

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**

### **CÁLCULO DE LA FUERZA ELECTROSTÁTICA GENERADA EN POSICIONES NUCLEARES PARA SISTEMAS DIATÓMICOS, A PARTIR DE FUNCIONALES APROXIMADOS PARA LA ENERGÍA CINÉTICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
FÍSICO**

**JORGE LUIS VALLEJO BUSTAMANTE**

jorgelvallejob@gmail.com

**Director: Eduardo Vicente Ludeña Abarca**

popluabe@yahoo.es

**Co-Director: César Augusto Costa Vera**

cesar.costa@epn.edu.ec

**QUITO, MAYO 2016**



## DECLARACIÓN

Yo, Jorge Luis Vallejo Bustamante, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**Jorge Luis Vallejo Bustamante**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Jorge Luis Vallejo Bustamante, bajo mi supervisión.

---

**Eduardo Vicente Ludeña**  
**Director**

---

**César Costa Vera**  
**Co-Director**

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar al director de este trabajo, Eduardo Ludeña, quien con su guía y su experticia supo ayudarme en todo lo que necesité durante el tiempo que duró el proyecto y quien ha sido un gran ejemplo de profesionalismo y amor a la ciencia.

Agradezco también al co-director, César Costa, quien estuvo siempre dispuesto a ayudarme y apoyarme para mejorar en mi formación profesional, a lo largo de varios años de carrera.

A mis padres, quienes no sólo me han dado apoyo y cariño infinito, si no que me han enseñado todas las cosas verdaderamente importantes en la vida.

Agradezco a mis hermanas quienes han estado siempre a mi lado, de manera incondicional y han sabido ayudarme a crecer como persona.

A mis grandes amigos Alejandro, Darío, Andrea, Danilo, Miguel y Jean Carlos, quienes han hecho de estos años una experiencia inolvidable.

Quiero dar un agradecimiento especial a Édison Salazar, quien con su excelente trabajo previo hizo posible gran parte de esta investigación y quien supo guiarme cuando lo necesité.

A todos quienes de alguna forma u otra estuvieron cerca, ya sea con un consejo, con una frase de aliento, con un plato de comida o con un abrazo. Sus acciones estarán siempre en mi memoria.

## DEDICATORIA

*Dedicado a mi familia  
y a Jorge del futuro,  
tú puedes hacerlo.*

# Índice

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>4</b>
2.1 DENSIDAD ELECTRÓNICA . . . . .	4
2.2 CONDICIÓN DE CÚSPIDE (TEOREMA DE KATO) . . . . .	5
2.3 ORIGEN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD: MODELO DE THOMAS-FERMI . . . . .	6
2.4 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD . . . . .	9
2.4.1 TEOREMAS HOHENBERG-KOHN (HK) . . . . .	9
2.4.2 ECUACIONES DE KOHN-SHAM (KS) . . . . .	11
2.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD SIN ORBITALES (OF-DFT) . . . . .	13
2.5.1 FUNCIONALES DE EXPANSIÓN DEL GRADIENTE PARA LA ENERGÍA CINÉTICA NO INTERACTUANTE . . . . .	13
2.6 TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN . . . . .	16
2.7 ANÁLISIS DEL FUNCIONAL DE ENERGÍA CINÉTICA . . . . .	17
<b>3 CÁLCULO DE LA FUERZA INTERATÓMICA</b>	<b>22</b>
3.1 DENSIDADES MOLECULARES . . . . .	22
3.2 FUERZA ELECTROSTÁTICA . . . . .	23
<b>4 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>31</b>
<b>5 CONCLUSIONES</b>	<b>38</b>
<b>6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>39</b>

## Índice de figuras

1	<i>Energía total de la molécula de <math>H_2</math>, en Hartree (<math>E_H</math>), en función de la longitud de enlace del sistema, en bohr (<math>a_0</math>). Cálculos realizados en GAMESS (KS).</i>	27
2	<i>Negativo de la fuerza de interacción en la molécula <math>H_2</math>, (<math>E_H/a_0</math>), en función de la longitud de enlace, (<math>a_0</math>). Cálculos realizados en GAMESS (KS).</i>	27
3	<i>Negativo de la fuerza de interacción en la molécula <math>H_2</math>, (<math>E_H/a_0</math>), en función de la longitud de enlace, (<math>a_0</math>). Cálculos aproximados realizados a partir de (2.66).</i>	28
4	<i>Comparación de resultados obtenidos: Aproximación calculada mediante (2.66) frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS).</i>	29
5	<i>Negativo de la fuerza de interacción en la molécula <math>H_2</math>, (<math>E_H/a_0</math>), en función de la longitud de enlace, (<math>a_0</math>). Cálculos aproximados realizados a partir de (4.4), con <math>\alpha = 0,5</math>.</i>	33
6	<i>Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con <math>\alpha = 0,5</math>, frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS).</i>	34
7	<i>Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con <math>\alpha = 0,9</math>, frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS).</i>	34
8	<i>Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con <math>\alpha = 0,01</math>, frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS).</i>	35
9	<i>Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con <math>\alpha = 0,1</math>, frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS).</i>	36
10	<i>Gráficas obtenidas a partir de la ecuación (4.4), para los distintos valores de <math>\alpha</math>.</i>	36

## Resumen

En el presente trabajo se analiza el comportamiento del funcional aproximado de energía cinética  $T_{S_{LP97}}[\rho]$ , en las inmediaciones un núcleo atómico. Se calcula la fuerza electrostática para el sistema diatómico más sencillo,  $H_2$ , en el marco de la aproximación Bohr-Oppenheimer y se compara la longitud de enlace de equilibrio obtenida a partir de cálculos realizados con el programa GAMESS, utilizando una aproximación tipo Kohn-Sham. Dicho funcional no presenta un comportamiento adecuado en posiciones nucleares, por lo que la longitud de enlace que se obtiene aplicando el criterio de la fuerza, dista en gran medida de la exacta. Se utiliza una combinación del funcional PBE2 con el funcional LP97 para corregir el comportamiento de este último cerca de los núcleos. El funcional PBE2 se obtiene fácilmente aplicando el criterio de "conjuntividad" a funcionales de intercambio. De esta manera se generan funcionales de la energía cinética no interactuante tal como el PBE2 que tienen un buen comportamiento cerca del núcleo pero un mal comportamiento en otras regiones. La combinación de los dos funcionales se hace por medio de una función de peso que va de 1 (junto al núcleo) a 0 en el infinito. De esta manera cerca del núcleo la energía cinética se comporta como PBE2 y cuando se aleja, como el funcional LP97. La función de peso es un exponencial decreciente cuyo parámetro  $\alpha$  puede optimizarse para obtener el valor correcto de la longitud de enlace.



### Abstract

This work analyses the behaviour of the approximate kinetic energy functional,  $T_{S_{LYP+Z}}[\rho]$ , in the vicinity of the nucleus. The electrostatic force for the simplest diatomic system,  $H_2$ , is calculated in the framework of the Bohr-Oppenheimer approximation. A combination of functional PBE2 with the functional LP97 is used to correct the behavior of the latter near the nuclei. The PBE2 functional is obtained easily by applying the conjointness criterion to an exchange functional. Thus a non-interacting kinetic energy functional can be generated, such as PBE2, which has a good behavior near the nucleus butb an inadequate behavior in other regions. The combination of the two functionals contains a weight function ranging from 1 (next to the core) to 0 at infinity. In this way near the nucleus the kinetic energy and behaves like PBE2 and away from the nucleus as the functional LP97. The weight function is a decreasing exponential with parameter  $\alpha$  which can be optimized to obtain the correct value of the bond length.

# 1 INTRODUCCIÓN

El mundo cuántico no relativista, está ampliamente entendido ya que la ecuación de Schrödinger independiente y dependiente del tiempo, permite analizar sistemas multielectrónicos. Esta ecuación presenta un marco teórico para la descripción de la evolución temporal y las propiedades estacionarias de átomos, moléculas, materia condensada, etc [1], [2], [3].

No existe mayor dificultad en escribir el hamiltoniano de sistemas multielectrónicos para interacciones (potenciales) de Coulomb, como se puede encontrar en la literatura [1], [2], [3], [4]. Sin embargo, cuando el número de partículas del sistema analizado aumenta, estas ecuaciones se convierten en un reto complicado de resolver de manera efectiva, pues el costo computacional de los cálculos involucrados crece con el cubo número de partículas [1], [5], [6]. Se vuelve necesario por lo tanto, un estudio de la mecánica cuántica que siendo equivalente a las ecuaciones de Schrödinger o Liouville, permitan analizar sistemas atómicos, moleculares o de materia condensada con un número realista de partículas [1]. Es de esta forma que se justifica el nacimiento de la teoría del funcional de la densidad, DFT (por las siglas en inglés de Density Functional Theory).

Las razones por las cuales la teoría del funcional de la densidad ha tenido gran acogida son bastante claras. En primer lugar, se utiliza un principio variacional en función de la densidad de una sola partícula, cantidad que depende sólo de tres variables espaciales y una variable de espín (sin importar el número total de partículas del sistema real). Otra razón es el hecho de que la densidad es un observable, lo cual permite que sea posible medirla experimentalmente. Una tercera razón que justifica la fama del DFT, son las simplificaciones que trae en términos del tratamiento numérico de los problemas cuánticos. Finalmente, el DFT provee de una herramienta poderosa en búsqueda de interpretar las características fundamentales de los sistemas físicos y muy seguramente permitirá tener nuevos puntos de vista para entender fenómenos relacionados a sistemas de muchos cuerpos [1]. Un ejemplo de esto es que se permite implementar el formalismo de la dinámica molecular, que considere la estructura física de las partículas interactuando a nivel cuántico. Este esquema se conoce como AIMD (ab-initio molecular dynamics).

Desde luego, hablar de este planteamiento es referirse a la versión del DFT sin orbitales, OF-DFT, en el cual se busca que todos los funcionales tengan dependencia explícita de la densidad electrónica, en contraposición a la concida formulación

de Kohn y Sham en la cual es necesaria la introducción de orbitales [7].

Al desarrollar una dinámica molecular sin orbitales (OF-MD), es de fundamental importancia tomar en cuenta el comportamiento de las fuerzas que se derivan del funcional. La importancia de analizarlas radica en la necesidad de que éstas permitan la existencia de enlaces entre átomos y puedan proporcionar longitudes de enlace razonablemente cercanas a los valores calculados exactamente (por ejemplo, por medio de los orbitales KS), con el fin de garantizar la existencia de estructuras moleculares.

Estudiar un sistema de muchas partículas, es decir, determinar la energía, densidades electrónicas y en particular las fuerzas en el sistema es demasiado complejo cuando se trata de hacerlo a partir de primeros principios, sin embargo, como se menciona antes, gracias a la Teoría del Funcional de la Densidad, ha sido posible formular el problema en términos de una dinámica molecular ab-initio, sin orbitales, donde las fuerzas sobre los átomos/iones se obtienen por medio del teorema de Hellmann-Feynman a partir de cálculos de la estructura electrónica (realizados por medio de funcionales de la densidad para la energía electrónica del estado fundamental).

El estudio de estas fuerzas es de esencial importancia para la consolidación de una dinámica molecular sin orbitales, pues los funcionales aproximados que se utilicen para estudiar un sistema deberían ser capaces de replicar el comportamiento de las fuerzas para que la evolución del sistema sea la adecuada.

Por esta razón, el objetivo general de este trabajo es *estudiar las fuerzas aproximadas entre átomos, para sistemas moleculares diatómicos, que se generan a través del uso del funcional aproximado  $T_{LP97}$  para la energía cinética ( $T_S[\rho(\vec{r})]$ ) dados en función de la densidad  $\rho$  y de funcionales aproximados de la energía de intercambio y correlación ( $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ).*

En la sección 2 del presente trabajo, se resumen los conceptos básicos y necesarios para desarrollar esta investigación.

Para cumplir con el objetivo general de este proyecto, se analizará el funcional  $T_{LP97}$  en las cercanías del núcleo atómico. Esto puede ser encontrado en la sección 2.8.

En la sección 3, se construye la densidad de la molécula  $H_2$  y se derivan los términos necesarios para calcular la fuerza de ese sistema. Los resultados obtenidos a partir del funcional  $T_{LP97}$  son presentados en esta sección en forma de gráficos de la fuerza atómica en función de la separación entre núcleos  $R$ . Se comparan estos resultados con los obtenidos mediante el programa GAMESS.

En la sección 4, se realiza un análisis de los resultados obtenidos y se realiza una corrección del funcional, a partir de lo planteado en la referencia [8].

En esta sección se introduce un funcional aproximado que corrige el comportamiento inadecuado del funcional LP97 cerca del núcleo. Esta corrección se realiza utilizando un funcional PBE2 especialmente construido para que tenga el comportamiento adecuado cerca del núcleo, sin importar que lejos de él no tenga el comportamiento que se espera de un funcional de la energía cinética. La combinación se hace por medio de un factor de peso que varía desde 1 a 0 de tal forma que cerca del núcleo el efecto está dado por el funcional PBE2 y en el resto de la región por PB97. Se toma como molécula de prueba la molécula de  $H_2$  debido a que en ella los efectos nucleares adquieren su máxima expresión debido a que el hidrógeno es el elemento con la menor masa.

Finalmente, las conclusiones de este trabajo se presentan en la sección 5.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para entender el desarrollo de este trabajo, se resumirán algunos conceptos básicos, los cuales servirán de marco teórico en el que se sustentará este proyecto.

Se empezará definiendo, como es evidente, la variable fundamental de esta teoría, la densidad.

### 2.1 DENSIDAD ELECTRÓNICA

En un sistema electrónico, la densidad electrónica, para un estado, está dada por el número de electrones por unidad de volumen en dicho estado. Se define la densidad  $\rho$  como [4]:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \vec{x}_3 \dots \vec{x}_N, \quad (2.1)$$

donde  $(\vec{r}_1)$  representa las coordenadas espaciales de un solo electrón,  $N$  es el número de electrones,  $ds_1$  indica que se toma la integral sobre las coordenadas de espín del electrón y  $(\vec{x}_i)$  son las coordenadas (espaciales y de espín) de los  $N - 1$  electrones restantes. De aquí se observa claramente que la densidad electrónica es una función únicamente de 3 variables espaciales.

Por la definición de densidad, se tiene que:

$$\int \rho(\vec{r}) = N. \quad (2.2)$$

La densidad electrónica cumple con algunas propiedades, por ejemplo, para átomos en su estado base, la densidad decrece con la distancia al núcleo, de forma aproximada, como una función exponencial a trozos [9].

De hecho, se sabe el comportamiento que la densidad electrónica tiene en el límite de rango largo

$$\rho \simeq \exp[-2(2I_{min})^{1/2}r], \quad (2.3)$$

donde  $I_{min}$  es el primer potencial de ionización [10], [4].

De la teoría de perturbaciones de primer orden para un estado no degenerado, se obtiene otro resultado interesante para la densidad electrónica. Si se supone que el estado  $\Psi_k^0$  es perturbado al estado  $\Psi_k = \Psi_k^0 + \Psi_k^1$  por la perturbación  $\Delta V =$

$\sum_i \Delta v(\mathbf{r}_i)$  de un solo electrón. La corrección de energía en primer orden es [4]:

$$E_k^{(1)} = \int \Psi_k^0 * \Delta V \Psi_k^0 dx^N = \int \rho_k(\mathbf{r}_1) \Delta v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.4)$$

Y la función de onda es, al primer orden:

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \sum_{j \neq k} \frac{\langle \Psi_j^0 | \Delta V | \Psi_k^0 \rangle}{E_k^0 - E_j^0} \Psi_j \quad (2.5)$$

Por lo tanto, el cambio asociado en la densidad electrónica es [4]:

$$\Delta \rho_k(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\delta \rho_k(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.6)$$

Donde la derivada funcional<sup>1</sup>  $\delta \rho / \delta v$  es:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho_k(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} &= \frac{\delta \rho_k(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \\ &\equiv \frac{2N^2}{(E_k^0 - E_j^0)} \times \\ &\times \sum_{j \neq k} \left[ \int \dots \int \Psi_j^{0*} \Psi_k^0 ds_2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \right] \left[ \int \dots \int \Psi_k^{0*} \Psi_j^0 ds_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

A esta derivada se la llama *función de respuesta lineal*. Este resultado es importante pues muestra la siguiente simetría. Si alguna perturbación en el punto 1 produce un cambio de densidad en el punto 2, entonces la misma perturbación en 2 produciría en 1 el mismo cambio de densidad [4].

Otra propiedad de la densidad es que para cualquier átomo (molécula o sólido), en los núcleos, la densidad tiene valor finito. Esta propiedad es de vital importancia para el desarrollo de este trabajo y es conocida como condición de cúspide de Kato [11], que se explicará a continuación.

## 2.2 CONDICIÓN DE CÚSPIDE (TEOREMA DE KATO)

La densidad electrónica debe ser una función suave continua y diferenciable en  $\mathbb{R}^3$  [1], por lo que se debe excluir los puntos donde la densidad tiene picos.

<sup>1</sup>Sea el funcional  $J[\rho] = \int_a^b L[x, f(x), f'(x)] dx$ , la derivada funcional (o variacional)  $\delta J$  se define como:  $\delta J = \int_a^b \frac{\delta J}{\delta f(x)} \phi(x) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{J[\rho + \epsilon \phi] - J[\rho]}{\epsilon}$ . Y donde  $\phi$  es una función arbitraria

Generalmente esto ocurre en las posiciones nucleares,  $\vec{R}_\alpha$ , donde estos picos son máximos y el gradiente de la densidad tiene una discontinuidad [12].

En estos puntos, la densidad debe satisfacer la condición de cúspide de Kato (teorema de Kato) [13], [11], [14]. Originalmente el teorema fue derivado para las funciones de onda de un sistema multielectrónico con potencial de Coulomb.

El teorema dice: *"Sea  $W$  un potencial generalizado de Coulomb. Entonces todas las funciones propias son continuas y tienen derivadas de primer orden excepto en los puntos singulares de Coulomb. Todas las derivadas están acotadas."*

$$\left. \frac{\partial \bar{\Psi}(r)}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} = -Z_\alpha \bar{\Psi}(r) \Big|_{r=R_\alpha}. \quad (2.8)$$

Existe también una extensión del teorema de Kato para la densidad electrónica, que se expresa como:

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}_\alpha} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_\alpha \right) \rho_{av}(\vec{r}) \right] = 0, \quad (2.9)$$

donde

$$\rho_{av} \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\theta d\phi \sin \theta \rho(r, \theta, \phi), \quad (2.10)$$

es el promedio angular de la densidad de un electrón y  $Z_\alpha$  es el número atómico del núcleo en cuestión. Esta relación es de suma importancia pues ayuda a determinar las interacciones entre electrones y núcleos [1] y permite definir el Hamiltoniano.

### 2.3 ORIGEN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD: MODELO DE THOMAS-FERMI

El origen de la teoría del funcional de la densidad se remonta al año 1927, cuando Thomas [15] y Fermi [16] plantearon independientemente un modelo aproximado de la distribución de los electrones dentro de un átomo. Aquí se presentará una forma diferente, al planteamiento original, de abordar el problema, sin embargo, equivalente. El planteamiento que se presentará a continuación, se puede encontrar en el libro de Parr y Yang [4].

Se divide el espacio en cubos pequeños, de lado  $l$  y volumen  $\delta V = l^3$ . Cada uno de los cuales contiene un número de partículas (que podría ser diferente)  $\delta N$ . Se asume que los electrones se comportan como partículas independientes y los cubos son independientes, a  $0K$ . Para una partícula en un pozo de potencial infinito,

de ancho  $l$ , los niveles de energía son:

$$\begin{aligned}\epsilon(n_x, n_y, n_z) &= \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{h^2}{8ml^2}R^2\end{aligned}\quad (2.11)$$

Donde  $n_i \in \mathbb{N}$ ,  $\forall i$ . Para números cuánticos grandes, es decir, valores de  $R$  grandes, la cantidad de niveles de energía menores que  $\epsilon$  pueden aproximarse con el volumen de un octante de la esfera de radio  $R$  en el espacio  $(n_x, n_y, n_z)$ , es decir:

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2}\quad (2.12)$$

De esta forma, el número de niveles de energía entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + \delta\epsilon$  es:

$$\begin{aligned}g(\epsilon) &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O((\delta\epsilon)^2)\end{aligned}\quad (2.13)$$

Donde  $g(\epsilon)$  es la densidad de estados con energía  $\epsilon$ . Como es conocido, la distribución de Fermi-Dirac a  $0K$  es:

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < \epsilon_F \\ 0, & \epsilon > \epsilon_F \end{cases}\quad (2.14)$$

Donde  $\epsilon_F$  es la energía de Fermi a  $0K$ . Esta función de distribución implica que todos los estados con energía menor a  $\epsilon_F$  están ocupados, mientras que aquellos con energía mayor a  $\epsilon_F$  están vacíos. Ahora, el objetivo es calcular la energía total para una celda con  $\Delta N$  electrones, para esto, se suman las contribuciones de todos los diferentes estados energéticos:

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= 4\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2}\end{aligned}\quad (2.15)$$

donde se ha introducido el factor 2 porque cada nivel de energía está ocupado por 2 electrones de diferente espín. Para obtener el número de electrones, simplemente se calcula:



$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{3/2}\end{aligned}\quad (2.16)$$

y se tiene que la relación entre número de electrones y energía en la celda es:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_F \quad (2.17)$$

de lo cual se obtiene:

$$\Delta E = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3} \quad (2.18)$$

Esta ecuación relaciona la energía cinética total de cada celda con la densidad electrónica,  $\rho = \delta N/l^3$ , en la misma. Para calcular la energía total, se debe añadir la contribución de todas las celdas, para lo cual se integra la expresión anterior tomando el límite  $\Delta V \rightarrow 0$ , con  $\rho = \rho(\vec{r}) = \Delta N/\Delta V$  finito (en el caso cuántico  $\rho(\vec{r}) = \Psi * \Psi$ ):

$$E = \frac{3h^2}{10m} \frac{3}{8\pi} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Trabajando en unidades atómicas, esta expresión adquiere entonces, la forma del funcional de energía cinética de Thomas-Fermi:

$$T_{TF} = C_0 \int \rho^{5/3}(\vec{r})d(\vec{r}) \quad (2.20)$$

donde  $C_0 = \frac{3}{10} 3\pi^2 \simeq 2,827$ .

Esta aproximación hacia el funcional de energía cinética es una de las ideas más usadas en la teoría del funcional de la densidad pues proporciona un primer límite para la energía cinética de un sistema [17].

Este funcional permite calcular la energía de un átomo de manera muy sencilla, añadiendo los funcionales correspondientes a las energías de repulsión electrónica y de interacción núcleo-electrón. También se puede, haciendo cambios apropiados, calcular la energía en moléculas. A pesar de la simpleza con la que se puede realizar estos cálculos, los resultados obtenidos son en general insatisfactorios, pues las energías calculadas para los átomos presentan gran divergencia de los valores

medidos y en especial, debido a que según ha sido demostrado, este modelo no predice la formación de moléculas estables [4], [18].

Más adelante, 1935, Carl F. von Weizsäcker [19] introdujo una corrección al modelo previamente analizado, al considerar los efectos de la inhomogeneidad que el método LDA (por las siglas de *Local Density Approximation*) no considera. Para esto, utilizó funciones de onda plana de la forma  $(1 + \vec{a} \cdot \vec{r})e^{i+\vec{k} \cdot \vec{r}}$ , en el cual  $\vec{a}$  es una constante y  $\vec{k}$  es el vector de onda local. Como se puede observar, estas funciones varían con la posición por lo que queda considerado un estudio más allá de los efectos locales. Es así como Weizsäcker encontró el término de corrección a la energía cinética de Thomas-Fermi:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r} \quad (2.21)$$

Con lo cual la energía cinética total sería:

$$T_{TF\lambda W}[\rho] = T_{TF}[\rho] + \lambda T_W[\rho] \quad (2.22)$$

Donde el parámetro  $\lambda$ , el cual es 1 en el paper original de Weizsäcker [19], toma diferentes valores según la aproximación usada [4].

A pesar de las mejoras en las predicciones, todavía no se contaba con un fundamento teórico formal que respalde estos trabajos. Sin embargo, en 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn publicaron un artículo [20] en el cual se planteaban los teoremas fundamentales que dieron nacimiento al DFT.

A continuación se presentará un breve resumen de estos teoremas y una breve introducción al DFT.

## 2.4 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

### 2.4.1 TEOREMAS HOHENBERG-KOHN (HK)

El nacimiento de la teoría del funcional de la densidad se hizo posible gracias al trabajo de Hohenberg y Kohn, pues en este artículo se plantea y demuestra que para un sistema no homogéneo de electrones interactuantes, la energía del mismo puede ser expresada como un funcional de la densidad, a través de los siguientes teoremas [20], [21]:

1. Para un sistema de partículas interactuantes que están dentro de un potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ , la densidad es unívocamente determinada, es decir, hay una relación uno a uno entre la densidad y el potencial externo.

2. La energía como un funcional universal  $E[n]$  puede ser definida en términos de la densidad. El estado base exacto del sistema es el mínimo global de este funcional. En otras palabras, la densidad que minimiza la energía total es la del estado base exacto.

La prueba de estos teoremas es relativamente sencilla y se puede encontrar en el trabajo original [20] así como en una gran cantidad de artículos y libros [1], [4], [21]. Lo más interesante y útil que se obtiene de este trabajo, es la demostración de que la energía es un funcional que depende explícitamente de la densidad, es decir:

$$E \equiv E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.23)$$

En donde  $T$  es la energía cinética del sistema,  $V_{ne}$  es la interacción de los núcleos con los electrones y  $V_{ee}$  es la interacción electrónica. En general, la energía potencial de interacción entre los núcleos y los electrones se escribe como una energía potencial externa  $V_{ext}$ , así la energía total se puede reescribir de la forma:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.24)$$

Donde la energía de interacción núcleo-electrón fue escrita en forma que se pueda notar su dependencia explícita con la densidad y el potencial externo y donde también,  $F[\rho]$  es el llamado funcional universal dado por:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.25)$$

y que depende únicamente de la densidad y del número de partículas envueltas en el estudio. La interacción electrónica se puede escribir como

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{nc} \quad (2.26)$$

donde el primer término representa la repulsión clásica (interacción de Coulomb) y el segundo una contribución energética proveniente de efectos no clásicos y forman gran parte de la conocida energía de intercambio y correlación. En resumen, la energía del sistema puede ser escrita como

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho] + J[\rho] + E_{nc}. \quad (2.27)$$

Es así como quedan fundadas las bases formales de la teoría del funcional de la densidad.

El planteamiento de esta aproximación es bastante elegante, sencillo y permitiría sortear los problemas presentados anteriormente que tienen que ver con la dificultad de analizar sistemas de gran cantidad de partículas. Sin embargo, pese a demostrar que existe un único funcional para la energía del estado base de un sistema dado, los teoremas de Hohenberg-Kohn no permiten predecir la forma que tendría el funcional universal  $F[\rho]$ .

Afortunadamente, el rumbo del DFT tomó un giro cuando en 1965 Kohn y Sham plantearon nuevos métodos para tratar sistemas no homogéneos de electrones interactuantes. En la siguiente sección se resumirá de manera muy breve, el artículo realizado por ellos [7].

### 2.4.2 ECUACIONES DE KOHN-SHAM (KS)

Partiendo de los teoremas de Hohenberg-Kohn, se propone una aproximación para el funcional universal  $F[\rho]$ . Para esto se considera un sistema de electrones no interactuantes con densidad  $\rho(\vec{r})$  y cuya energía cinética es  $T_s[\rho]$  [7], [1], [4]. Es decir,

$$F[\rho] \equiv T_s[\phi(\vec{r}); \rho] + E_{xc}[\rho] + J[\rho] \quad (2.28)$$

en la cual, la energía cinética del sistema no interactuante se define como

$$T_s[\phi(\vec{r}); \rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.29)$$

Este funcional corresponde a la energía de un sistema de  $N$  electrones no interactuantes con  $\phi(\vec{r})$  orbitales monoeléctricos.

El funcional  $E_{xc}[\rho]$  se define como la energía de intercambio y correlación del sistema interactuante de densidad  $\rho$ , siendo

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho], \quad (2.30)$$

la cual contiene la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el no interactuante y la energía de efectos no clásicos  $E_{nc}$ . En general, no existe forma de escribir de manera exacta y sencilla este término, sin embargo, según la referencia [20], para densidades que varíen lentamente, se puede escribir:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.31)$$

en donde el término  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  corresponde a la energía de intercambio y correlación por cada electrón en un gas de electrones uniforme cuya densidad es  $\rho$  [7].

En el modelo de Kohn-Sham, se realiza esta única aproximación y se considera que esta energía de intercambio y correlación es lo bastante cercana a la del modelo que se quiere estudiar. De hecho, éste es el término al cual se han dedicado extensivas investigaciones y artículos [22], [23], [24], [25] y del cual se utilizará en este trabajo la aproximación  $E_x^B$  [22] como funcional de intercambio y  $E_c^{LYP}$  [24] como funcional de correlación, los cuales serán definidos a detalle más adelante.

A partir de la ecuación (2.27), se plantea encontrar el conjunto de orbitales que minimicen la energía total, para obtener, mediante el principio variacional, la energía del estado base del sistema:

$$\delta \left[ E[\rho] - \epsilon \left( \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.32)$$

En donde  $N$  es el número de electrones del sistema y  $\epsilon$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ . Si se realiza la minimización en función de  $\phi_i^*(\vec{r})$ , se obtienen las ecuaciones [4], [21], [26]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}([\rho]; \vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.33)$$

Fijando

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.34)$$

y donde

$$\begin{aligned} v_{eff}([\rho]; \vec{r}) &= v(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Finalmente, la energía total del sistema estará dada por:

$$E[\phi(\mathbf{r}); \rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\{\phi_i(\mathbf{r})\}] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}^{KS}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.36)$$

## 2.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD SIN ORBITALES (OF-DFT)

El planteamiento de Kohn-Sham ha tenido un gran éxito debido a que el único término que debe ser aproximado es la energía de intercambio y correlación. El término de energía cinética no interactuante es exacto y es el de mayor contribución a la energía total [27] [4] [1]. Sin embargo, al trabajar con los orbitales monoeléctricos, se presentan varias desventajas para realizar cálculos de sistemas reales. Una de éstas se manifiesta por la necesidad de ortogonalizar los orbitales, lo cual hace que el costo computacional aumente con el cubo del número de partículas [28], [27], [29]. Este y otros problemas asociados a los orbitales monoeléctricos son resueltos en la versión sin orbitales del DFT (OF-DFT).

Para este propósito y gracias a las ecuaciones de Kohn-Sham y al trabajo de varias personas [22], [23], [24], [25], se tienen muchos funcionales precisos para todos los términos de la ecuación (2.28), a excepción del término de energía cinética no interactuante. Tal como se mencionó anteriormente, este término es el de mayor contribución a la energía total del sistema pues por el teorema del virial, la energía cinética total debe ser del mismo orden de magnitud que la energía total del sistema [28], [27]. Esto ha provocado dificultades en la búsqueda de aproximaciones para la energía cinética y explicaría por qué aún no se ha logrado obtener una solución definitiva para representar  $T_s$  como un funcional de la densidad  $\rho$ .

Una gran cantidad de trabajos se han desarrollado con el objetivo de resolver esta tarea y se han planteado diferentes métodos de aproximación [1], [30], [31], sin embargo, este trabajo se enfocará en aproximaciones en función del gradiente de la densidad, conocidos como funcionales de expansión del gradiente.

### 2.5.1 FUNCIONALES DE EXPANSIÓN DEL GRADIENTE PARA LA ENERGÍA CINÉTICA NO INTERACTUANTE

Hodges introdujo una expansión para la energía cinética no interactuante de la forma [32], [33], [30]:

$$T_s[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + \text{términos de orden mayor} \quad (2.37)$$

Si se eliminan los términos de orden 4 y superiores, se tiene la conocida aproximación de gradiente de segundo orden (SGA), es decir:

$$T_s^{SGA}[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] \quad (2.38)$$

donde el primer término corresponde al funcional de Thomas-Fermi,  $T_0[\rho] = T_{TF}[\rho]$ , y el segundo, a un noveno del funcional de Weizsäcker,  $T_2[\rho] = \frac{1}{9}T_W[\rho]$ .

Existe una clase similar de funcionales, los cuales se basan en el éxito que la aproximación de gradiente generalizada (GGA) ha tenido para la búsqueda del término  $E_{xc}$ . Estos tienen la forma [33]:

$$T_s^{GGA}[\rho] = C_0 \int \rho^{5/3}(\vec{r}) F_t(s(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.39)$$

en donde  $F_t$  es conocido como el factor de mejoramiento y  $s \equiv \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}}$ .

Uno de los principales objetivos del desarrollo de funcionales de energía cinética sin orbitales es la aplicación de estos en el desarrollo de una dinámica molecular de menor costo computacional, es decir, dinámica molecular sin los problemas que acarrea trabajar con orbitales.

Una gran cantidad de trabajos aplicativos se han realizado en este marco [34], [35], [5].

Para los fines de los análisis que se realizarán a continuación, es necesario escribir el término de energía cinética (2.39), de la siguiente manera:

$$T_s[\rho] = T_W[\rho] + T_\theta[\rho] \quad (2.40)$$

En donde  $T_\theta[\rho]$  es conocido como término de Pauli. Varios estudios se han realizado sobre este término [30], en los cuales se presentan algunas de sus propiedades. Se destaca que  $T_\theta[\rho]$  debe ser no negativo [36] y al escribirlo de la forma

$$T_\theta[\rho] \equiv \int t_\theta([\rho]; \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.41)$$

$t_\theta$  es positivo para todo  $\vec{r}$  [37].

Por otra parte, también se puede escribir

$$T_W[\rho] = \int t_W([\rho]; \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.42)$$

Siendo  $t_W([\rho]; \vec{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})}$ . Si se escribe el término de Weizsäcker de forma análoga a la ecuación (2.39), se tiene:

$$T_W[\rho] = C_0 \int \rho^{5/3}(\vec{r}) \frac{5}{3} s^2(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.43)$$

E introduciendo un factor de mejoramiento modificado  $\tilde{F}_t$ , como se indica en [30]

$$\tilde{F}_t(s) = F_t(s) - \frac{5}{3} s^2, \quad (2.44)$$

se puede escribir el funcional GGA como

$$T_s^{GGA}[\rho] = T_W[\rho] + C_0 \int \rho^{5/3}(\vec{r}) \tilde{F}_t(s(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (2.45)$$

Siendo el término de la integral, una aproximación a  $T_\theta$ .

Esta es la misma forma que tiene la energía cinética según la versión de escalamiento local del DFT:

$$T_s[\rho] = T_W[\rho] + \frac{1}{2} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) A_N([\rho]; \vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (2.46)$$

de donde se concluye que

$$t_\theta^{GGA} = \frac{1}{2} \rho^{5/3}(\vec{r}) A_N^{GGA}([\rho]; \vec{r}) = C_0 \rho^{5/3}(\vec{r}) \tilde{F}_t(s(\vec{r})) \quad (2.47)$$

Definiendo

$$v_\theta([\rho]; \vec{r}) \equiv \frac{\delta T_\theta}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.48)$$

y como ha sido demostrado en algunas ocasiones [38], [37]:

$$v_\theta \geq 0, \quad \forall \vec{r}. \quad (2.49)$$

Este será el primer requerimiento que deberá cumplir el funcional de energía cinética que se analizará.

Existe otro par de restricciones adicionales que se deben cumplir para el funcional y son las siguientes [33]:

- En el caso de densidad *débilmente inhomogénea*, ( $s \approx 0$ ), el funcional de energía cinética debe recuperar la forma de la aproximación SGA (2.38), es decir:

$$\tilde{F}_t(s) \underset{s \rightarrow 0}{=} 1 - \frac{40}{27} s^2 \quad (2.50)$$

- En el extremo opuesto,  $s \rightarrow \infty$ , para densidades que varíen rápidamente, se



toma como valor correcto al funcional de Weizsäcker. De esta forma se debe cumplir que:

$$\tilde{F}_t \underset{s \rightarrow \infty}{=} 0 \quad (2.51)$$

Estas 3 restricciones deben cumplirse para cualquier aproximación que se pretenda hacer al funcional de energía cinética, por lo que, se partirá por el análisis y aplicación de las mismas para el funcional planteado en [26].

## 2.6 TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

Se supone un hamiltoniano independiente del tiempo,  $\hat{H}$  que sea dependiente de ciertos parámetros. Estos parámetros pueden ser por ejemplo la masa de la partícula, la carga de los núcleos, o la magnitud de las interacciones Coulómbicas. Para esta últimas, se asocia un parámetro que generalmente va desde cero (no hay interacción) a 1 (interacción Coulómbica completa) [4]. Las energías y las funciones de onda de estados estacionarios serán también funciones de esos mismos parámetros.

Se busca ahora la forma en que cambia la energía en función de cierto parámetro  $\lambda$ , es decir, se desea buscar  $\partial E_n / \partial \lambda$ . Se conoce que

$$E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (2.52)$$

es decir

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (2.53)$$

Se supone a continuación que el integrando se comporta bien, de tal forma que es posible intercambiar el orden entre la integral y la derivada. Así se tiene:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) d\tau \quad (2.54)$$

Se sabe que

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} (\psi_n) + \hat{H} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi_n) \quad (2.55)$$

y es por esta razón que la ecuación (2.54) se transforma en

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau. \quad (2.56)$$

De la primera integral se puede obtener

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau, \quad (2.57)$$

y de la tercera integral de (2.56), se tiene

$$\int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n)^* d\tau = E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \quad (2.58)$$

Es decir que al unir ambos resultados (2.57) y (2.58) tenemos

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = E_n \left( \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \right) \quad (2.59)$$

Las funciones de onda están normalizadas, es así que

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \psi_n d\tau = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = 0 \quad (2.60)$$

Por lo que, de la ecuación (2.56) se obtiene:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (2.61)$$

Esta última ecuación es conocida como el teorema de Hellmann-Feynman, el cual será de importancia superlativa en el cálculo de la fuerza sobre cada núcleo.

## 2.7 ANÁLISIS DEL FUNCIONAL DE ENERGÍA CINÉTICA

Como se menciona en las secciones anteriores, el objetivo de este trabajo es calcular la fuerza en posiciones cercanas al núcleo de un átomo. El primer paso en esta dirección será estudiar los resultados teóricos que se esperan para los funcionales seleccionados. La fuerza que se genera a partir de (2.27) es:

$$\begin{aligned} \vec{F}_I &= -\nabla_{\vec{R}_I} E[\rho] \\ &= -\nabla_{\vec{R}_I} T_s[\rho] - \nabla_{\vec{R}_I} V_{ne}[\rho] - \nabla_{\vec{R}_I} J[\rho] - \nabla_{\vec{R}_I} E_{xc}[\rho] - \nabla_{\vec{R}_I} E_{ion} \end{aligned} \quad (2.62)$$

En donde se ha incluido el término  $E_{ion}[\rho]$  que corresponde a la repulsión núcleo-núcleo.

Al introducir el potencial efectivo de Kohn-Sham, la fuerza se escribe de la forma:

$$\vec{F}_I = - \int \frac{\partial v_{ext}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - \int \left[ \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{eff}([\rho]; \vec{r}) \right] \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d^3\vec{r} - \nabla_{\vec{R}_I} E_{ion} \quad (2.63)$$

y en función de la ecuación (2.45), se escribe:

$$\vec{F}_I = - \int \frac{\partial v_{ext}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - \int \left[ \frac{\delta T_W[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_\theta([\rho]; \vec{r}) + v_{eff}([\rho]; \vec{r}) \right] \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d^3\vec{r} - \nabla_{\vec{R}_I} E_{ion} \quad (2.64)$$

Es así que los errores para calcular  $F_I$  radican en la aproximación de  $v_\theta$ . Por esta razón, es necesario analizar este potencial.

Según [33], utilizando la ecuación (2.47) y la definición del potencial de Pauli (2.48), se obtiene la relación explícita de  $v_\theta$  y  $\tilde{F}_t(s)$ :

$$v_\theta^{GGA}(\vec{r}) = \frac{5}{3} C_0 \rho^{2/3}(\vec{r}) \tilde{F}_t(s(\vec{r})) + C_0 \rho^{5/3}(\vec{r}) \frac{\partial \tilde{F}_t(s)}{\partial s} \times \left( \frac{\partial s(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \frac{\partial s(\vec{r})}{\partial \nabla \rho(\vec{r})} \right) \quad (2.65)$$

Se nota aquí la necesidad de expresar el factor de mejoramiento en función de  $s$ . Para esto, se estudiará el funcional de aproximación a la energía cinética no interactuante propuesta en [26]:

$$\begin{aligned} T_{LP97+Z}[\rho_{HF}, Z] = & -C_{T_1} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + C_{T_2} \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) \\ & \times (-0,0276874 + 0,251678Z \\ & + 0,143738Z^2 - 0,00232692Z^3) \\ & + C_{T_3} \int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r}) (-0,177507 \\ & + 0,529099Z + 0,0834747Z^2 \\ & - 0,0017167Z^3)^2 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}(\vec{r})}{\rho_{HF}(\vec{r})^{5/3}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

Siendo las constantes  $C_{T_1} = 3,3794622249789446$ ,  $C_{T_2} = -0,060386113995140364$  y  $C_{T_3} = 0,0019231746552281343$ . A continuación se analizará este funcional en relación a las restricciones mencionadas en las secciones anteriores.

En primer lugar, se verificará el comportamiento del potencial de Pauli (2.48) que se deriva del funcional (2.66). Para esto, el factor de modulación asociado a este funcional [26] se escribe:

$$A_{Z, Apr}[\rho_{HF}, Z] = 2 \left( C_{T_1} - C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3} Z_2 + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9} Z_3 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}(\vec{r})}{\rho_{HF}^{5/3}(\vec{r})} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_{HF}|^2}{\rho_{HF}^{8/3}} \right) \quad (2.67)$$

En donde, por facilidad de escritura, se ha tomado:

$$Z_2 = -0,0276874 + 0,251678Z + 0,143738Z^2 - 0,00232692Z^3 \quad (2.68)$$

y

$$Z_3 = (-0,177507 + 0,529099Z + 0,0834747Z^2 - 0,0017167Z^3)^2 \quad (2.69)$$

los cuales son polinomios que dependen únicamente del número atómico  $Z$ .

Como se mencionó en (2.47), se puede relacionar de manera sencilla  $A_N([\rho]; \vec{r})$  con  $\tilde{F}_t(s(\vec{r}))$ . De esta forma, se obtiene:

$$\tilde{F}_t(s(\vec{r})) = \frac{1}{C_0} \left( C_{T_1} - C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3} Z_2 + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9} Z_3 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}(\vec{r})}{\rho_{HF}^{5/3}(\vec{r})} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_{HF}|^2}{\rho_{HF}^{8/3}} \right). \quad (2.70)$$

el cual puede ser escrito como:

$$\tilde{F}_t(s(\vec{r})) = \frac{1}{C_0} \left( C_{T_1} - C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3} Z_2 + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9} Z_3 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}(\vec{r})}{\rho_{HF}^{5/3}(\vec{r})} - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} s^2 \right). \quad (2.71)$$

y así se tiene una dependencia implícita de  $\tilde{F}_t$  con  $s$ . Para continuar con el análisis de este funcional, es necesario verificar su comportamiento en el límite cuando  $s \rightarrow 0$ .

El gradiente de densidad reducido,  $s$ , como se mencionó antes, es por definición:

$$s(\vec{r}) \equiv \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}(\vec{r})}. \quad (2.72)$$

Según [39], el mínimo valor que puede tener  $s$  es 0, sin importar la forma que tenga la densidad. También se destaca en este artículo, una propiedad que es de suma importancia para este trabajo, ésta se explica a continuación:

En la referencia [39], se realiza un análisis del gradiente de densidad reducido para 54 átomos. Del análisis realizado en [39], se puede notar que  $s \rightarrow 0$  sólo en los puntos críticos de  $|\nabla\rho(\vec{r})|$  y que  $s$  diverge en las regiones lejanas al núcleo debido a que  $\rho^{4/3}$  decae de forma exponencial y más rápidamente que  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . También se muestra que el número de puntos críticos de  $s$  guarda relación con el grupo del elemento analizado.

De esta forma, se puede esperar que para el límite  $s \rightarrow 0$ , la densidad,  $\rho$ , sea acotada y positiva, al menos en lo que concierne al marco de este trabajo, es decir, para densidades generadas a partir de orbitales atómicos.

Se rescata también que debido a las propiedades que tiene la densidad electrónica, ésta decae exponencialmente cuando  $r \rightarrow \infty$  y que además es una función no negativa [9].

Utilizando estos resultados, en el límite  $s \rightarrow 0$ , el factor de mejoramiento toma la forma:

$$\tilde{F}_t(s(\vec{r})) = A + Bs^2, \quad (2.73)$$

donde  $A \in \mathbb{R}$  y  $B < 0$ .

Se sabe según [31], que para el factor de modulación, debe cumplirse que:

$$r \rightarrow 0 \Rightarrow A_N([\rho]; \vec{r}) \rightarrow 0, \quad (2.74)$$

Es decir, el factor de mejoramiento también debe tender a cero a medida que  $r$  lo hace. Como se puede apreciar, al tomar la densidad límite en esta situación, a partir de (2.9), se tiene que  $\lim_{r \rightarrow 0} \rho(r) \sim e^{-2Zr}$ . Así, reemplazando en (2.71) esta densidad se tiene que:

$$\tilde{F}_t(s(\vec{r})) \rightarrow -\frac{1}{r}. \quad (2.75)$$

Se procede entonces a calcular  $v_\theta$  en su región de mayor importancia, cuando  $r \rightarrow 0$ . De la ecuación (2.73) y el resultado (2.65), se tiene que:

$$v_\theta^{GGA}[\rho; s] = \frac{5}{3}C_0\rho^{2/3}(A + Bs^2) + C_0\rho^{5/3}\frac{\partial}{\partial s}(A + Bs^2)\left(\frac{\partial s}{\partial \rho} - \nabla\frac{\partial s}{\partial \nabla\rho}\right), \quad (2.76)$$

en donde se toma nuevamente la densidad límite dada por el teorema de Kato (2.9),

y de esta forma, se obtiene que

$$v_{\theta}^{GGA}[\rho] \sim \frac{B}{r}, \quad (2.77)$$

y puesto que  $B < 0$ , en la región cercana al núcleo  $v_{\theta}^{GGA}[\rho] < 0$ .

Este resultado es de vital importancia pues predice que en las cercanías del núcleo, a partir del funcional propuesto en [26] no se derivarían fuerzas cuyo comportamiento sea físicamente correcto [33].

En el siguiente capítulo se analizarán las fuerzas que se derivan de este funcional comparadas con las obtenidas mediante el programa computacional GAMESS [40].

### 3 CÁLCULO DE LA FUERZA INTERATÓMICA

#### 3.1 DENSIDADES MOLECULARES

El sistema escogido para realizar los cálculos de este trabajo es la molécula de dihidrógeno,  $H_2$ . La justificación de utilizar esta molécula radica en que es el sistema diatómico más estudiado y el que más se utiliza para realizar comprobaciones de cálculos mecanocuánticos [41]. También presenta el sistema molecular más sencillo y de más fácil entendimiento.

Para calcular la densidad de la molécula de  $H_2$ , se ha utilizado tradicionalmente una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO por sus siglas en inglés). En general, los orbitales atómicos son una combinación de funciones exponenciales, cuyos coeficientes y exponentes se pueden encontrar en la literatura [42].

En las referencias [43], [44], [41], se pueden encontrar los orbitales atómicos optimizados tipo Hartree-Fock, para la mayor parte de moléculas diatómicas importantes. Estos orbitales han sido optimizados para cada una de las moléculas y representan de gran manera sus niveles energéticos [43]. Sin embargo, el costo computacional que se requiere para generar y utilizar estos orbitales es muy elevado, por lo que en este trabajo se procederá a calcular la densidad de una manera más sencilla.

Así, la densidad será calculada como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.1)$$

donde  $\phi_i$  son los orbitales moleculares. Cada orbital molecular a su vez ha sido calculado mediante la expresión

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_I \sum_j C_{i,j,I} \chi_j(\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (3.2)$$

en donde las funciones  $\chi(\vec{r} - \vec{R}_I)$  son las funciones de onda del átomo de hidrógeno, las cuales son calculadas de manera exacta y tienen la forma:

$$\chi(\vec{r} - \vec{R}_I) = \frac{e^{-|\vec{r} - \vec{R}_I|}}{\sqrt{2}}, \quad (3.3)$$

y la densidad utilizada sería:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2 \left( e^{-2|\vec{r}-\vec{R}_{H_A}|} + 2e^{-|\vec{r}-\vec{R}_{H_A}|}e^{-|\vec{r}-\vec{R}_{H_B}|} + e^{-2|\vec{r}-\vec{R}_{H_B}|} \right)}{\sqrt{2}}, \quad (3.4)$$

donde  $H_A$  y  $H_B$  representan los 2 átomos de hidrógeno. Como se puede observar, esta densidad cumple el teorema de Kato, descrito por la ecuación (2.9)

### 3.2 FUERZA ELECTROSTÁTICA

Para realizar el cálculo de la fuerza, se obtuvieron cada uno de los términos de la ecuación (2.64), los cuales se presentarán a continuación.

Aplicando el teorema de Hellmann-Feynman, (2.61), con el funcional dado por (2.27), se obtuvieron los términos correspondientes a la repulsión entre núcleos y a la interacción entre núcleos y electrones. Por ejemplo, para la repulsión entre núcleos se tiene:

$$\frac{\partial E_{ion}}{\partial \lambda} = \int \psi^*(\lambda) \frac{\partial \hat{E}_{ion}}{\partial \lambda} \psi(\lambda) d\tau_{elec}, \quad (3.5)$$

donde

$$\hat{E}_{ion} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{[R_{IJ}]^{1/2}} \quad (3.6)$$

Entonces, tomando como parámetro  $x_I$ , se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_I} \hat{E}_{ion} &= \frac{\partial}{\partial x_I} \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{[(x_I - x_J)^2 + (y_I - y_J)^2 + (z_I - z_J)^2]^{1/2}} \\ &= - \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J (x_I - x_J)}{[(x_I - x_J)^2 + (y_I - y_J)^2 + (z_I - z_J)^2]^{3/2}} \\ &= - \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J (x_I - x_J)}{R_{IJ}^3} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Es decir que

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{ion}}{\partial x_I} &= \int \psi^*(\lambda) \sum_{J \neq I} \frac{-Z_I Z_J (x_I - x_J)}{R_{IJ}^3} \psi(\lambda) d\tau_{elec} \\ &= \sum_{J \neq I} \frac{-Z_I Z_J (x_I - x_J)}{R_{IJ}^3} \int \psi^*(\lambda) \psi(\lambda) d\tau_{elec} \\ &= - \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J (x_I - x_J)}{R_{IJ}^3} \end{aligned} \quad (3.8)$$



pues la sumatoria no depende de las coordenadas electrónicas y las funciones de onda  $\psi(\lambda)$  son ortonormales.

Así para encontrar el gradiente de la energía de repulsión entre núcleos, se tiene

$$\begin{aligned}\nabla_{\vec{R}_I} E_{ion} &= \frac{\partial}{\partial x_I} E_{ion} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y_I} E_{ion} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z_I} E_{ion} \vec{k} \\ &= - \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}^3} [(x_I - x_J) \vec{i} + (y_I - y_J) \vec{j} + (z_I - z_J) \vec{k}]\end{aligned}\quad (3.9)$$

Finalmente, la componente de la fuerza sobre el núcleo  $I$  debido a la interacción entre núcleos será:

$$\vec{F}_{ion} = -\nabla_{\vec{R}_I} E_{ion} = \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}^3} [\vec{R}_I - \vec{R}_J] \quad (3.10)$$

Para el potencial externo se realizó un análisis similar y se obtuvo:

$$- \int \frac{\partial v_{ext}}{\partial \vec{R}_I} \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \int \rho(\vec{r}) Z_I \frac{\vec{r} - \vec{R}_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|^3} d^3 \vec{r} \quad (3.11)$$

Por otro lado, del factor de mejoramiento (2.71), se obtuvo el siguiente potencial de Pauli:

$$\begin{aligned}v_\theta &= \frac{5}{3C_0} \rho^{2/3} \left( C_{T_1} - C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3} Z_2 + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9} Z_3 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}(\vec{r})}{\rho_{HF}^{5/3}(\vec{r})} - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} s^2 \right) \\ &- C_0 \rho^{5/3} \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{C_0} s \left( -\frac{4s}{3\rho} + \frac{\nabla^2 \rho [\rho^{4/3} |\nabla \rho|] - |\nabla \rho| \left[ \frac{4}{3} \rho^{1/3} |\nabla \rho|^2 + \rho^{4/3} \nabla^2 \rho \right]}{2(3\pi^2)^{1/3} [\rho^{4/3} |\nabla \rho|]} \right).\end{aligned}\quad (3.12)$$

El potencial efectivo tomado del planteamiento de Kohn-Sham tiene en este caso los términos correspondientes al potencial de Coulomb  $v_H$  y al potencial de intercambio y correlación  $v_{xc}$ . En el primer caso se tiene:

$$v_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.13)$$

y el potencial de intercambio y correlación proviene de la expresión

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (3.14)$$

en donde se ha utilizado

$$E_{xc} = E_x^{LDA} + E_c^{LYP}, \quad (3.15)$$

expresión en la cual,  $E_x^{LDA}$  es la fórmula de intercambio de Dirac [4], dada por:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}, \quad (3.16)$$

y,  $E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación dado por [24]

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{d\vec{r}}{1 + d\rho^{-1/3}} \times \left[ \rho + b\rho^{-2/3} \left( C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \left( \frac{1}{9} t_W + \frac{1}{18} \nabla^2 \rho \right) \right) e^{-c\rho^{-1/3}} \right], \quad (3.17)$$

Si se elimina el término correspondiente al paréntesis más interno, se tendrá la aproximación de orden cero [24], el cual será utilizado en este trabajo.

De esta forma, el potencial de intercambio y correlación está dado por:

$$v_{xc} = -\left(\frac{3}{4}\rho\right)^{1/3} - \frac{ae^{-c\rho^{-1/3}}}{(1 + d\rho^{-1/3})^2} \left\{ (1 + d\rho^{-1/3}) \left[ 1 - \frac{2b\rho^{-5/3}}{3} (C_F \rho^{5/3} - 2t_W) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{bc\rho^{-2}}{3} (C_F \rho^{5/3} - 2t_W) + b\rho^{-2/3} \left( \frac{5C_F \rho^{2/3}}{3} - \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{4\rho^2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. \left( \frac{b\rho^{-5/3}}{3} - \frac{bc\rho^{-2}}{6} + \frac{b\rho^{-11/3}}{2} \right) \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} + \frac{b\rho^{-11/3}}{2} \nabla^2 \rho \right] \right. \\ \left. - \left( \frac{bd\rho^{-4/3}}{3} \right) \left[ \frac{\rho}{b} + \rho^{-2/3} (C_F \rho^{5/3} - 2t_W) + \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{2\rho^{5/3}} \right] \right\} \quad (3.18)$$

Así, al reemplazar las ecuaciones (3.10), (3.11), (3.12), (3.13) y (3.18) en la expresión (2.64), se completa la fórmula calculada para la fuerza de un sistema diatómico. Explícitamente la ecuación se escribe de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\vec{F}_I = & \int \rho \mathcal{Z}_I \frac{\vec{r} - \vec{R}_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|^3} d^3\vec{r} - \int \left\{ \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{8\rho^2} - \frac{\nabla^2\rho}{\rho} + \frac{5}{3C_0}\rho^{2/3} (C_{T_1} - C_{T_2}\rho^{-1/3}Z_2 \right. \\
& + C_{T_3}\rho^{-4/9}Z_3 + \lambda \frac{\nabla^2\rho(\vec{r})}{\rho^{5/3}(\vec{r})} - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2}s^2) - \rho^{5/3}(3\pi^2)^{2/3}s \times \\
& \times \left( -\frac{4s}{3\rho} + \frac{\nabla^2\rho[\rho^{4/3}] - [\frac{4}{3}\rho^{1/3}|\nabla\rho|^2 + \rho^{4/3}\nabla^2\rho]}{2(3\pi^2)^{1/3}[\rho^{4/3}]} \right) + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
& - \left( \frac{3}{4}\rho \right)^{1/3} - \frac{ae^{-c\rho^{-1/3}}}{(1+d\rho^{-1/3})^2} \left\{ (1+d\rho^{-1/3}) \left[ 1 - \frac{2b\rho^{-5/3}}{3} (C_F\rho^{5/3} - 2t_W) \right. \right. \\
& + \frac{bc\rho^{-2}}{3} (C_F\rho^{5/3} - 2t_W) + b\rho^{-2/3} \left( \frac{5C_F\rho^{2/3}}{3} - \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{4\rho^2} \right) - \\
& \left. \left. \left( \frac{b\rho^{-5/3}}{3} - \frac{bc\rho^{-2}}{6} + \frac{b\rho^{-11/3}}{2} \right) \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{\rho} + \frac{b\rho^{-11/3}}{2} \nabla^2\rho \right] \right. \\
& \left. - \left( \frac{bd\rho^{-4/3}}{3} \right) \left[ \frac{\rho}{b} + \rho^{-2/3} (C_F\rho^{5/3} - 2t_W) + \frac{\nabla\rho \cdot \nabla\rho}{2\rho^{5/3}} \right] \right\} \times \frac{\partial\rho}{\partial\vec{R}_I} d^3\vec{r}' \\
& + \sum_{J \neq I} \frac{\mathcal{Z}_I \mathcal{Z}_J}{R_{IJ}^3} [\vec{R}_I - \vec{R}_J]
\end{aligned} \tag{3.19}$$

A continuación se reemplazará la densidad dada por (3.4), en la ecuación (3.19) y se graficará la fuerza en función de la distancia interatómica  $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ . Estos resultados se presentarán en los gráficos que se muestran a continuación y se compararán con los resultados obtenidos mediante el programa GAMESS [40]. En todos los cálculos realizados en este programa, se utilizaron funcionales gaussianos STO-3G<sup>2</sup>, en el marco del método KS. La energía de intercambio y correlación utilizada está dada por el funcional BLYP, es decir, las ecuaciones (3.16) y (3.17).

Para todos los cálculos correspondientes al hidrógeno molecular, la variación de la longitud interatómica,  $R$ , fue realizada en pasos de  $0,05 [a_0]^3$ , de tal forma que  $0,95 [a_0] \leq R \leq 1,7 [a_0]$ , con lo cual se cubre un intervalo que contiene a la longitud de equilibrio [3].

En primer lugar, se presenta la energía total de la molécula  $H_2$ , la cual tiene la forma:

<sup>2</sup>Los orbitales gaussianos STO-3G se describen como  $\psi_{STO-3G} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$ , donde  $\phi_i = \frac{2\alpha_i}{\pi} e^{-\alpha_i r^2}$  y las constantes  $c_i$  y  $\alpha_i$  deben ser determinadas mediante un ajuste de mínimos cuadrados para aproximar las funciones de Slater [4], [40].

<sup>3</sup>El valor de  $1 [a_0]$ , un bohr, es la unidad de medida de longitud en el sistema atómico y equivale aproximadamente a  $0,5291 [pm]$ .

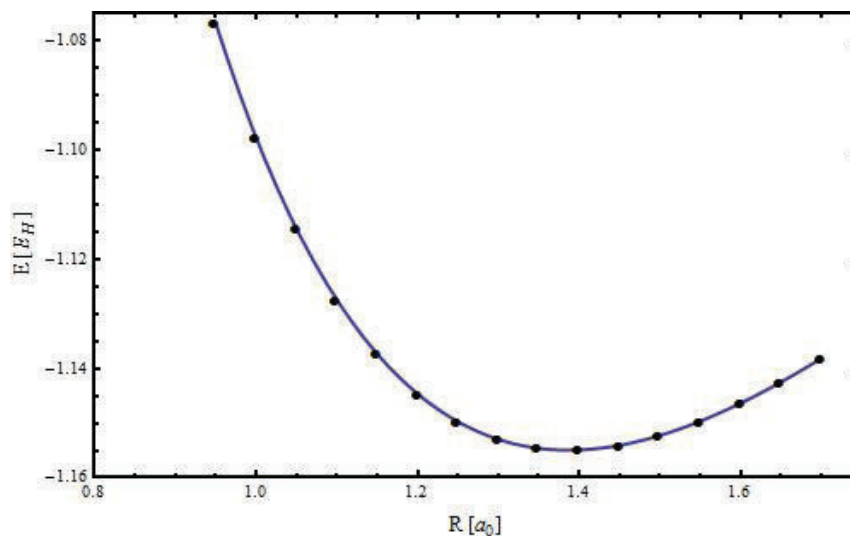


Figura 1: Energía total de la molécula de  $H_2$ , en Hartree ( $E_H$ ), en función de la longitud de enlace del sistema, en bohr ( $a_0$ ). Cálculos realizados en GAMESS (KS).

Como es esperado, esta molécula presenta un valor mínimo de energía, el cual indica estabilidad, es decir, la existencia de un estado ligado. A partir de este cálculo, se obtuvo la derivada de la energía en función de la longitud de enlace.

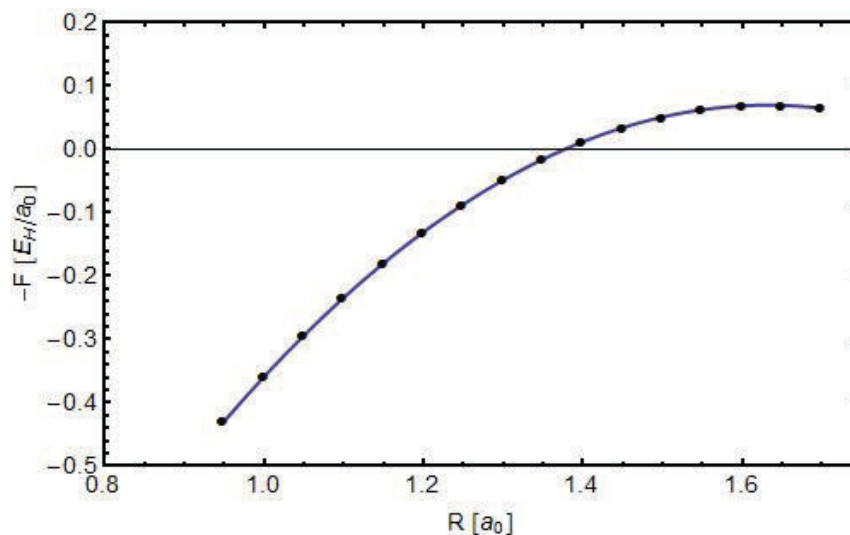


Figura 2: Negativo de la fuerza de interacción en la molécula  $H_2$ , ( $E_H/a_0$ ), en función de la longitud de enlace, ( $a_0$ ). Cálculos realizados en GAMESS (KS).

A partir de este último cálculo, se obtiene que la fuerza entre los átomos se anula para una longitud de enlace de  $1,37698[a_0]$ , lo que es equivalente a  $72,86[pm]$ .

A continuación se presenta la fuerza obtenida a partir del funcional aproximado de energía cinética dado por (2.66)

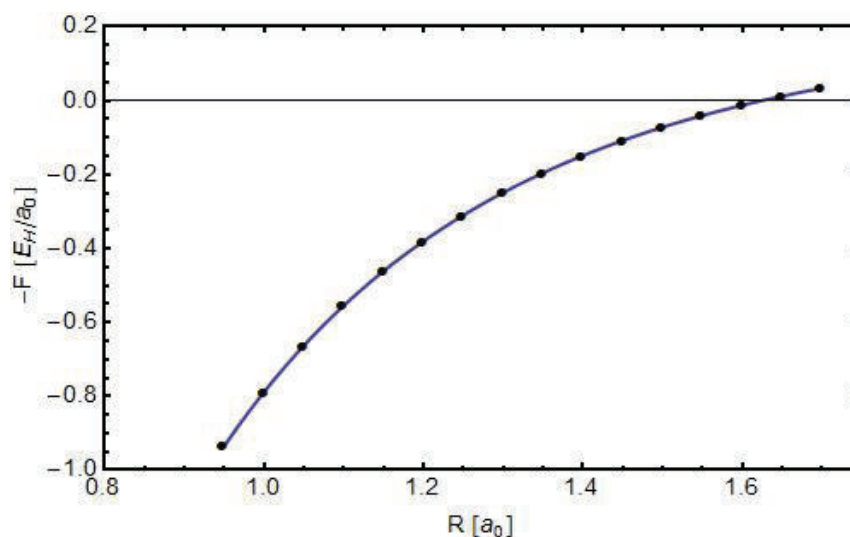


Figura 3: Negativo de la fuerza de interacción en la molécula  $H_2$ , ( $E_H/a_0$ ), en función de la longitud de enlace, ( $a_0$ ). Cálculos aproximados realizados a partir de (2.66).

Se puede observar que la longitud de enlace óptima (de equilibrio) que se obtiene para este funcional es lejana al cálculo KS. Esta aproximación dejó como resultado una longitud de  $1,62492[a_0]$ , es decir,  $85,99[pm]$ , la misma que presenta un error respecto a la longitud de GAMESS del 18%. Sin embargo, es destacable que a pesar de que la aproximación no es buena, este funcional sí permite la existencia de un estado ligado para esta molécula.

A continuación, para visualizar de mejor manera la diferencia entre ambos resultados, se presentan ambas gráficas superpuestas.

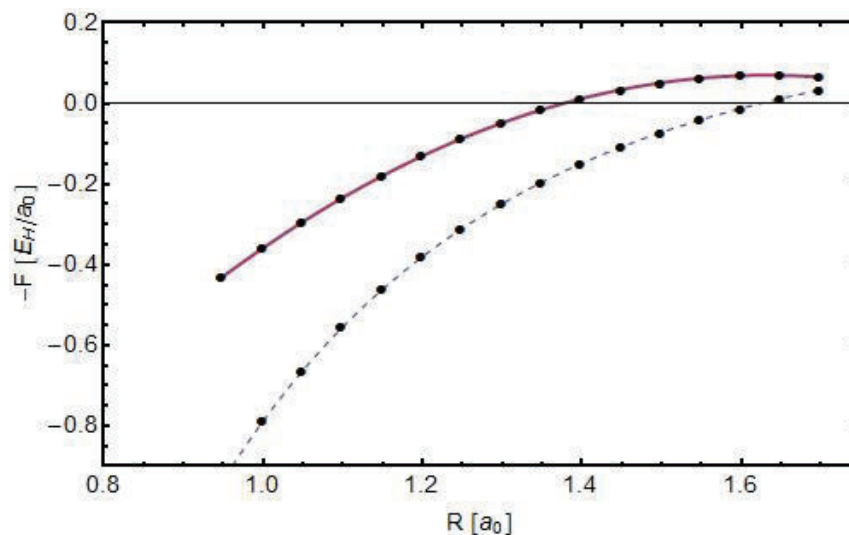


Figura 4: Comparación de resultados obtenidos: Aproximación calculada mediante (2.66) frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS). La línea continua es la fuerza KS.

Los resultados dados por la Fig. 4 no son sorprendentes ya que los funcionales de tipo GGA y también el funcional considerado en este caso, no tienen el comportamiento adecuado cerca del núcleo.

Por ejemplo, Karasiev et al [33] al estudiar el comportamiento de varios funcionales del tipo OF (orbital-free) de la energía cinética para la molécula de SiO constatan el hecho que ninguno de ellos conduce a un valor razonable de la distancia de enlace. Reproducimos a continuación el gráfico de la fuerza representada por  $F = -dE[\rho]/dr$  vs  $R$  para SiO (Fig. 1 de Karasiev et al. [33]).

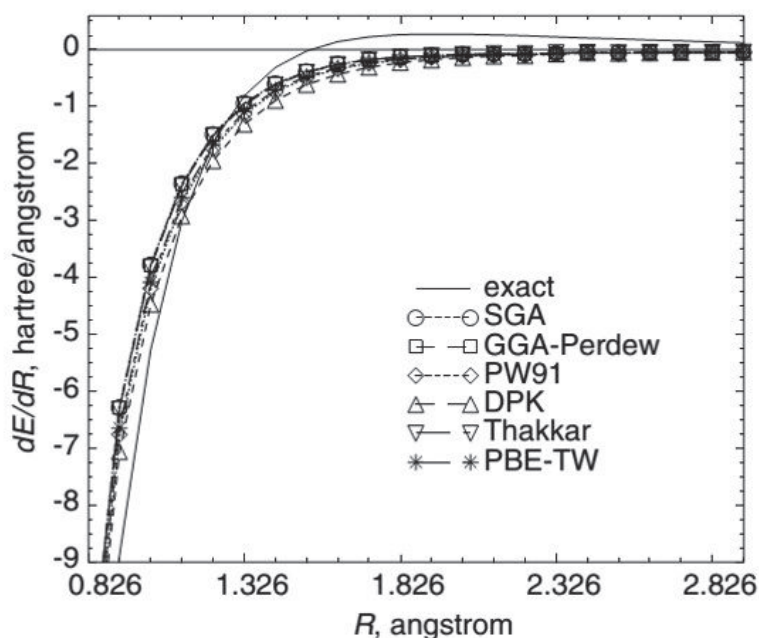


Figura 5. Gradientes de la energía total de la molécula de SiO como una función de la longitud del enlace, basada en LDA para  $E_{xc}$  y usando los seis funcionales OF-KE descritos en la sección 7. La energía “Exacta” corresponde a  $T$ , calculada directamente de los orbitales de KS en la forma convencional; ver la Ecn. (1). (traducción de la leyenda de la Fig. 1 de Karasiev et al., [33]).

Es importante en este punto recalcar lo siguiente. Un funcional puede ser adecuado para representar la energía de un sistema pero puede tener un comportamiento no físico cerca del núcleo. Por esta razón el cálculo de la distancia óptima por medio del criterio de la fuerza cero en el equilibrio puede conducir a resultados erróneos a pesar de que ese funcional describa razonablemente bien el comportamiento de la energía con la distancia internuclear, por ejemplo, para una molécula diatómica, o con la variación de los núcleos en un caso general.

Por otro lado, se pueden diseñar (con facilidad) funcionales que tengan el comportamiento correcto cerca del núcleo pero que estén muy alejados de este comportamiento en las regiones en donde se forman los enlaces. Uno de estos funcionales es el llamado PBE2, el cual describimos en detalle en la próxima sección. Una posible solución al dilema de cómo obtener funcionales de la energía cinética que a la vez tengan un buen comportamiento cerca del núcleo y en las regiones energéticamente importantes de las moléculas es el de hacer una combinación lineal de ellos, en la cual los coeficientes sean funciones que varíen con la distancia. Este funcional aproximado viene descrito por la Ecn. (4.1) y el coeficiente por la Ecn. (4.2).

## 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

Como se puede observar, en la figura 1 se muestra la energía total de la molécula  $H_2$  en función de la separación entre núcleos (longitud de enlace)  $R$ , calculada en el programa GAMESS. Esta gráfica deriva la fuerza presentada en la figura 2. Es claro que el valor mínimo de energía (fuerza nula), se alcanza en la región esperada, reportada en la literatura, entregando una longitud de enlace de  $R = 1,37698[a_0]$ , es decir  $72,86[pm]$ . Muy próxima al valor aceptado en la literatura de  $74,1[pm]$  [2], [3].

La diferencia entre el valor calculado en GAMESS (KS) y el valor reportado en la literatura [2], [3], se debe principalmente al tipo de funciones utilizadas. El usar funciones STO-3G implica tener una de las aproximaciones más sencillas, menos costosas computacionalmente, pero a su vez, de menor exactitud [45].

Resumiendo, el porcentaje de error entre la longitud de enlace, para la molécula de  $H_2$ , calculada con GAMESS y el valor reportado en [2], [3] es aproximadamente 1,5 %.

Por otra parte, los resultados difieren de manera significativa al utilizar un cálculo OF-DFT, a partir de la ecuación (3.19). En este caso, al tener una longitud de enlace óptima de  $85,99[pm]$ , se tienen errores de alrededor de un 16 % respecto al valor en [3], [2] y de un 18 % respecto al valor calculado en GAMESS.

Pero, como habíamos planteado al final del cap. 3, estos resultados son de esperarse debido a que el funcional utilizado en el presente caso no tiene el comportamiento adecuado cerca del núcleo. Este tipo de defecto es observado no solamente en este funcional sino en todos aquellos derivados de funcionales GGA. Esta falla ha sido ampliamente verificada. Como ejemplo, ya se discutió en el cap. 3 el comportamiento no apropiado de seis funcionales de tipo OF-KE analizados por Karasiev et al., [33] para la molécula de SiO.

Se plantea entonces una disyuntiva. Por un lado, se tiene funcionales como el descrito por la Ecn. (2.71), el cual reproduce con bastante exactitud el factor de mejoramiento de la energía cinética de átomos y por lo tanto contiene la física que da origen a la estructura de capas de átomos y moléculas, pero que falla al describir la energía cinética cerca del núcleo (la describe como negativa) y por otro lado se tiene funcionales que han sido diseñados para cumplir con la positividad del funcional y del potencial de Pauli en las cercanías del núcleo, pero que no describen la



estructura de capa.

Hay que anotar que el diseño de un funcional de la energía cinética que pueda producir una estructura de capa no es un problema trivial y por esta razón, sabiendo que los aspectos físicos importantes del problema están siendo descritos por este funcional, la opción más obvia consiste en corregir este funcional en las regiones en que falla.

Una posible solución a este problema es adoptar una estrategia por medio de la cual se añada al funcional físicamente adecuado otro funcional que corrija sus deficiencias en la región en que  $r$  tiende a cero. Para esto, siguiendo un procedimiento análogo al propuesto en la Ecn. (17) de la Ref. [30], se introduce un funcional aproximado que se representa como una combinación lineal de los dos funcionales. En el presente caso

$$\tilde{F}_S^{APROX} = f_{ab}\tilde{F}_S^1 + \tilde{F}_S^2(1 - f_{ab}), \quad (4.1)$$

donde

$$f_{ab} = e^{-\alpha r}, \quad (4.2)$$

el factor  $\tilde{F}_S^1$  es el funcional PBE2 tomado de [33] y  $\tilde{F}_S^2$  es el funcional (2.71). Así:

$$\tilde{F}_S^1 = 1 + \frac{C_1 s^2}{1 + a_1 s^2} - \frac{5}{3} s^2. \quad (4.3)$$

Para este funcional, el potencial de Pauli es:

$$v_{\theta_{F_S^1}} = \frac{5}{3} \rho^{2/3} \left[ 1 + \frac{C_1 s^2}{1 + a_1 s^2} - \frac{5}{3} s^2 \right] + C_0 \rho^{5/3} \left[ \frac{2C_1 s}{1 + a_1 s^2} - \frac{2a_1 C_1 s^3}{(1 + a_1 s^2)^2} - \frac{10}{3} s \right] \times \\ \times \left[ -\frac{4s}{3\rho} - \frac{\nabla^2 \rho}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3} |\nabla \rho|} - \frac{\frac{4}{3} |\nabla \rho| + \rho \frac{\nabla^2 \rho}{|\nabla \rho|}}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{7/3}} \right]. \quad (4.4)$$

Al calcular el límite del nuevo potencial generado a partir de (4.1), se tiene que  $v_{\theta} > 0$ ,  $\forall r$ . Convirtiéndose en un mejor candidato para mostrar la naturaleza de la fuerza entre moléculas.

En la siguiente figura, se presenta los resultados obtenidos para el nuevo funcional de energía cinética:

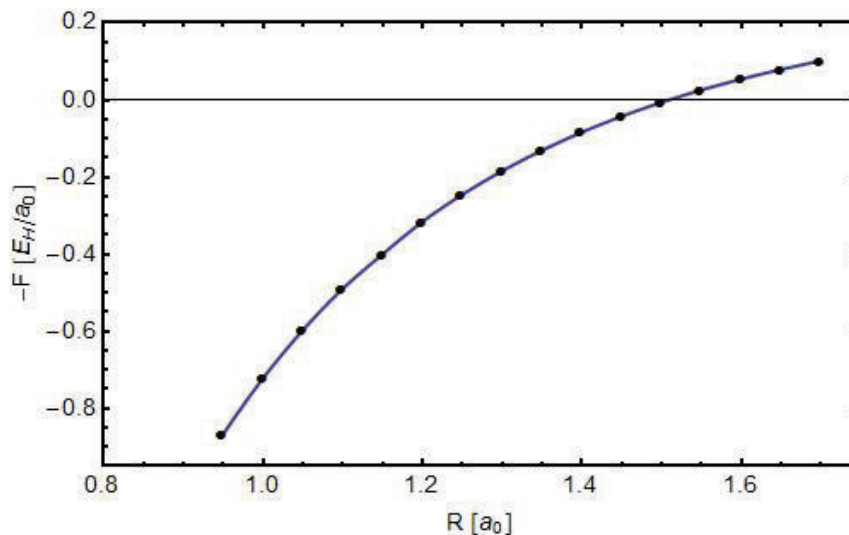


Figura 5: Negativo de la fuerza de interacción en la molécula  $H_2$ , ( $E_H/a_0$ ), en función de la longitud de enlace, ( $a_0$ ). Cálculos aproximados realizados a partir de (4.4), con  $\alpha = 0,5$ .

A partir de este nuevo cálculo, la longitud de enlace es  $1,50978[a_0]$ , o lo que es lo mismo  $79,89[pm]$ .

Como se puede apreciar, la introducción del funcional *PBE2* ha permitido acercarse al valor referencial de la longitud de enlace. Al comparar con los resultados previamente obtenidos, se encuentra que, para  $\alpha = 0,5$ , la longitud de enlace de equilibrio se aleja del valor reportado en la literatura en aproximadamente un 7% y respecto al valor calculado en GAMESS es un 9%.

Queda ahora, encontrar el valor de  $\alpha$  que permita reproducir la longitud de enlace obtenida en GAMESS. Para esto, se ha calculado la longitud de enlace de equilibrio para otros 2 valores del parámetro  $\alpha$ . Con  $\alpha = 0,9$ , ese valor fue de  $1,55269[a_0]$ , es decir  $82,16[pm]$ , presentando un error de 13% respecto al valor calculado en GAMESS y 11% respecto al valor de la literatura comentado previamente.

Con  $\alpha = 0,01$ , el valor obtenido para la separación óptima fue de  $1,33782[a_0]$ , lo que equivale a  $70,79[pm]$ . Presenta un error de 3% respecto a GAMESS y de 4% respecto al valor reportado en [3], [2].

A continuación se presentan los gráficos de la fuerza calculada a partir del potencial de Pauli dado por (4.4) y la fuerza de referencia obtenida en GAMESS, para los diferentes valores del parámetro  $\alpha$ .

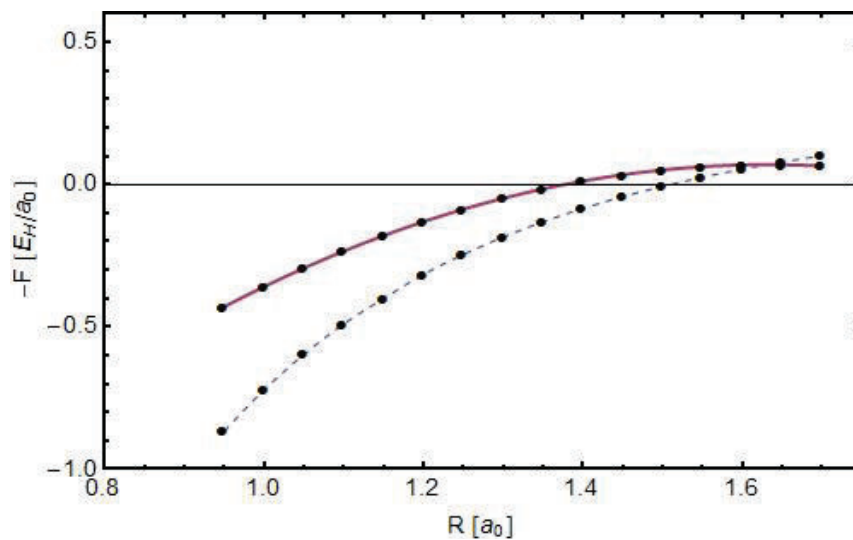


Figura 6: Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con  $\alpha = 0,5$ , frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS). La línea continua representa el cálculo (KS).

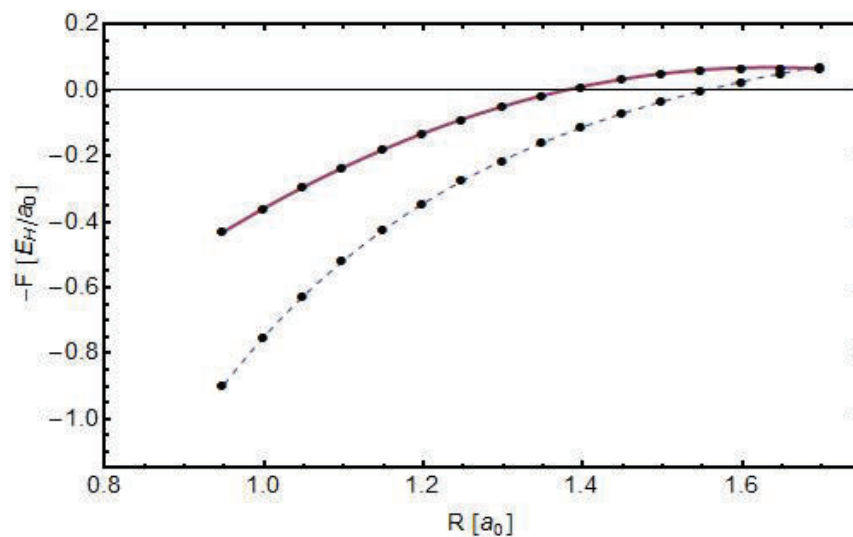


Figura 7: Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con  $\alpha = 0,9$ , frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS). La línea continua representa el cálculo (KS).

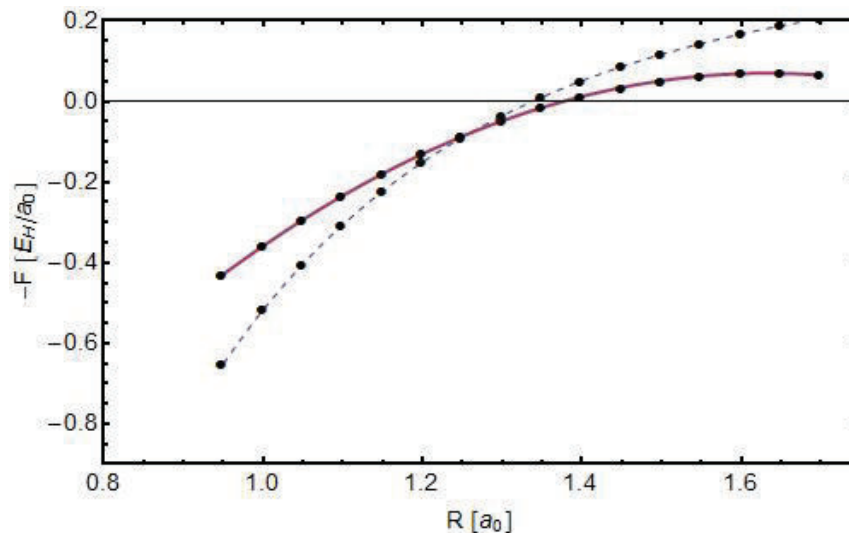


Figura 8: Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con  $\alpha = 0,01$ , frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS). La línea continua representa el cálculo (KS).

Finalmente, se realizó una interpolación de las longitudes de enlace como función de sus respectivos parámetros  $\alpha$ . Así, se obtuvo que  $\alpha \simeq 0,1$  presenta la longitud de enlace de equilibrio más cercana a la deseada. Entonces, la nueva distancia de equilibrio calculada es  $1,3748[a_0]$  o  $72,75[pm]$ , la cual presenta errores de  $0,2\%$  y  $2\%$  respecto a los valores de GAMESS y de la literatura [2], [3].

Se presenta a continuación la gráfica de este resultado:

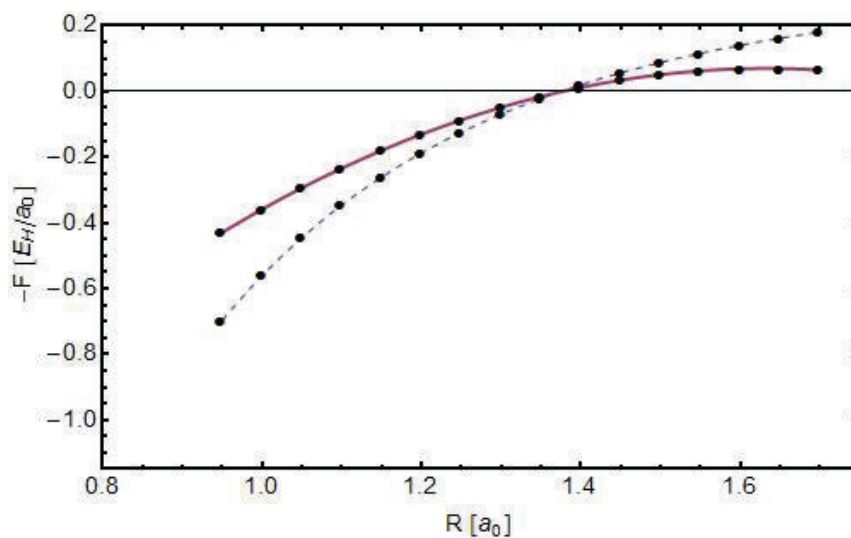


Figura 9: Comparación de resultados: Aproximación calculada mediante (4.4), con  $\alpha = 0,1$ , frente a la fuerza calculada en GAMESS (KS). La línea continúa representa el cálculo (KS).

Y en forma de resumen, se presentan todas las curvas obtenidas:

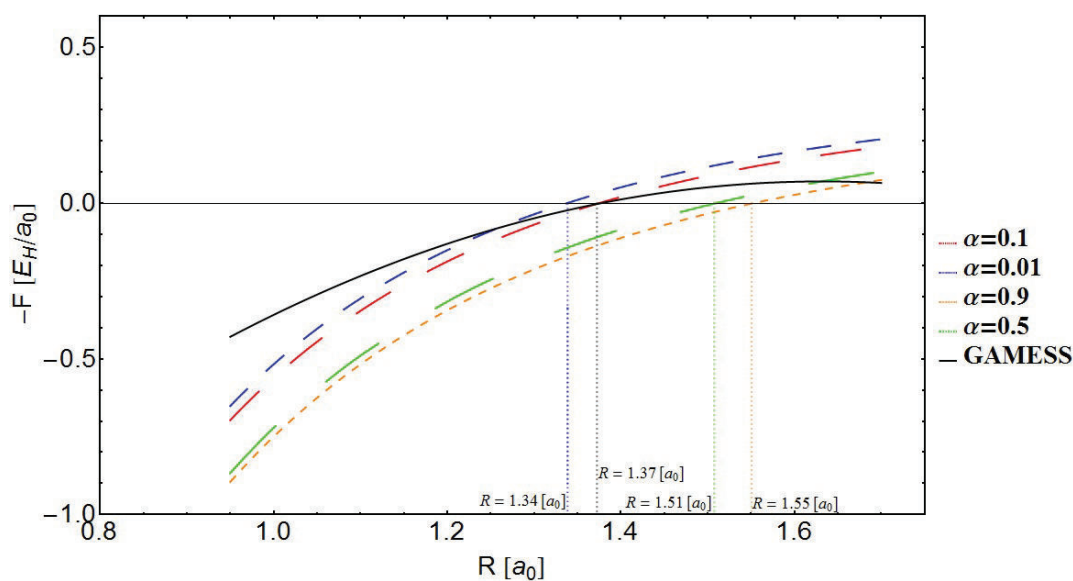


Figura 10: Gráficas obtenidas a partir de la ecuación (4.4), para los distintos valores de  $\alpha$ . La línea continúa representa el cálculo (KS).

Sin importar la densidad utilizada en el cálculo de la fuerza electrostática, es evidente que el funcional presentará un problema de comportamiento en cualquier

sistema molecular al acercarse a las posiciones nucleares. Esto se puede evidenciar por el resultado (2.77), en donde se observa claramente que el potencial de Pauli, a distancias pequeñas, es negativo y no depende de la densidad utilizada para calcularlo.

Al introducir la condición de [8], para la cual se utilizó el factor de mejoramiento del funcional *PBE2* descrito en la referencia [33], los resultados mejoraron en gran medida. En particular, los resultados fueron realmente exactos para el valor de  $\alpha = 0,1$ , el cual presentó longitudes de enlace prácticamente iguales a los valores de comparación (GAMESS).

## 5 CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación, se propuso estudiar las fuerzas generadas a partir del funcional  $T_{SLP97}[\rho]$  dado por (2.66) y de los funcionales de intercambio y correlación dados por (3.16) y (3.17). Y se ha podido concluir lo siguiente:

El funcional dado por (2.66), según la constatación hecha por Salazar et al., [46], tiene un comportamiento muy adecuado para representar los factores de mejoramiento de la energía cinética para los átomos de la primera, segunda y tercera filas de la tabla periódica, de hecho, este funcional reproduce la estructura de capa de estos átomos. Sin embargo, este funcional presenta un comportamiento inadecuado en las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Esto se evidencia en el incumplimiento de la condición sobre el potencial de Pauli dada por (2.48).

Ha sido posible diseñar una expresión adecuada que presenta resultados físicamente correctos para la fuerza de sistemas moleculares, dada por (3.19), a partir de los funcionales (2.66), (3.16) y (3.17). Esto queda evidenciado con las gráficas presentadas en las figuras 6, 7, 8, 9, 10 en donde la longitud de enlace de equilibrio es muy cercana a los valores aceptados por la comunidad científica y concuerdan con los valores calculados usando GAMESS.

El funcional de energía cinética planteado en [26], por sí mismo no constituye una buena aproximación para el cálculo de fuerzas moleculares. Sin embargo, cuando se lo corrige añadiéndole otro funcional de diseño muy simple, cuyo comportamiento en la región cercana al núcleo verifique la positividad del potencial de Pauli, como el funcional  $PBE2$  (4.3), se obtienen resultados más cercanos a los resultados calculados de manera exacta con el método KS. Incluso, se ha logrado conseguir una longitud de enlace con una diferencia de 0,2% del valor obtenido en GAMESS.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kryachko ES, Ludeña EV. Energy density functional theory of many-electron systems. Academic Publishers Dordrecht, editor; 1992.
- [2] DeKock RL, Gray HB. Chemical structure and bonding. University Science Books, Mill Valley, CA; 1989.
- [3] Weinhold F, Landis CR. Discovering chemistry with natural bond orbitals. Wiley, Hoboken, NJ; 2012.
- [4] Parr RG, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, New York; 1989.
- [5] Xia J, Carter EA. Orbital-free density functional theory study of crystalline Li–Si alloys. *Journal of Power Sources*. 2014;254:62–72.
- [6] Hung L, Carter EA. Orbital-free DFT simulations of elastic response and tensile yielding of ultrathin [111] Al nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(14):6269–6276.
- [7] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev*. 1965 Nov;140:A1133–A1138. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [8] Perdew JP, Constantin LA. Laplacian-level density functionals for the kinetic energy density and exchange-correlation energy. *Physical Review B*. 2007;75(15):155109.
- [9] Wang WP, Parr RG. Statistical atomic models with piecewise exponentially decaying electron densities. *Physical Review A*. 1977;16(3):891.
- [10] Morrell MM, Parr RG, Levy M. Calculation of ionization potentials from density matrices and natural functions, and the long-range behavior of natural orbitals and electron density. *The Journal of Chemical Physics*. 1975;62(2):549–554.
- [11] Kato T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*. 1957;10(2):151–177.
- [12] Cao W, Gatti C, MacDougall P, Bader R. On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of Li and Na clusters. *Chemical physics letters*. 1987;141(5):380–385.



- [13] Bingel WA. The behaviour of the first-order density matrix at the coulomb singularities of the schrödinger equation. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1963;18(12):1249–1253.
- [14] Zsuzsa J. Cusp-conditions for the energy densities. Universidad de Debrecen; 2005.
- [15] Thomas LH. The calculation of atomic fields. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. vol. 23. Cambridge Univ Press; 1927. p. 542–548.
- [16] Fermi E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend Accad Naz Lincei*. 1927;6:602–607.
- [17] Mattsson A. Density-Functional Theory (DFT) - LDA; 2014. Available from: <http://dft.sandia.gov/functionals/LDA.html>.
- [18] Teller E. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*. 1962;34(4):627.
- [19] Weizsäcker Cv. Zur theorie der kernmassen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. 1935;96(7):431–458.
- [20] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*. 1964;136(3B):B864.
- [21] Toffoli H. The Hohenberg-Kohn theorem and the Kohn-Sham equations. In: *Lecture VII*; 2009. .
- [22] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*. 1988;38(6):3098.
- [23] Hedin L, Lundqvist BI. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*. 1971;4(14):2064.
- [24] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*. 1988;37(2):785.
- [25] Perdrew J, Chevary J, Vosko S, Jacson K, Pederson MR, Singh D, et al. Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*. 1992;15:6671–6687.
- [26] Salazar E. Trabajo de Titulación. Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Escuela Politécnica Nacional, EPN, Quito, Ecuador. 2014;.

- [27] Lignères VL, Carter EA. An introduction to orbital-free density functional theory. In: Handbook of Materials Modeling. Springer; 2005. p. 137–148.
- [28] Karasiev VV, Lopez X, Ugalde JM, Ludena EV. Kinetic energy functionals. Exact ones from analytic model wave functions and approximate ones in Orbital-Free molecular dynamics. *International Journal of Modern Physics B*. 2010;24(25n26):5139–5151.
- [29] Trickey S, Karasiev V, Jones R. Conditions on the Kohn–Sham kinetic energy and associated density. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2009;109(13):2943–2952.
- [30] Ludeña EV, Karasiev VV. Kinetic Energy Functionals: History, Challenges, and Prospects. *Reviews of Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert Parr KD Sen* (ed), World Scientific, Singapore. 2002;.
- [31] Ludena EV, Karasiev VV, Echevarría L. Realizations of the noninteracting kinetic energy functional enhancement factor through local-scaling transformations: Atoms. *International journal of quantum chemistry*. 2003;91(2):94–104.
- [32] Hodges C. Quantum corrections to the thomas-fermi approximation-the kirzhnits method. *Canadian Journal of Physics*. 1973;51(13):1428–1437.
- [33] Karasiev V, Trickey S, Harris FE. Born–Oppenheimer interatomic forces from simple, local kinetic energy density functionals. *Journal of computer-aided materials design*. 2006;13(1-3):111–129.
- [34] Shao Y, Gan Z, Epifanovsky E, Gilbert AT, Wormit M, Kussmann J, et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package. *Molecular Physics*. 2015;113(2):184–215.
- [35] Shin I, Carter EA. Enhanced von Weizsäcker Wang-Govind-Carter kinetic energy density functional for semiconductors. *The Journal of chemical physics*. 2014;140(18):18A531.
- [36] Tal Y, Bader R. Studies of the energy density functional approach. I. Kinetic energy. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1978;14(S12):153–168.
- [37] Levy M, Ou-Yang H. Exact properties of the Pauli potential for the square root of the electron density and the kinetic energy functional. *Physical Review A*. 1988;38(2):625.
- [38] Herring C. Explicit estimation of ground-state kinetic energies from electron densities. *Physical Review A*. 1986;34(4):2614.

- [39] del Campo JM, Gázquez JL, Alvarez-Mendez RJ, Vela A. The reduced density gradient in atoms. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2012;112(22):3594–3598.
- [40] Schmidt MW, Baldridge KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of computational chemistry*. 1993;14(11):1347–1363.
- [41] Cade PE, Wahl AC. Hartree-Fock-Roothaan wavefunctions for diatomic molecules: II. First-row homonuclear systems A<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>, and A<sub>2</sub>. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1974;13(4):339–389.
- [42] Clementi E, Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: 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*. 1974;14(3):177–478.
- [43] Cade PE, Huo W. Hartree-Fock-Roothaan wavefunctions for diatomic molecules: I. First-and second-row hydrides AH, AH, and AH\*. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1973;12(5):415–466.
- [44] Cade PE, Huo WM. Hartree-Fock-Roothaan wavefunctions for diatomic molecules: III first-row heteronuclear systems, AB, AB, AB. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1975;15(1):1–39.
- [45] Magalhaes AL. Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. *Journal of Chemical Education*. 2014;91(12):2124–2127.
- [46] Salazar EX, Guarderas PF, Ludeña EV, Cornejo M, Karasiev VV. Study of Some Simple Approximations to the Non-Interacting Kinetic Energy Functional. *International Journal of Quantum Chemistry*, arXiv preprint arXiv:160101721. 2016;.