

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE APROXIMACIONES PARA EL FUNCIONAL DE LA
ENERGÍA CINÉTICA NO-INTERACTUANTE

PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICO

EDISON XAVIER SALAZAR QUEZADA

salazar.xavier@gmail.com

Director: EDUARDO VICENTE LUDEÑA ABARCA

popluabe@yahoo.es

Co-Director: CESAR COSTA VERA

cesar.costa@epn.edu.es

QUITO, 2014

DECLARACIÓN

Yo EDISON XAVIER SALAZAR QUEZADA, 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.

Edison Xavier Salazar Quezada

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por EDISON XAVIER SALAZAR QUEZADA, bajo nuestra supervisión

Eduardo Vicente Ludeña Abarca, Ph.D.
Director del Proyecto

Cesar Costa Vera, Ph.D.
Co-director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Como creyente en Cristo Jesús, quiero agradecer a Dios de todo corazón por poner en mí el gusto por las leyes que rigen el Universo y todo lo que en él existe.

Agradezco a mis padres y hermanos por su *amor y cariño*. En especial a mi madre quién me apoyó y alentó para nunca rendirme, nunca olvidaré lo que siempre me decía de pequeño, “*nunca digas no puedo*”. A mi hermano menor, por ser mi conejillo de indias de todos mis experimentos cuando jugábamos de pequeños, gracias por estar ahí siempre.

A mi prometida, gracias por todo tu amor y paciencia en todo momento, por alentarme cuando las fuerzas se me acababan, sonreírme cuando estaba triste, por apoyarme cuando nadie creía en mí y levantarme cuando caía. Gracias por ser una Bendición en mi vida, TE AMO MARY.

A mis dos grandes compañeros de la carrera, Javier Corregidor y Cristian Vega, con quienes conformamos el famoso “*Club de los Secos: Anexo a análisis Funcional*”, sé que llegarán muy lejos y brillarán con luz propia. A mis buenos amigos Bucanero (viejo lobo de mar), Wladimir Martinez y Carlitos Fustillos (Zetica, con cariño), compañeros en las buenas y en las malas. A mis amigas Jenny Sierra, Ruth Tipantuña y Priscilla Torres, son las mejores. A mis queridos amigos de *Sicómoro*, Hugo Montenegro e Irwin Ortiz, que Dios mantenga encendido en nuestras vidas el servicio por los demás. A mis queridos amigos del CEAACES, en especial a mis buenos amigos David Pazmiño y Pedro Guarderas, extraordinarios matemáticos y lo que es más importante, extraordinarios seres humanos. A todos Ustedes mi queridos amigos, solo tengo palabras de gratitud y un Dios les pague por todo.

A los profesores Valentin Karasev, Silvia Gonzalez, Javier Torres y César Costa, por sus valiosos aportes y ayudas durante el desarrollo de este trabajo.

A mis queridos profesores de la Facultad de Ciencias. En especial a los profesores Luis Lascano, Alberto Celi, Marco Bayas, Oswaldo Aldás, Ericson López y Luis Miguel Torres. Gracias por su amistad y excelente trabajo.

Quiero agradecer de manera muy especial a dos familias y a cada uno de sus miembros, la familia Montenegro Chingal y la familia Corregidor Maldonado, gracias por acogerme como a un miembro más de ustedes.

Finalmente, quiero agradecer de todo corazón a la Dra. Renee Lira por su amistad y gran hospitalidad y a mi director de tesis, el Prof. Eduardo Ludeña, quien supo guiarme con paciencia y afecto durante el transcurso y desarrollo de este trabajo. Le estaré agradecido toda la vida por formarme en mis primeros pasos para convertirme en científico y enseñarme con su ejemplo cómo son los grandes científicos y personas: trabajadores, humildes y serviciales.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres y hermanos, en especial a mi mamá y a mi hermano menor. Este trabajo es para Ustedes.

Edison

Índice de contenido

Índice de figuras	xii
Índice de tablas	xiii
Resumen	1
Abstract	2
1 Introducción.	1
2 Marco Teórico.	3
2.1 Ecuación de Schrödinger	3
2.2 Densidad de Carga Electrónica	4
2.3 Modelo de Thomas-Fermi	6
2.4 Modelo de Weizsäcker	8
2.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	9
2.5.1 Primer Teorema de Hohenberg-Kohn	9
2.5.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn	12
2.5.3 Ecuaciones de Kohn-Sham	13
3 Funcional de Energía Cinética.	15
3.1 Funcional de la Energía Cinética No-Interactuante.	15
3.2 Factor de Mejoramiento o Modulación	16
3.3 Transformaciones de Escalamiento Local (LST)	17
4 Estudio de Aproximaciones al Funcional de la Densidad.	21
4.1 Modelo de Expansión del Funcional de la Densidad en Términos de Funcionales Homogéneos (Liu . S y Parr R. G.)	21
4.1.1 Teoremas que gobiernan el funcional expandido en términos de funcionales de densidad homogénea	22
4.1.2 Expansión de $T[\rho]$ para átomos	28

4.2	Construcción del factor de mejoramiento	28
5	Análisis y Discusión de Resultados.	30
5.1	Valores esperados de la energía cinética del Modelo	30
5.2	Aproximación del factor de mejoramiento	32
5.3	Aproximación del los valores de las integrales del factor de mejoramiento $A_{N, Apr}$ mediante un polinomio en función de Z	57
6	Conclusiones.	61
	Anexos	63
A	Ajuste de mínimos cuadrados	64
	Referencias	69

Índice de figuras

5.1	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Li . . .	32
5.2	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Be . . .	32
5.3	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de B . . .	33
5.4	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de C . . .	33
5.5	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de N . . .	34
5.6	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de O . . .	34
5.7	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de F . . .	35
5.8	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ne . . .	35
5.9	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Na . . .	36
5.10	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Mg . . .	36
5.11	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Al . . .	37
5.12	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Si . . .	37
5.13	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de P . . .	38
5.14	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de S . . .	38
5.15	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Cl . . .	39

5.16	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ar . . .	39
5.17	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Li	41
5.18	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{17}{49}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Li	41
5.19	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Be	42
5.20	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{17}{48}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Be	42
5.21	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de B	43
5.22	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{3}{8}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de B	43
5.23	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de C	44
5.24	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{3}{8}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de C	44
5.25	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de N	45
5.26	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{3}{8}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de N	45
5.27	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de O	46
5.28	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{15}{41}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de O	46

5.29	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de F	47
5.30	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{15}{41}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de F	47
5.31	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ne	48
5.32	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{15}{41}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ne	48
5.33	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Na	49
5.34	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{19}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Na	49
5.35	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Mg	50
5.36	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{19}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Mg	50
5.37	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Al	51
5.38	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Al	51
5.39	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Si	52
5.40	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Si	52

5.41	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de P	53
5.42	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de P	53
5.43	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de S	54
5.44	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de S	54
5.45	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Cl	55
5.46	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Cl	55
5.47	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ar	56
5.48	Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ar	56
5.49	Curva de interpolación para los valores de la $\int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r})$ en función de Z para 18 átomos.	57
5.50	Curva de interpolación para los valores de la $\int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r})$ en función de Z para 18 átomos.	58

Indice de tablas

5.1	Valores ajustados y exactos de la energía cinética.	31
5.2	Valores ajustados y exactos de la energía cinética.	60

Resumen

Dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad, se presenta un estudio de aproximaciones para el funcional de la energía cinética no-interactuante. Para este propósito, se emplea el modelo de S. Liu - G. Parr [22] para el funcional de la energía cinética no-interactuante $T_{LP97}[\rho]$. Se usa este funcional para determinar el factor de mejoramiento de la energía cinética no-interactuante expresado como un funcional de la densidad. Se hacen aplicaciones de este factor de mejoramiento a 16 átomos, calculados al nivel Hartree-Fock. Se observa que estos factores de mejoramiento presentan picos que están en gran concordancia con los picos de los factores de mejoramiento exactos. Además dan una excelente descripción de la estructura de capas para todos los casos estudiados. Sin embargo, presentan problemas de divergencia para regiones de la cola de la densidad.

Abstract

Within the framework of density functional theory, we present a study of approximations for the noninteracting kinetic energy functional. For this purpose, we employ the model of S. Liu - G. Parr [22] for the noninteracting kinetic energy functional $T_{LP97}[\rho]$. This functional is used to determine the non-interacting kinetic energy enhancement factor expressed as a density functional. Applications of this enhancement factor to 16 atoms, calculated at the Hartree-Fock level are made. It is observed that these enhancement factors have peaks that are in good agreement with the peaks of the exact enhancement factor. In addition it gives an excellent description of the shell structure for all cases studied. However, they have divergence problems in the tail regions of the density.

Capítulo 1

Introducción.

Uno de los grandes problemas en la teoría del funcional de la densidad (que en lo siguiente se denotará por DFT por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) es expresar la energía cinética no-interactuante de un sistema mecánico cuántico de muchos cuerpo como un funcional de la densidad [11] [14–16] [22] [36]. La importancia de tener un funcional de la densidad para la energía cinética proviene del hecho que permitiría establecer una aproximación en la teoría del funcional de la densidad, que no dependa de orbitales. En efecto, en la versión de Kohn-Sham de DFT [17], la energía cinética no-interactuante se escribe como un funcional de orbitales y no directamente de la densidad.

El tratamiento a través de orbitales crea una dependencia directa entre el número N de electrones de un sistema con un conjunto $\{\phi_i^{KS}(\vec{r})\}_{i=1}^N$ de orbitales de Kohn-Sham. Cuando N es grande, esto conduce a un tratamiento difícil y costoso que pasa por la solución de N ecuaciones de Kohn-Sham. Por eso se ha planteado como alternativa un tratamiento que prescindiera de los orbitales y que esté basado en el uso de un funcional de la energía cinética únicamente dado en términos de la densidad. Este enfoque tiene un bajo costo computacional y permitiría estudiar sistemas de muchas partículas con una exactitud comparable a los métodos *ab-initio* [28]. Por otro lado se evitaría tener que resolver un sistema de N ecuaciones de orbitales acoplados, ya que sólo habría que resolver una sola ecuación que contenga la densidad [37].

La dificultad de encontrar el funcional de la energía cinética total radica básicamente en la exactitud que éste debe tener. Esta debe ser comparable a la exactitud necesaria para calcular la energía total del sistema, ya que la contribución de la energía cinética por el teorema del virial es igual a la energía total pero con signo opuesto. Este hecho explica por qué desde los primeros trabajos de Thomas [34] y Fermi [8] en 1927 hasta la actualidad no se haya alcanzado un funcional definitivo [28].

En los últimos 20 años [9] [14] [28] [36], se ha reducido la búsqueda de este funcional, a la aproximación del factor de mejoramiento de la siguiente expresión [28] :

$$T[\rho] = \frac{1}{8} \int d^3\vec{r} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) A_N[\rho(\vec{r}); \vec{r}], \quad (1.1)$$

donde el primer término es el *término de Weizsäcker* [39], el segundo es el producto del *término de Thomas-Fermi* $\rho^{5/3}(\vec{r})$ y el *factor de mejoramiento* $A_N[\rho(\vec{r}); \vec{r}]$, y $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica del sistema.

Entre las muchas alternativas que se han propuesto a lo largo de décadas para representar el factor de mejoramiento como un funcional de la densidad [36], estudiamos en este trabajo la alternativa propuesta por Shubin Liu y Robert G. Parr [22], que consiste en expresar el factor de mejoramiento de la energía cinética no-interactuante mediante una expansión en serie de potencias de funcionales homogéneos de la densidad $\rho(\vec{r})$. Esto nos permite tener una expresión del factor de mejoramiento en términos de la densidad de una partícula, lo que a su vez nos proporciona un método alternativo a la versión de Hohenberg-Kohn-Sham de DFT [13] [17]. En este trabajo analizamos esta representación del factor de mejoramiento con respecto a los valores exactos (extraídos de una aproximación basada en orbitales) para los átomos de la 1^{ra} y 2^{da} fila de la tabla periódica.

Capítulo 2

Marco Teórico.

El desarrollo de este trabajo se enmarca dentro de la teoría del funcional de la densidad, por este motivo, es necesario recordar algunas definiciones y conceptos de *mecánica cuántica* que nos serán muy útiles para su mejor entendimiento.

2.1 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* $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ [19]. Para encontrar esta función se plantea la *ecuación no relativista de Schrödinger independiente del tiempo*, cuyo *Hamiltoniano* (u operador de energía) tiene la siguiente forma [7]

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

donde N es el número de electrones, $v(\vec{r}_i)$ es el potencial externo que actúa sobre los electrones, λ es una constante de acoplamiento de interacción electrón-electrón cuyo valor es $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ en el caso de *interacción Coulómbica* 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 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 emplearán *unidades atómicas*, es decir

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

Esto significa que la energías son dadas en unidades de Hartree y las longitudes en unidades de radios de Bohr [7], lo que reduce el Hamiltoniano a la siguiente forma

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

Por lo que, la manera formal de la representación de la ecuación no relativista de Schrödinger independiente del tiempo que simplemente llamaremos *ecuación de Schrödinger* es

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

donde E es la energía del sistema.

2.2 Densidad de Carga Electrónica

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

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= N \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &= N \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2, \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es elemento de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$, el espacio de funciones antisimétricas complejas de cuadrado integrable [7]. Notemos que $\rho(\vec{r})$ es elemento de \mathbb{R}^3 y se entiende como la probabilidad de encontrar un electrón (o cualquiera de los otros N) en la posición \vec{r} cuando todos los otros $N - 1$ electrones están en cualquier lugar del espacio. Si expresamos Ψ como el determinante de Slater, podemos escribir $\rho(\vec{r})$ como [18]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.6)$$

donde $\phi_i(\vec{r})$ son orbitales monoeléctricos. Por definición la densidad electrónica debe satisfacer las siguientes condiciones:

$$\rho(\vec{r}) \geq 0, \quad (2.7)$$

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N. \quad (2.8)$$

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 viene justificado por las siguientes observaciones y propiedades de la densidad [18]:

- La densidad de un electrón de un sistema de muchos electrones es un observable y puede ser medido experimentalmente [2].
- 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 coinciden con las posiciones \vec{R}_α de los núcleos (ya que depende del sistema de referencia empleado [3] [23]). En estos puntos la densidad de un electrón $\rho(\vec{r})$ satisface la llamada condición de cúspide electro-nuclear tipo *Kato* [18]:

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

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

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

es el promedio (sobre los ángulos) de la densidad de un electrón. La condición de cúspide (2.9) 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 lejanas de los núcleos [12]

$$\rho(\vec{r}) \propto A r^{2\gamma-1} \text{Exp} \left(-2\sqrt{2I_{min}} r \right), \quad (2.11)$$

donde A es una constante,

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

e I_{min} es el potencial de ionización más bajo del estado dado del sistema multi-electrónico en cuestión.

Por lo mencionado anteriormente se puede decir que la densidad de un electrón del estado base contiene toda la información necesaria para caracterizar su sistema [18]. 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 (2.9). Teniendo en mente que todas las interacciones entre partículas en un sistema de muchos electrones son de tipo Coulómbico, el conocimiento de N , $\{\vec{R}_{\alpha}\}$ y $\{Z_{\alpha}\}$ completamente define el Hamiltoniano del sistema de N -partículas [18]. Una vez conocido este Hamiltoniano, el sistema puede ser descrito por la función $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ la cual se obtiene como solución de la ecuación de Schrödinger (ecuación (2.4)).

2.3 Modelo de Thomas-Fermi

Los primeros inicios de la teoría del funcional de la densidad (no formales [28] [30]) se dieron en los trabajos de Thomas [34] y Fermi [8] en 1927, ambos de forma independiente. Ellos basaron su trabajo en consideraciones estadísticas que fueron usadas para aproximar la distribución de átomos en moléculas, para mayores detalles ver las referencias [30] y [34]. A continuación se dará una breve descripción de la formulación de Thomas-Fermi para un gas de electrones libres homogéneo [30].

Dividimos el espacio en muchos cubos pequeños, cada uno de tamaño l y volumen $\Delta V = l^3$, cada uno contiene un número fijo de electrones ΔN (el número de electrones puede ser diferente en cada cubo) y se supone que los electrones en cada cubo se comportan igual que fermiones independientes a 0 K de temperatura.

Los niveles de energía de una partícula en un pozo de potencial infinito de tres dimensiones son dadas por

$$\begin{aligned} \varepsilon(n_x, n_y, n_z) &= \frac{\pi^2}{2l^2} (n_x^2, n_y^2, n_z^2) \\ &= \frac{\pi^2}{2l^2} R^2, \end{aligned} \tag{2.12}$$

donde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, son los números cuánticos para cada una de las tres dimensiones. La cantidad R se define como el radio de una esfera en el espacio (n_x, n_y, n_z) . Para números cuánticos grandes, esto es para R grandes, el número de niveles de energía distintos con energía menor que ε puede ser aproximado por el volumen de un octante de una esfera con radio R . Este número es

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{1}{6\pi^2} (2l^2\varepsilon)^{3/2}. \quad (2.13)$$

El número de niveles de energía entre ε y $\varepsilon + \delta\varepsilon$ es por tanto

$$\begin{aligned} g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \\ &\doteq \frac{1}{4\pi^2} (2l^2)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2), \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde la función $g(\varepsilon)$ es la *densidad de estados con energía* ε .

Para calcular la energía total para el cubo con ΔN electrones necesitamos la probabilidad para los estados con energía ε , a ser ocupados, lo cual llamaremos $f(\varepsilon)$. Esta es la distribución de Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}, \quad (2.15)$$

donde $\beta = 1/kT$, con k la constante de Boltzmann y T la temperatura del sistema. A $T = 0$ K, $\beta \rightarrow \infty$, la distribución se reduce a una función escalón:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}, \quad (2.16)$$

donde ε_F es la energía de Fermi. Todos los estados con energía menor que ε_F están ocupados y todos los estado con energía mayor que ε_F no están ocupados.

Ahora encontramos la energía total de los electrones en esta celda sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int d\varepsilon \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} l^3 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{3/2} \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{5\pi^2} l^3 \varepsilon_F^{5/2}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde el factor 2 se debe a que cada nivel de energía es doblemente ocupado por un electrón con espín hacia arriba y otro con espín hacia abajo. La energía de Fermi ε_F está relacionada al número de electrones ΔN en el cubo, a través de

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int d\varepsilon f(\varepsilon)g(\varepsilon) \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}.\end{aligned}\tag{2.18}$$

Despejando ε_F de la ecuación (2.18) y reemplazando en la ecuación (2.17) tenemos

$$\Delta E = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}.\tag{2.19}$$

La ecuación (2.19) es una relación entre la energía cinética total y la densidad electrónica $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ para cada cubo en el espacio. Note que los diferentes cubos pueden tener diferentes valores de ρ . Ahora, integrando sobre todo el espacio la ecuación (2.19), se encuentra la energía cinética total:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int d\vec{r} t_0([\rho; \vec{r}]),\tag{2.20}$$

en donde $t_0([\rho; \vec{r}]) = \rho^{5/3}(\vec{r})$ y $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$.

2.4 Modelo de Weizsäcker

La siguiente corrección que se hizo al término de Thomas-Fermi fue introducida por Weizsäcker [39], quien al tratar de describir la energía del núcleo se dio cuenta que la teoría de Thomas-Fermi no bastaba ya este modelo genera una densidad que no describe un sistema acorde a la realidad, es decir, un sistema no homogéneo de un número finito de partículas [39]. Así, Weizsäcker modificó la forma de una función de onda plana de tal manera que su amplitud sea dependiente de la posición, es decir:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} [1 + (\vec{a} \cdot \vec{r})] e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r})},\tag{2.21}$$

donde V es el volumen, \vec{a} es un vector constante y \vec{p} es el vector de onda. De esta manera Weizsäcker encontró una corrección al término de Thomas-Fermi (para mejores detalles revisar la referencia [39]) cuya forma es:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int d\vec{r} \frac{(\nabla \rho(\vec{r}))^2}{\rho(\vec{r})}. \quad (2.22)$$

2.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

La teoría del funcional de la densidad (DFT) se basa en los teoremas propuestos por Hohenberg-Kohn, en los que se demuestra que la energía total $E[\rho]$ del estado fundamental no degenerado de un sistema de N electrones puede ser representada como un funcional 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.

2.5.1 Primer Teorema de Hohenberg-Kohn

Teorema 2.1. (*P. Hohenberg y W. Kohn. [7] [13] [35]*) Para cualquier sistema de N partículas que interactúan en un potencial externo $v(\vec{r})$, este potencial es un funcional que depende únicamente la densidad $\rho(\vec{r})$.

Demostración. Primero definiremos la forma del Hamiltoniano para un sistema de N partículas.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.23)$$

donde

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad (2.24)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i), \quad (2.25)$$

$$\hat{U} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.26)$$

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 repulsiva Coulómbica del sistema. Supondremos que existe otro potencial externo $v'(\vec{r})$ que se diferencia de $v(\vec{r})$ en más de una constante¹ (es decir $v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \neq cte$) y da origen a la misma densidad,

¹Sabemos que $\hat{H}[v]\Psi[v] = E[v]\Psi[v]$, (ver referencia [7]), con $\Psi[v]$ y $E[v]$ función propia y valor propio de $\hat{H}[v]$, respectivamente y v el potencial externo de este sistema. Sea $v + a = w$ otro potencial externo con $a = cte$. Ahora

$\rho(\vec{r})$. 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 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ y $\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$.

Debido al principio variacional, ninguna función de onda puede dar una energía menor que la energía de $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ para \hat{H} . Por tanto

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\ &< \langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle. \end{aligned} \quad (2.27)$$

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 (2.27) de la siguiente forma

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

$$\hat{H}[v]\Psi[v] + 0\Psi[v] = E[v]\Psi[v]$$

$$\hat{H}[v]\Psi + (a - a)\Psi[v] = E[v]\Psi[v]$$

$$\hat{H}[v]\Psi + a\Psi[v] = (E[v] + a)\Psi[v]$$

$$\hat{H}[v + a]\Psi[v] = E[v + a]\Psi[v]$$

$$\hat{H}[w]\Psi[v] = E[w]\Psi[v],$$

entonces $v - w = cte \rightarrow \Psi[v] = \Psi[w] \rightarrow \rho[v] = \rho[w]$. Así, dos potenciales son diferentes si su diferencia es en más de una constante.

$$\begin{aligned}
& + \int d\vec{r}_2 v(\vec{r}_2) \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
& \vdots \\
& + \int d\vec{r}_N v(\vec{r}_N) \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_{N-1} |\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
& - \dots \\
& = E' + N \int d\vec{r} v(\vec{r}) \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi'(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
& \quad - N \int d\vec{r} v'(\vec{r}) \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi'(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\
& = E' + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) - \int d\vec{r} v'(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) \\
& = E' + \int d\vec{r} [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho'(\vec{r}). \tag{2.28}
\end{aligned}$$

Intercambiando cantidades primas entre no primas y haciendo el mismo procedimiento para la ecuación (2.28), encontramos exactamente que:

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \widehat{H}' | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\
& = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \widehat{H}' + \widehat{H} - \widehat{H} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\
& = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \widehat{H} + \widehat{V}'(\vec{r}) - \widehat{V}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\
& = E - \int d\vec{r} [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}). \tag{2.29}
\end{aligned}$$

Sumando las ecuaciones (2.28) y (2.29), obtenemos

$$E + E' < E' + E + \int d\vec{r} [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] [\rho'(\vec{r}) - \rho(\vec{r})], \tag{2.30}$$

como $\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$, entonces

$$E + E' < E' + E, \tag{2.31}$$

que es una contradicción. Lo que 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 $v'(\vec{r}) \neq v(\vec{r})$ en más de una constante entonces $\rho[v'] \neq \rho[v]$, muestra la relación uno a uno de la densidad del sistema y el potencial externo que define al Hamiltoniano.

2.5.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Una vez demostrado que el potencial externo que define el Hamiltoniano del sistema tiene una relación unívoca con la densidad de carga electrónica, cabe la pregunta, ¿ésta densidad permite representar al estado fundamental del sistema por medio de un funcional de la densidad?. Hohenberg y Kohn respondieron afirmativamente a esta pregunta en su segundo teorema que a continuación se describe (ver referencias [13] y [35]).

Teorema 2.2. (*P. Hohenberg y W. Kohn. [7] [13] [35]*) *Un funcional universal para la energía $E[\rho]$ puede ser definido en términos de la densidad. El exacto estado base es el mínimo global de este funcional.*

Demostración. Como se probó en el anterior teorema, 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 [35]. Entonces uno puede escribir la energía como un funcional de la densidad [35].

$$E_v[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho], \quad (2.32)$$

donde

$$F[\rho] = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{T} + \hat{U} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle, \quad (2.33)$$

es un *funcional universal* (ya que las formas de la energía cinética y potencial de interacción repulsiva Coulómbica 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, $\rho'(\vec{r})$,

$$E' = E[\rho'] = \langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle. \quad (2.34)$$

Por el principio variacional, una diferente densidad, $\rho''(\vec{r})$ necesariamente dará una energía más alta

$$\begin{aligned} E' = E[\rho'] &= \langle \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' | \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\ &< \langle \Psi''(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H}' | \Psi''(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle = E''. \end{aligned} \quad (2.35)$$

De esto se deduce que minimizando con respecto de $\rho(\vec{r})$ la energía total del sistema escrita como un funcional de la densidad $\rho(\vec{r})$, 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.

□

2.5.3 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 [28]. A pesar de ello podemos expresar la energía como [17]:

$$E[\rho] = \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\rho], \quad (2.36)$$

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

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.37)$$

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 $\phi(\vec{r})$ orbitales mono-electrónicos y N el número de electrones. $E_{xc}[\rho]$ es, por definición, la energía de intercambio² y correlación³ (donde *xc* corresponden a sus nombres 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, uno puede mostrar [17] que

$$E_{xc} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})), \quad (2.38)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$ [17].

De la propiedad estacionaria [20] de la ecuación (2.36) obtenemos

$$\delta \left\{ E[\rho] - \varepsilon \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N_0 \right) \right\} = 0, \quad (2.39)$$

donde ε es un multiplicador de Lagrange y N_0 es el número total de electrones en el sistema. Si la variación funcional la realizamos con respecto a $\phi_i^*(\vec{r})$ y empleando la regla de la cadena para derivadas funcionales tenemos

²Energía correspondiente al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo spin.

³Energía correspondiente a la parte cuántica de la repulsión Coulómbica entre electrones.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \left[v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.40)$$

reduciendo y agrupando de mejor manera tenemos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.41)$$

y ajustando

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.42)$$

llegamos a las ecuaciones de Kohn y Sham. Por lo general estas ecuaciones se las escribe como [35]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.43)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.44)$$

donde

$$V_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.45)$$

Las letras *eff* vienen del nombre que se le da a este potencial en inglés, *effective potential*.

Capítulo 3

Funcional de Energía Cinética.

3.1 Funcional de la Energía Cinética No-Interactuante.

La expresión orbital de la energía cinética puede ser representada de las siguientes formas.

$$T_l [\{\phi_i\}_{i=1}^N] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (3.1)$$

$$T_g [\{\phi_i\}_{i=1}^N] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \nabla \phi_i(\vec{r}), \quad (3.2)$$

donde N es el número de electrones de nuestro sistema. Ambas ecuaciones están relacionadas localmente por la siguiente expresión [33]:

$$T_l = T_g - \frac{1}{4} \int d\vec{r} \nabla^2 \rho(\vec{r}), \quad (3.3)$$

pero comúnmente el valor esperado de la energía cinética está dado por T_l o T_g , ya que el término adicional en (3.3) de la integral del laplaciano de ρ es cero (por el Teorema de Green [32] [33]). Tanto (3.1) como (3.2) corresponde al valor esperado de la energía cinética cuyos orbitales están expresados como un determinante de Slater Φ , que depende del conjunto $\{\phi(\vec{r})\}_{i=1}^N$, es decir, $T[\{\phi_i\}] = \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle$, donde $\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2$.

El nombre de energía cinética no-interactuante viene dado de las funciones propias $\phi_i(\vec{r})$ de la ecuación de Kohn-Sham (KS) (ver ecuación (2.43)). Esta ecuación no es más que la ecuación de Schrödinger de un sistema ficticio de partículas no-interactuantes,

que genera la misma densidad ρ como cualquier sistema de partículas interactuantes [17] [30].

3.2 Factor de Mejoramiento o Modulación

Si bien es cierto, uno de los principales problemas de encontrar o construir un funcional de la energía cinética no-interactuante, es la exactitud que debe tener el valor esperado de este funcional (comparable con calcular la energía total del sistema [28]), otro problema, de igual importancia que el mencionado, es que el funcional deseado describa la *distribución deslocalizada de la densidad de la energía cinética*, que es responsable de la estructura de capas del sistema que representa [28] [31].

La distribución deslocalizada viene dada por el producto de los gradientes de los orbitales de la ecuación (3.2) y su representación mediante un funcional de la ρ , $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$, etc, no es nada fácil. Algunos trabajos, han tratado de encontrar factores de mejoramiento con esta cualidad, sin tener mucho éxito [9] [24] [28] [36].

Uno de los trabajos más destacados y el primero dentro del contexto de un factor de mejoramiento es el de Pearson y Gordon [28] [36], en donde se presenta a la energía cinética como

$$T_s[\rho] = T_W[\rho] + \int d\vec{r} t_0([\rho]; \vec{r}) F[s(\vec{r})], \quad (3.4)$$

donde t_0 es la densidad de la energía de Thomas-Fermi de la ecuación (2.20) y $F[s(\vec{r})]$ es un *factor de mejoramiento o modulación* que a su vez depende de la densidad como coordenada.

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}(\vec{r})}, \quad (3.5)$$

donde $s(\vec{r})$ es el gradiente de densidad reducido cuya interpretación física es el control de velocidad de la variación de la densidad electrónica, es decir, valores grandes de $s(\vec{r})$ corresponden a variaciones rápidas en la densidad electrónica y viceversa [9]. Una revisión completa de los funcionales de la energía cinética expresados en términos de la densidad esta dado en el trabajo reciente de *Thomasz. A. Wesolowski. Semilocal Approximations for the Kinetic Energy* [36]. En este trabajo también se dan las aproximaciones para el factor de mejoramiento.

Ante todo lo mencionado, surge al menos dos preguntas, primera, *¿Cuál debería ser la forma exacta del factor de mejoramiento en función de ρ ?* y segunda, *¿Qué condiciones (físicas y matemáticas) debería cumplir?* Diversos autores han tratado de encontrar

las respuestas, lo que ha generado una gran cantidad de diferentes formas de factores de mejoramiento [9]. De igual manera, diferentes autores han estudiado sus condiciones [1] [5] [6] [28], encontrando que el factor de mejoramiento debe ser una *función positiva* [37] [38]. Cabe mencionar que los factores de mejoramiento consultados surgen como una necesidad [24] más que de una derivación natural de la ecuación (3.2). Sin embargo un método alternativo a estos funcionales, cuya forma para la energía cinética no-interactuante surge como una derivación natural a la ecuación (3.2), es las *transformaciones de escalamiento local versión DFT*, que se fundamentan en las *transformaciones de escalamiento local*, desarrolladas por Ludeña et. al [14] [25–28]. En la siguiente sección se describirá este método.

3.3 Transformaciones de Escalamiento Local (LST)

Las transformaciones de escalamiento local versión DFT es un método alternativo a la teoría del funcional de la densidad que generaliza las transformaciones de escala [25–28], es decir, modifica un vector $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ en la siguiente expresión:

$$\vec{f}(\vec{r}) = \lambda(\vec{r})\vec{r} = (\lambda(\vec{r})x, \lambda(\vec{r})y, \lambda(\vec{r})z). \quad (3.6)$$

Estas transformaciones son *isotrópicas*, ya que escalan localmente a todas las coordenadas cartesianas con la misma función $\lambda(\vec{r})$. También mantienen constante la dirección del vector transformado y satisfacen, como todas las transformaciones de densidad, la siguiente ecuación que relaciona una densidad *inicial* o *generadora* $\rho_g(\vec{r})$ y una densidad final $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = J(\vec{f}(\vec{r}); \vec{r}) \rho_g(\vec{f}(\vec{r})), \quad (3.7)$$

donde $J(\vec{f}(\vec{r}); \vec{r})$ es el Jacobiano, que tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} J(\lambda(\vec{r})\vec{r}; \vec{r}) &= \begin{bmatrix} \frac{\partial \lambda(\vec{r})x}{\partial x} & \frac{\partial \lambda(\vec{r})y}{\partial x} & \frac{\partial \lambda(\vec{r})z}{\partial x} \\ \frac{\partial \lambda(\vec{r})x}{\partial y} & \frac{\partial \lambda(\vec{r})y}{\partial y} & \frac{\partial \lambda(\vec{r})z}{\partial y} \\ \frac{\partial \lambda(\vec{r})x}{\partial z} & \frac{\partial \lambda(\vec{r})y}{\partial z} & \frac{\partial \lambda(\vec{r})z}{\partial z} \end{bmatrix} \\ &= \lambda^3(\vec{r}) [1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln \lambda(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

de las ecuaciones (3.7) y (3.8) se obtiene la siguiente expresión para $\lambda(\vec{r})$:

$$\lambda(\vec{r}) = \left[\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_g(\lambda(\vec{r})\vec{r}) (1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln \lambda(\vec{r}))} \right]^{1/3}. \quad (3.9)$$

La ecuación (3.9) es una ecuación diferencial de primer orden para la función de transformación, $\lambda(\vec{r})$. Introduciendo la función, $f(\vec{r})$, mediante la siguiente equivalencia:

$$\lambda(\vec{r}) = \frac{f(\vec{r})}{r}, \quad (3.10)$$

se puede reescribir la ecuación (3.9) como:

$$\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_g\left(\frac{f(\vec{r})}{r}\vec{r}\right)} = \frac{1}{3r^3} \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} f^3(\vec{r}). \quad (3.11)$$

Estas transformaciones pueden ser usadas para generar un conjunto de orbitales iniciales, $\left\{ \phi_{g,k}^{[i]}(\vec{r}) \right\}_{k=1}^N$, en un nuevo conjunto de orbitales transformados:

$$\begin{aligned} \phi_{g,k}^{[i]}(\vec{r}) &= \widehat{f} \phi_{g,k}^{[i]}(\vec{r}) \\ &= \left[J\left(\vec{f}(\vec{r}); \vec{r}\right) \right]^{1/2} \phi_{g,k}^{[i]}(\vec{f}(\vec{r})) \\ &= \left[\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_g\left(\frac{f(\vec{r})}{r}\vec{r}\right)} \right]^{1/2} \phi_{g,k}^{[i]}(\vec{f}(\vec{r})). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Para el caso de simetría esférica, o densidad promediada esféricamente:

$$\rho(r) = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \rho(r, \theta, \phi) \quad (3.13)$$

$$\rho(f)_g = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \rho_g(f, \theta, \phi), \quad (3.14)$$

la función de escalamiento local $\lambda(r, \theta, \phi)$ se reduce a $\lambda(r)$ y la ecuación (3.11) llega a ser:

$$\frac{df(r)}{dr} = \frac{r^2}{f^2(r)} \frac{\rho(r)}{\rho_g(f(r))}, \quad (3.15)$$

donde la función de escala $\lambda(r)$ es dada por:

$$\begin{aligned}
\lambda(r) &= \frac{f}{r} \\
&= \left(\frac{\rho(r)}{\rho_g(f)} \right)^{1/3} [1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln \lambda(r)]^{-1/3}.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

De las ecuaciones (3.15) y (3.16) se obtiene la regla de la cadena:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dr} &= \left(\frac{df}{dr} \right) \frac{d}{df} \\
&= \left(\frac{\rho(r)}{\rho_g(f)} \right)^{1/3} [1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln \lambda(r)]^{2/3} \frac{d}{df}.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Tomaremos la expresión de la transformación aplicada a la parte radial y aplicando un tratamiento algebraico sencillo (para mayores detalles ver referencia [25]), obtendremos la siguiente expresión para el funcional de la energía cinética no-interactuante:

$$\begin{aligned}
T[\rho, \Phi_g] &= T_W[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^\infty dr r^2 \rho^{5/3}(r) \left[(1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln(\lambda(r)))^{4/3} T_N \right. \\
&\quad \left. + (1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln(\lambda(r)))^{-2/3} K_N \right],
\end{aligned} \tag{3.18}$$

donde $T_W[\rho]$ es el funcional de la energía cinética de Weiszäcker [39]:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int_0^\infty dr r^2 \frac{(\nabla_{\vec{r}} \rho(r))^2}{\rho(r)}, \tag{3.19}$$

T_N y K_N son los factores de mejoramiento o modulación radial y angular, respectivamente. Estos se describen a continuación:

$$\begin{aligned}
T_N &= \frac{1}{4} \frac{1}{\rho_g^{8/3}(f)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\left| R_{g,i}^*(f) \frac{d}{df} R_{g,j}(f) - R_{g,j}(f) \frac{d}{df} R_{g,i}^*(f) \right|^2 \right. \\
&\quad \left. + \left| R_{g,i}(f) \frac{d}{df} R_{g,j}(f) - R_{g,j}(f) \frac{d}{df} R_{g,i}(f) \right|^2 \right]
\end{aligned} \tag{3.20}$$

y

$$K_N = \frac{1}{\rho^{5/3}(f)} \sum_{i=1}^N \frac{|R_{g,i}(f)|^2}{f^2} l_i(l_i + 1), \quad (3.21)$$

donde $R_{g,i}(f)$ es una función que solo dependen de $f(r)$ y l_i es el momento angular del i -ésimo electrón. Por tanto, en forma general, la ecuación (3.18) se reduce a:

$$T[\rho, \Phi_g] = T_W[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^\infty dr r^2 \rho^{5/3}(r) A_N[\rho; r], \quad (3.22)$$

donde

$$A_N[\rho; r] = (1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln(\lambda(r)))^{4/3} T_N + (1 + \vec{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} \ln(\lambda(r)))^{-2/3} K_N. \quad (3.23)$$

Aunque la ecuación (3.22) nos muestra un factor de mejoramiento derivado de forma natural de la ecuación (3.2), con un perfil casi exacto al original [14] [28], desgraciadamente sigue manteniendo una dependencia de orbitales. En resumen, podemos decir que el problema de encontrar un funcional de la densidad de la energía cinética se reduce a encontrar un factor de mejoramiento que dependa de la densidad.

Capítulo 4

Estudio de Aproximaciones al Funcional de la Densidad.

Como se mencionó en la sección anterior, el problema se reduce a encontrar un factor de mejoramiento que dependa de la densidad, para ello se ha tomado como un primer modelo, el *Modelo de Expansión del Funcional de la Densidad en Términos de Funciones Homogéneas* desarrollado por Shubin Liu y Robert G. Parr [22], debido a la forma sencilla de expresar el valor esperado de la energía cinética como un funcional explícito de la densidad. A continuación describimos las partes más relevantes de este modelo.

4.1 Modelo de Expansión del Funcional de la Densidad en Términos de Funcionales Homogéneos (Liu . S y Parr R. G.)

En el contexto de la teoría del funcional de la densidad de estructura electrónica, se ha desarrollado una aproximación, en la que el funcional de interés ($T[\rho]$ para nuestro caso) es expresado en términos de sus propias derivadas (entendiendo por derivada la derivada funcional con respecto a la densidad $\rho(\vec{r})$). En la referencia [29] una forma general es descrita mostrando como un típico buen comportamiento¹ de un de estos funcionales puede ser expandido en términos de sus derivadas de alto orden,

$$Q[\rho] = C + \int d\vec{r}\rho(\vec{r})\frac{\delta Q[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \frac{\delta^2 Q[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}_1)\delta\rho(\vec{r}_2)} + \frac{1}{3!} \int \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)\rho(\vec{r}_3) \frac{\delta^3 Q[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}_1)\delta\rho(\vec{r}_2)\delta\rho(\vec{r}_3)} - \dots \quad (4.1)$$

¹Un funcional tiene un “buen comportamiento” cuando sus derivadas existen y su serie converge, al menos en una región cercana a $\rho(\vec{r})$ [29].

Este esquema, sin embargo, es limitado por el hecho de que se debe conocer las derivadas para todos los órdenes. Partiendo de esta premisa, se presenta un esquema para expandir un funcional bien comportado en términos de *funcionales homogéneos con respecto a una densidad escalada* (en lo sucesivo denominadas funcionales homogéneas de densidad). En este esquema no es necesario tener las derivadas de forma explícita. Se considera como caso especial $T[\rho]$, que toma la forma de series de potencial construida de funcionales de densidad estrictamente locales, es decir, funcionales que pueden escribirse como una función de $\rho(\vec{r})$, por ejemplo

$$Q[\rho] = \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r})) \quad (4.2)$$

donde f no contiene términos de derivadas de alto orden de $\rho(\vec{r})$. Ya sea cualquier potencia de $\rho(\vec{r})$ es muy buena variable como la misma $\rho(\vec{r})$ para determinar Q , una alternativa para la ecuación (4.1) es una expansión

$$Q[\rho] = C + \int d\vec{r} \rho^\alpha(\vec{r}) \frac{\delta Q[\rho^\alpha]}{\delta \rho^\alpha(\vec{r})} - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho^\alpha(\vec{r}_1) \rho^\alpha(\vec{r}_2) \frac{\delta^2 Q[\rho^\alpha]}{\delta \rho^\alpha(\vec{r}_1) \delta \rho^\alpha(\vec{r}_2)} + \frac{1}{3!} \int \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \rho^\alpha(\vec{r}_1) \rho^\alpha(\vec{r}_2) \rho^\alpha(\vec{r}_3) \frac{\delta^3 Q[\rho^\alpha]}{\delta \rho^\alpha(\vec{r}_1) \delta \rho^\alpha(\vec{r}_2) \delta \rho^\alpha(\vec{r}_3)} - \dots, \quad (4.3)$$

donde α es un número.

4.1.1 Teoremas que gobiernan el funcional expandido en términos de funcionales de densidad homogénea

Teorema 4.1. (*Shubin Liu y Robert G. Parr [22]*). Para cualquier funcional $Q[\rho]$ con un buen comportamiento, se asume que la serie de la ecuación (4.1) existe, converge y también se asume que podemos considerar exacta esta expansión truncada después de la contribución del orden n (es decir, $n + 1$ términos). Entonces en principio $Q[\rho]$ también puede ser expresado en términos de funcionales homogéneos de densidad de cualquier orden distinto de $(n + 1)$.

Demostración. Se escribe la ecuación (4.1) como

$$Q[\rho] = \sum_{i=0}^n Q_i[\rho], \quad (4.4)$$

donde, $Q_i[\rho]$ representa el i -ésimo término en el lado derecho de la ecuación (4.1).

Ahora se asume otra expansión de $Q[\rho]$,

$$Q[\rho] = \sum_{j=0}^n H_j[\rho], \quad (4.5)$$

donde $H_j[\rho]$ es un funcional de densidad homogénea de grado n_j , que es [21],

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = n_j H_j[\rho]. \quad (4.6)$$

Entonces, encontremos una relación entre $Q_i[\rho]$ y $H_j[\rho]$ empleando la ecuación (4.6). Para ello tomemos $i = 1$, así

$$\begin{aligned} Q_1[\rho] &= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\delta Q[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\delta \sum_{j=0}^n H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \sum_{j=0}^n \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \sum_{j=0}^n n_j H_j[\rho]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Ahora para $i = 2$, entonces

$$\begin{aligned} Q_2[\rho] &= -\frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \frac{\delta^2 Q[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \left(\rho(\vec{r}_2) \frac{\delta Q[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_2)} \right) \right. \\ &\quad \left. - \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \frac{\delta Q[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_2)} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \left(\int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \int d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_2) \frac{\delta \sum_{j=0}^n H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_2)} \right. \\ &\quad \left. - \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \frac{\delta Q[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_2)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \left(\sum_{j=0}^n \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \frac{\delta n_j H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} - \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \frac{\delta Q[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \\
&= -\frac{1}{2} \left(\sum_{j=0}^n n_j^2 H_j[\rho] - \sum_{j=0}^n n_j H_j[\rho] \right) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{j=0}^n n_j (n_j - 1) H_j[\rho] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{j=0}^n \frac{n_j!}{(n_j - 2)!} H_j[\rho]. \tag{4.8}
\end{aligned}$$

Así, se obtiene la siguiente expresión

$$Q_i[\rho] = \sum_{j=0}^n \frac{n_j!}{i!(n_j - i)!} H_j[\rho], \tag{4.9}$$

para $i = 1, 2, \dots, n$. Resolviendo las ecuaciones (4.5) y (4.9) simultáneamente, se obtiene las $(n + 1)$ cantidades $H_i[\rho]$ por algebra lineal elemental. Si uno asume $n_j = j$, por ejemplo, el resultado es

$$\begin{aligned}
H_0[\rho] &= Q[\rho] - Q_1[\rho] - Q_2[\rho] - Q_3[\rho] - \dots, \\
H_1[\rho] &= Q_1[\rho] + 2Q_2[\rho] + 3Q_3[\rho] + \dots, \\
H_2[\rho] &= -Q_2[\rho] - 3Q_3[\rho] - \dots, \\
H_3[\rho] &= Q_3[\rho] + \dots, \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{4.10}$$

De esta forma el teorema queda demostrado. \square

Notemos que con el fin de tener una solución no trivial de las ecuaciones de arriba, n_j no necesariamente es un entero. Notemos también que el teorema de arriba sólo garantiza la existencia del $H_j[\rho]$. Sus formas analíticas son más bien complejas. Así cada $H_j[\rho]$ en la solución es una combinación de todos los $Q_i[\rho]$, cada uno de ellos es mostrado en la ecuación (4.1) y es expresado como una integral que contiene una derivada de i -ésimo orden. La forma analítica de $H_j[\rho]$ debería, en principio, depender de ambos, de las derivadas de todos los n ordenes y de todos los distintos n_j escogidos. Mientras tanto, es esta misma complejidad que hace pensar que pueden haber algunas

derivadas que se cancelan, de tal manera que una buena aproximación para un determinado $H_j[\rho]$ no necesariamente depende explícitamente de todas las derivadas de $Q[\rho]$.

Otro problema con este tipo de expansión de la ecuación (4.5) es la convergencia. Se sabe que dado $Q_i[\rho]$ de la ecuación (4.1) uno es capaz de obtener todos los $H_j[\rho]$ por combinaciones lineales de ellos. Por otro lado, no se sabe si la ecuación (4.5) converge más rápido o más lento que la ecuación (4.4). Puesto que la forma de $H_j[\rho]$ depende de su homogeneidad², uno esperaría que teniendo cuidado al escoger n_j para un caso dado, uno estaría en la capacidad de encontrar la mejor serie para la ecuación (4.5) tal que converja más rápido que la ecuación (4.4).

Supongamos ahora que $Q[\rho]$ es una serie de potencias de algunos funcionales estrictamente locales $H_j[\rho]$ (lo cual significa que cada H_j es integral de una función de la densidad ρ [29]),

$$Q[\rho] = \sum_{j=1}^n C_j [H_j]^j, \quad (4.11)$$

donde los C_j son constantes a ser determinados. Se muestra en el siguiente teorema que esta forma garantizará que cada término en esta expansión posea cierta propiedad de homogeneidad con respecto a la densidad de escala si su homogeneidad en escala de coordenada es conocida.

Teorema 4.2. (Shubin Liu y Robert G. Parr [22]). *Dado el funcional*

$$Q_j[\rho] = C_j [H_j]^j, \quad (4.12)$$

donde el H_j es un funcional homogéneo y local, si este es homogéneo de grado m en escala coordenada, este toma la forma

$$Q_j[\rho] = C_j \left[\int d\vec{r} \rho^{[1+(m/3j)]}(\vec{r}) \right]^j. \quad (4.13)$$

Además, si $Q_j[\rho]$ es homogéneo de grado k en escala de densidad, j es determinada por la relación

$$j = k - \frac{m}{3} \quad (4.14)$$

Demostración. Es conocido [29] que cualquier funcional estrictamente local $L[\rho]$ satis-

²Un funcional homogéneo se define como $Q[\rho] = \int d\vec{r} [\rho(\vec{r})]^k$, donde k es un número positivo [29].

face la siguiente identidad

$$L[\rho] = -\frac{1}{3} \int d\vec{r} \vec{r} \cdot \nabla \rho(\vec{r}) \frac{\delta L[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (4.15)$$

Tomando la derivada de la ecuación (4.12) con respecto a ρ , es decir:

$$\frac{\delta Q_j[\rho]}{\delta \rho} = C_j j H_j[\rho]^{j-1} \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho} \quad (4.16)$$

y desarrollamos la ecuación (4.12), tenemos

$$\begin{aligned} Q_j[\rho] &= C_j (H_j[\rho])^j \\ &= C_j (H_j[\rho])^{j-1} H_j[\rho] \\ &= C_j (H_j[\rho])^{j-1} \left(-\frac{1}{3} \int d\vec{r} \vec{r} \cdot \nabla \rho(\vec{r}) \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right) \\ &= -\frac{1}{3j} \int d\vec{r} \vec{r} \cdot \nabla \rho(\vec{r}) C_j j (H_j[\rho])^{j-1} \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= -\frac{1}{3j} \int d\vec{r} \vec{r} \cdot \nabla \rho(\vec{r}) \frac{\delta Q_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Entretanto, ya que Q_j es homogéneo de grado m en escala coordenada [10], implica

$$-\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \vec{r} \cdot \nabla \frac{\delta Q_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = m Q_j[\rho]. \quad (4.18)$$

Integrando por partes la ecuación (4.18), uno obtiene

$$-\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \vec{r} \cdot \nabla \frac{\delta Q_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int d\vec{r} (\vec{r} \cdot \nabla \rho(\vec{r}) + 3\rho(\vec{r})) \frac{\delta Q_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (4.19)$$

y reemplazando la ecuación (4.17) en la ecuación (4.19), se encuentra

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\delta Q_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{m+3j}{3} Q_j[\rho]. \quad (4.20)$$

Esto muestra que $Q_j[\rho]$ es homogéneo de grado $\frac{m+3j}{3}$ en escala de densidad. Por otro lado, $H_j[\rho]$ es homogéneo, es decir

$$H_j[\rho] = \int d\vec{r} f_j(\rho(\vec{r})), \quad (4.21)$$

entonces, si reemplazamos la ecuación (4.21) en las ecuaciones (4.12) y (4.16) y

estas a su vez en la ecuación (4.20) tendremos

$$\begin{aligned}
\int d\vec{r} \rho(\vec{r})^j C_j (H_j[\rho])^{j-1} \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{m+3j}{3} C_j (H_j[\rho])^j \\
\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\delta H_j[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \left(1 + \frac{m}{3j}\right) (H_j[\rho]) \\
\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{df_j(\rho)}{d\rho(\vec{r})} &= \left(1 + \frac{m}{3j}\right) \int d\vec{r} f_j(\rho) \\
\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{df_j(\rho)}{d\rho(\vec{r})} &= \int d\vec{r} \left(1 + \frac{m}{3j}\right) f_j(\rho). \tag{4.22}
\end{aligned}$$

Si las dos integrales son iguales, por tanto

$$\rho(\vec{r}) \frac{df_j(\rho)}{d\rho(\vec{r})} = \left(1 + \frac{m}{3j}\right) f_j(\rho), \tag{4.23}$$

entonces, nos queda por resolver una simple ecuación diferencial

$$\begin{aligned}
\int \frac{df_j(\rho)}{f_j(\rho)} &= \int \left(1 + \frac{m}{3j}\right) \frac{d\rho(\vec{r})}{d\rho} \\
\ln f_j(\rho) &= \left(1 + \frac{m}{3j}\right) \ln \rho(\vec{r}) + C_j \\
f_j(\rho) &= C_j \rho^{[1+m/3j]}(\vec{r}), \tag{4.24}
\end{aligned}$$

donde C_j es una constante de integración, entonces,

$$H_j[\rho] = C_j \int d\vec{r} \rho^{[1+m/3j]}(\vec{r}) \tag{4.25}$$

y

$$Q_j[\rho] = C_j \left[\int d\vec{r} \rho^{[1+m/3j]}(\vec{r}) \right]^j. \tag{4.26}$$

Finalmente, se puede observar en la ecuación (4.20) que su grado k es $\frac{m+3j}{3}$, por tanto

$$j = k - \frac{m}{3}. \tag{4.27}$$

□

4.1.2 Expansión de $T[\rho]$ para átomos

Considerando la ecuación (4.13), se expresa la forma analítica del funcional de densidad de energía cinética Hartree-Fock

$$T_{LP97}[\rho] = \sum_{j=1}^n C_j \left[\int d\vec{r} \rho^{[1+(2/3j)]}(\vec{r}) \right]^j, \quad (4.28)$$

donde $T_{LP97}[\rho]$ es una serie expandida en funcionales de densidad homogénea y el subíndice $LP97$ es por Liu y Parr y el año en que fue publicado el artículo, 1997. Notemos que m de la ecuación (4.13) toma el valor de 2 para la energía cinética por ser un funcional homogéneo de segundo grado [22]. También notemos que al truncar la serie en $j = 1$ en la ecuación (4.28), uno obtiene la fórmula clásica de Thomas-Fermi (ecuación (2.20)). Los coeficientes C_j son obtenidos usando el procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados, tomando como valores exactos a $T[\rho]$ tipo Hartree-Fock, para átomos neutros desde la primera hasta la tercera fila de la tabla periódica. La ecuación (4.28) se trunca en $j = 3$, así,

$$T_{LP97}[\rho_{HF}] = C_{T_1} \int d\vec{r} \rho_{HF}^{5/3}(\vec{r}) + C_{T_2} \left[\int d\vec{r} \rho_{HF}^{4/3}(\vec{r}) \right]^2 + C_{T_3} \left[\int d\vec{r} \rho_{HF}^{11/9}(\vec{r}) \right]^3, \quad (4.29)$$

donde ρ_{HF} es la densidad Hartree-Fock [4]. Esta formula fue utilizada por Liu y Parr [22] para calcular la energía cinética de átomos. En la presente tesis hemos recalculado esta energía cinética³ y hemos encontrado los coeficientes (ver Anexo A) de la ecuación (4.29) debido a que en el trabajo de Liu y Parr había un error tipográfico en el resultado de los coeficientes. Para determinar los coeficientes para T_{LP97} se minimizó la suma de cuadrados de los errores porcentuales absolutos. Los coeficientes encontrados fueron $C_{T_1} = 3,3794622249789446$, $C_{T_2} = -0,060386113995140364$ y $C_{T_3} = 0,0019231746552281343$ los cuales se comparan con los coeficientes (corregidos) de Liu y Parr que fueron $C_{T_1} = 3,26422$, $C_{T_2} = -0,02631$ y $C_{T_3} = 0,000498$.⁴

4.2 Construcción del factor de mejoramiento

Como ya se mencionó en la Sección. 3.2, el factor de mejoramiento está estrechamente relacionado con la estructura de capas del sistema (atómico o molecular). Para construirlo tomaremos dos expresiones de la energía cinética no-interactuante, la primera es la ecuación (3.2) y la segunda la ecuación (3.4), salvo que desde ahora denotaremos

³Los valores recalculados de la energía cinética están en la Tabla. 5.1

⁴Notemos que el valor de este coeficiente es diferente al reportado en el artículo original [22] debido a un error de tipografía [36].

al factor de mejoramiento como $A_N[\rho(\vec{r}); \vec{r}]$. Como $T_g = T_s$ podemos encontrar una expresión para el factor de mejoramiento en función de orbitales y la densidad, así

$$A_N [\rho_{HF}(\vec{r}), \{\phi_i^{HF}\}; \vec{r}] = 2 \left(\frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \phi_i^{*HF}(\vec{r}) \nabla \phi_i^{HF}(\vec{r})}{\rho_{HF}^{5/3}(\vec{r})} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_{HF}(\vec{r})|^2}{\rho_{HF}^{8/3}(\vec{r})} \right), \quad (4.30)$$

donde el subíndice y superíndice HF se refiere a que se está empleando funciones de onda mono-electrónicas tipo Hartree-Fock [4], tanto para los orbitales como para la densidad. De igual manera podemos encontrar otra expresión para el factor mejoramiento de las ecuaciones (4.29) y (3.2):

$$A_{N, Apr}[\rho_{HF}] = 2 \left(C_{T_1} + C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3}(\vec{r}) \int d\vec{r} \rho_{HF}^{4/3}(\vec{r}) + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9}(\vec{r}) \left[\int d\vec{r} \rho_{HF}^{11/9}(\vec{r}) \right]^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_{HF}(\vec{r})|^2}{\rho_{HF}^{8/3}(\vec{r})} \right). \quad (4.31)$$

Capítulo 5

Análisis y Discusión de Resultados.

5.1 Valores esperados de la energía cinética del Modelo

Se calculó el valor esperado de la energía cinética para 18 átomos neutros. Para ello, y el resto de cálculos, empleamos funciones de onda Hartree-Fock cuyos datos fueron tomados de la referencia [4].

La Tabla 5.1 muestra los valores ajustados y exactos de T para los átomos de la primera y segunda fila de la tabla periódica, como también el error relativo porcentual de cada valor de T (a, b, c y d) para el valor de T “exacto” para cada átomo. Se observa que los valores de T_{LP97}^a calculados mediante la ecuación (4.29) son diferentes a los de T_{LP97}^c reportados por Liu, S y Parr. R [22], debido a que el ajuste que se realizó fue para los átomos de la primera y segunda fila de la tabla periódica, es decir 18 átomos (ver Anexo A), en cambio, Liu y Parr hicieron un ajuste para los átomos de la primera, segunda y tercera fila de la tabla periódica, es decir 36 átomos. Sin embargo, con los nuevos coeficientes para T_{LP97}^a se ha encontrado un error relativo porcentual promedio menor al 1% (con excepción del átomo de H), es decir, el mismo error reportado por Liu, S y Parr. R [22]. Los valores de T_{LP97}^b y T_g^d fueron calculados, con las ecuaciones (4.29) (con coeficientes $C_{T_1} = 3,26422$, $C_{T_2} = -0,02631$ y $C_{T_3} = 0,000498$) y (3.2), respectivamente, esto con el fin de mostrar la exactitud con que se trabajó en el programa *Mathematica 8*. Estos valores muestran un error relativo porcentual promedio menor al 1% y 0.01%, respectivamente. Notemos que todos los errores relativos porcentuales son respecto al valor de T_{HF}^c , que lo tomamos como el valor “exacto” para comparar.

Tabla 5.1: Valores ajustados y exactos de la energía cinética.

Átomos	T_{LP97}^a (error %)	T_{LP97}^b (error %)	T_{LP97}^c (error %)	T_g^d (error %)	T_{HF}^e
H	0.335 (32.91)	0.327 (34.60)	0.327 (34.60)	0.500 (0.00)	0.500
He	2.932 (2.46)	2.875 (0.45)	2.875 (0.45)	2.862 (0.00)	2.862
Li	7.625 (2.59)	7.487 (0.73)	7.487 (0.73)	7.433 (0.00)	7.433
Be	14.916 (2.35)	14.682 (0.75)	14.682 (0.75)	14.573 (0.00)	14.573
B	24.824 (1.20)	24.503 (0.11)	24.496 (0.13)	24.528 (0.00)	24.528
C	37.826 (0.36)	37.457 (0.61)	37.400 (0.76)	37.688 (0.00)	37.688
N	54.207 (0.36)	53.852 (1.01)	53.852 (1.01)	54.401 (0.00)	54.401
O	74.447 (0.48)	74.191 (0.83)	74.165 (0.86)	74.810 (0.00)	74.809
F	99.144 (0.27)	99.108 (0.30)	98.982 (0.43)	99.410 (0.00)	99.409
Ne	128.59 (0.03)	128.91 (0.28)	128.90 (0.27)	128.55 (0.00)	128.55
Na	161.98 (0.07)	162.55 (0.43)	162.55 (0.43)	161.86 (0.00)	161.86
Mg	199.80 (0.10)	200.67 (0.53)	200.66 (0.53)	199.61 (0.00)	199.61
Al	242.03 (0.07)	243.20 (0.55)	243.19 (0.55)	241.87 (0.00)	241.87
Si	288.91 (0.02)	290.38 (0.53)	290.36 (0.52)	288.85 (0.00)	288.85
P	340.61 (0.03)	342.37 (0.49)	342.36 (0.48)	340.71 (0.00)	340.71
S	397.34 (0.04)	399.31 (0.46)	399.39 (0.48)	397.51 (0.00)	397.50
Cl	459.37 (0.02)	461.45 (0.43)	461.40 (0.42)	459.47 (0.00)	459.46
Ar	526.94 (0.02)	528.94 (0.40)	528.92 (0.40)	526.81 (0.00)	526.81

^aValores de T_{LP97} calculados con los coeficientes ajustados $C_{T_1} = 3,3794622249789446$, $C_{T_2} = -0,060386113995140364$ y $C_{T_3} = 0,0019231746552281343$.

^bValores de T_{LP97} calculados con coeficientes reportados por Liu. S y Parr. R [22]

^cValores de T_{LP97} reportados por Liu. S y Parr. R [22]

^dValores de T_g calculados con orbitales Hartree-Fock con datos de Clementi. E y Roetti. C [4]

^eValores de T_{HF} reportados por Clementi. E y Roetti. C [4]

5.2 Aproximación del factor de mejoramiento

Empleando las ecuaciones (4.30) y (4.31) graficamos los factores de mejoramiento para los átomos de la primera y segunda fila de la tabla periódica (no se muestran los resultados para los átomos de H y He de la primera fila ya que el término de Weizsäcker para ambos se anula con el término de Thomas-Fermi, dando un factor de mejoramiento de cero para todo r):

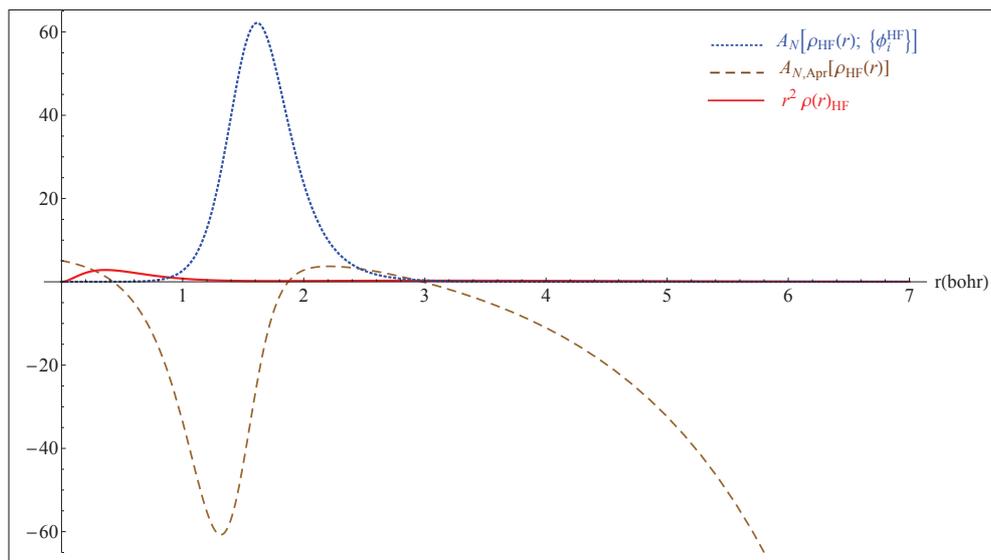


Figura 5.1: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Li

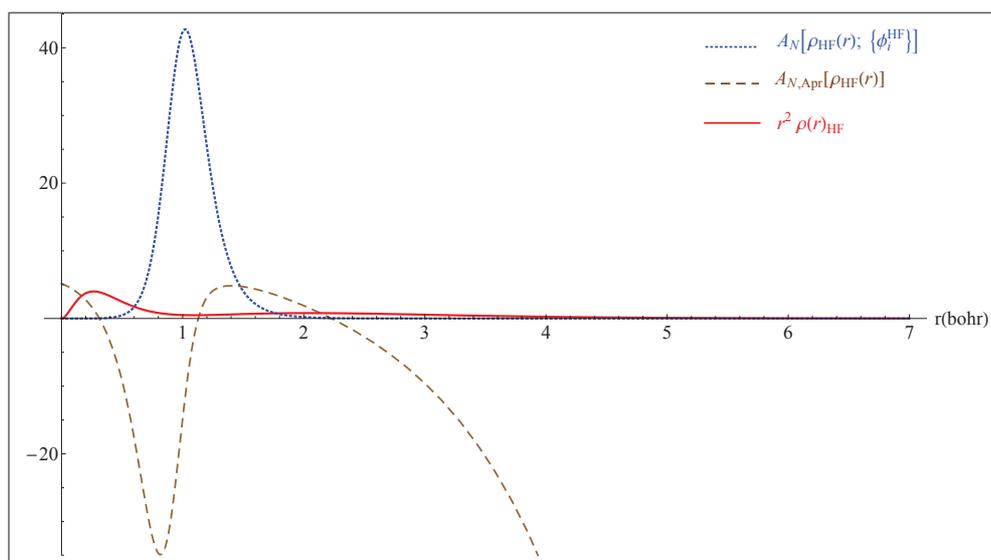


Figura 5.2: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Be

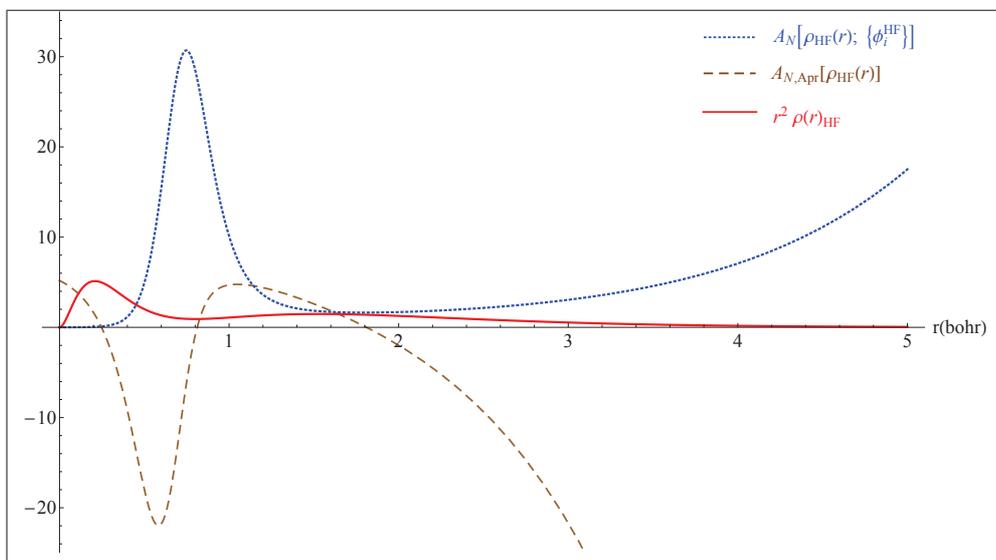


Figura 5.3: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de B

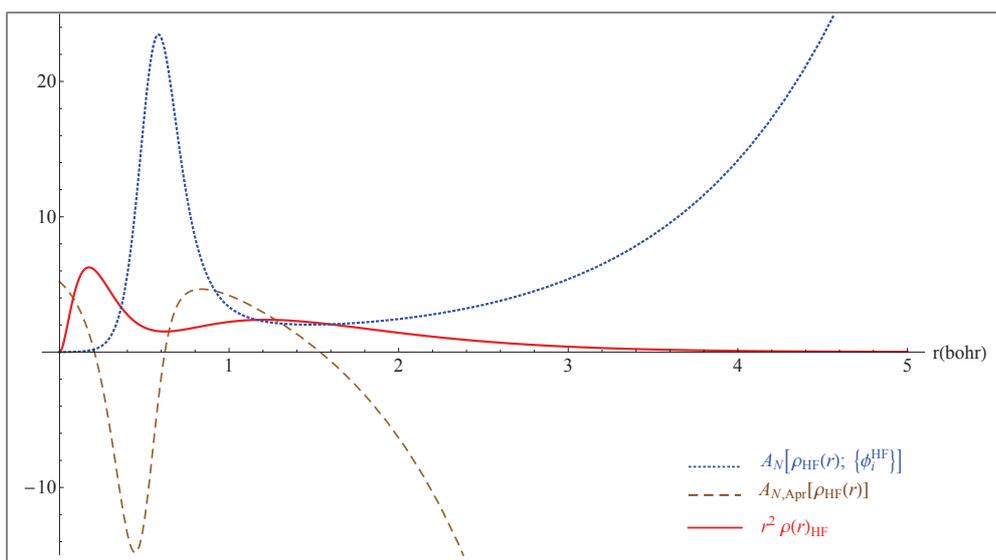


Figura 5.4: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de C

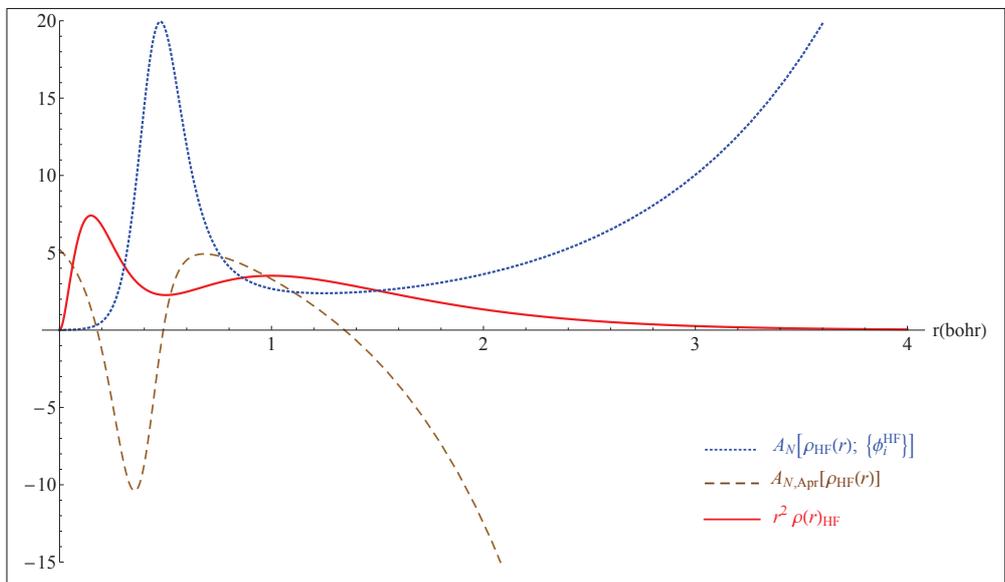


Figura 5.5: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de N

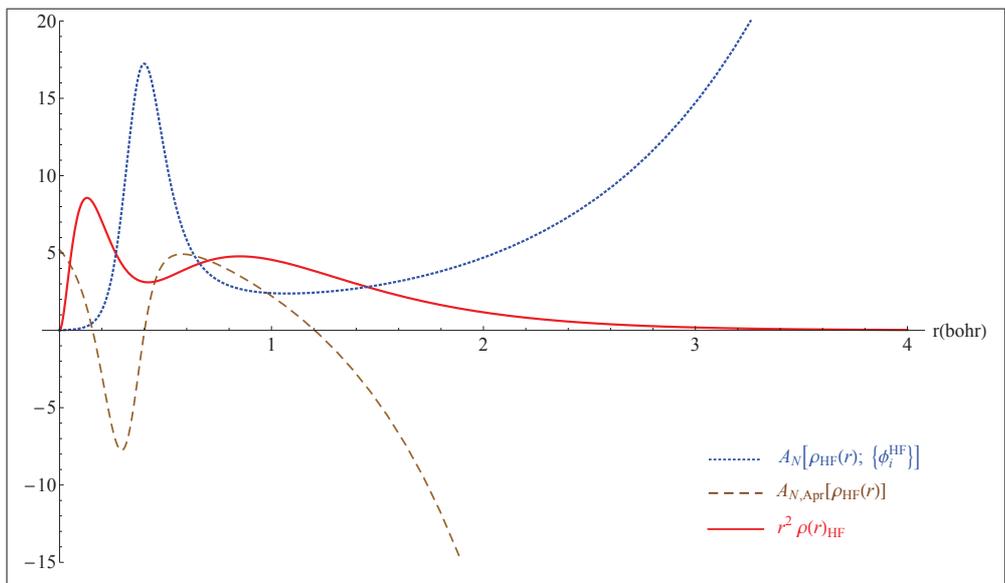


Figura 5.6: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de O

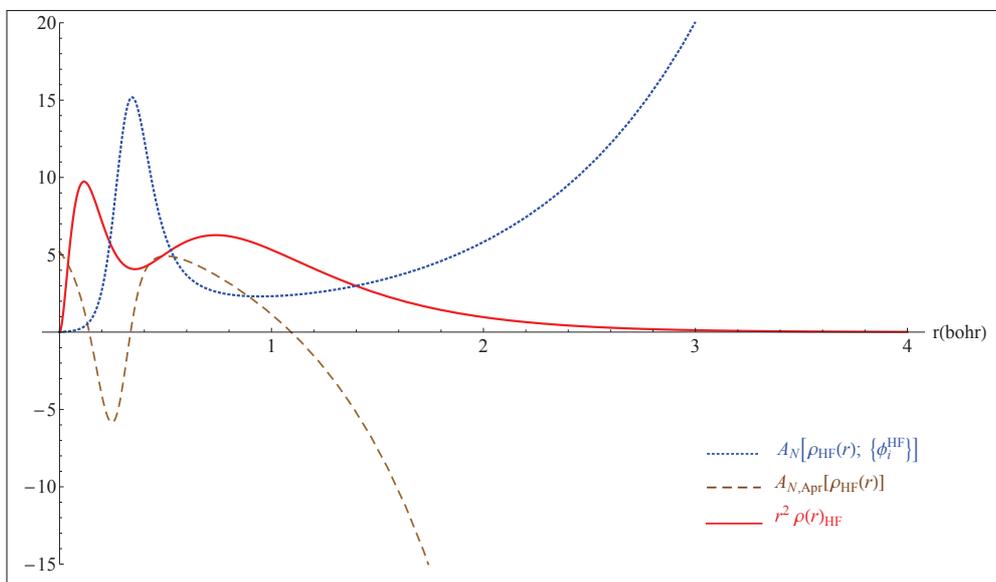


Figura 5.7: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de F

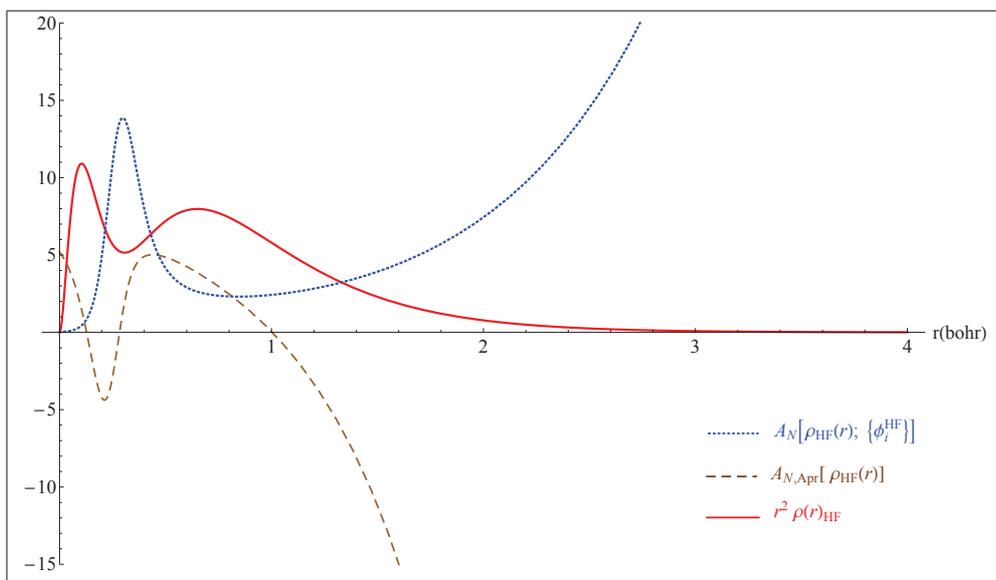


Figura 5.8: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ne

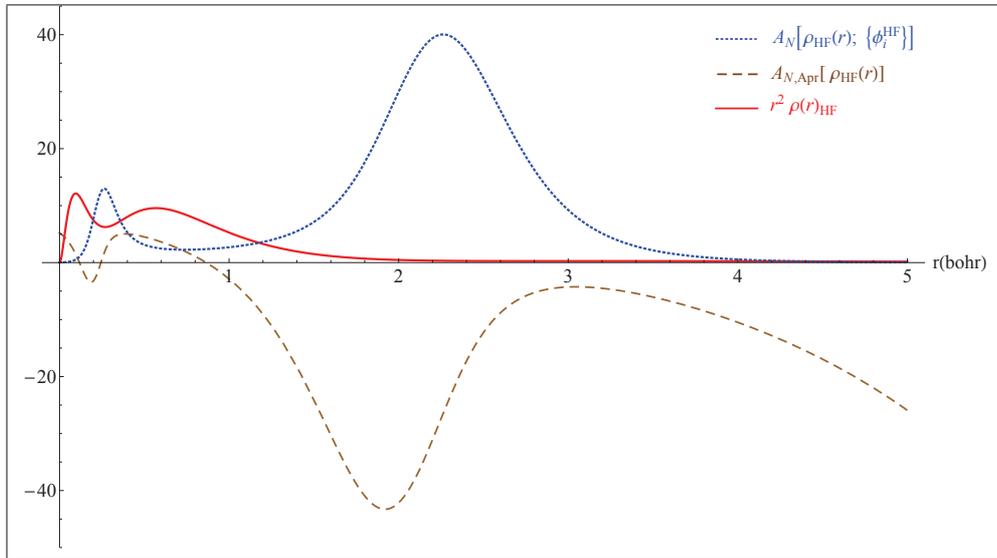


Figura 5.9: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Na

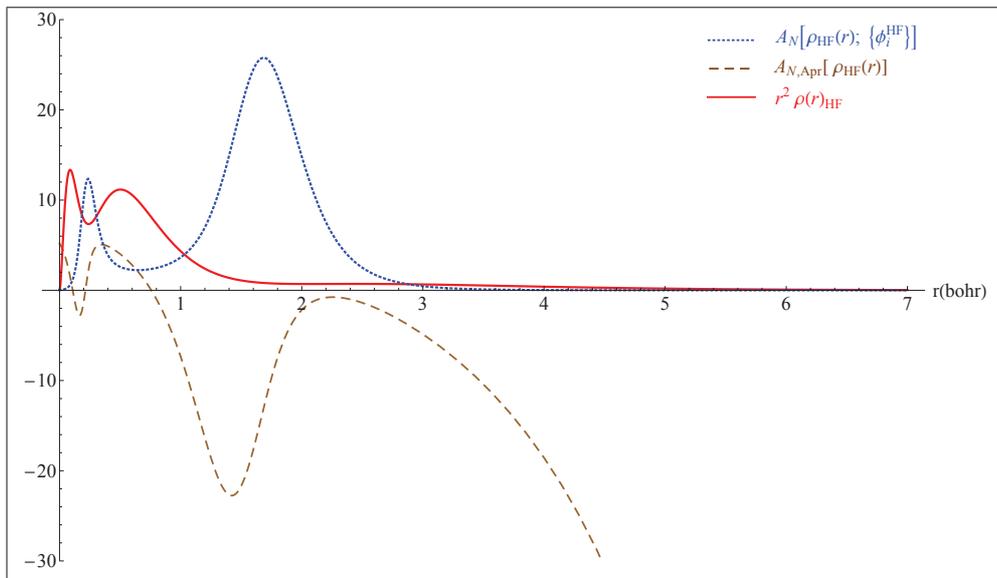


Figura 5.10: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Mg

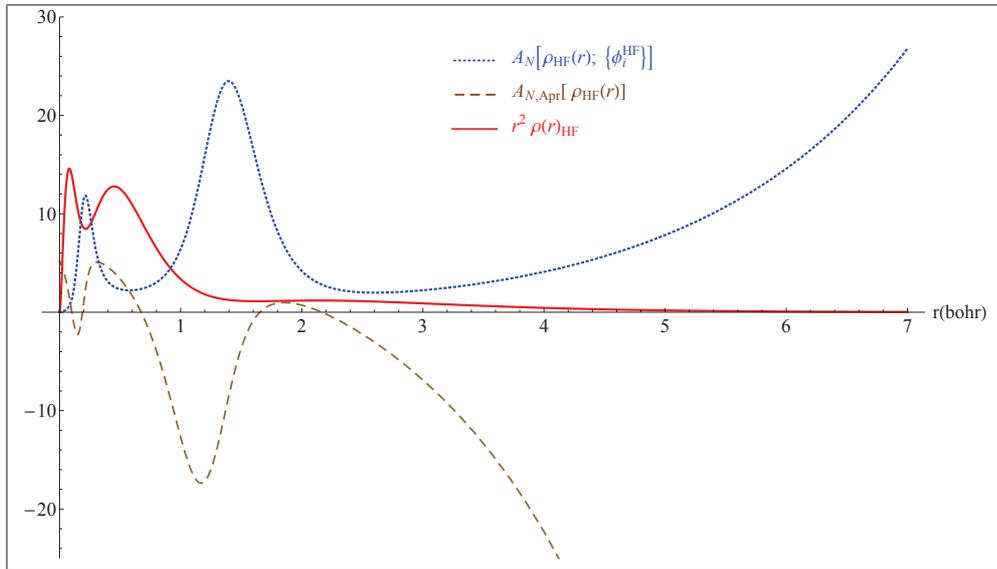


Figura 5.11: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Al

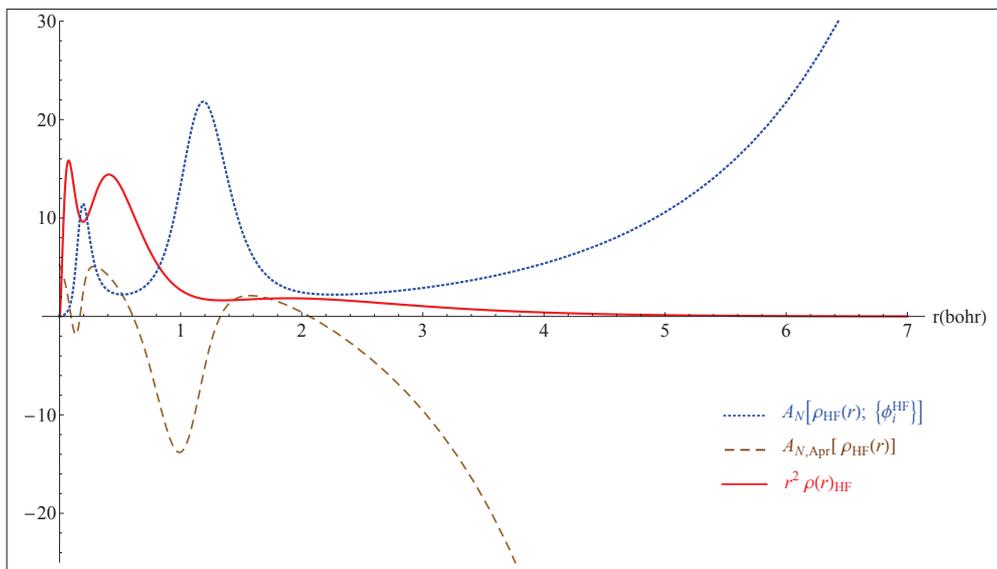


Figura 5.12: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Si

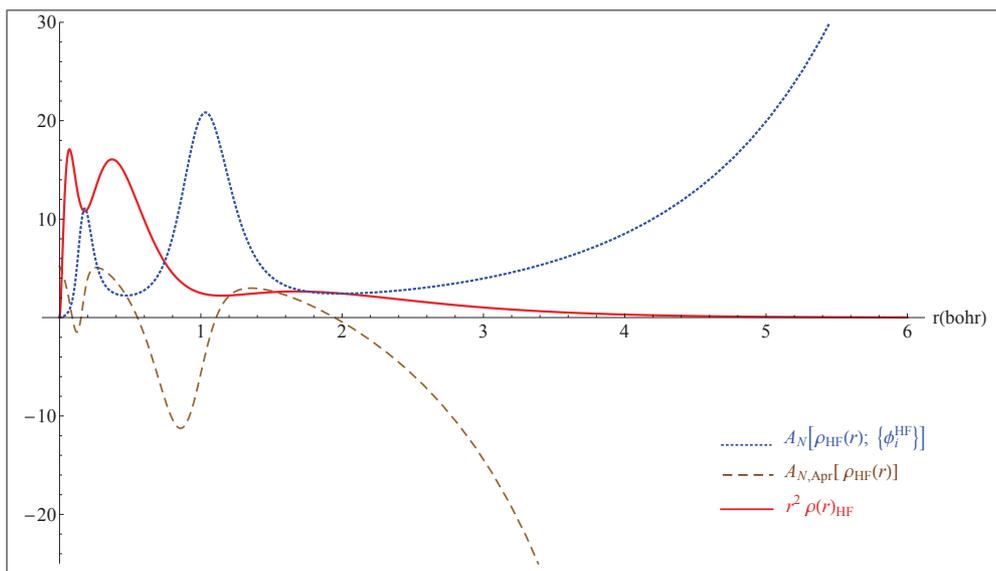


Figura 5.13: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de P

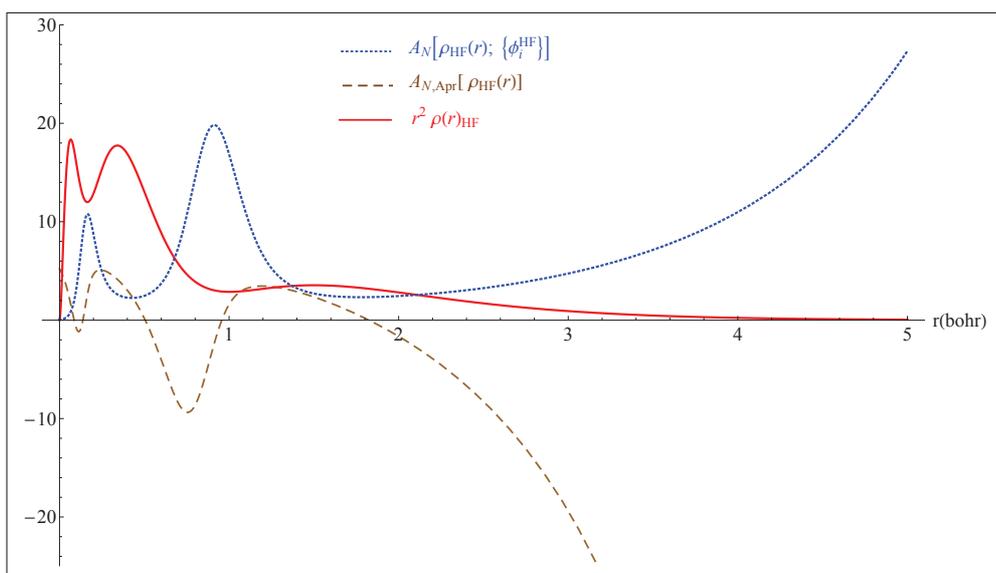


Figura 5.14: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de S

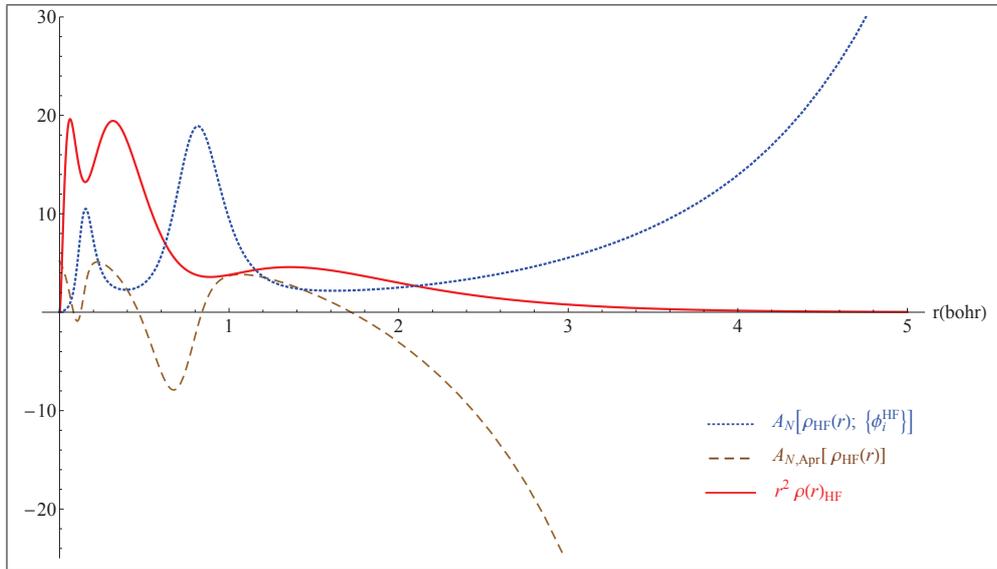


Figura 5.15: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Cl

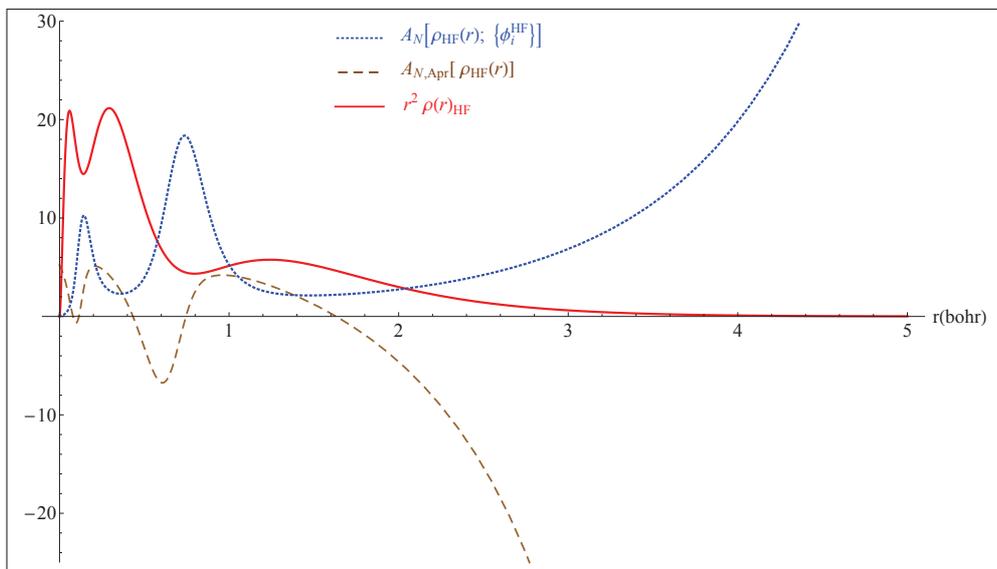


Figura 5.16: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ar

Se observa que los factores de mejoramiento exactos son funciones positivas, en contraposición a los factores de mejoramiento aproximados que son funciones negativas, lo que implica una violación a la condición de positividad que debe cumplir $A_N[\rho(\vec{r}); \vec{r}]$ [37]. Para que estas funciones cumplan con esta condición, se debería adicionar un término a la ecuación (4.29) de tal manera que no altere el resultado del valor esperado de la energía cinética o que lo mejore, pero que contribuya localmente a que el factor de mejoramiento sea positivo. Como se mencionó en el Capítulo. 3, los valores de expectación de la energía cinética (3.1) y (3.2) se relacionan localmente por la ecuación (3.3), considerando este aspecto, tomamos la integral del laplaciano de la densidad y lo sumamos a (4.29), es decir:

$$T[\rho] = C_{T_1} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + C_{T_2} \left[\int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) \right]^2 + C_{T_3} \left[\int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r}) \right]^3 + \lambda \int d\vec{r} \nabla^2 \rho(\vec{r}). \quad (5.1)$$

Así se obtiene una nueva expresión para el factor de mejoramiento aproximado:

$$A_{N,L}[\rho_{HF}] = 2 \left(C_{T_1} + C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3}(\vec{r}) \int d\vec{r} \rho_{HF}^{4/3}(\vec{r}) + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9}(\vec{r}) \left[\int d\vec{r} \rho_{HF}^{11/9}(\vec{r}) \right]^2 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}}{\rho_{HF}^{5/3}} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_{HF}(\vec{r})|^2}{\rho_{HF}^{8/3}(\vec{r})} \right), \quad (5.2)$$

donde $\lambda \in \mathbb{R}$. Con este término se consigue que no se altere el resultado global de la energía cinética ya que la integral del laplaciano de la densidad es cero (se puede demostrar fácilmente que este término es cero mediante el teorema de Green [32]). Se muestra a continuación los resultados obtenidos y las mejoras con la adición de este término al factor de mejoramiento aproximado para 16 átomos.

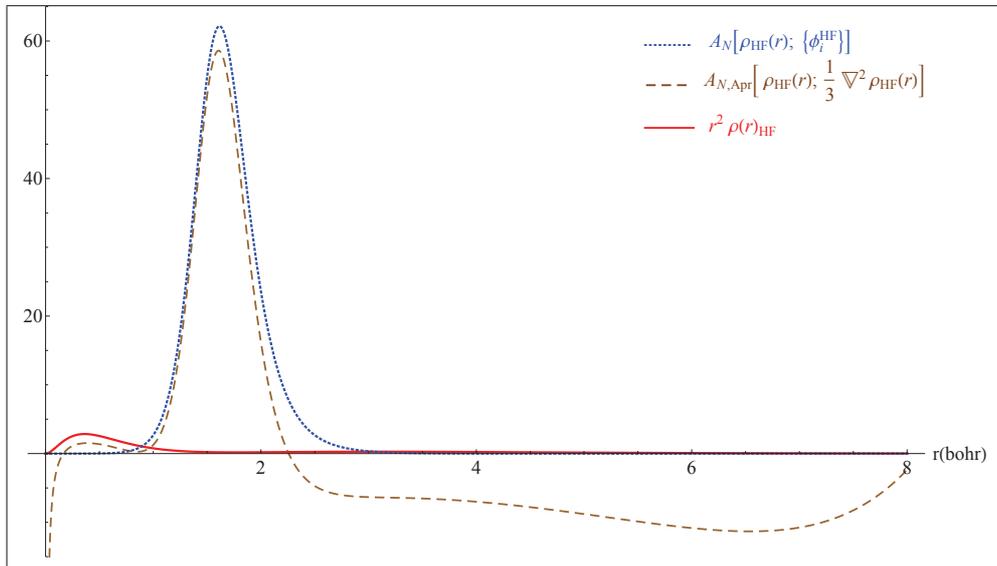


Figura 5.17: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Li

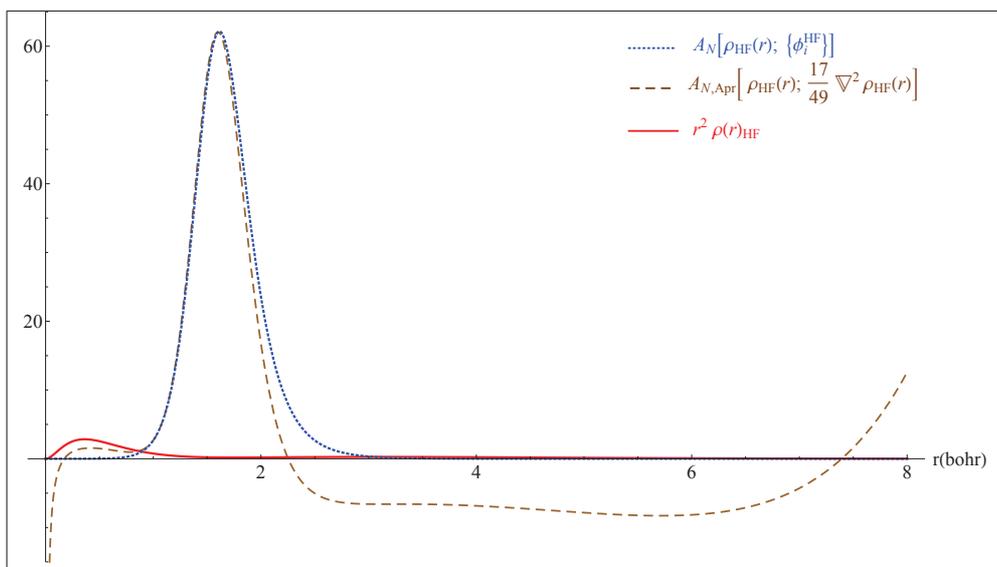


Figura 5.18: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{17}{49}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Li

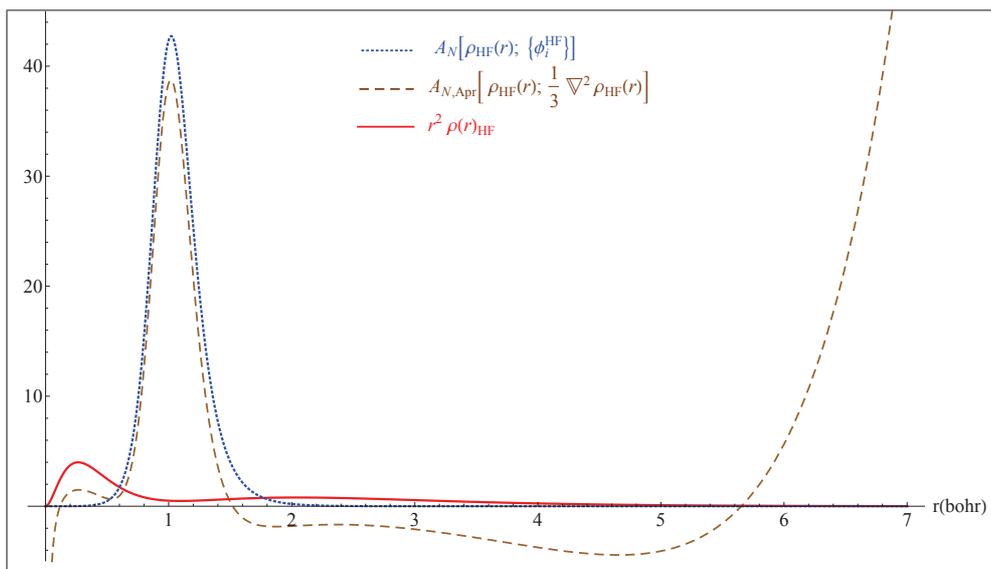


Figura 5.19: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Be

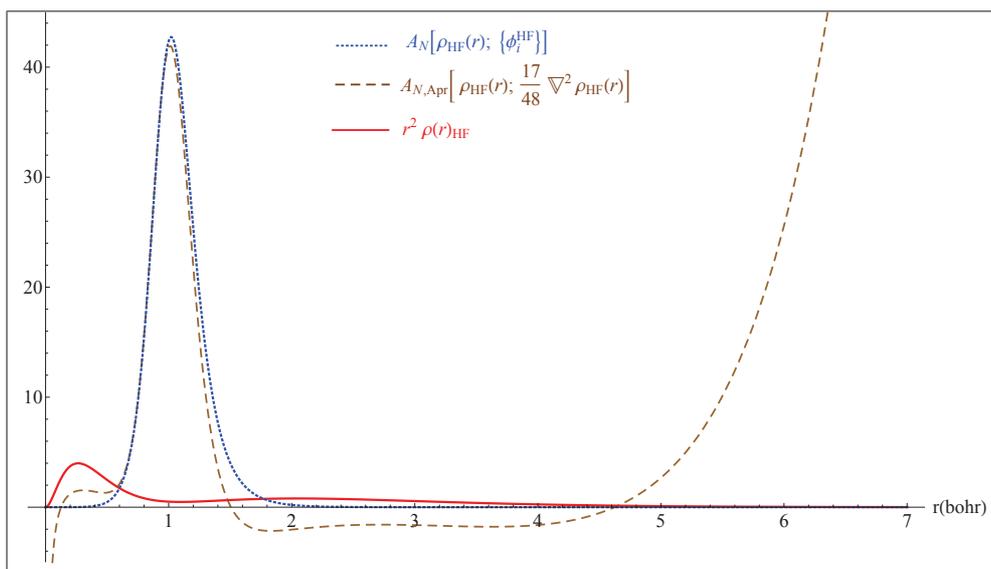


Figura 5.20: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{17}{48}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Be

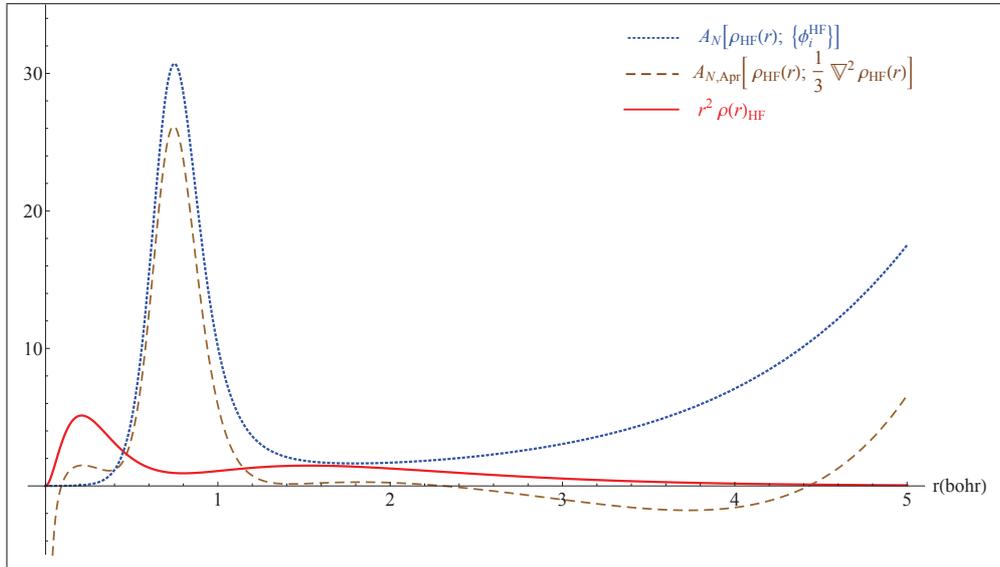


Figura 5.21: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de B

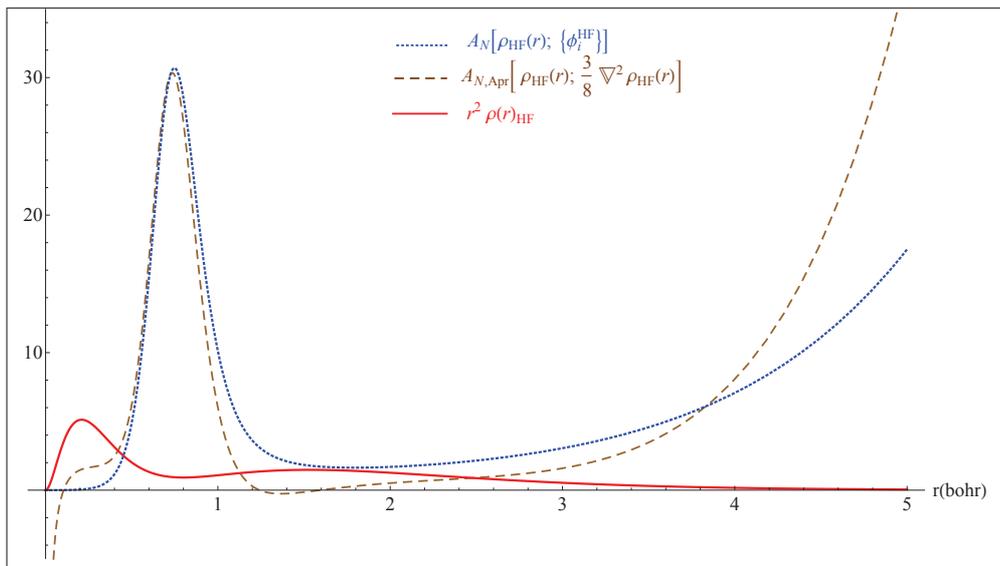


Figura 5.22: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{3}{8}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de B

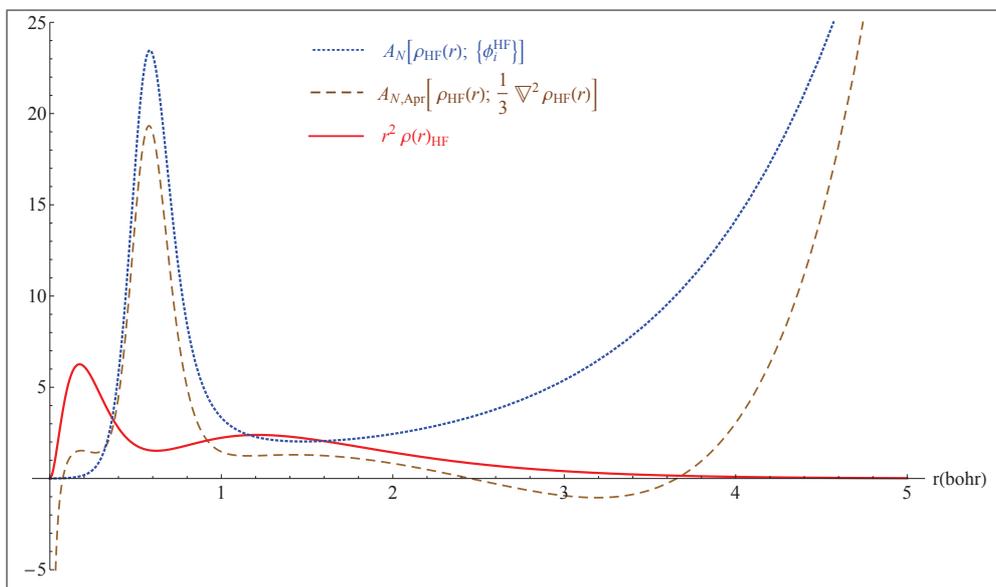


Figura 5.23: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de C

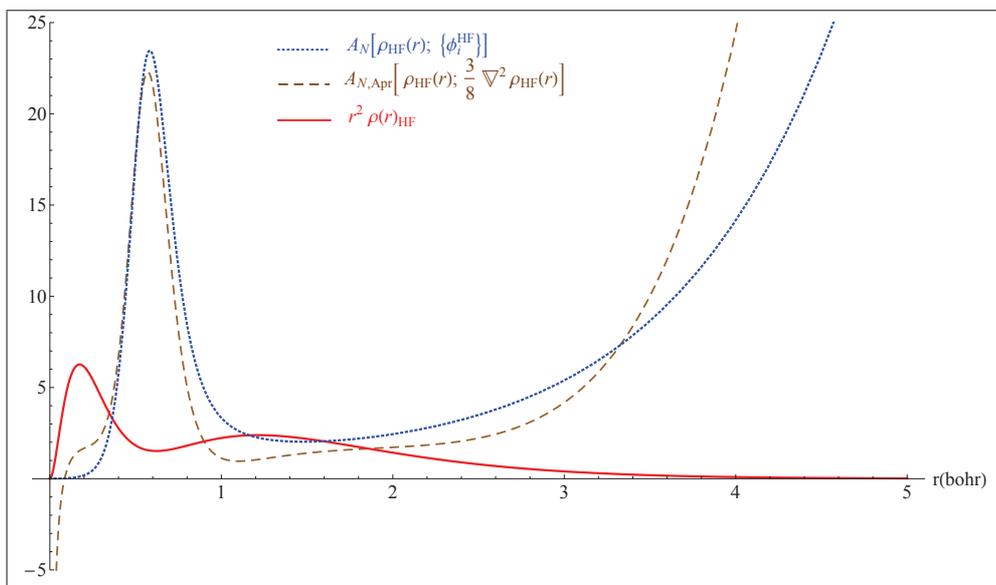


Figura 5.24: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{3}{8}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de C

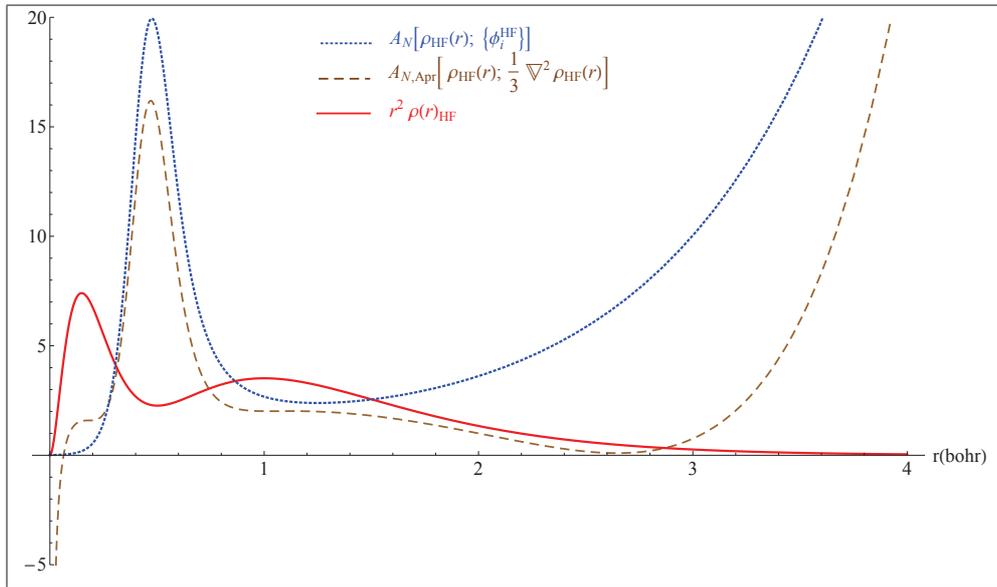


Figura 5.25: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de N

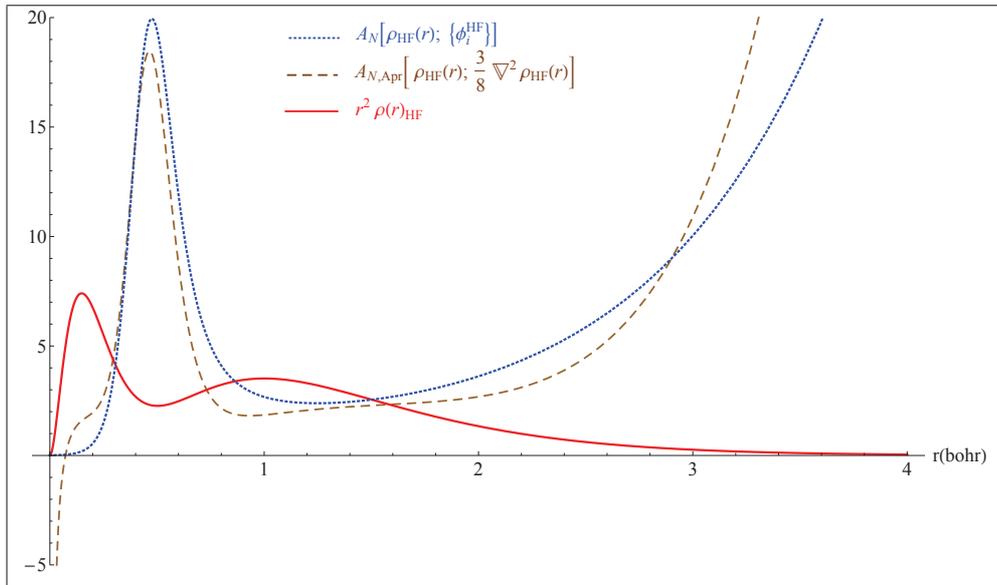


Figura 5.26: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{3}{8}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de N

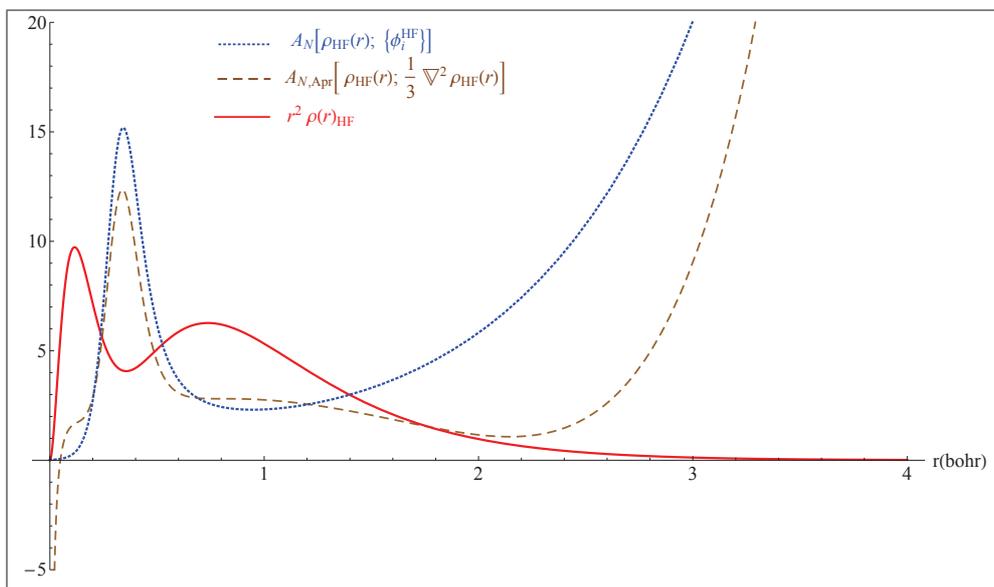


Figura 5.27: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de O

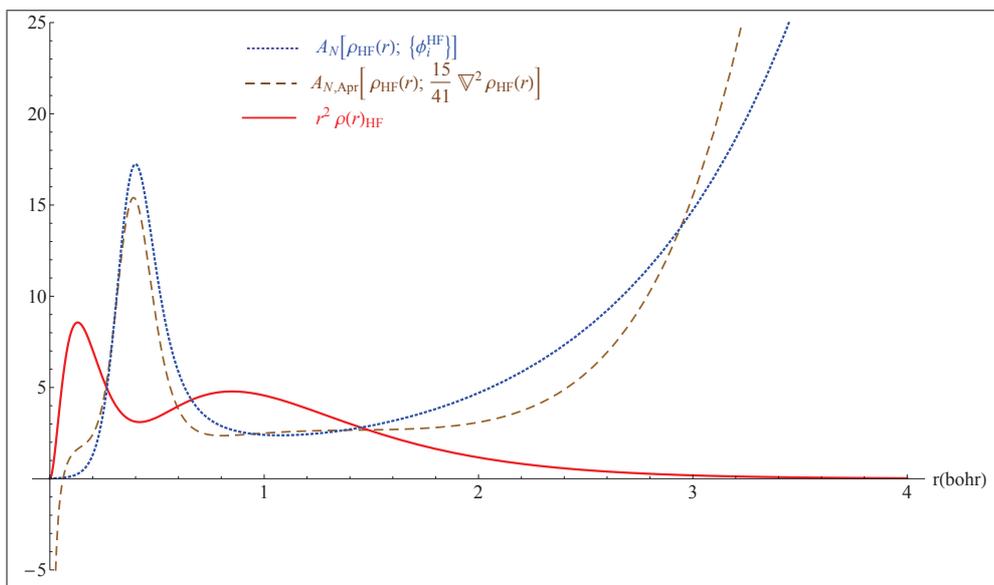


Figura 5.28: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{15}{41}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de O

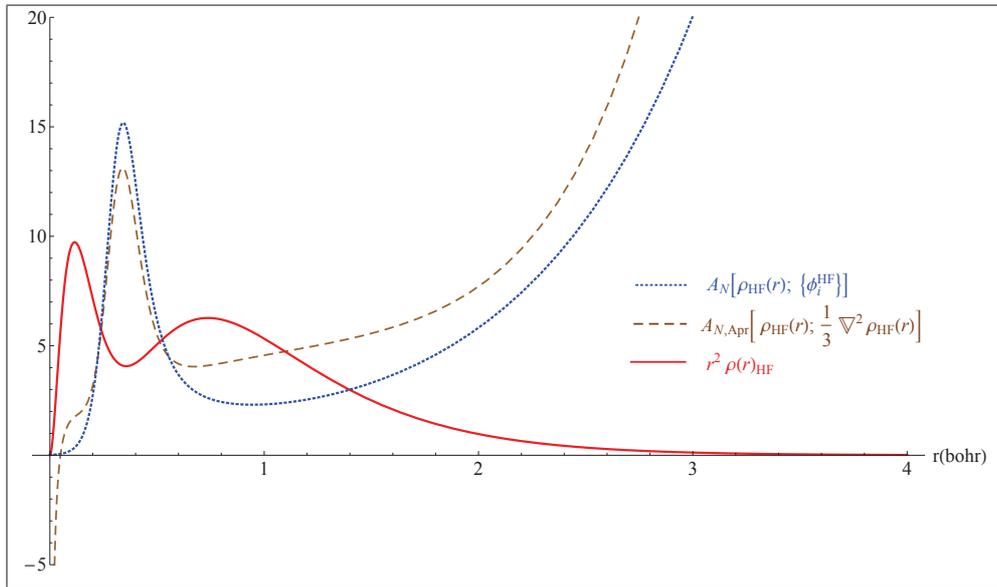


Figura 5.29: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de F

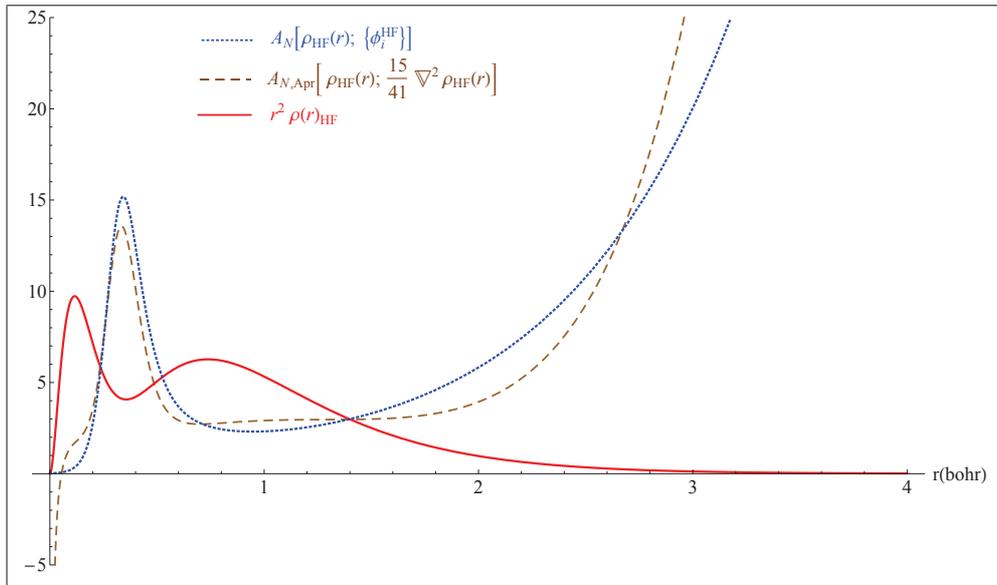


Figura 5.30: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{15}{41}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de F

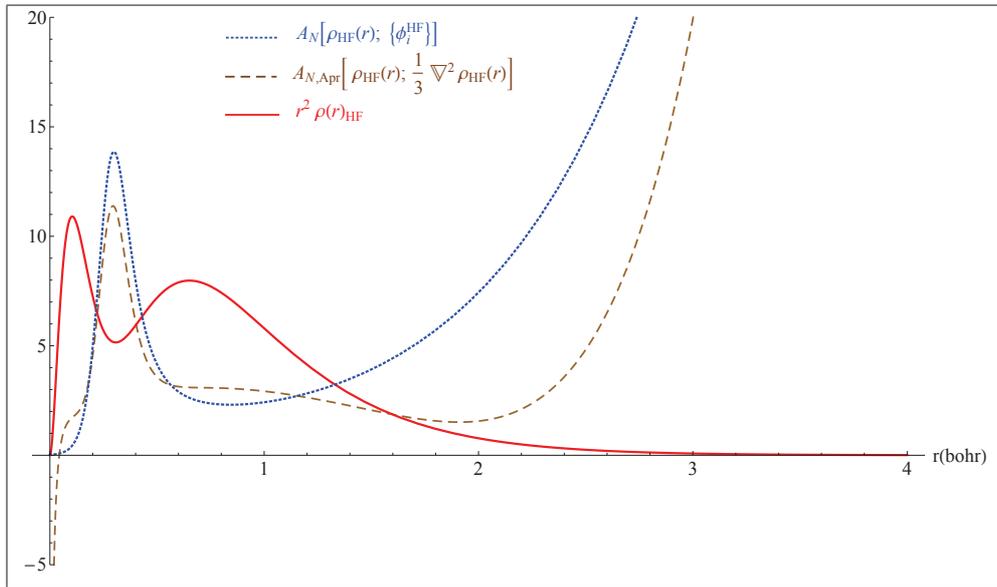


Figura 5.31: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ne

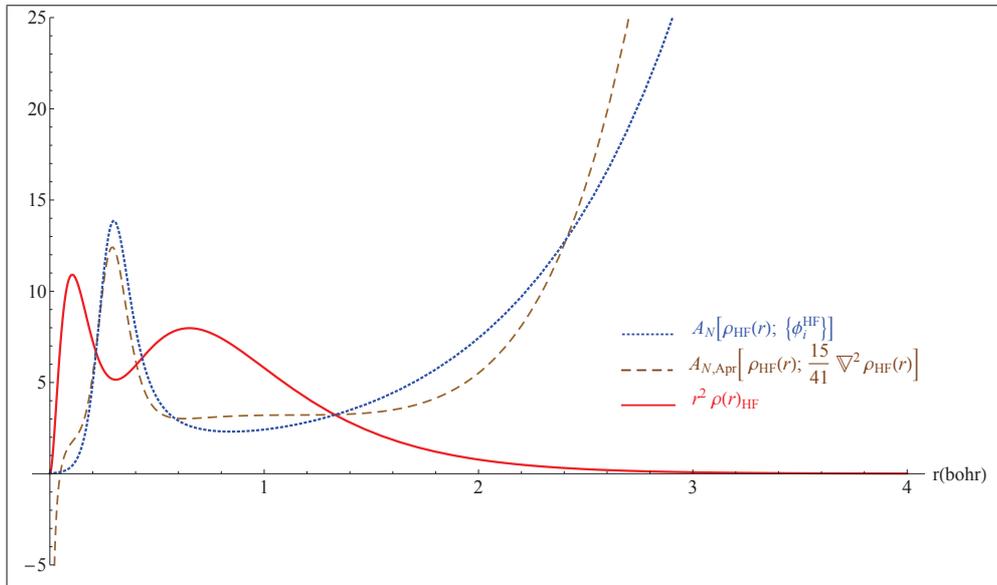


Figura 5.32: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{15}{41}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ne

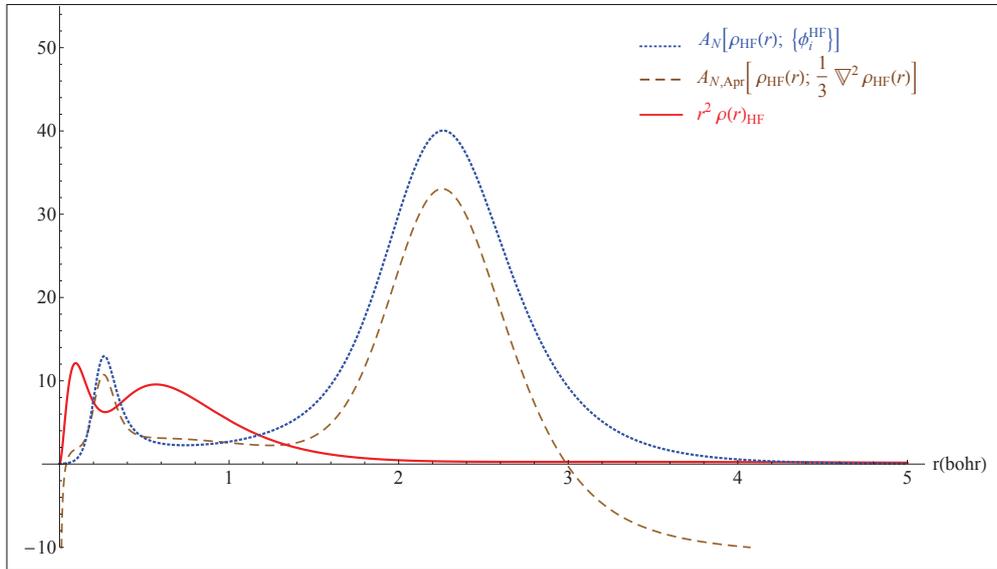


Figura 5.33: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Na

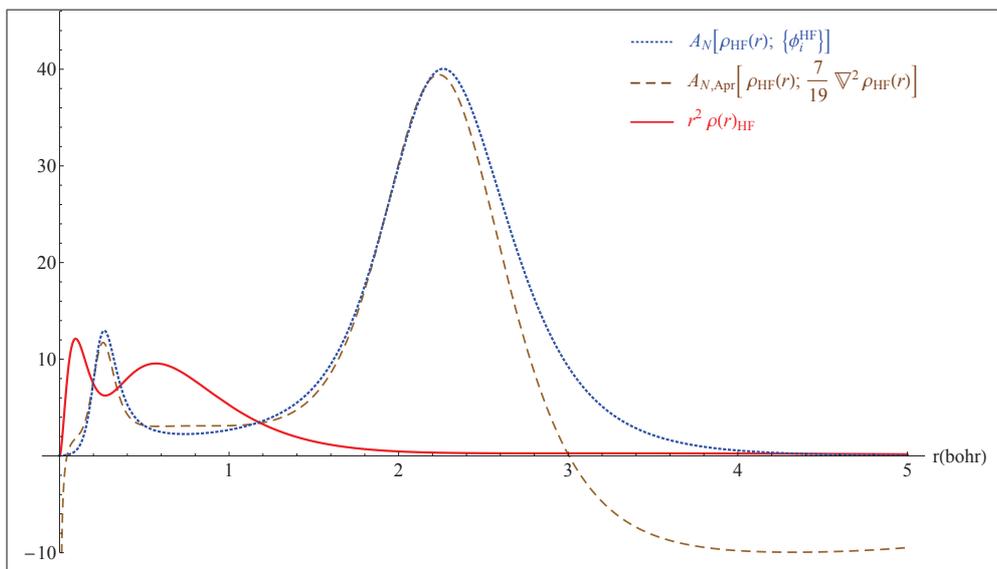


Figura 5.34: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{19}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Na

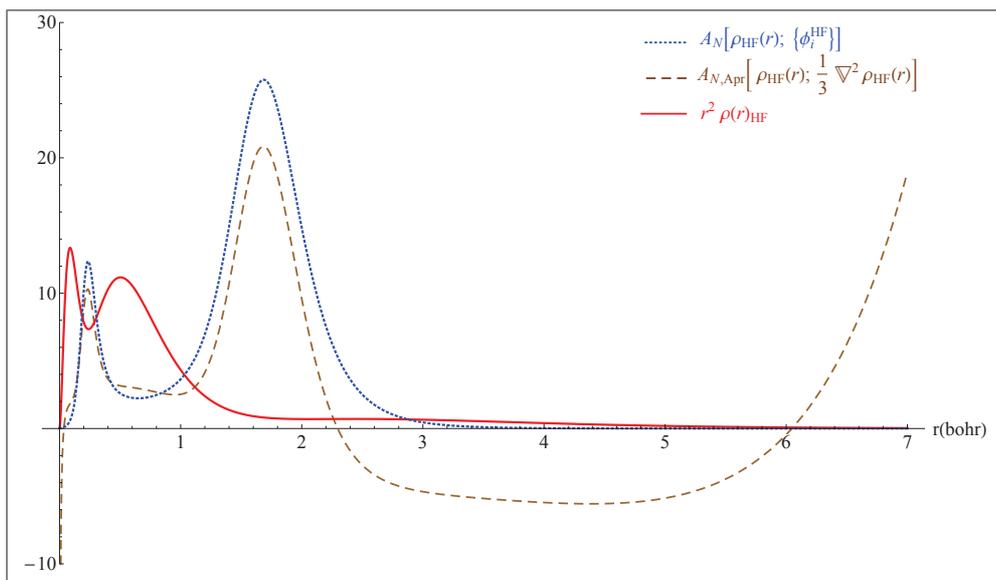


Figura 5.35: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Mg

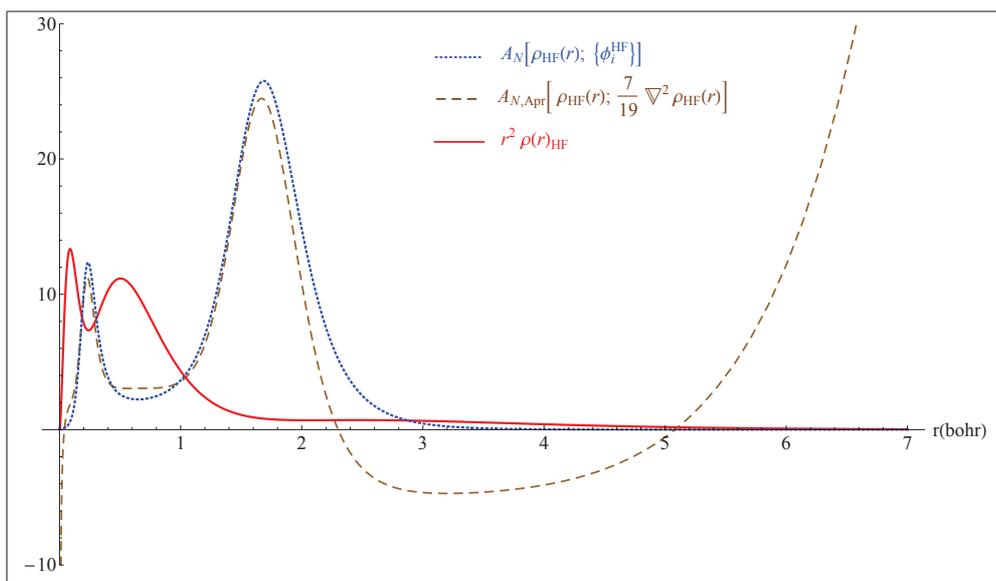


Figura 5.36: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{19}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Mg

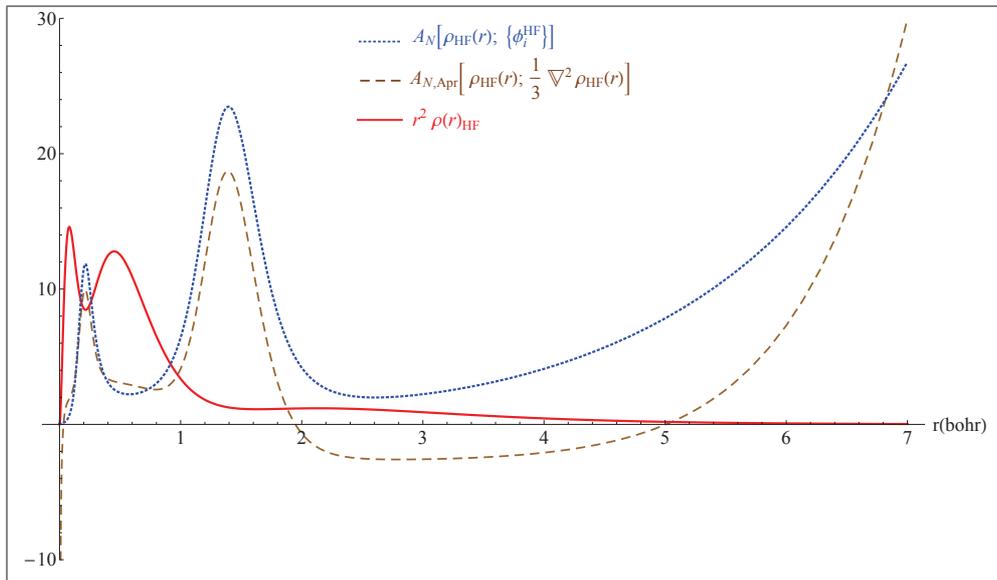


Figura 5.37: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Al

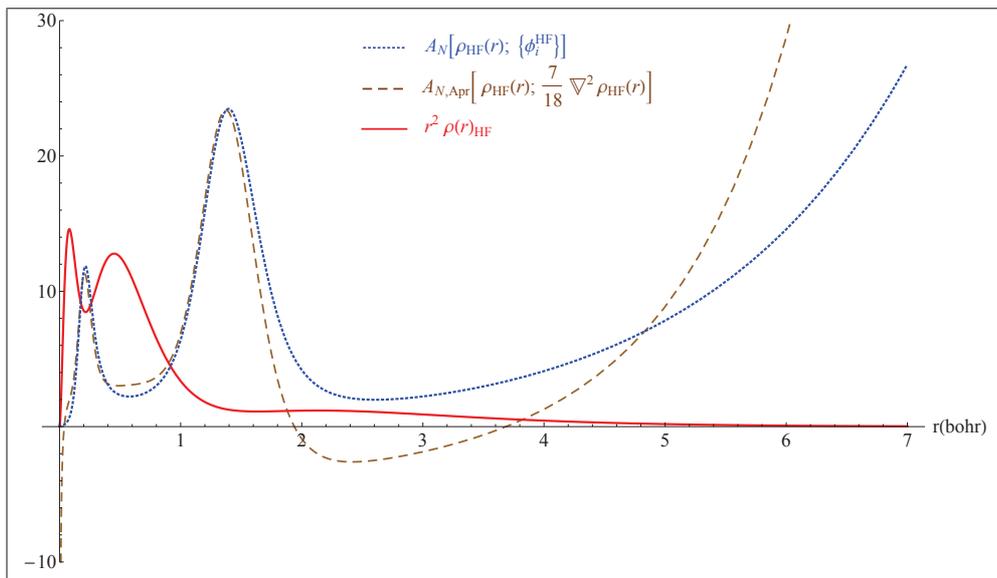


Figura 5.38: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Al

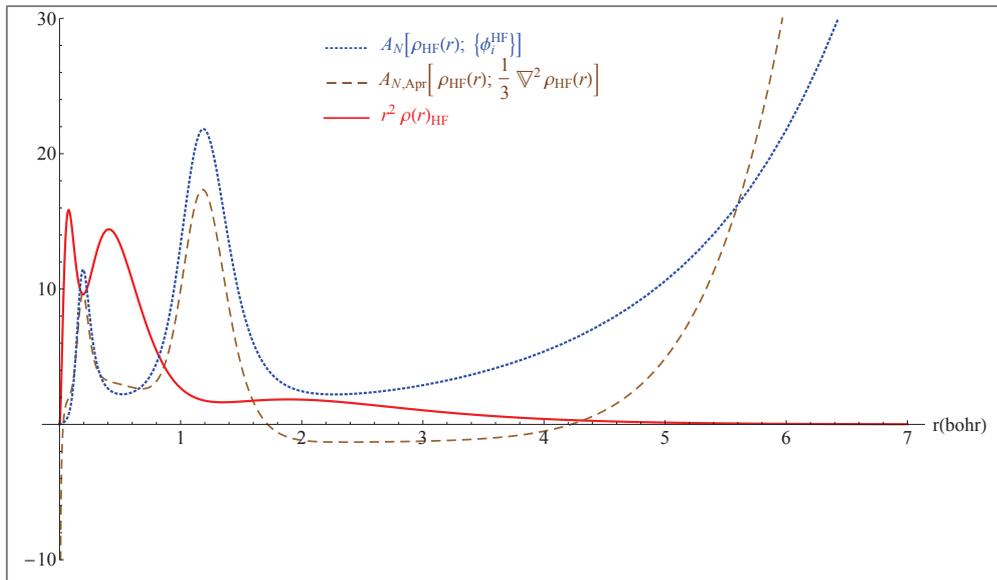


Figura 5.39: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Si

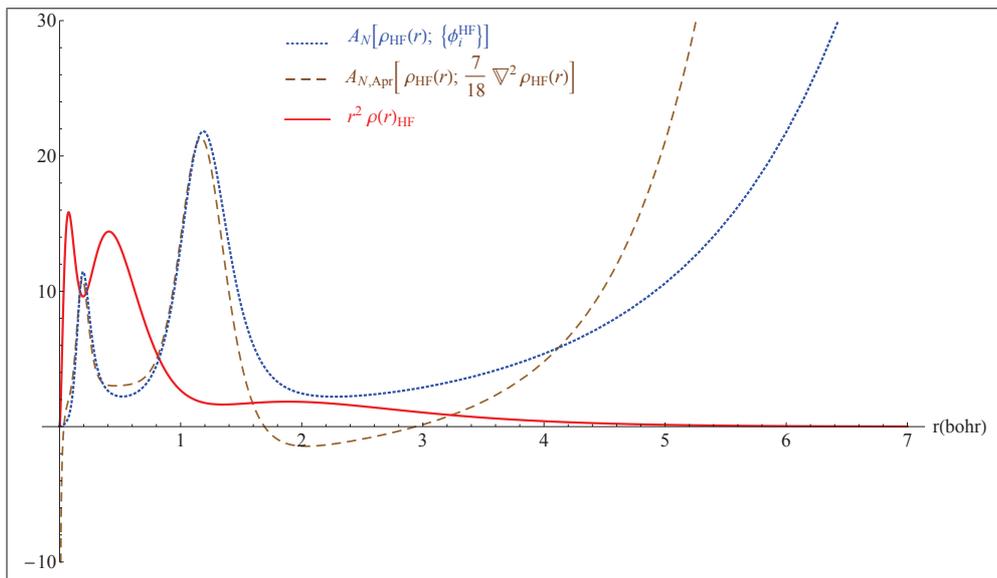


Figura 5.40: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Si

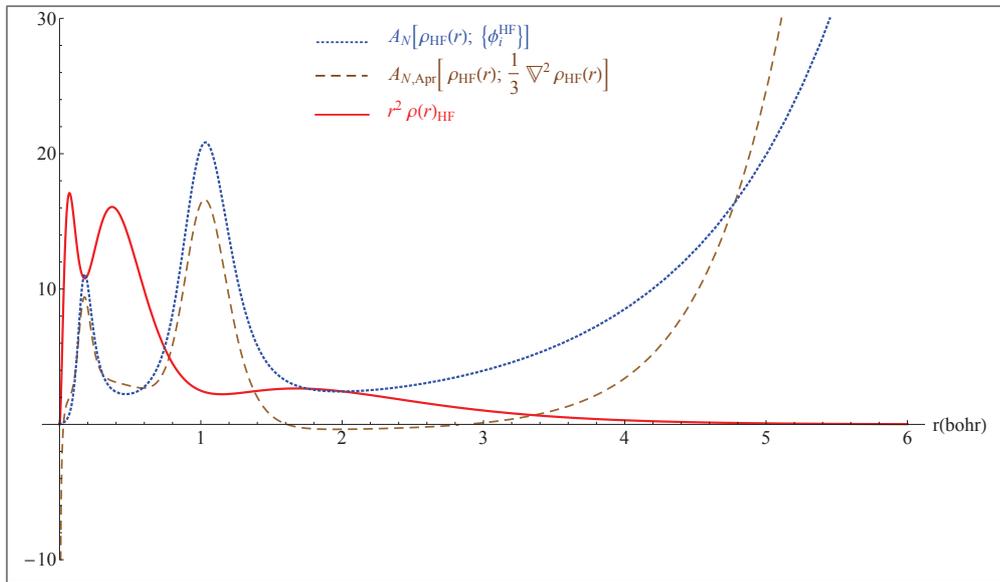


Figura 5.41: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de P

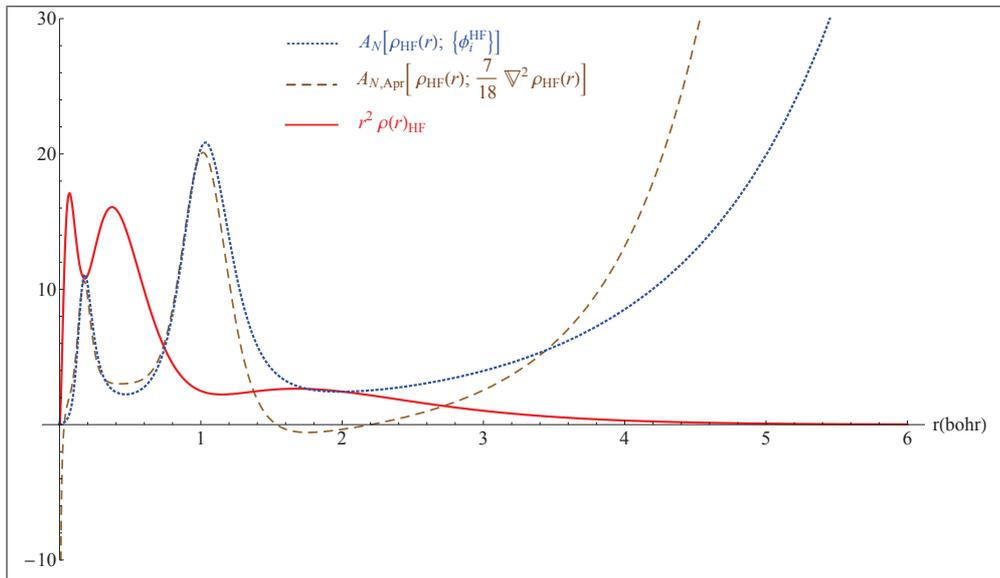


Figura 5.42: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de P

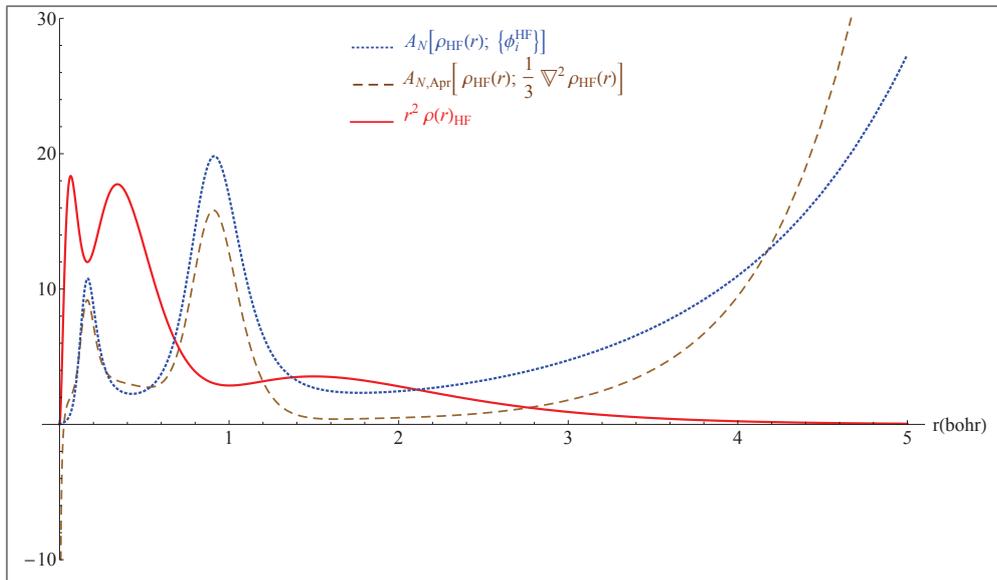


Figura 5.43: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de S

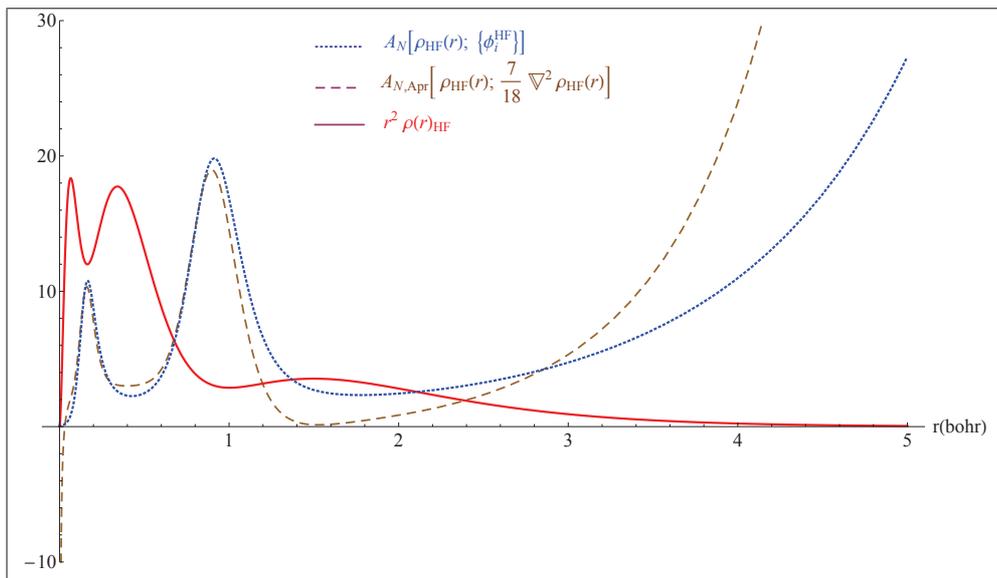


Figura 5.44: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de S

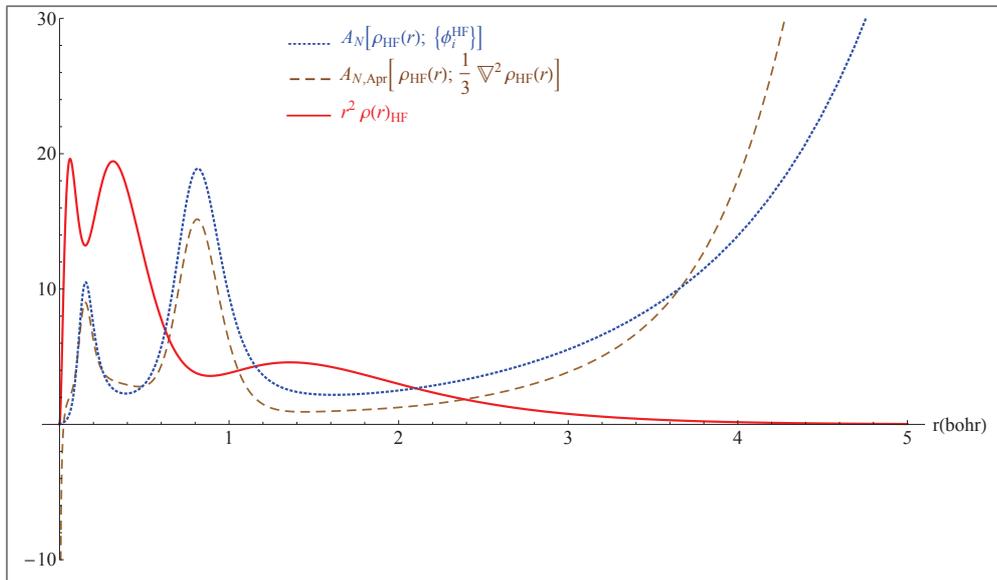


Figura 5.45: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Cl

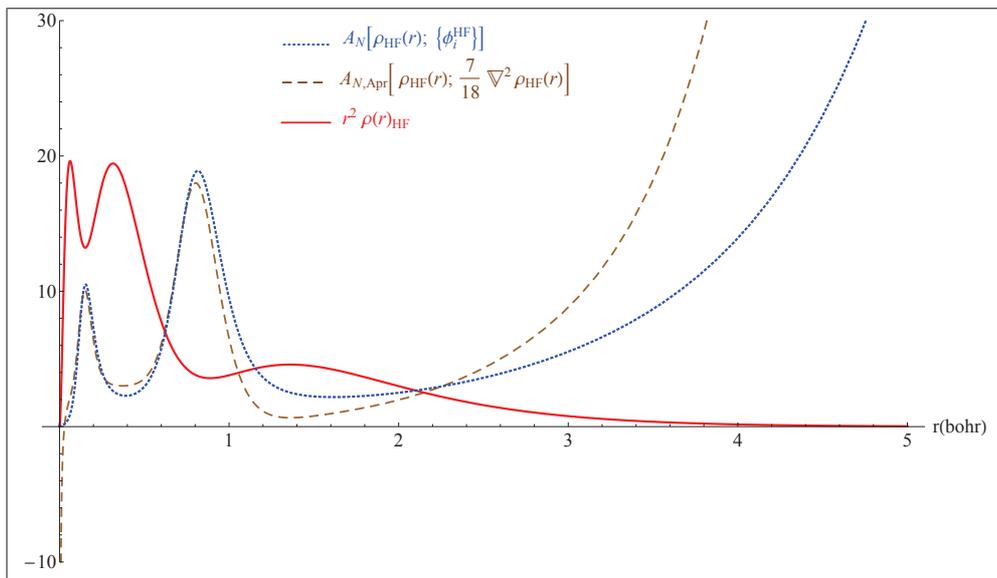


Figura 5.46: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Cl

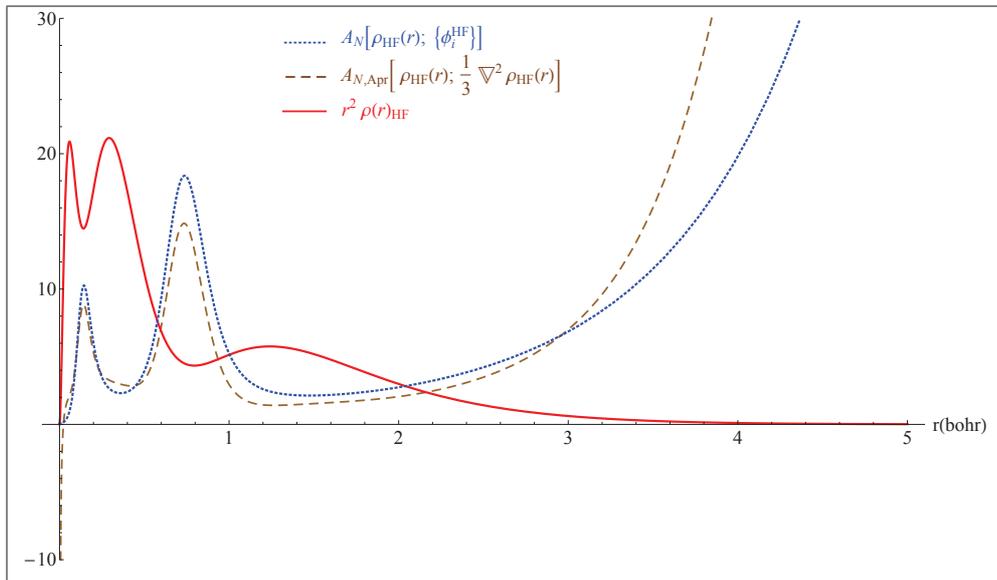


Figura 5.47: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{1}{3}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ar

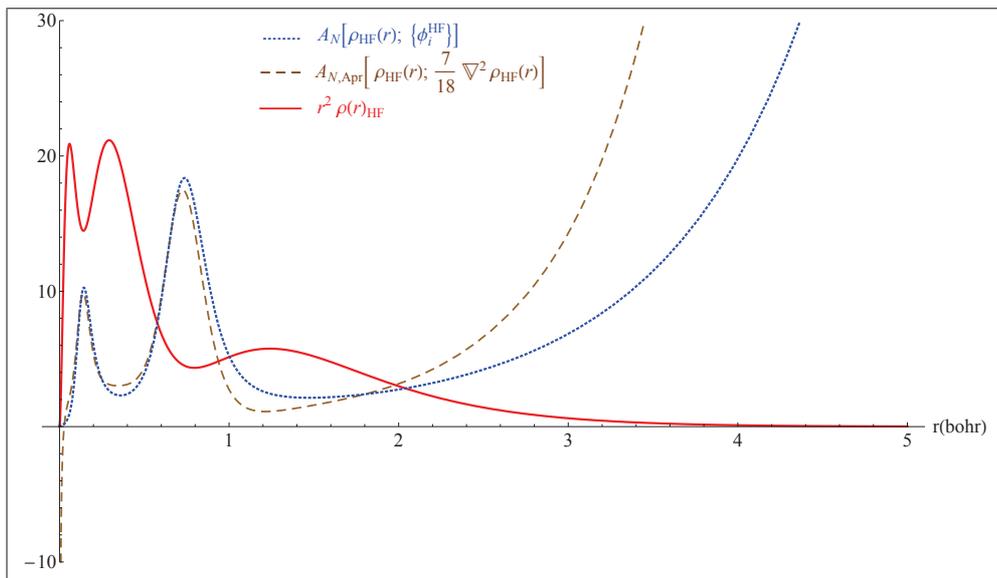


Figura 5.48: Factor de mejoramiento “exacto”, factor de mejoramiento aproximado con $\lambda = \frac{7}{18}$ y función de distribución radial de la densidad para el átomo de Ar

Notemos que los nuevos factores de mejoramiento muestran una gran similitud con los exactos en las regiones de los picos del perfil para todos los casos. Sin embargo, cabe mencionar que también se muestra una divergencia para regiones donde la densidad varía rápidamente, es decir, regiones cercanas al núcleo y en la cola de la densidad, como se puede observar para todas las figuras y comprobar en investigaciones previas [31] [40].

5.3 Aproximación del los valores de las integrales del factor de mejoramiento $A_{N, Apr}$ mediante un polinomio en función de Z

Vemos que el factor de mejoramiento $A_{N, Apr}$, ecuación (4.31), depende del cálculo de dos integrales, $\int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r})$ y $\int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r})$, pero para cada átomo el valor de estas integrales es único. Si graficamos estos valores para sus correspondientes números atómicos, es decir Z , obtenemos las figuras [5.49] y [5.50].

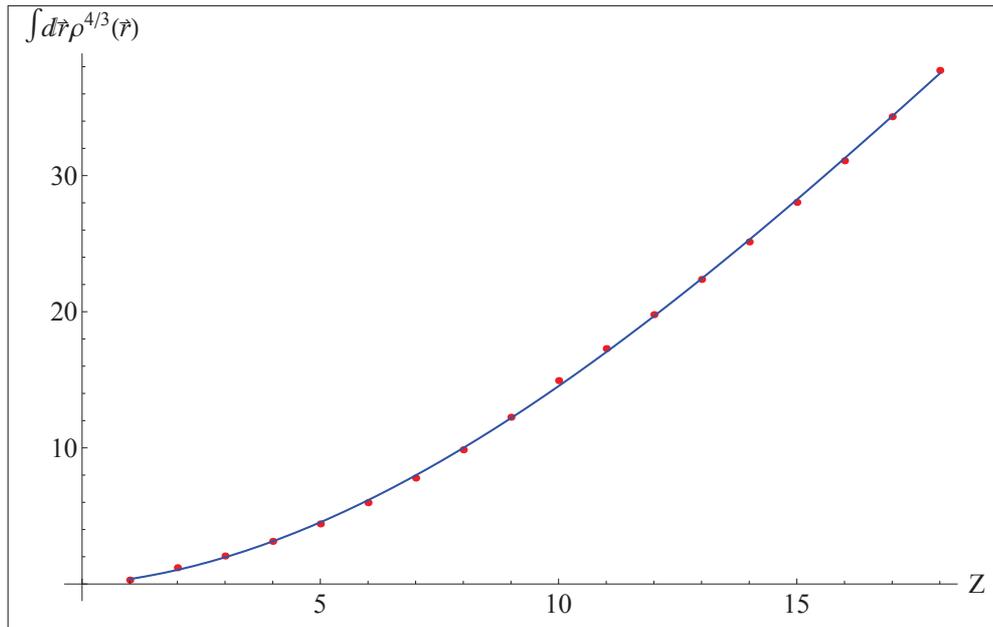


Figura 5.49: Curva de interpolación para los valores de la $\int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r})$ en función de Z para 18 átomos.

En estas figuras se observa claramente que existe una correlación entre los valores de las integrales y Z . Por lo que se procedió a buscar la función que mejor ajuste estos valores. Mediante una interpolación polinomial se obtuvieron dos polinomios

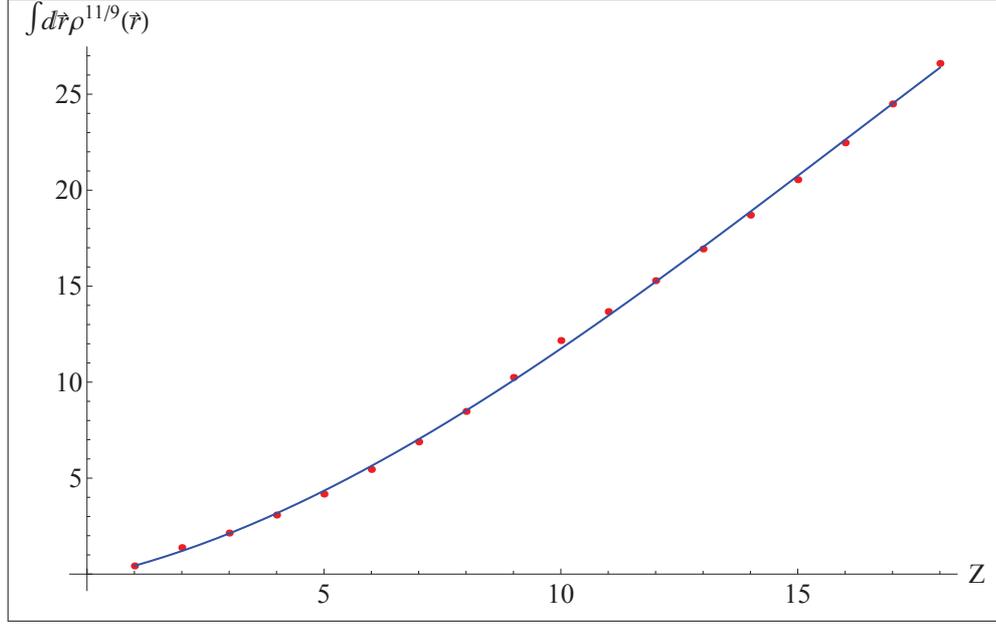


Figura 5.50: Curva de interpolación para los valores de la $\int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r})$ en función de Z para 18 átomos.

$$\int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) \approx -0,0276874 + 0,251678Z + 0,143738Z^2 - 0,00232692Z^3 \quad \forall Z \in \{1, \dots, 18\} \quad (5.3)$$

y

$$\int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r}) \approx -0,177507 + 0,529099Z + 0,0834747Z^2 - 0,0017167Z^3 \quad \forall Z \in \{1, \dots, 18\}, \quad (5.4)$$

así, el factor de mejoramiento $A_{N, Apr}$ toma la siguiente forma

$$A_{Z, Apr}[\rho_{HF}, Z] = 2 \left(C_{T_1} + C_{T_2} \rho_{HF}^{-1/3}(\vec{r}) (-0,0276874 + 0,251678Z + 0,143738Z^2 - 0,00232692Z^3) + C_{T_3} \rho_{HF}^{-4/9}(\vec{r}) \times (-0,177507 + 0,529099Z + 0,0834747Z^2 - 0,0017167Z^3)^2 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}}{\rho_{HF}^{5/3}} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_{HF}(\vec{r})|^2}{\rho_{HF}^{8/3}(\vec{r})} \right). \quad (5.5)$$

También obtenemos la correspondiente aproximación para el funcional de energía cinética no-interactuante

$$\begin{aligned}
T_{LP97+Z}[\rho_{HF}, Z] = & C_{T_1} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + C_{T_2} \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) (-0,0276874 \\
& + 0,251678Z + 0,143738Z^2 - 0,00232692Z^3) \\
& + C_{T_3} \int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r}) (-0,177507 + 0,529099Z \\
& + 0,0834747Z^2 - 0,0017167Z^3)^2 + \lambda \frac{\nabla^2 \rho_{HF}}{\rho_{HF}^{5/3}} \quad (5.6)
\end{aligned}$$

Los valores de este nuevo funcional están tabulados en la Tabla 5.2, con el encabezado T_{LP97+Z}^b , también están los valores de T_{LP97}^a y T_{HF}^e de la Tabla 5.1, este último en la Tabla 5.2 tiene el encabezado T_{HF}^c . Están tabulados los “errores” relativos porcentuales para T_{LP97}^a y T_{LP97+Z}^b con respecto a T_{HF}^c , cuyos valores son tomados como “exactos”. Debemos notar que en esta sección no se presentan gráficos de los nuevos factores de mejoramiento, debido a que el valor de las integrales aproximadas por los polinomios (5.3) y (5.4) no van a cambiar la forma de los perfiles de los factores de mejoramiento.

Tabla 5.2: Valores ajustados y exactos de la energía cinética.

Átomos	T_{LP97}^a (error %)	T_{LP97+Z}^b (error %)	T_{HF}^c
Li	7.625 (2.59)	7.637 (2.75)	7.433
Be	14.916 (2.35)	14.920 (2.38)	14.573
B	24.824 (1.20)	24.804 (1.12)	24.528
C	37.826 (0.36)	37.781 (0.25)	37.688
N	54.207 (0.36)	54.139 (0.48)	54.401
O	74.447 (0.48)	74.377 (0.58)	74.809
F	99.144 (0.27)	99.134 (0.28)	99.409
Ne	128.59 (0.03)	128.72 (0.13)	128.55
Na	161.98 (0.07)	162.09 (0.15)	161.86
Mg	199.80 (0.10)	199.89 (0.14)	199.61
Al	242.03 (0.07)	242.08 (0.08)	241.87
Si	288.91 (0.02)	288.92 (0.02)	288.85
P	340.61 (0.03)	340.60 (0.03)	340.71
S	397.34 (0.04)	397.31 (0.05)	397.50
Cl	459.37 (0.02)	459.33 (0.03)	459.46
Ar	526.94 (0.02)	526.81 (0.01)	526.81

^aValores de T_{LP97} calculados con los coeficientes ajustados $C_{T_1} = 3,3794622249789446$, $C_{T_2} = -0,060386113995140364$ y $C_{T_3} = 0,0019231746552281343$.

^bValores de T_{LP97+Z} calculados con coeficientes reportados por Liu. S y Parr. R [22] más un ajuste de las integrales con Z .

^cValores de T_{HF} reportados por Clementi. E y Roetti. C [4]

Capítulo 6

Conclusiones.

En el presente trabajo se expone un estudio de una aproximación para el funcional de la energía cinética no-interactuante para átomos, en el marco de la teoría del funcional de la densidad. Basados en la aproximación de Liu, S y Parr, R [22] construimos factores de mejoramiento $A_N[\rho(r); r]$ aproximados, dados por las ecuaciones (4.31) y (5.2) y los comparamos con los factores de mejoramiento “exactos” que se obtienen a partir de orbitales Hartree-Fock, ecuación (4.30).

Aplicaciones de estos funcionales a 16 átomos (18 átomos en principio, pero se descartan los átomos de H y He ya que el funcional de Weizsäcker es exacto para estos funcionales [30]), muestran un valor para la energía cinética con un error relativo porcentual promedio menor al 1%. Además, se observa una gran concordancia con los picos de los factores de mejoramiento exactos, también, los factores λ que multiplican al laplaciano de $\rho(\vec{r})$ para cada átomo estudiado son muy cercanos. Estos oscilan en un intervalo $\frac{1}{3} \leq \lambda \leq \frac{7}{18}$, observando un buen ajuste para $\lambda = \frac{1}{3}$.

Por otro lado, la aproximación de las integrales $\int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r})$ y $\int d\vec{r} \rho^{11/9}(\vec{r})$ del factor de mejoramiento (ecuación (4.31)) mediante los polinomios (5.3) y (5.4), respectivamente, permite tener una forma más sencilla del factor de mejoramiento $A_N[\rho(r); r]$ aproximado. También, los funcionales de energía cinética no-interactuante generados a partir de este nuevo factor de mejoramiento, para 16 átomos, ecuación (5.6) muestran un valor de error relativo porcentual promedio menor al 1%.

Sin embargo, nos queda por estudiar y mejorar las divergencias presentes en regiones donde la densidad varía rápidamente (regiones cercanas del núcleo y la cola de la densidad). Respecto a este comportamiento solo se tiene una respuesta a la divergencia negativa, cuya causa se debe al término $\frac{2}{r} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r}$ en $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ originado por los orbitales s , los cuales dominan al nuevo factor de mejoramiento en las cercanías del núcleo,

divergiendo como $\sim -\frac{Z}{r}$, donde Z es el número atómico [40]. Notemos que esta expresión se deduce vía condición de cúspide electro-nuclear tipo Kato [18] (ver Sección. 2.2).

Para finalizar, nos gustaría recalcar que el estudio presentado no es dependiente de orbitales, lo que implica un avance dentro de la teoría del funcional de la densidad, su fundamentación y su finalidad: estudiar sistemas mecánicos cuánticos de muchas partículas, no a través de la ecuación de Schrödinger, sino resolviendo una ecuación que contenga la densidad. Como el funcional que encontramos a través del modelo de Liu. S y Parr. R, el cual tiene una forma sencilla, posee un valor de T muy cercano a la energía cinética exacta y describe muy bien la estructura de capas para los 16 átomos estudiados.

Anexos

Anexo A

Ajuste de mínimos cuadrados

Tomamos la aproximación de Liu, S y Parr, R [22] para la energía cinética (ecuación (4.29)) hasta el tercer término y la representamos de la siguiente forma por facilidad

$$\sum_{k=1}^3 C_k A_{ki} = T_i, \quad \forall C_k \in \{C_{T_1}, C_{T_2}, C_{T_3}\}, \quad (\text{A.1})$$

donde T_i es el valor de energía cinética para un i -ésimo átomo,

$$A_{ki} = \left[\int d\vec{r} \rho_i(\vec{r})^{[1+\frac{2}{3k}]} \right]^k \quad (\text{A.2})$$

y

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad (\text{A.3})$$

donde N es el número de electrones y $\phi_j(\vec{r})$ son orbitales mono-electrónicos tipo Hartree-Fock.

Lo que se desea es ajustar C_{T_1} , C_{T_2} y C_{T_3} para el valor de energía cinética “exacto” de 18 átomos, para esto hacemos lo siguiente. Sea

$$R^2 = \sum_{i=1}^{18} \left[\sum_{k=1}^3 C_k A_{ki} - T_i \right]^2, \quad (\text{A.4})$$

como queremos que R^2 sea un mínimo, entonces

$$\frac{\partial R^2}{\partial C_l} = 0. \quad (\text{A.5})$$

Entonces

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{18} \left[\left(\sum_{k=1}^3 C_k A_{ki} - T_i \right) A_{li} \right] = 0 \\
& \sum_{k=1}^3 \left[C_k \sum_{i=1}^{18} A_{ki} A_{li} \right] - \sum_{i=1}^{18} T_i A_{li} = 0 \\
& \sum_{k=1}^3 C_k B_{kj} - D_j = 0,
\end{aligned} \tag{A.6}$$

donde

$$\begin{aligned}
B_{kj} &= \sum_{i=1}^{18} A_{ki} A_{li}, \\
D_j &= \sum_{i=1}^{18} T_i A_{li}.
\end{aligned}$$

Así tenemos el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{21} & B_{31} \\ B_{12} & B_{22} & B_{32} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix}. \tag{A.7}$$

A continuación detallamos cada entrada del sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}
B_{11} &= \sum_{i=1}^{18} A_{1i} A_{1i} \\
&= \left(\int d\vec{r} \rho_1^{5/3}(\vec{r}) \right)^2 + \left(\int d\vec{r} \rho_2^{5/3}(\vec{r}) \right)^2 + \cdots + \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{5/3}(\vec{r}) \right)^2 \\
&\approx 104996,989229,
\end{aligned}$$

$$B_{22} = \sum_{i=1}^{18} A_{2i} A_{2i}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\int d\vec{r} \rho_1^{4/3}(\vec{r}) \right)^4 + \left(\int d\vec{r} \rho_2^{4/3}(\vec{r}) \right)^4 + \cdots + \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{4/3}(\vec{r}) \right)^4 \\
&\approx 5944606,257913,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{33} &= \sum_{i=1}^{18} A_{3i} A_{3i} \\
&= \left(\int d\vec{r} \rho_1^{11/9}(\vec{r}) \right)^6 + \left(\int d\vec{r} \rho_2^{11/9}(\vec{r}) \right)^6 + \cdots + \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{11/9}(\vec{r}) \right)^6 \\
&\approx 864965410,329179,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{21} = B_{12} &= \sum_{i=1}^{18} A_{2i} A_{1i} \\
&= \left(\int d\vec{r} \rho_1^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \left(\int d\vec{r} \rho_1^{5/3}(\vec{r}) \right) + \left(\int d\vec{r} \rho_2^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \left(\int d\vec{r} \rho_2^{5/3}(\vec{r}) \right) \\
&\quad + \cdots + \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{5/3}(\vec{r}) \right) \\
&\approx 784488,599896,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{31} = B_{13} &= \sum_{i=1}^{18} A_{3i} A_{1i} \\
&= \left(\int d\vec{r} \rho_1^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 \left(\int d\vec{r} \rho_1^{5/3}(\vec{r}) \right) + \left(\int d\vec{r} \rho_2^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 \left(\int d\vec{r} \rho_2^{5/3}(\vec{r}) \right) \\
&\quad + \cdots + \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{5/3}(\vec{r}) \right) \\
&\approx 9284565,999630,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{23} = B_{32} &= \sum_{i=1}^{18} A_{2i}A_{3i} \\
&= \left(\int d\vec{r} \rho_1^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \left(\int d\vec{r} \rho_1^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 + \left(\int d\vec{r} \rho_2^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \left(\int d\vec{r} \rho_2^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 \\
&\quad + \cdots + \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 \\
&\approx 71266029,006683,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_1 &= \sum_{i=1}^{18} T_i A_{1i} \\
&= T_2 \left(\int d\vec{r} \rho_1^{5/3}(\vec{r}) \right) + T_3 \left(\int d\vec{r} \rho_2^{5/3}(\vec{r}) \right) + \cdots + T_{18} \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{5/3}(\vec{r}) \right) \\
&\approx 325316,982830,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_2 &= \sum_{i=1}^{18} T_i A_{2i} \\
&= T_2 \left(\int d\vec{r} \rho_1^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 + T_3 \left(\int d\vec{r} \rho_2^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 + \cdots + T_{18} \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{4/3}(\vec{r}) \right)^2 \\
&\approx 2429234,938893,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_3 &= \sum_{i=1}^{18} T_i A_{3i} \\
&= T_2 \left(\int d\vec{r} \rho_1^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 + T_3 \left(\int d\vec{r} \rho_2^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 + \cdots + T_{18} \left(\int d\vec{r} \rho_{18}^{11/9}(\vec{r}) \right)^3 \\
&\approx 28736841,074289.
\end{aligned}$$

Por tanto, si resolvemos el sistema de ecuaciones (A.7), obtenemos los siguien-

tes coeficientes: $C_{T_1} = 3,3794622249789446$, $C_{T_2} = -0,060386113995140364$ y $C_{T_3} = 0,0019231746552281343$.

Referencias

- [1] James S. M. Anderson, Paul W. Ayers, and Juan I. Rodriguez Hernandez. How ambiguous is the local kinetic energy? *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(33):8884–8895, 2010.
- [2] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry Series. Clarendon Press, 1994.
- [3] 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.
- [4] E. Clementi and C. Roetti. 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*, 14:177, 1974.
- [5] Leon Cohen. Local kinetic energy in quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, 70(2):788–789, 1979.
- [6] Leon Cohen. Representable local kinetic energy. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9):4277–4279, 1984.
- [7] H. Eschrig. *The fundamentals of density functional theory*. Teubner-Texte zur Physik. Teubner, 1996.
- [8] 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.
- [9] David Garcia-Aldea and J. E. Alvarellos. Kinetic energy density study of some representative semilocal kinetic energy functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 127(14):144109, 2007.
- [10] Swapan K. Ghosh and Robert G. Parr. Density-determined orthonormal orbital approach to atomic energy functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(7):3307–3315, 1985.

- [11] T. Gál and Á. Nagy. A method to get an analytical expression for the non-interacting kinetic energy density functional. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 501 - 502(0):167 – 171, 2000.
- [12] 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.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [14] V. V. Karasiev, E. V. Ludeña, and A. N. Artemyev. Electronic-structure kinetic-energy functional based on atomic local-scaling transformations. *Phys. Rev. A*, 62:062510, Nov 2000.
- [15] Valentin V. Karasiev, Travis Sjostrom, and S. B. Trickey. Generalized-gradient-approximation noninteracting free-energy functionals for orbital-free density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 86:115101, Sep 2012.
- [16] Valentin V. Karasiev and Samuel B. Trickey. Issues and challenges in orbital-free density functional calculations. *Computer Physics Communications*, 183(12):2519–2527, 2012.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [18] E.S. Kryachko and E.V. Ludeña. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 1990.
- [19] I.N. Levine. *Quantum chemistry*. Number v. 1 in Allyn and Bacon chemistry series. Allyn and Bacon, 1974.
- [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] Shubin Liu and Robert G. Parr. Expansions of the correlation-energy density functional $e_c[\rho]$ and its kinetic-energy component $t_c[\rho]$ in terms of homogeneous functionals. *Phys. Rev. A*, 53:2211–2219, Apr 1996.
- [22] Shubin Liu and Robert 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. *Phys. Rev. A*, 55:1792–1798, Mar 1997.

- [23] 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.
- [24] E. V. Ludeña and V. Karasiev. Kinetic energy functional: History, challenges and prospects. In K. D. Sen, editor, *A celebration of the contributions of Robert Parr*, volume 1, pages 1–55. World Scientific, 2002.
- [25] E. V. Ludeña, V. Karasiev, R. López-Boada, E. Valderrama, and J. Maldonado. Local-scaling transformation version of density functional theory: Application to atoms and diatomic molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 20(1):155–183, 1999.
- [26] E. V. Ludeña, R. López-Boada, and R. Pino. Generation of explicit energy-density functionals by local-scaling transformations. In E. Ludeña, P. Vashishta, and R.F. Bishop, editors, *Condensed matter theories*, volume 11 of *Condensed Matter Theories*, pages 51–62. Nova Science Publishers, Inc., 1996.
- [27] Eduardo Ludeña and Roberto López-Boada. Local-scaling transformation version of density functional theory: Generation of density functionals. In R. Nalewajski, editor, *Density Functional Theory I*, volume 180 of *Topics in Current Chemistry*, pages 169–224. Springer Berlin/Heidelberg, 1996.
- [28] 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.
- [29] Robert G. Parr, Shubin Liu, Alfred A. Kugler, and Á. Nagy. Some identities in density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 52:969–976, Aug 1995.
- [30] Robert G. Parr and Yang Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, May 1994.
- [31] John P. Perdew and Lucian A. Constantin. Laplacian-level density functionals for the kinetic energy density and exchange-correlation energy. *Phys. Rev. B*, 75:155109, Apr 2007.
- [32] Z. Romanowski and S. Krukowski. Derivation of von weizsacker equation based on green-gauss theorem. *Acta Physica Polonica, Series A*, 115:653–655, 2009.

- [33] Y. Tal and R. F. W. Bader. Studies of the energy density functional approach. i. kinetic energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 14(S12):153–168, 1978.
- [34] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05):542–548, 1927.
- [35] H. Toffoli. The hohenberg-kohn theorem and the kohn-sham equations. Lecture VII, 2009.
- [36] F. Tran and Tomasz A. Wesolowski. *Semilocal Approximations for the Kinetic Energy*, pages 429–442. Recent Progress in Orbital-free Density Functional Theory. World Scientific, 2013.
- [37] 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.
- [38] S. B. Trickey, V. V. Karasiev, and A. Vela. Positivity constraints and information-theoretical kinetic energy functionals. *Phys. Rev. B*, 84:075146, Aug 2011.
- [39] C. F. von Weizsäcker. Zur theorie der kernmassen. *Z Phys*, 96:431, 1935.
- [40] Weitao Yang, Robert G. Parr, and Chengteh Lee. Various functionals for the kinetic energy density of an atom or molecule. *Phys. Rev. A*, 34:4586–4590, Dec 1986.