4] r^2, {r, 0,
  coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]])^2 +
cT3 (4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[CubeRoot[(p[r])^11]] r^2, {r, 0,
  coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]])^3;
Return[cinetica]]

energiaIntercambio[pA_, pB_] :=
Module[{intercambioA, intercambioB, intercambio, derivA, derivB,

```

```

cx = 3/2 CubeRoot[(3/(4 \[Pi]))], B = 0.004200, xA, xB},
derivA[x_] := (pA[x + 0.001] - pA[x - 0.001])/0.002;
derivB[x_] := (pB[x + 0.001] - pB[x - 0.001])/0.002;
xA = CubeRoot[4 \[Pi]] Abs[derivA[#]]/CubeRoot[pA[#]^4] &;
xB = CubeRoot[4 \[Pi]] Abs[derivB[#]]/CubeRoot[pB[#]^4] &;
intercambioA = -4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[
    pA[r]^4] (cx +
      B xA[r]^2/(1 + 6 B xA[r] ArcSinh[xA[r]])) r^2, {r, 0.02,
    coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
intercambioB = -4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[
    pB[r]^4] (cx +
      B xB[r]^2/(1 + 6 B xB[r] ArcSinh[xB[r]])) r^2, {r, 0.02,
    coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
intercambio = intercambioA + intercambioB;
Return[intercambio]

```

```

energiaCorrelacion[p_] :=
Module[{correlacion, derivadaP, laplaciano, a = 0.0491800,
  b = 0.13200, c = 0.253300, f = 0.34900,
  cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
derivadaP[x_] := (p[x + 0.001] - p[x - 0.001])/0.002;
laplaciano[
  x_] := ((2 derivadaP[x])/r + (
    p[x + 0.001] - 2 p[x] + p[x - 0.001])/0.001^2);
correlacion = -a 4 \[Pi] NIntegrate[
  r^2 1/(1 +
    f CubeRoot[(p[r])^-1]) (p[r] +

```

```

    b Exp[-c CubeRoot[(p[r])^-1]]/(
      72 CubeRoot[(p[r])^5]) (-17 Abs[derivadaP[r]]^2 +
      21 p[r] laplaciano[r] + 72 cF CubeRoot[(p[r])^8])), {r,
    0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
Return[correlacion]]

energiaNucleo[p_] := Module[{nucleo},
  nucleo =
  4 \[Pi] NIntegrate[
    r^2 potencial[r, zet] p[r], {r, 0.02,
    coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
Return[nucleo]]

energiaCoulomb[p_] := Module[{coulomb},
  coulomb =
  8 \[Pi]^2 (NIntegrate[
    r1 p[r1] NIntegrate[r2^2 p[r2], {r2, 0, r1}], {r1, 0.02,
    coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}] +
  NIntegrate[
    r1^2 p[r1] NIntegrate[
      r2 p[r2], {r2, r1, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}], {r1,
    0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}]);
Return[coulomb]]

cinetical = integralEnergiaCinetica[densidadHelio]

intercambio1 =
  energiaIntercambio[densidadHelio[#]/2 &, densidadHelio[#]/2 &]

```

```

correlacion1 = energiaCorrelacion[densidadHelio]

coulomb1 = energiaCoulomb[densidadHelio]

nucleo1 = energiaNucleo[densidadHelio]

energiaTotal[cinetica_, intercambio_, correlacion_, coulomb_,
  nucleo_] := Module[{enerTotal},
  enerTotal = cinetica + intercambio + correlacion + coulomb + nucleo;
  Return[enerTotal]]

energiaTotal[cinetica1, intercambio1, correlacion1, coulomb1, nucleo1]

cinetica2 = integralEnergiaCinetica[pA2[#] + pB2[#] &]

intercambio2 = energiaIntercambio[pA2[#] &, pB2[#] &]

correlacion2 = energiaCorrelacion[pA2[#] + pB2[#] &]

coulomb2 = energiaCoulomb[pA2[#] + pB2[#] &]

nucleo2 = energiaNucleo[pA2[#] + pB2[#] &]

energiaTotal[cinetica2, intercambio2, correlacion2, coulomb2, nucleo2]

```


B. Script de resolución para átomos de capa abierta (Litio)

El siguiente script fue hecho para resolver la ecuación (4.30), utilizando el programa Mathematica 9.0 y obtener la densidad electrónica y la energía correspondiente a los átomos de capa abierta, en este caso se usa al Litio (Li) como ejemplo.

```
In[270]:= ClearAll["Global'*"]
```

```
In[271]:= (*Las siguientes constantes van asociadas a cada átomo: \  
zet= numero atomico, nmax=nivel electronico ocupado maximo, \  
pant=apantallamiento de los electrones internos sobre el electron más \  
externo,coefRad= coeficiente del radio de Bohr para tener una \  
cantidad considerable de distancia desde el núcleo, Ioniz= energía de \  
ionización (en electron volteos), AfinElec= afinidad electrónica (en \  
electron volteos)*)
```

```
In[272]:= zet = 3;
```

```
In[273]:= nmax = 2;
```

```
In[274]:= pant = 1.7000;
```

```
In[275]:= coefRad = 10;
```

```
In[276]:= Ioniz = 5.391714761;
```

```
In[277]:= AfinElec = 0.618049;
```

```
In[279] :=
```

```
constanteNormalizacion[n_, zeta_] :=  
Module[{const}, const = (2 zeta)^(n + 1/2)/Sqrt[(2 n)!];  
Return[const]]
```

```
In[280] :=
```

```
funcionChi[n_, zeta_, r_] :=  
Module[{chi},  
chi = constanteNormalizacion[n, zeta] r^(n - 1) Exp[-zeta*r];  
Return[chi]]
```

```
In[281] :=
```

```
funcionLitio1S[r_] :=  
Module[{funcion1S},  
funcion1S =  
0.89786 funcionChi[1, 2.47673, r] +  
0.11131 funcionChi[1, 4.69873, r] -  
0.00008 funcionChi[2, 0.38350, r] +  
0.00112 funcionChi[2, 0.66055, r] -  
0.00216 funcionChi[2, 1.07000, r] +  
0.00884 funcionChi[2, 1.63200, r];  
Return[funcion1S]]
```

```

In[282]:=
funcionLitio2S[r_] :=
Module[{funcion2S},
  funcion2S = -0.14629 funcionChi[1, 2.47673, r] -
    0.01516 funcionChi[1, 4.69873, r] +
    0.00377 funcionChi[2, 0.38350, r] +
    0.98053 funcionChi[2, 0.66055, r] +
    0.10971 funcionChi[2, 1.07000, r] -
    0.11021 funcionChi[2, 1.63200, r];
Return[funcion2S]]

In[283]:= NIntegrate[funcionLitio2S[r]^2 r^2, {r, 0, 20}]

```

```

In[284]:=
densidadLitioA[r_] :=
Module[{densidadA},
  densidadA = 1/(4 \[Pi]) (funcionLitio1S[r]^2 + funcionLitio2S[r]^2);
Return[densidadA]]

```

```

In[285]:= 4 \[Pi] NIntegrate[densidadLitioA[r] r^2, {r, 0, 20}]

```

```

In[286]:=
densidadLitioB[r_] :=
Module[{densidadB}, densidadB = 1/(4 \[Pi]) (funcionLitio1S[r]^2);
Return[densidadB]]

```

```

In[287]:= 4 \[Pi] NIntegrate[densidadLitioB[r] r^2, {r, 0, 20}]

```

```
In[288]:= radioBohr[n1_, Z1_, pantalla_] := n1^2/(Z1 - pantalla);
```

```
In[289]:= funcionCoulomb1[p_, r_] := (2 Pi)/r p[#]**^2 &;
```

```
In[290]:= funcionCoulomb2[p_] := 2 Pi p[#]** &;
```

```
In[291]:=
```

```
integralCoulomb[delta1_, x1_, n1_, Z1_, p1_] :=
```

```
Module[{integralCoulombTotal},
```

```
integralCoulombTotal =
```

```
NIntegrate[funcionCoulomb1[p1, x1][x], {x, delta1, x1}] +
```

```
NIntegrate[
```

```
funcionCoulomb2[p1][x], {x, x1,
```

```
coefRad*radioBohr[n1, Z1, pant]}}];
```

```
Return[integralCoulombTotal]];
```

```
integralCoulomb1 =
```

```
Interpolation[
```

```
Table[{r,
```

```
integralCoulomb[0.02, r, nmax, zet,
```

```
densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &]], {r, 0.02,
```

```
coefRad radioBohr[nmax, zet, pant], 0.01}]]
```

```
In[294]:=
```

```
integralCinetica1[Z1_] :=
```

```
Module[{Cinetica1},
```

```
Cinetica1 = \[Minus]0.9691803682 + 0.7854208699 Z1 +
```

```
0.0776145852 Z1^2 \[Minus] 0.0001581219 Z1^3; Return[Cinetica1]]
```

```
In[295]:=
integralCinetica2[Z1_] :=
Module[{Cinetica2},
  Cinetica2 = \[Minus]0.7540383360 + 0.8813316184 Z1 +
    0.0373453207 Z1^2 \[Minus] 0.0001408691 Z1^3]
```

```
In[296]:= calculaIntegralesCineticas[Z1_] := Module[{}],
  intCinetica1 = integralCinetica1[Z1];
  intCinetica2 = integralCinetica2[Z1];]
```

```
calculaIntegralesCineticas[zet]
```

```
In[298]:=
energiaCinetica[r1_, p1_] :=
Module[{enerCinet, cT1 = 3.264220, cT2 = -0.02631, cT3 = -0.000498},
  enerCinet =
    cT1 5/3 CubeRoot[p1[r1]^2] +
    cT2 4/3 CubeRoot[p1[r1]] (intCinetica1) +
    cT3 11/9 CubeRoot[CubeRoot[p1[r1]^2]] (intCinetica2)^2;
  Return[enerCinet];]
```

```
In[300]:= potencial[r1_, Z1_] := -(Z1/r1);
```

```
In[303]:=
F2[Xs_] = (Cx + (B Xs^2)/(1 + 6 B Xs ArcSinh[Xs])) /. {B -> 0.0042000,
  Cx -> 3/2 CubeRoot[(3/(4 \[Pi]))]}
```

```
Out[303]= (3 (3/\[Pi])^(1/3))/(2 2^(2/3)) + (0.0042 Xs^2)/(
  1 + 0.0252 Xs ArcSinh[Xs])
```

```
In[304]:= derivF2[Xs_] = D[F2[Xs], Xs] // FullSimplify
```

```
In[305]:= deriv2F2[Xs_] = D[derivF2[Xs], Xs] // FullSimplify
```

```
In[306]:= xs[r1_, ps1_, derivPs_] := Module[{Xs, ModGrad},  
  ModGrad = Abs[derivPs];  
  Xs = ModGrad/CubeRoot[ps1[r1]^4];  
  Return[Xs]]
```

```
In[307]:=  
derivFuncionalDeExS1[r1_, ps1_, derivPs_] :=  
Module[{intercambio1, Ps, Xs},  
  Ps = ps1[r1];  
  Xs = xs[r1, ps1, derivPs];  
  intercambio1 = (derivF2[  
    Xs] ((2 derivPs)/(CubeRoot[Ps^4] r1 Xs) +  
    4/3 CubeRoot[Ps] Xs) -  
    4/3 CubeRoot[Ps] (F2[Xs] + deriv2F2[Xs] Xs^2));  
  Return[intercambio1]]
```

```
In[308]:=  
derivFuncionalDeExS2[r1_, ps1_, derivPs_] :=  
Module[{intercambio2, Ps, Xs},  
  Ps = ps1[r1];  
  Xs = xs[r1, ps1, derivPs];  
  intercambio2 = ((deriv2F2[Xs] derivPs^2)/(Ps^4 Xs^2) + (  
    derivF2[Xs] (-derivPs^2 + CubeRoot[Ps^8] Xs^2))/(Ps^4 Xs^3));  
  Return[intercambio2]]
```

In[309]:=

```
derivLitioA[x_] := (  
  densidadLitioA[x + 0.001] - densidadLitioA[x - 0.001])/0.002
```

In[310]:=

```
deriv2LitioA[x_] :=  
  1/0.001^2 (densidadLitioA[x + 0.001] - 2 densidadLitioA[x] +  
    densidadLitioA[x - 0.001])
```

In[311]:=

```
derivLitioB[x_] := (  
  densidadLitioB[x + 0.001] - densidadLitioB[x - 0.001])/0.002
```

In[312]:=

```
deriv2LitioB[x_] :=  
  1/0.001^2 (densidadLitioB[x + 0.001] - 2 densidadLitioB[x] +  
    densidadLitioB[x - 0.001])
```

In[313]:=

```
derFunExS01[r1_, ps_] :=  
  Module[{xs, F2, derivF2, deriv2F2, Laplaciano, B = 0.00420000,  
    Cx = 3/2 CubeRoot[(3/(4 \[Pi]))], intercambio, derivPs, deriv2Ps,  
    Ps},  
  Ps = ps[r1];  
  derivPs[x_] := (ps[x + 0.001] - ps[x - 0.001])/0.002;  
  deriv2Ps[x_] := (ps[x + 0.001] - 2 ps[x] + ps[x - 0.001])/0.001^2;  
  xs = Abs[derivPs[r1]]/CubeRoot[Ps^4];  
  Laplaciano = (2 derivPs[r1])/r1 + deriv2Ps[r1];
```

```

F2 = (Cx + (B xs^2)/(1 + 6 B xs ArcSinh[xs]));
derivF2 = (
  B xs (2 - (6 B xs^2)/Sqrt[1 + xs^2] + 6 B xs ArcSinh[xs]))/(1 +
  6 B xs ArcSinh[xs])^2;
deriv2F2 = (2 B (36 B^2 xs^4 Sqrt[1 + xs^2] + (1 + xs^2)^(3/2) -
  3 B xs^2 (6 + 5 xs^2) -
  18 B^2 xs^3 (2 + xs^2) ArcSinh[xs]))/((1 + xs^2)^(
  3/2) (1 + 6 B xs ArcSinh[xs])^3);
intercambio =
derivF2 ((2 derivPs[r1])/(Ps^(4/3) r1 xs) + 4/3 Ps^(1/3) xs) -
4/3 Ps^(1/3) (F2 + deriv2F2 xs^2) +
deriv2Ps[
  r1] ((deriv2F2 derivPs[r1]^2)/(Ps^4 xs^2) + (
  derivF2 (-derivPs[r1]^2 + Ps^(8/3) xs^2))/(Ps^4 xs^3));
Return[intercambio]]

```

In[316] :=

```

derFunEcAbierta01[r1_, p1_, p2_] :=
Module[{p, derivP, derivPAlpha, derivPBeta, pAlpha, pBeta, \[Gamma],
  F3, EcAbierta1, a = 4918/100000, b = 0.13200, c = 2533/10000,
  f = 349/1000, cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
pAlpha = p1[r1];
pBeta = p2[r1];
p = pAlpha + pBeta;
derivPAlpha = (p1[r1 + 0.001] - p1[r1 - 0.001])/0.002;
derivPBeta = (p2[r1 + 0.001] - p2[r1 - 0.001])/0.002;
derivP = derivPAlpha + derivPBeta;
\[Gamma] = (4 pAlpha pBeta)/p^2;
F3 = f + CubeRoot[p];

```


$$\begin{aligned}
\text{EcAbierta1} = & \\
& 1/(108 F3^3 \text{CubeRoot}[p^{14}]) \\
& a E^{-(c/} \\
& \text{CubeRoot}[\\
& p]) (36 E^{(c/\text{CubeRoot}[p]} \\
& F3 p^4 (-12 F3 p\text{Beta} + 2 f p \backslash[\text{Gamma}] + \\
& 3 \text{CubeRoot}[p^4] \backslash[\text{Gamma}]) + \\
& 1/r1 (-72 b F3^2 \text{CubeRoot}[\\
& p^4] (2 \text{derivPAlpha} p\text{Beta} (4 p\text{Alpha} + 3 p\text{Beta}) + \\
& \text{derivPBeta} (3 p^2 + p\text{Alpha}^2 + p\text{Beta}^2)) - \\
& 6 b F3 p^2 (c F3 (7 \text{derivPBeta} p + 8 \text{derivPAlpha} p\text{Alpha} + \\
& 6 \text{derivPAlpha} p\text{Beta}) - \\
& \text{CubeRoot}[\\
& p] (\text{derivPBeta} (34 f p + 41 \text{CubeRoot}[p^4]) + \\
& 2 \text{derivPAlpha} (10 f (2 p\text{Alpha} + p\text{Beta}) + \\
& \text{CubeRoot}[p] (24 p\text{Alpha} + 13 p\text{Beta})))) \backslash[\text{Gamma}]) - \\
& 72 2^{(2/3)} \\
& b cF F3 \text{CubeRoot}[\\
& p^4] (8 F3 p^2 \text{CubeRoot}[\\
& p\text{Alpha}^5] \backslash[\text{Gamma}] + (\text{CubeRoot}[p\text{Alpha}^8] + \\
& \text{CubeRoot}[p\text{Beta}^8]) (12 F3 p\text{Beta} + \\
& c F3 \text{CubeRoot}[p^2] \backslash[\text{Gamma}] - 10 f p \backslash[\text{Gamma}] - \\
& 11 \text{CubeRoot}[p^4] \backslash[\text{Gamma}])) + \\
& b F3 (\text{derivPBeta}^2 (-12 (c F3 - 10 f \text{CubeRoot}[p] - \\
& 11 \text{CubeRoot}[p^2]) (p\text{Alpha} - p\text{Beta}) (4 p\text{Alpha} + \\
& 3 p\text{Beta}) + \\
& 6 F3 \text{CubeRoot}[\\
& p^4] (-8 p\text{Alpha} + 52 p\text{Beta}) + (c F3 - \\
& 10 f \text{CubeRoot}[p] - 11 \text{CubeRoot}[p^2]) p^2 \backslash[\text{Gamma}]) +
\end{aligned}$$

```

3 derivPAlpha^2 (8 F3 CubeRoot[p^4] (16 pAlpha - 7 pBeta) +
4 (c F3 - 10 f CubeRoot[p] - 11 CubeRoot[p^2]) (pAlpha -
pBeta) (4 pAlpha + 3 pBeta) + (-c F3 +
10 f CubeRoot[p] + 11 CubeRoot[p^2]) p^2 \[Gamma])) +
b derivP^2 (-CubeRoot[p^4] (10 f^2 (23 pAlpha + 10 pBeta) +
11 CubeRoot[p^2] (27 pAlpha + 13 pBeta) +
3 f CubeRoot[p] (173 pAlpha + 79 pBeta)) \[Gamma] -
c F3^2 CubeRoot[
p^2] (4 pAlpha + 3 pBeta) (12 CubeRoot[p] + c \[Gamma])) +
F3 (48 f CubeRoot[p^4] (2 pAlpha + 3 pBeta) +
36 CubeRoot[p^5] (4 pAlpha + 5 pBeta) +
c f p (67 pAlpha + 43 pBeta) \[Gamma] +
c CubeRoot[p^4] (75 pAlpha + 49 pBeta) \[Gamma])));
Return[EcAbierta1];]

```

In[318] :=

```
derFunEcAbierta02[r1_, p1_, p2_] :=
```

```

Module[{p, derivP, derivPAlpha, derivPBeta, pAlpha, pBeta,
F3, \[Gamma], EcAbierta2, a = 4918/100000, b = 0.13200,
c = 2533/10000, f = 349/1000, cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
pAlpha = p1[r1];
pBeta = p2[r1];
p = pAlpha + pBeta;
derivPAlpha = (p1[r1 + 0.001] - p1[r1 - 0.001])/0.002;
derivPBeta = (p2[r1 + 0.001] - p2[r1 - 0.001])/0.002;
derivP = derivPAlpha + derivPBeta;
\[Gamma] = (4 pAlpha pBeta)/p^2;
F3 = f + CubeRoot[p];

```

```

EcAbierta2 =
1/(36 F3^2 CubeRoot[p^10])
a b E^(-(c/
CubeRoot[p])) (-12 F3 (3 p^2 + pAlpha^2 + pBeta^2) -
7 c F3 CubeRoot[p^5] \[Gamma] + 34 f p^2 \[Gamma] +
41 CubeRoot[p^7] \[Gamma]);
Return[EcAbierta2];

```

```
In[320] :=
```

```

derFunEcAbierta03[r1_, p1_, p2_] :=
Module[{p, derivP, pAlpha, pBeta, F3, \[Gamma], EcAbierta3,
a = 4918/100000, b = 0.13200, c = 2533/10000, f = 349/1000,
cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
pAlpha = p1[r1];
pBeta = p2[r1];
p = pAlpha + pBeta;
\[Gamma] = (4 pAlpha pBeta)/p^2;
F3 = f + CubeRoot[p];
EcAbierta3 =
1/(18 F3^2 CubeRoot[p^10])
a b E^(-(c/
CubeRoot[
p])) (p (10 f (2 pAlpha + pBeta) +
CubeRoot[p] (24 pAlpha + 13 pBeta)) \[Gamma] -
F3 (4 pAlpha + 3 pBeta) (12 pBeta + c CubeRoot[p^2] \[Gamma]));
Return[EcAbierta3];

```

```
Plot[integralCoulomb1[r1] +
```

```

energiaCinetica[r1, densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &] +
potencial[r1,
zet] + (derivFuncionalDeExS1[r1, densidadLitioA, derivLitioA[r1]] +
deriv2LitioA[r1]*
derivFuncionalDeExS2[r1, densidadLitioA,
derivLitioA[r1]]) + (derFunEcAbierta01[r1, densidadLitioA,
densidadLitioB] +
derFunEcAbierta02[r1, densidadLitioA, densidadLitioB]*
deriv2LitioB[r1] +
derFunEcAbierta03[r1, densidadLitioA, densidadLitioB]*
deriv2LitioA[r1]), {r1, 0.02, 12}, PlotRange -> {-2, 1}]

```

```

Plot[{-derFunEcAbierta01[r1, densidadLitioB,
densidadLitioA] derFunEcAbierta02[r1, densidadLitioA,
densidadLitioB] + (derFunEcAbierta03[r1, densidadLitioB,
densidadLitioA] +
derivFuncionalDeExS2[r1, densidadLitioB, (1/
0.002)(densidadLitioB[r1 + 0.001] -
densidadLitioB[r1 - 0.001])) (derFunEcAbierta01[r1,
densidadLitioA, densidadLitioB] +
derivFuncionalDeExS1[r1, densidadLitioA, (1/
0.002)(densidadLitioA[r1 + 0.001] -
densidadLitioA[r1 - 0.001])) + potencial[r1, zet] +
integralCoulomb1[r1] +
energiaCinetica[r1,
densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &] +
0.11042893978538093) -
derFunEcAbierta02[r1, densidadLitioA,
densidadLitioB] (derivFuncionalDeExS1[r1, densidadLitioB, (1/

```

```

0.002)(densidadLitioB[r1 + 0.001] -
  densidadLitioB[r1 - 0.001])) + potencial[r1, zet] +
integralCoulomb1[r1] +
energiaCinetica[r1,
  densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &] +
0.11042893978538093))/(derFunEcAbierta02[r1, densidadLitioA,
densidadLitioB] derFunEcAbierta02[r1, densidadLitioB,
densidadLitioA] - (derFunEcAbierta03[r1, densidadLitioA,
  densidadLitioB] +
derivFuncionalDeExS2[r1, densidadLitioA, (1/
0.002)(densidadLitioA[r1 + 0.001] -
  densidadLitioA[r1 - 0.001])) (derFunEcAbierta03[r1,
  densidadLitioB, densidadLitioA] +
derivFuncionalDeExS2[r1, densidadLitioB, (1/
0.002)(densidadLitioB[r1 + 0.001] -
  densidadLitioB[r1 - 0.001])))),
1/0.001^2 (densidadLitioA[r1 + 0.001] - 2 densidadLitioA[r1] +
  densidadLitioA[r1 - 0.001])), {r1, 0.02, 1},
PlotRange -> {-500, 500}]

```

In[325]:=

```

condicionesIniciales[delta1_, l1_, nEl_, dx1_] :=
Module[{pDelta, pDeltaDr, i},
  i = 1;
  pDelta = 0;
  pDeltaDr = 0;
  Label[1];
  pDelta = pDelta + delta1^(2*l1[i]);
  pDeltaDr = pDeltaDr + 2 l1[i] delta1^(2*l1[i] - 1);

```

```

i = i + 1;
If[i <= nEl, Goto[1]];
pDeltaDr = pDeltaDr*dx1 + pDelta;
pCondInic[1] = pDelta;
pCondInic[2] =
    pDeltaDr;];(*en este contexto l1[i] es un vector con todos los \
numeros angulares de los nEl electrones.*)

```

```
In[326]:=
```

```
funcion :=
```

```

Module[{pA, pB, pA1, pB1, p, p1, derivaPA1, derivPA1, derivaPB1,
    derivPB1, nElA, nElB, delta1, vuelta, contador, contador1, r1, n,
    z, dr1, lA, lB, energPotencialCoulombYCinetica, derivFunExA1,
    derivFunExA2, derivFunExB1, derivFunExB2, derivFunEcAbierta1A,
    derivFunEcAbierta2A, derivFunEcAbierta3A, derivFunEcAbierta1B,
    derivFunEcAbierta2B, derivFunEcAbierta3B, segundaDerivPA,
    segundaDerivPB, potencialQuimico, integralA1, integralB1},
    potencialQuimico = -((Ioniz + AfinElec)/2) (1/27.211);
    nElA = 2;
    nElB = 1;
    p := pA[#] + pB[#] &;
    pA = densidadLitioA[#] &;
    pB = densidadLitioB[#] &;
    p1 := pA1[#] + pB1[#] &;
    n = nmax;
    z = zet;
    dr1 = 0.0100000;
    delta1 = 0.02;
    vuelta = 1;

```

```

Label[2];
r1 = delta1;
vuelta = vuelta + 1;
r[1] = r1;
contador = 1;
lA[1] = 0;
lA[2] = 0;
lB[1] = 0;
condicionesIniciales[delta1, lA, nElA, dr1];
pA1[1] = pCondInic[1];
pA1[2] = pCondInic[2] - 0.1;
integralA1 = (pA1[1] r1^2 + pA1[2] (r1 + dr1)^2)*dr1/2;
(*Si no hay al menos una pequeña diferencia entre los valores de \
los puntos, el valor total de todo se dispara,
debido a esto se resta el valor 0.1*)
condicionesIniciales[delta1, lB, nElB, dr1];
pB1[1] = pCondInic[1];
pB1[2] = pCondInic[2] - 0.1;
integralB1 = (pB1[1] r1^2 + pB1[2] (r1 + dr1)^2)*
dr1/2;(*Si no hay al menos una pequeña diferencia entre los \
valores de los puntos, el valor total de todo se dispara,
debido a esto se resta el valor 0.1*)
integralCoulomb1 =
Interpolation[
Table[{r, integralCoulomb[delta1, r, n, z, p]}, {r, delta1,
coefRad radioBohr[n, z, pant], dr1}]];
calculaIntegralesCineticas[z];
energPotencialCoulombYCinetica =
Interpolation[

```

```

Table[{r,
  potencial[r, z] + integralCoulomb1[r] +
  energiaCinetica[r, p]}, {r, delta1,
  coefRad radioBohr[n, z, pant], dr1}]];
derivaPA1[x_] := (pA[x + 0.001] - pA[x - 0.001])/0.002;
derivaPB1[x_] := (pB[x + 0.001] - pB[x - 0.001])/0.002;
Label[1];
contador = contador + 1;
r1 = r1 + dr1;
r[contador] = r1;
derivPA1 = derivaPA1[r1];
derivPB1 = derivaPB1[r1];
If[Mod[contador, 100] == 0, Print[contador]; Print[r1]];
derivFunExA1 = derivFuncionalDeExS1[r1, pA, derivPA1];
derivFunExA2 = derivFuncionalDeExS2[r1, pA, derivPA1];
derivFunExB1 = derivFuncionalDeExS1[r1, pB, derivPB1];
derivFunExB2 = derivFuncionalDeExS2[r1, pB, derivPB1];
derivFunEcAbierta1A = derFunEcAbierta01[r1, pA, pB];
derivFunEcAbierta2A = derFunEcAbierta02[r1, pA, pB];
derivFunEcAbierta3A = derFunEcAbierta03[r1, pA, pB];
derivFunEcAbierta1B = derFunEcAbierta01[r1, pB, pA];
derivFunEcAbierta2B = derFunEcAbierta02[r1, pB, pA];
derivFunEcAbierta3B = derFunEcAbierta03[r1, pB, pA];
segundaDerivPA = (-derivFunEcAbierta1B derivFunEcAbierta2A + \
(derivFunEcAbierta3B + derivFunExB2) (derivFunEcAbierta1A +
  derivFunExA1 + energPotencialCoulombYCinetica[r1] -
  potencialQuimico) -
  derivFunEcAbierta2A (derivFunExB1 +
  energPotencialCoulombYCinetica[r1] -

```



```

potencialQuimico))/(derivFunEcAbierta2A derivFunEcAbierta2B \
- (derivFunEcAbierta3A + derivFunExA2) (derivFunEcAbierta3B +
derivFunExB2));
segundaDerivPB = (-derivFunEcAbierta1A derivFunEcAbierta2B -
derivFunEcAbierta2B (derivFunExA1 +
energPotencialCoulombYCinetica[r1] -
potencialQuimico) + (derivFunEcAbierta3A +
derivFunExA2) (derivFunEcAbierta1B + derivFunExB1 +
energPotencialCoulombYCinetica[r1] -
potencialQuimico))/(derivFunEcAbierta2A derivFunEcAbierta2B \
- (derivFunEcAbierta3A + derivFunExA2) (derivFunEcAbierta3B +
derivFunExB2));
pA1[contador + 1] = (segundaDerivPA dr1^2) + 2 pA1[contador] -
pA1[contador - 1];
pB1[contador + 1] = (segundaDerivPB dr1^2) + 2 pB1[contador] -
pB1[contador - 1];
integralA1 =
integralA1 + (pA1[contador + 1]*(r[contador] + dr1)^2 +
pA1[contador]*r[contador]^2)*dr1/2;
integralB1 =
integralB1 + (pB1[contador + 1]*(r[contador] + dr1)^2 +
pB1[contador]*r[contador]^2)*dr1/2;
If[r1 <= coefRad radioBohr[n, z, pant], Goto[1]];
contador = contador + 1;
contadorFinal = contador;
r[contador] = r1 + dr1;
pA2 = Interpolation[
Table[{r[i], pA1[i]*nElA/(4 \[Pi] integralA1)}, {i, 1,

```

```

        contador}}];
pB2 = Interpolation[
  Table[{r[i], pB1[i]*nElB/(4 \[Pi] integralB1)}, {i, 1,
    contador}}];
pA = pA2;
pB = pB2;
If[vuelta <= 1, Goto[2]]
];

funcion

4 \[Pi] NIntegrate[
  pA2[r1] r1^2, {r1, 0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]]

4 \[Pi] NIntegrate[
  pB2[r1] r1^2, {r1, 0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]]

Plot[{pA2[r], pB2[r]}, {r, 0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]}

Plot[{r^2 densidadLitioA[r], r^2 densidadLitioB[r]}, {r, 0.02,
  coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}, PlotRange -> Full]

integralEnergiaCinetica[p_] :=
Module[{cinetica, cT1 = 3.26422, cT2 = -0.02631, cT3 = -0.000498},

cinetica =
  cT1 4 \[Pi] NIntegrate[
    CubeRoot[(p[r])^5] r^2, {r, 0.02,
      coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]]] +

```

```

cT2 (4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[(p[r])^4] r^2, {r, 0.02,
    coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]})]^2 +
cT3 (4 \[Pi] NIntegrate[
  CubeRoot[CubeRoot[(p[r])^11]] r^2, {r, 0.02,
    coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]})]^3;
Return[cinetica]]

```

```

energiaIntercambio[pA_, pB_] :=
Module[{intercambioA, intercambioB, intercambio, derivA, derivB,
  cx = 3/2 CubeRoot[(3/(4 \[Pi]))], B = 0.004200, xA, xB},
  derivA[x_] := 1/0.002 (pA[x + 0.001] - pA[x - 0.001]);
  derivB[x_] := (pB[x + 0.001] - pB[x - 0.001])/0.002;
  xA = CubeRoot[4 \[Pi] Abs[derivA[#]]/CubeRoot[pA[#]^4] &;
  xB = CubeRoot[4 \[Pi] Abs[derivB[#]]/CubeRoot[pB[#]^4] &;
  intercambioA = -4 \[Pi] NIntegrate[
    CubeRoot[
      pA[r]^4] (cx +
        B xA[r]^2/(1 + 6 B xA[r] ArcSinh[xA[r]])) r^2, {r, 0.02,
      coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
  intercambioB = -4 \[Pi] NIntegrate[
    CubeRoot[
      pB[r]^4] (cx +
        B xB[r]^2/(1 + 6 B xB[r] ArcSinh[xB[r]])) r^2, {r, 0.02,
      coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
  intercambio = intercambioA + intercambioB;
Return[intercambio]]

```

```

energiaCorrelacion[p1_, p2_] :=

```

```

Module[{correlacion, p, \[Gamma], F3, G3, derivadaP1, derivadaP2,
  laplacianoP1, laplacianoP2, a = 0.0491800, b = 0.13200,
  c = 0.253300, f = 0.34900, cF = 3/10 CubeRoot[(3 \[Pi]^2)^2]},
p = p1[#] + p2[#] &;
\[Gamma] = (4 p1[#] p2[#])/(p[#])^2 &;
F3 = (CubeRoot[p[#]] \[Gamma][#])/(f + CubeRoot[p[#]]) &;
G3 = F3[#]*CubeRoot[p[#]^5]*E^(-(c/CubeRoot[p[#]])) &;
derivadaP1[x_] := (p1[x + 0.001] - p1[x - 0.001])/0.002;
derivadaP2[x_] := (p2[x + 0.001] - p2[x - 0.001])/0.002;
laplacianoP1[x_] := (p1[x + 0.001] - 2 p1[x] + p1[x - 0.001])/
  0.001^2 + (2 derivadaP1[x])/x;
laplacianoP2[x_] := (p2[x + 0.001] - 2 p2[x] + p2[x - 0.001])/
  0.001^2 + (2 derivadaP2[x])/x;
correlacion = -a 4 \[Pi] NIntegrate[
  r1^2 (F3[r1] p[r1] +
    1/12 b G3[r1] laplacianoP1[r1] (3 p[r1] + p1[r1]) +
    1/12 b G3[r1] laplacianoP2[r1] (3 p[r1] + p2[r1]) +
    1/36 b G3[
      r1] (72 2^(2/3)
      cF (CubeRoot[p1[r1]^8] + CubeRoot[p2[r1]^8]) -
      9 (derivadaP1[r1] + derivadaP2[r1])^2 + derivadaP1[r1]^2 +
      derivadaP2[r1]^2)), {r1, 0.02,
  coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
Return[correlacion]]

```

```

energiaNucleo[p_] := Module[{nucleo},
  nucleo =
  4 \[Pi] NIntegrate[
    r^2 potencial[r, zet] p[r], {r, 0.02,

```

```

        coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}];
Return[nucleo]]

energiaCoulomb[p_] := Module[{coulomb},
  coulomb =
    8 \[Pi]^2 (NIntegrate[
      r1 p[r1] NIntegrate[r2^2 p[r2], {r2, 0.02, r1}], {r1, 0.02,
        coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}}] +
    NIntegrate[
      r1^2 p[r1] NIntegrate[
        r2 p[r2], {r2, r1, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}], {r1,
        0.02, coefRad radioBohr[nmax, zet, pant]}]);
Return[coulomb]]

cinetica1 =
  integralEnergiaCinetica[densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &]

intercambio1 = energiaIntercambio[densidadLitioA, densidadLitioB]

correlacion1 = energiaCorrelacion[densidadLitioA, densidadLitioB]

coulomb1 = energiaCoulomb[densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &]

nucleo1 = energiaNucleo[densidadLitioA[#] + densidadLitioB[#] &]

energiaTotal[cinetica_, intercambio_, correlacion_, coulomb_,
  nucleo_] := Module[{enerTotal},
  enerTotal = cinetica + intercambio + correlacion + coulomb + nucleo;
  Return[enerTotal]]

```

energiaTotal[cinetica1, intercambio1, correlacion1, coulomb1, nucleo1]

cinetica2 = integralEnergiaCinetica[pA2[#] + pB2[#] &]

intercambio2 = energiaIntercambio[pA2, pB2]

correlacion2 = energiaCorrelacion[pA2, pB2]

coulomb2 = energiaCoulomb[pA2[#] + pB2[#] &]

nucleo2 = energiaNucleo[pA2[#] + pB2[#] &]

energiaTotal[cinetica2, intercambio2, correlacion2, coulomb2, nucleo2]

C. Script de Tal y Bader para el helio (He). Presentó comportamiento inestable

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
constanteNormalizacion[n_, zeta_] :=
```

```
Module[{const}, const = (2 zeta)^(n + 1/2)/Sqrt[(2 n)!];
```

```
Return[const]]
```

```
funcionChi[n_, zeta_, r_] :=
```

```
Module[{chi},
```

```
chi = constanteNormalizacion[n, zeta] r^(n - 1) Exp[-zeta*r];
```

```
Return[chi]]
```

```
funcionHelio[r_] :=
```

```
Module[{funcion1S}, funcion1S = 1.00000 funcionChi[1, 1.69, r];
```

```
Return[funcion1S]]
```

```
densidadHelio[r_] :=
```

```
Module[{densidad}, densidad = 1/(2 \[Pi]) (funcionHelio[r])^2;
Return[densidad]]
```

```
u[r_] = Sqrt[densidadHelio[r]]
```

```
integralNumerica[nf_, r0_, rN_, q_, f_] :=
Module[{rn, rn1, rn2, n, hn, hn1, h0 = (rN (q - 1))/(q^nf - 1),
integralRequerida},
If[rN < r0, Goto[1], Goto[2]];
Label[1];
Print["ERROR: 'rN' debe ser mayor a 'r0'"];
Return["end"];
Goto[5];
Label[2];
n = 0;
rn = r0;
integralRequerida = 0;
Label[3];
hn = h0 q^n;
rn1 = rn + hn;
hn1 = h0 q^(n + 1);
rn2 = rn1 + hn1;
integralRequerida =
integralRequerida +
integralSimpson[rn, rn1, rn2, f[rn], f[rn1], f[rn2]];
n = n + 2;
rn = rn2;
If[n <= nf, Goto[3]];
Label[4];
```



```

Return[integralRequerida];
Label[5]];

integralNumerica[999, 0, 20, 1.005, 4 \[Pi] u[#]^2 #^2 &]

r[0] = 0;

For[n = 0, n <= 999, n++,
  r[n + 1] = r[n] + (20 (1.005 - 1))/(1.005^999 - 1) 1.005^n]

Ve1[ui_, rx_] := Module[{funcionAIntegrar, coulomb},
  funcionAIntegrar[r1_, r2_] :=
    If[r1 > r2, Return[1/r1 ui[r2]^2 r2^2], Return[ui[r2]^2 r2]];
  If[rx == 0, Goto[1], Goto[2]];
  Label[1];
  coulomb =
    2 \[Pi] (integralNumerica[999, rx, 20, 1.005, ui[#]^2 # &]);
  Goto[5];
  Label[2];
  If[rx >= 20, Goto[3], Goto[4]];
  Label[3];
  coulomb =
    2 \[Pi] (1/rx integralNumerica[999, 0, rx, 1.005, ui[#]^2 #^2 &]);
  Goto[5];
  Label[4];
  coulomb =
    2 \[Pi] (integralNumerica[999, 0, 20, 1.005,
      funcionAIntegrar[rx, #] &]);
  Label[5];

```

```

Return[coulomb]]

Ve = Interpolation[Table[{r[n], Ve1[u, r[n]]}, {n, 0, 1000}]]

Ve[0]

Plot[{Ve[r], u[r]}, {r, 0, 20}, PlotRange -> {0, 2}]

lambda[ui_, Z_] := Module[{lamb, laplaciano},
  laplaciano[rx_] = D[rx^2 D[ui[rx], rx], rx];
  lamb = 2 \[Pi] integralNumerica[999, 0, 20,
    1.005, (-(1/2) ui[#] laplaciano[#] +
      ui[#]^2 (-Z*# + #^2 Ve[#])) &];
  Return[lamb]]

lambda1 = lambda[u, 2]

Plot[V2[u, x, lambda1, 2], {x, 0, 20}, PlotRange -> {-1, 8}]

V31[ui_, r_, \[Lambda]_, Z_] := Module[{funcionAIntegrar, Potencial3},
  funcionAIntegrar[r1_, r2_] :=
    If[r1 > r2, Return[0], Return[V2[ui, r2, \[Lambda], Z]]];
  Potencial3 = (integralNumerica[999, 0, 20, 1.005,
    funcionAIntegrar[r, #] &]);
  Return[Potencial3]]

V3 = Interpolation[
  Table[{r[n], V31[u, r[n], lambda1, 2]}, {n, 0, 1000}]]

```

```
Plot[V3[x], {x, 0, 5}, PlotRange -> Full]
```

```
u1[rx_] := Module[{funcionAIntegrar, uNuevo},  
  funcionAIntegrar[r1_, r2_] :=  
    If[r1 > r2, Return[1/r1 V3[r2]], Return[0]];  
  If[rx == 0, Goto[1], Goto[2]];  
  Label[1];  
  uNuevo = V3[rx];  
  Goto[3];  
  Label[2];  
  uNuevo = (integralNumerica[999, 0, 20, 1.005,  
    funcionAIntegrar[rx, #] &]);  
  Label[3];  
  Return[uNuevo]]
```

```
up = Interpolation[Table[{r[n], u1[r[n]]}, {n, 0, 1000}]]
```

```
NIntegrate[4 \[Pi] up[x]^2 x^2, {x, 0, 20}]
```

```
Plot[{up[x], u[x]}, {x, 0, 5}, PlotRange -> Full]
```

```
iteracion[ui_] := Module[{uNuevo, integral, minimo},  
  Print["Calculando Ve"];  
  Ve = Interpolation[Table[{r[n], Ve1[ui[#] &, r[n]]}, {n, 0, 1000}]];  
  Print["Calculando lambda"];  
  lambda1 = lambda[ui, 2];  
  Print["Calculando V3"];  
  V3 = Interpolation[  
    Table[{r[n], V31[ui, r[n], lambda1, 2]}, {n, 0, 1000}]];
```

```

Print["Calculando uNuevo"];
uNuevo = Interpolation[Table[{r[n], u1[r[n]]}, {n, 0, 1000}]];
(*Print["Buscando minimo"];
minimo=uNuevo[r[0]];
For[n=0,n<=1000,n++,If[minimo>uNuevo[r[n]],minimo=uNuevo[r[n]]]];
Print["Calculando integral"];
integral=4\[Pi] integralNumerica[999,0,20,1.005,uNuevo[#]^2#^2&];
Print["integral="];
Print[integral];
Print["normalizando"];
uNuevo=Interpolation[Table[{r[n],Sqrt[2/integral]uNuevo[r[n]]},{n,0,
1000}]];*)
Return[uNuevo];

uInicial[rx_] = Sqrt[1/(0.125 \[Pi])] Exp[-2 rx]

NIntegrate[4 \[Pi] uInicial[rx]^2*rx^2, {rx, 0, 20}]

Plot[{uInicial[x], u[x]}, {x, 0, 5}, PlotRange -> Full]

up = iteracion[u]

Plot[{up[x], u[x]}, {x, 0, 5}, PlotRange -> Full]

up = iteracion[up]

Plot[{up[x], u[x]}, {x, 0, 5}, PlotRange -> Full]

```

C.1. Resultados para éste algoritmo

Al hacer correr este algoritmo, la primera vez, se obtiene una densidad electrónica muy cercana a la densidad correcta, sin embargo, al usar esta nueva densidad y pasarla una segunda vez por el algoritmo, se obtiene una divergencia muy grande, como se puede observar en la figura C.1

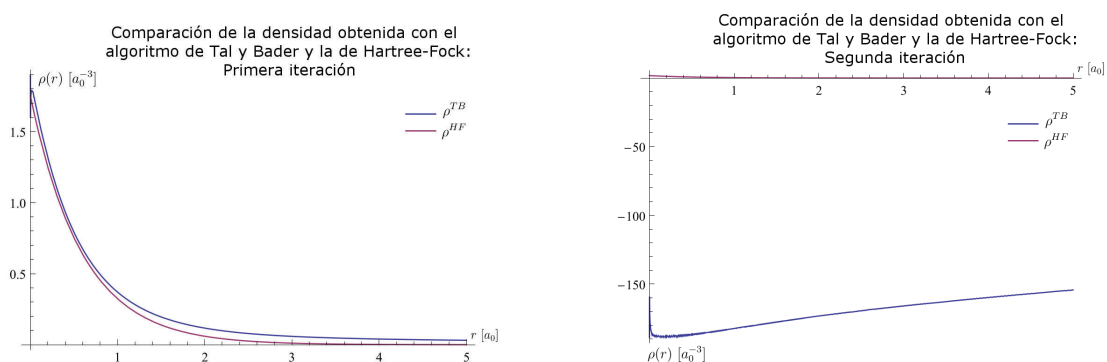


Figura C.1: Al utilizar el algoritmo de Tal y Bader en la primera iteración (figura izquierda) se obtiene una densidad electrónica (línea azul) similar a la densidad correcta (línea morada). Pero al hacer correr este algoritmo una segunda vez (lado derecho), se observa que la densidad nueva (línea azul) ya no es ni cercana a la correcta (línea morada), de hecho incluso es negativa, lo cual solo demuestra que el algoritmo es muy inestable.

D. Desarrollo de las derivadas variacionales

En esta sección se dará una descripción de cómo se obtuvieron los resultados para las derivadas variacionales presentadas en el capítulo 4 del presente trabajo. Esta sección está dividida en dos partes: la primera se da un método general para obtener la derivada variacional de cualquier funcional que depende de tres variables espaciales (en coordenadas rectangulares), y la segunda sección es la aplicación de la fórmula general obtenida sobre cada uno de los términos del funcional de la densidad.

D.1. Fórmula general

El método presentado aquí es una generalización del método presentado en el libro de Bruce van Brunt [44, cap. 2], donde se usa un funcional que depende de una sola variable, y su primera derivada para obtener la ecuación de Euler-Lagrange.

Se define el espacio normado de funciones reales de cuadrado integrable $(X, \|\cdot\|)$, donde X es el espacio de funciones reales, con derivadas continuas, y de cuadrado integrable que dependen de tres coordenadas espaciales. Y la norma de una función $f \in X, f : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ está definida por:

$$\|f\| = \sqrt{\int_V (|f(\vec{r})|^2 + |\nabla f|^2) d\vec{r}} \quad (\text{D.1})$$

Y la distancia entre dós funciones f y g asociada a esta norma, está dada por:

$$\|f - g\| = \sqrt{\int_V (|f(\vec{r}) - g(\vec{r})|^2 + |\nabla(f - g)|^2) d\vec{r}} \quad (\text{D.2})$$

Entonces, sea $F : X \rightarrow \mathbb{R}$ un funcional definido en el espacio $(X, \|\cdot\|)$. Se dice que el funcional F tiene un máximo local en la función \hat{f} si existe un número real $\epsilon > 0$ tal que $F(\hat{f}) - F(f) \geq 0$ para toda función f que cumpla con $\|\hat{f} - f\| < \epsilon$. Similarmente, se dice que el funcional F tiene un mínimo local en la función \hat{f} si existe un número real $\epsilon > 0$ tal que $F(\hat{f}) - F(f) \leq 0$ para toda función f que cumpla con $\|\hat{f} - f\| < \epsilon$.

Ahora, cualquier función arbitraria $\hat{f} \in X$ puede tener una “vecindad- ϵ ”, es decir, un conjunto de funciones que están a una distancia menor a ϵ respecto a \hat{f} :

$$V_{\hat{f}} = \{f \in X : \|\hat{f} - f\| < \epsilon\} \quad (\text{D.3})$$

Entonces podemos escribir cualquiera de las funciones del conjunto H como una perturbación de \hat{f} :

$$f = \hat{f} + \epsilon h \quad (\text{D.4})$$

donde $h \in X$ cumple con $\|h\| < 1$.

Por ahora, vamos a enfocarnos en un espacio de coordenadas rectangulares, es decir, cada punto del espacio se puede describir con tres variables independientes $\vec{r} = (x, y, z)$, que cumplen con $-\infty < x < \infty$, $-\infty < y < \infty$, $-\infty < z < \infty$.

Sea $C[x_1, x_2][y_1, y_2][z_1, z_2]$ el conjunto de funciones continuas y derivables en el volumen definido por $\{\vec{r} = (x, y, z) : x_1 \leq x \leq x_2, y_1 \leq y \leq y_2, z_1 \leq z \leq z_2\}$, entonces definimos el funcional $F : C[x_1, x_2][y_1, y_2][z_1, z_2] \rightarrow \mathbb{R}$ con la forma:

$$F(f) = \int_{x_1, y_1, z_1}^{x_2, y_2, z_2} w(x, y, z, f, f_x, f_y, f_z, f_{xx}, f_{yy}, f_{zz}) d\vec{r} \quad (\text{D.5})$$

donde w es una función que debe tener derivadas parciales continuas respecto a cada uno de los términos de los que depende; las derivadas parciales de f son: $f_q = \frac{\partial f}{\partial q}$ con $q \in x, y, z$; las derivadas parciales de segundo orden de f son: $f_{qq} = \frac{\partial^2 f}{\partial q^2}$ con $q \in x, y, z$.

Digamos que el funcional F tiene un extremal, digamos un mínimo, en \hat{f} dentro de una vecindad- ϵ de funciones de $C[x_1, x_2][y_1, y_2][z_1, z_2]$. Entonces, vamos a tomar una función f dentro de la vecindad- ϵ que tenga los mismos valores que \hat{f} , y sus derivadas también sean iguales en los bordes del volumen. Es decir, la función f se puede expresar como:

$$f = \hat{f} + \epsilon h \quad (\text{D.6})$$

donde $h \in C[x_1, x_2][y_1, y_2][z_1, z_2]$ cumple con:

$$\|h\| < 1 \quad (\text{D.7})$$

$$h|_{x_1} = h|_{x_2} = h|_{y_1} = h|_{y_2} = h|_{z_1} = h|_{z_2} = 0 \quad (\text{D.8})$$

Y las derivadas de h (h_x, h_y, h_z) deben cumplir las mismas condiciones de borde que h :

$$\nabla h|_{x_1} = \nabla h|_{x_2} = \nabla h|_{y_1} = \nabla h|_{y_2} = \nabla h|_{z_1} = \nabla h|_{z_2} = 0 \quad (\text{D.9})$$

Como asumimos que F tiene un mínimo en \hat{f} , entonces existe una vecindad- ϵ alrededor de \hat{f} , donde cualquier función f incluida en esta vecindad debe cumplir: $F(\hat{f}) - F(f) \leq 0$. Esta diferencia de forma explícita se puede escribir:

$$\begin{aligned} F(\hat{f}) - F(f) &= \int w(\vec{r}, \hat{f}, \hat{f}_x, \hat{f}_y, \hat{f}_z, \hat{f}_{xx}, \hat{f}_{yy}, \hat{f}_{zz}) d\vec{r} - \int w(\vec{r}, f, f_x, f_y, f_z, f_{xx}, f_{yy}, f_{zz}) d\vec{r} = \\ &= \int \left(w(\vec{r}, \hat{f}, \hat{f}_x, \hat{f}_y, \hat{f}_z, \hat{f}_{xx}, \hat{f}_{yy}, \hat{f}_{zz}) - w(\vec{r}, f, f_x, f_y, f_z, f_{xx}, f_{yy}, f_{zz}) \right) d\vec{r} \quad (\text{D.10}) \end{aligned}$$

Si ϵ es suficientemente pequeño, podemos aplicar el teorema de Taylor sobre la función w que define al funcional F :

$$\begin{aligned} w(x, y, z, f, f_x, f_y, f_z, f_{xx}, f_{yy}, f_{zz}) &= \\ w(x, y, z, \hat{f} + \epsilon h, \hat{f}_x + \epsilon h_x, \hat{f}_y + \epsilon h_y, \hat{f}_z + \epsilon h_z, \hat{f}_{xx} + \epsilon h_{xx}, \hat{f}_{yy} + \epsilon h_{yy}, \hat{f}_{zz} + \epsilon h_{zz}) &= \\ w(x, y, z, \hat{f}, \hat{f}_x, \hat{f}_y, \hat{f}_z, \hat{f}_{xx}, \hat{f}_{yy}, \hat{f}_{zz}) + \epsilon \left\{ h \frac{\partial w}{\partial \hat{f}} + h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} + h_y \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_y} + h_z \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_z} + \right. \\ &\quad \left. h_{xx} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} + h_{yy} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{yy}} + h_{zz} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{zz}} \right\} + O(\epsilon^2) \quad (\text{D.11}) \end{aligned}$$

Nótese que para hacer esta aproximación, las funciones f , \hat{f} , h , y sus derivadas, están todas evaluadas en un punto específico del espacio $\vec{r} = (x, y, z)$, aunque este punto es aleatorio.

Si reemplazamos este resultado en la ecuación (D.10), obtenemos el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
F(\hat{f}) - F(f) &= \int \left(\epsilon \left\{ h \frac{\partial w}{\partial \hat{f}} + h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} + h_y \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_y} + h_z \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_z} + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. h_{xx} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} + h_{yy} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{yy}} + h_{zz} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{zz}} \right\} + O(\epsilon^2) \right) d\vec{r} \\
&= \epsilon \int \left(h \frac{\partial w}{\partial \hat{f}} + h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} + h_y \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_y} + h_z \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_z} + h_{xx} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} + h_{yy} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{yy}} + h_{zz} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{zz}} \right) d\vec{r} + O(\epsilon^2) \\
&= \epsilon \delta F[h, \hat{f}] + O(\epsilon^2) \quad (\text{D.12})
\end{aligned}$$

Donde $\delta F[h, \hat{f}]$ es la primera variación de F . Se puede apreciar que $\delta F[-h, \hat{f}] = -\delta F[h, \hat{f}]$, y que el signo de $F(\hat{f}) - F(f)$ está determinado por el mismo signo de la variación $\delta F[h, \hat{f}]$, excepto cuando la variación sea cero, y siempre que ϵ sea suficientemente pequeño. Sin embargo, como habíamos determinado que F tuviera un extremal (un mínimo, o máximo) en la función \hat{f} , entonces, se debe cumplir que la diferencia $F(\hat{f}) - F(f)$ debe mantener su signo para todas las funciones f dentro de la vecindad- ϵ de \hat{f} , esto incluye a la función $\hat{f} + \epsilon h$ y $\hat{f} - \epsilon h$. Por lo tanto, se debe cumplir que el signo de $\delta F[h, \hat{f}]$ sea igual al signo de $\delta F[-h, \hat{f}]$, y esto solo se puede cumplir si $\delta F[h, \hat{f}] = 0$:

$$\delta F[h, \hat{f}] = \int \left(h \frac{\partial w}{\partial \hat{f}} + h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} + h_y \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_y} + h_z \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_z} + h_{xx} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} + h_{yy} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{yy}} + h_{zz} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{zz}} \right) d\vec{r} = 0 \quad (\text{D.13})$$

Ahora, consideremos los términos que incluyen las derivadas de h . Veamos por ejemplo el término con $h_x = \frac{\partial h}{\partial x}$, y realicemos una integración por partes en x :

$$\int_{x_1}^{x_2} h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} dx = h \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} h \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} \right) dx \quad (\text{D.14})$$

Debido a que tomamos el caso en que $h|_{x_1} = h|_{x_2} = 0$ (ecuación (D.8)), el primer término integral es cero, y nos queda solo el segundo término.

$$\int_{x_1}^{x_2} h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} dx = - \int_{x_1}^{x_2} h \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} \right) dx \quad (\text{D.15})$$

Se puede obtener resultados idénticos para los términos con h_y y h_z .

Si ahora tomamos el término integral que depende de h_{xx} y realizamos dos veces la integración por partes respecto a x :

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} h_{xx} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} dx &= h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} h_x \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \right) dx \\ &= h_x \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \Big|_{x_1}^{x_2} - h \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} + \int_{x_1}^{x_2} h \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \right) dx \end{aligned} \quad (D.16)$$

Como también habíamos asumido que los valores de las derivadas de h serían cero en los bordes de integración (ecuación (D.9)), tanto el primero como el segundo término se anulan, obteniéndose:

$$\int_{x_1}^{x_2} h_{xx} \frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} dx = \int_{x_1}^{x_2} h \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \right) dx \quad (D.17)$$

Se puede obtener resultados idénticos para los términos con h_{yy} y h_{zz} .

Al reemplazar las ecuaciones (D.15) y (D.17), y sus equivalentes en y y z en la ecuación (D.13) obtenemos:

$$\begin{aligned} \delta F[h, \hat{f}] &= \int h \left[\frac{\partial w}{\partial \hat{f}} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} \right) - \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_y} \right) - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_z} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \right) + \frac{d^2}{dy^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{yy}} \right) + \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{zz}} \right) \right] d\vec{r} = 0 \end{aligned} \quad (D.18)$$

Si \hat{f} es un extremal del funcional F , entonces la ecuación (D.18) debe cumplirse para cualquier función dentro de su vecindad- ϵ , por lo que debe cumplirse para cualquier función h que cumpla con las condiciones (D.7), (D.8) y (D.9). Esto solo puede darse si el término entre corchetes es cero:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \hat{f}} &= \left[\frac{\partial w}{\partial \hat{f}} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_x} \right) - \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_y} \right) - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_z} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{xx}} \right) + \frac{d^2}{dy^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{yy}} \right) + \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{\partial w}{\partial \hat{f}_{zz}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (D.19)$$

Esta es la derivada variacional, y la ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional F . Esta fórmula se puede utilizar para cualquier funcional, o suma de funcionales con la forma dada por (D.5), y será la utilizada para dar las derivadas variacionales de cada término de los funcionales de energía.

También es necesario aclarar que la derivada variacional dada por la ecuación (D.19) es una suma de derivadas de funciones respecto a diferentes variables reales, por lo que se cumple la regla de la cadena para la derivada, es decir, si un funcional G se puede expresar como dependiente de una función $g(f(\vec{r}))$, entonces la derivada variacional de G respecto a f se puede expresar como:

$$\frac{\delta G}{\delta f} = \frac{\delta G}{\delta g} \frac{\partial g}{\partial f} \quad (\text{D.20})$$

D.2. Energía de Coulomb y potencial externo

El funcional de energía completo está dado por la ecuación ecuación(3.4):

$$E[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{D.21})$$

El primer término es la energía dada por el potencial externo a los electrones, y el segundo es la repulsión de Coulomb entre electrones. Se puede ver que ambos funcionales dependen solo de la densidad electrónica y no de sus derivadas, por lo que la derivada variacional de estos, dada por la ecuación (D.19) sería:

$$\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} (v(\vec{r})\rho(\vec{r})) = v(\vec{r}) \quad (\text{D.22})$$

$$\frac{\delta E_{Coul}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \left(\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{D.23})$$

Hay que notar que en esta última ecuación, aunque la función $\rho(\vec{r})$ y $\rho(\vec{r}')$ son iguales cuando $\vec{r} = \vec{r}'$, deben ser consideradas como dos funciones separadas, debido a que las variables de las que dependen son diferentes, y por eso la derivada respecto a $\rho(\vec{r})$ no afecta a la función $\rho(\vec{r}')$ [1].

D.3. Energía cinética no interactuante

La ecuación (3.9) representa el funcional de energía cinética no interactuante dado por:

$$T_s[\rho] = C_{T1} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} + C_{T2} * \left[\int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \right]^2 + C_{T3} * \left[\int \rho^{11/9}(\vec{r})d\vec{r} \right]^3 + \lambda \int \nabla^2 \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (D.24)$$

Se puede apreciar que este funcional depende de ρ , y sus segundas derivadas $\nabla^2 \rho = \rho_{xx} + \rho_{yy} + \rho_{zz}$. Entonces, el primer término de su derivada variacional es:

$$\frac{\partial t_s}{\partial \rho} = C_{T1} \frac{5}{3} \rho^{2/3} + C_{T2} \frac{8}{3} \rho^{1/3} * \left[\int \rho^{4/3} d\vec{r} \right] + C_{T3} \frac{11}{3} \rho^{2/9} * \left[\int \rho^{11/9}(\vec{r})d\vec{r} \right]^2 \quad (D.25)$$

Los términos que dependen de las primeras derivadas de ρ son todos cero, y si analizamos la derivada de los términos que dependen de las segundas derivadas de ρ , obtenemos:

$$\frac{\partial t_s}{\partial \rho_{xx}} = \lambda \quad (D.26)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial t_s}{\partial \rho_{xx}} \right) = 0 \quad (D.27)$$

Este resultado es idéntico para los términos de y y z .

Entonces la derivada variacional completa del término de energía cinética es:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} = C_{T1} \frac{5}{3} \rho^{2/3} + C_{T2} \frac{8}{3} \rho^{1/3} * \left[\int \rho^{4/3} d\vec{r} \right] + C_{T3} \frac{11}{3} \rho^{2/9} * \left[\int \rho^{11/9}(\vec{r})d\vec{r} \right]^2 \quad (D.28)$$

Donde se puede reemplazar los términos integrales por los polinomios de las ecuaciones (3.7) y (3.8)

D.4. Energía de correlación

D.4.1. Capa cerrada

La energía de correlación para capa cerrada está dada por la ecuación (3.11) que se puede escribir como:

$$E_c^{cerrada}[\rho] = -a \int \left(F_1 \rho + bG_1 \left(-\frac{17}{72} |\nabla \rho|^2 + \frac{7}{24} \rho \nabla^2 \rho + C_F \rho^{8/3} \right) \right) d\vec{r} \quad (D.29)$$

Que depende de ρ , el módulo del gradiente $|\nabla \rho|$, y el laplaciano $\nabla^2 \rho$, y donde se definen los términos:

$$F_1(\rho) = \frac{1}{1 + f\rho^{-1/3}} \quad (D.30)$$

$$G_1(\rho) = F_1(\rho) \rho^{-5/3} e^{-c\rho^{-1/3}} \quad (D.31)$$

Entonces los términos de su derivada variacional son los siguientes:

$$\frac{\partial e_c^{cerrada}}{\partial \rho} = -a \left\{ F_1 + F_1' \rho + bG_1 \left(\frac{7}{24} \nabla^2 \rho + \frac{8}{3} C_F \rho^{5/3} \right) + bG_1' \left[-\left(\frac{17}{72} |\nabla \rho|^2 \right) + \frac{7}{24} \rho \nabla^2 \rho + C_F \rho^{8/3} \right] \right\} \quad (D.32)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_x} \right) = \frac{17}{36} ab (G_1' \rho_x^2 + G_1 \rho_{xx}) \quad (D.33)$$

Los términos de y y z son idénticos al reemplazar x por la coordenada correspondiente. La suma de los tres términos se puede escribir como:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_x} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_y} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_z} \right) = \frac{17}{36} ab (G_1' |\nabla \rho|^2 + G_1 \nabla^2 \rho) \quad (D.34)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{xx}} \right) = -\frac{7}{24} ab ((2G_1' + \rho G_1'') \rho_x^2 + (G_1 + \rho G_1') \rho_{xx}) \quad (D.35)$$

Los términos de y y z son idénticos al reemplazar x por la coordenada correspondiente. La suma de los tres términos se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{xx}} \right) + \frac{d^2}{dy^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{yy}} \right) + \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{zz}} \right) = \\ - \frac{7}{24} ab (G_1 \nabla^2 \rho + \rho G_1'' |\nabla \rho|^2 + G_1' (2|\nabla \rho|^2 + \rho \nabla^2 \rho)) \end{aligned} \quad (D.36)$$

Al sumar los términos anteriores con los signos correspondientes, y realizar un desarrollo algebraico, se obtiene la derivada variacional mostrada en la ecuación (4.16)

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_c^{cerrada}}{\delta \rho} = -aF_1 b e^{-c\rho^{-1/3}} \left\{ \frac{e^{c\rho^{-1/3}}}{b} + C_F + \frac{\rho^{-1/3}}{3} \left(\frac{fF_1 e^{c\rho^{-1/3}}}{b} + C_F(c + fF_1) \right) + \frac{\rho^{-10/3}}{216} |\nabla \rho|^2 \times \right. \\ \left. [7(f^2 F_1^2 + (c + fF_1)^2) - 39\rho^{1/3}(c + fF_1) - 15\rho^{2/3}] + \frac{\rho^{-2}}{36} (7(c + fF_1) + 3\rho^{1/3}) \nabla^2 \rho \right\} \end{aligned} \quad (D.37)$$

D.4.2. Capa abierta

La energía de correlación de capa abierta está dada por la ecuación (3.12), la cual se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E_c^{abierta}[\rho] = -a \int \left[\rho F_3 + \frac{1}{12} b G_2 \nabla^2 \rho_\alpha (3\rho + \rho_\alpha) + \frac{1}{12} b G_2 \nabla^2 \rho_\beta (3\rho + \rho_\beta) \right. \\ \left. + \frac{1}{36} b G_2 \left(72 \times 2^{2/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 9|\nabla \rho|^2 + |\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] d\vec{r} \end{aligned} \quad (D.38)$$

donde: $\gamma(\vec{r}) = 2 \left(1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right)$, $F_3 = \frac{\gamma}{1+f\rho^{-1/3}}$, $G_2 = F_3 \rho^{-5/3} e^{-(c/\rho^{1/3})}$. Nótese la simetría entre las densidades ρ_α y ρ_β . Esto implica que sus derivadas funcionales son totalmente simétricas (pudiendo intercambiarse los subíndices Alpha y Beta para obtener la derivada de la otra densidad), por lo que solo debe obtenerse una de estas.

Los términos de la derivada variacional respecto a ρ_α de este funcional son entonces:

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_c}{\partial \rho_\alpha} = & -a \left[F_3 + \frac{bG_2}{3} \nabla^2 \rho_\alpha + \frac{bG_2}{4} \nabla^2 \rho_\beta + F_3' \rho + \frac{16}{3} 2^{2/3} b C_F G_2 \rho_\alpha^{5/3} + \frac{bG_2'}{12} \nabla^2 \rho_\alpha (3\rho + \rho_\alpha) \right. \\ & \left. + \frac{bG_2'}{12} \nabla^2 \rho_\beta (3\rho + \rho_\beta) + \frac{bG_2'}{36} \left(72 \times 2^{2/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 9|\nabla \rho|^2 + |\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (D.39)$$

donde F_3' y G_2' son las derivadas de F_3 y G_2 respecto a ρ_α .

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha x}} \right) = & \frac{ab}{54} \left[3G_2 (8\rho_{\alpha xx} + 9\rho_{\beta xx}) + \frac{e^{-(c/\rho^{1/3})}}{(f + \rho^{1/3})^2 \rho^{13/3}} (8\rho_{\alpha x} + 9\rho_{\beta x}) \left(12(f + \rho^{1/3})(\rho_\alpha - \rho_\beta) \times \right. \right. \\ & \left. \left. (-\rho_{\alpha x} \rho_\beta + \rho_\alpha \rho_{\beta x}) + (cf + (c - 4f)\rho^{1/3} - 5\rho^{2/3}) \rho^{5/3} (\rho_{\alpha x} + \rho_{\beta x}) \gamma \right) \right] \end{aligned} \quad (D.40)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha x}} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha y}} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha z}} \right) = & \frac{ab}{54} \left[3G_2 (8\nabla^2 \rho_\alpha + 9\nabla^2 \rho_\beta) + \frac{1}{\rho^{10/3} \gamma^2} \times \right. \\ & \left. \left(\frac{1}{2} F_3 G_2 (17|\nabla \rho|^2 - |\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) (cf + (c - 4f)\rho^{1/3} - 5\rho^{2/3}) \rho^{5/3} \gamma + 6G_2 \rho^{1/3} (\rho_\alpha - \rho_\beta) \times \right. \right. \\ & \left. \left. (|\nabla \rho|^2 (8\rho_\alpha - 9\rho_\beta) - |\nabla \rho_\alpha|^2 (8\rho_\alpha + 7\rho_\beta) + |\nabla \rho_\beta|^2 (10\rho_\alpha + 9\rho_\beta)) \gamma \right) \right] \end{aligned} \quad (D.41)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha xx}} \right) = & \frac{abG_2}{4} \left(-\rho_{xx} + \frac{1}{9\rho^3 \gamma} \left[-3\rho^3 \rho_{\alpha xx} \gamma + (3\rho + \rho_\alpha) \left(12(\rho_\alpha - \rho_\beta) (\rho_{\alpha xx} \rho_\beta - \rho_\alpha \rho_{\beta xx}) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. + \rho^{5/3} \rho_{xx} (-c\gamma + \rho^{1/3} (F_3 + 4\gamma)) \right) \right] + \frac{1}{27\rho^{14/3} \gamma^2} \left\{ -36\rho^{2/3} (\rho_{\alpha x} \rho_\beta - \rho_\alpha \rho_{\beta x}) \left(\rho (\rho_{\alpha x} (-6\rho_\alpha - \rho_\beta) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. + (3\rho + \rho_\alpha) \rho_{\beta x}) + 3(\rho + \rho_\alpha) (\rho_\alpha - \rho_\beta) \rho_x \right) \gamma - 6c\rho^{10/3} \rho_{\alpha x} \rho_x \gamma^2 - (3\rho + \rho_\alpha) \rho_x^2 (F_3 \rho^{4/3} - c\rho\gamma + 4\rho^{4/3} \gamma)^2 \right. \\ & \left. + \rho_x \left[\rho^{7/3} \gamma \left(F_3 (-f\rho_\alpha \rho_x + 3\rho^{4/3} (2\rho_{\alpha x} + 7\rho_x)) + (-6c\rho\rho_x + 4c\rho_\alpha \rho_x - 15\rho^{1/3} \rho_\alpha \rho_x + 24\rho^{4/3} (\rho_{\alpha x} + \rho_x)) \gamma \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \rho^{1/3} (3\rho + \rho_\alpha) \left(f F_3 \rho^2 \rho_x (F_3 + 4\gamma) - 24(\rho_\alpha - \rho_\beta) (\rho_{\alpha x} \rho_\beta - \rho_\alpha \rho_{\beta x}) (-c\gamma + \rho^{1/3} (F_3 + 4\gamma)) \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (D.42)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha xx}} \right) + \frac{d^2}{dy^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha yy}} \right) + \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{\partial e_c}{\partial \rho_{\alpha zz}} \right) = \frac{abG_2}{4} \left\{ -\nabla^2 \rho + \frac{1}{9\rho^3 \gamma} \left(12(3\rho + \rho_\alpha)(\rho_\alpha - \rho_\beta) \times \right. \right. \\
& \left. \left. (-\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\beta + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\alpha) - 3\rho^3 \gamma \nabla^2 \rho_\alpha + \rho^{5/3} \nabla^2 \rho (3\rho + \rho_\alpha) (-c\gamma + \rho^{1/3} (F_3 + 4\gamma)) \right) + \frac{1}{27\rho^{14/3} \gamma^2} \times \right. \\
& \left[f F_3 |\nabla \rho|^2 \rho^{7/3} (3\rho + \rho_\alpha) (F_3 + 4\gamma) + |\nabla \rho|^2 (-3\rho - \rho_\alpha) (F_3 \rho^{4/3} - c\rho\gamma + 4\rho^{4/3} \gamma)^2 \right. \\
& - 6c\rho^{10/3} \gamma^2 \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho + \rho^{7/3} \gamma \left(\gamma (-6c|\nabla \rho|^2 \rho + 4c|\nabla \rho|^2 \rho_\alpha - 15|\nabla \rho|^2 \rho^{1/3} \rho_\alpha + 24\rho^{4/3} (|\nabla \rho|^2 \right. \\
& + \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho)) + F_3 (-f|\nabla \rho|^2 \rho_\alpha + 3\rho^{4/3} (7|\nabla \rho|^2 + 2\nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho)) \left. \right) + 36\rho^{5/3} \gamma \left((6\rho_\alpha + \rho_\beta) (|\nabla \rho_\alpha|^2 \rho_\beta \right. \\
& - \rho_\alpha \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho_\beta) + (3\rho + \rho_\alpha) (\rho_\alpha |\nabla \rho_\beta|^2 - \rho_\beta \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho_\beta) \left. \right) + (\rho_\alpha - \rho_\beta) \left(108\rho^{2/3} (\rho + \rho_\alpha) \gamma (-\rho_\beta \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho \right. \\
& + \rho_\alpha \nabla \rho_\beta \cdot \nabla \rho) + 24\rho^{1/3} (3\rho + \rho_\alpha) (-c\gamma + \rho^{1/3} (F_3 + 4\gamma)) (-\rho_\beta \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho + \rho_\alpha \nabla \rho_\beta \cdot \nabla \rho) \left. \right) \left. \right\} \\
& \hspace{15em} (D.43)
\end{aligned}$$

Si tomamos en cuenta la regla de multiplicación de vectores para reemplazar el producto punto entre gradientes:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \frac{1}{2} \left[(\vec{a} + \vec{b})^2 - \vec{a}^2 - \vec{b}^2 \right] \quad (D.44)$$

Al sumar los términos obtenidos, y realizar bastante álgebra, se puede llegar a la ecuación (4.18):

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_c^{abierta}}{\delta \rho_\alpha} [\rho_\alpha, \rho_\beta] &= \frac{a e^{-c\rho^{-1/3}}}{108\rho^{14/3}F_2^3} \times \\
&\left\{ 6bF_2^2\rho^{4/3} (4|\nabla\rho_\alpha|^2(16\rho_\alpha - 7\rho_\beta) + |\nabla\rho_\beta|^2(-8\rho_\alpha + 52\rho_\beta)) - \right. \\
&\quad 36e^{-c\rho^{-1/3}} F_2\rho^{10/3} (12F_2\rho^{2/3}\rho_\beta - (2f + 3\rho^{1/3})\rho^{5/3}\gamma) + \\
&\quad (F_2c - (10F_2 + \rho^{1/3})\rho^{1/3}) \left[12b (|\nabla\rho_\alpha|^2 - |\nabla\rho_\beta|^2) F_2(\rho_\alpha - \rho_\beta)(4\rho_\alpha + 3\rho_\beta) + \right. \\
&\quad b(-3|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2) F_2\rho^2\gamma \left. \right] - 72 \cdot 2^{2/3} b C_F F_2 \left[8F_2\rho^{10/3}\rho_\alpha^{5/3}\gamma + \rho^{4/3} (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) \times \right. \\
&\quad \left. (12F_2\rho_\beta + (F_2c\rho^{2/3} - (10F_2 + \rho^{1/3})\rho)\gamma) \right] + \\
&\quad b|\nabla\rho|^2 \left[\rho^{4/3} ((-230f^2 - 519f\rho^{1/3} - 297\rho^{2/3})\rho_\alpha + (-100f^2 - 237f\rho^{1/3} - 143\rho^{2/3})\rho_\beta)\gamma - \right. \\
&\quad F_2^2c\rho^{2/3}(4\rho_\alpha + 3\rho_\beta)(12\rho^{1/3} + c\gamma) + F_2 \left(12\rho^{4/3} (4(2F_2 + \rho^{1/3})\rho_\alpha + 3(4F_2 + \rho^{1/3})\rho_\beta) + \right. \\
&\quad \left. c\rho((67F_2 + 8\rho^{1/3})\rho_\alpha + (43F_2 + 6\rho^{1/3})\rho_\beta)\gamma \right) \left. \right] + \\
&\quad 3b\rho^{4/3} \left[F_2\rho(\nabla^2\rho_\beta(34F_2 + 7\rho^{1/3})\rho + 2\nabla^2\rho_\alpha(10f(2\rho_\alpha + \rho_\beta) + \rho^{1/3}(24\rho_\alpha + 13\rho_\beta)))\gamma + \right. \\
&\quad \left. F_2^2(-2\nabla^2\rho_\alpha(4\rho_\alpha + 3\rho_\beta)(12\rho_\beta + c\rho^{2/3}\gamma) + \nabla^2\rho_\beta(-12(3\rho^2 + \rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2) - 7c\rho^{5/3}\gamma)) \right] \left. \right\} \\
\end{aligned} \tag{D.45}$$

donde $F_2 = (f + \rho^{1/3})$.

D.5. Energía de intercambio

La energía de intercambio está dada por la ecuación (3.16)

$$E_x[\rho] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int -\rho_\sigma^{4/3} \left(C_X + B \frac{x_\sigma^2}{1 + 6Bx_\sigma \text{ArcSenh}(x_\sigma)} \right) d\vec{r} \tag{D.46}$$

Que es la suma de dos términos idénticos, pero con densidad ρ_α , y ρ_β respectivamente, y

donde $x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_{\sigma\text{sigma}}^{4/3}}$.

Podemos escribir este término como:

$$E_x[\rho] = \sum_{\sigma} \int e_{x\sigma} d\vec{r} \quad (\text{D.47})$$

con

$$e_{x\sigma} = -\rho_{\sigma}^{4/3} F_4 \quad (\text{D.48})$$

donde se tiene la función

$$F_4 = \left(C_X + B \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6Bx_{\sigma} \text{ArcSenh}(x_{\sigma})} \right) \quad (\text{D.49})$$

que depende exclusivamente de x_{σ} .

Hay que notar que el término de E_x que depende de la densidad ρ_{α} deja de lado el término que depende de ρ_{β} , y viceversa. Entonces, la derivada respecto a ρ_{α} no depende de ρ_{β} y viceversa, por lo que se obtienen los siguientes términos de la derivada variacional respecto a cualquiera de las densidades:

$$\frac{\partial e_{x\sigma}}{\partial \rho_{\sigma}} = -\frac{4}{3} \rho_{\sigma}^{1/3} (F_4 - x_{\sigma} F_4') \quad (\text{D.50})$$

donde cualquier derivada de F_4 se toma respecto a x_{σ} .

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial e_{x\sigma}}{\partial \rho_{\sigma x}} \right) = -F_4'' \frac{dx_{\sigma}}{dx} \frac{\partial x_{\sigma}}{\partial \rho_{\sigma x}} \rho_{\sigma}^{4/3} - F_4' \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial x_{\sigma}}{\partial \rho_{\sigma x}} \right) \rho_{\sigma}^{4/3} - \frac{4}{3} F_4' \frac{\partial x_{\sigma}}{\partial \rho_{\sigma x}} \rho_{\sigma}^{1/3} \rho_{\sigma x} \quad (\text{D.51})$$

Se tienen ecuaciones idénticas para las coordenadas y y z . Al sumar los tres términos y reemplazar las derivadas de x_{σ} , se obtiene el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial e_{x\sigma}}{\partial \rho_{\sigma x}} \right) + \frac{d}{dy} \left(\frac{\partial e_{x\sigma}}{\partial \rho_{\sigma y}} \right) + \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial e_{x\sigma}}{\partial \rho_{\sigma z}} \right) = \\ & - \frac{1}{6\rho_{\sigma}^4 x_{\sigma}^3} \left(6F_4' \rho_{\sigma}^{8/3} \nabla^2 \rho_{\sigma} x_{\sigma}^2 - 8F_4'' \rho_{\sigma}^{13/3} x_{\sigma}^5 + 3(\nabla \rho_{\sigma} \cdot \nabla |\nabla \rho_{\sigma}|^2) (-F_4' + x_{\sigma} F_4'') \right) \quad (\text{D.52}) \end{aligned}$$

Al sumar los términos con los signos correspondientes y reemplazar las derivadas de F_4 ,

obtenemos la derivada variacional de intercambio dada por la ecuación (4.13):

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_x}{\delta \rho_\sigma} = & \frac{4}{3} \rho_\sigma^{1/3} \left(-C_X + B x_\sigma^2 A^2 \left(1 - \frac{6 B x_\sigma^2}{\sqrt{1 + x_\sigma^2}} \right) \right) - \\
& \left\{ \frac{1}{3} A^2 B \rho_\sigma^{1/3} x_\sigma^2 \left[8 A \left(1 + \frac{36 B^2 x_\sigma^4}{1 + x_\sigma^2} \right) - 24 B x_\sigma^2 \left(\frac{1}{(1 + x_\sigma^2)^{3/2}} + \frac{1 + 4 A}{\sqrt{1 + x_\sigma^2}} \right) \right] - \right. \\
& A B \rho_\sigma^{-4/3} \nabla^2 \rho_\sigma \left(1 + A \left(1 - \frac{6 B x_\sigma^2}{\sqrt{1 + x_\sigma^2}} \right) \right) + 3 A^2 B^2 \rho_\sigma^{-4} [\nabla \rho_\sigma \cdot \nabla (|\nabla \rho_\sigma|^2)] \left[\frac{1}{(1 + x_\sigma^2)^{3/2}} \right. \\
& \left. \left. + \frac{2}{\sqrt{1 + x_\sigma^2}} - 2 A \left(\frac{6 B x_\sigma^2}{1 + x_\sigma^2} - \frac{1}{\sqrt{1 + x_\sigma^2}} \right) + \frac{\text{ArcSinh}[x_\sigma]}{x_\sigma} \left(1 + 2 A \left(1 - \frac{6 B x_\sigma^2}{\sqrt{1 + x_\sigma^2}} \right) \right) \right] \right\}
\end{aligned}
\tag{D.53}$$

donde $A = [1 + 6 B x_\sigma \text{ArcSinh}(x_\sigma)]^{-1}$

Bibliografía

- [1] Eduardo V. Ludeña, Valentin V. Karasiev, and Lorenzo Echevarría. Realizations of the noninteracting kinetic energy functional enhancement factor through local-scaling transformations: Atoms. *International Journal of Quantum Chemistry*, 91(2):94–104, 2003.
- [2] S. B. Trickey, V. V. Karasiev, and R. S. Jones. Conditions on the Kohn-Sham kinetic energy and associated density. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109:2943–2952, 2009.
- [3] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05):542–548, 1927.
- [4] E. Fiorini and G. Gallavotti. The accademia dei lincei to E. Fermi on the occasion of the 110th anniversary of his birthday. *Rendiconti Lincei*, 22:277–306, 2011.
- [5] E. X. Salazar, E. V. Ludeña, C. Costa Vera. Estudio de aproximaciones para el funcional de la energía cinética no interactuante. Escuela Politécnica Nacional. 2014. Disponible en línea en:
<http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/7277/1/CD-5405.pdf>
- [6] E. X. Salazar, P. F. Guarderas, E. V. Ludeña, and Y. Aray. Study of Some Simple Approximations to the Non-Interacting Kinetic Energy Functional, *Physical Review A*, submitted, 2015.

- [7] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, Vol. 38, No. 6, 3098-3100, 1988.
- [8] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, Vol. 37, No. 2, 785-789, 1988.
- [9] I.N. Levine. *Quantum chemistry*. Number v. 1 in Allyn and Bacon chemistry series. Allyn and Bacon, 1974
- [10] H. Eschrig. *The fundamentals of density functional theory*. Teubner-Texte zur Physik. Teubner, 1996
- [11] E. S. Kryachko and E. V. Ludeña. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems. Understanding Chemical Reactivity*. Springer, 1990.
- [12] C. D. Sherrill. *An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory*. School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Institute of Technology. June 2000.
- [13] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry Series. Clarendon Press, 1994
- [14] Marcos Becerra, Víctor Posligua, and Eduardo V. Ludeña. Non-born-oppenheimer nuclear and electronic densities for a hooke-coulomb model for a four-particle system. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(10):1584–1590, 2013.
- [15] E. V. Ludeña, L. Echevarría, X. Lopez, and J. M. Ugalde. Non-Born-Oppenheimer electronic and nuclear densities for a Hooke-Calogero three-particle model: Non-uniqueness of density-derived molecular structure. *The Journal of Chemical Physics*, 136(8):084103, 2012.
- [16] Thomas Hoffmann-Ostenhof, Maria Hoffmann-Ostenhof, and Reinhart Ahlrichs. "Schrödinger inequality" and asymptotic behavior of many-electron densities. *Phys. Rev. A*, 18:328–334, Aug 1978.

- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864-B871, Nov 1964.
- [18] H. Toffoli. The Hohenberg-Kohn theorems and the kohn-sham equations. Lecture VII, 2009.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, November 1965.
- [20] S. Liu and R.G Parr. Homogeneities in density of various LDA energy functionals. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 501 - 502(0):29-34, 2000.
- [21] R. G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and molecules*. The international series of monographs on chemistry No 16. Oxford University Press (1989).
- [22] S. Liu and R. G. Parr. Expansions of density functionals in terms of homogeneous functionals: Justification and nonlocal representation of the kinetic energy, exchange energy, and classical Coulomb repulsion energy for atoms. *Physical Review A*, Voll 55, No 3, 1997, pag. 1792-1798
- [23] F. Tran, and T. A. Wesolowski. Chapter 16: Semilocal Approximations for the Kinetic Energy. In: T. A. Wesolowski, Y. A. Wang. *Recent Progress in Orbital-free Density Functional Theory*. World Scientific, 2013. p. 429-442
- [24] V. Karasiev, E. Valderrama, E.V. Ludeña. Analysis of various quantum mechanical and DFT energy definitions. Application to atomic isoelectronic series. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 501–502 (2000) 195–206
- [25] David, J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. (1995) Prentice Hall Inc.
- [26] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Plenum Press, New York and London. Second Edition, 1994.

- [27] E. Clementi, C. Roetti, Roothan-Hartree-Fock Atomic Wavefunction: Basis Functions and their coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$. Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 177-478. (1974)
- [28] J.C. Slater. Quantum Theory of Atomic Structure, Volume I. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1960).
- [29] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD) ASD Team (2014). NIST Atomic Spectra Database, [Online]. Available:
<http://physics.nist.gov/asd>
- [30] T. Andersen, H. K. Haugen, H. Hotop. Binding Energies in Atomic Negative Ions: III. Journal of Physical Chemistry Ref. Data, Vol. 28, No.6, 1511-1533, (1999).
- [31] Atomic negative ions: structure, dynamics and collisions. Physics Reports 394 (2004) 157-313
- [32] Y. Tal, R.F.W. Bader, International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium 12,153-168 (1978).
- [33] Chen, Huajie, Xingao Gong, and Aihui Zhou. Numerical approximations of a nonlinear eigenvalue problem and applications to a density functional model. Mathematical Methods in the Applied Sciences 33.14 (2010): 1723-1742.
- [34] E.H. Lieb, Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, Rev. Mod. Phys., 53 (1981), 603-641.
- [35] E.H. Lieb and B. Simon, The Thomas-Fermi Theory of atoms, molecules and solids, Adv. Math., 23 (1977), 22-116.
- [36] P.L. Lions, Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems, Commun. Math. Phys., 109 (1987), 33-97.

- [37] X. Blanc, E. Cancès. Nonlinear instability of density-independent orbital-free kinetic-energy functionals. *The J. Chem. Phys.* 122 (2005): 214106.
- [38] L. Wang and M.P. Teter, Kinetic energy functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 45 (1992), pp. 13196-13220.
- [39] C.J. Garcia-Cervera. An efficient real space method for orbital-free density-functional theory. *Commun. Comput. Phys* 2 (2007): 334-357.
- [40] V. Gavini, et al. Non-periodic finite-element formulation of orbital-free density functional theory. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55.4 (2007): 669-696.
- [41] H. Jiang, W. Yang. Conjugate-gradient optimization method for orbital-free density functional calculations. *The Journal of chemical physics* 121.5 (2004): 2030-2036.
- [42] S. Kristyan, Variational calculation with general density functional to solve the electronic Schrödinger equation directly for ground state: a recipe for self-consistent field solution. *Journal of Theoretical and Applied Physics* 7.1 (2013): 1-12.
- [43] W. Mi et al. ATLAS: A real-space finite-difference implementation of orbital-free density functional theory. *Computer Physics Communications* (2015).
- [44] Bruce van Brunt. *The Calculus of Variations*. Springer. 2003