

Universidad de Sonora
División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física



**ESTUDIO DE SISTEMAS ATÓMICOS CONFINADOS BAJO LA
ACCIÓN DE UN POTENCIAL PENETRABLE USANDO LA
TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias(Física)

Presenta:

Francisco Adrián Duarte Alcaraz

Director:

Rodrigo Arturo Rosas Burgos

Hermosillo, Sonora, México a 6 de diciembre de 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender”

Marie Curie

Resumen

El estudio teórico de sistemas confinados ha sido de gran importancia para comprender los efectos sobre la estructura electrónica de átomos y moléculas, ya que en la naturaleza es casi imposible encontrar sistemas totalmente libres. Para estudiar este tipo de sistemas, existen varios métodos teóricos como el método de Hartree-Fock y la teoría de funcionales de la densidad (TFD) que son capaces de brindarnos un poco de información cualitativa o cuantitativa acerca del comportamiento de la materia bajo condiciones extremas de confinamiento.

En este trabajo utilizaremos la teoría de funcionales de la densidad y el funcional de intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof acoplado con el intercambio exacto para estudiar átomos de capa cerrada confinados por paredes penetrables e impenetrables. Además, utilizaremos el método Hartree-Fock como una referencia ya que los funcionales de intercambio híbridos de un parámetro brindan una buena descripción cualitativa de los átomos confinados por una esfera rodeada por un potencial infinito. Sin embargo, para átomos confinados por un potencial finito, los mismos funcionales de intercambio híbridos de un parámetro, predicen resultados un poco diferentes con respecto a la referencia para radios de confinamiento pequeños. Aunque el modelo del átomo confinado es extremadamente simple, puede reproducir algunas características predichas por métodos sofisticados de estructura electrónica, por lo tanto, este modelo puede ser útil para probar funciones de intercambio definidas dentro de la teoría de funcionales de la densidad de Kohn-Sham.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado durante mis estudios de posgrado en la Universidad de Sonora. Agradezco al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora por todas las facilidades y apoyos que me brindaron durante mis estudios de posgrado en el programa de doctorado, así como también al personal administrativo del DIFUS por todas las atenciones brindadas.

Agradecimiento al Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos, por su tiempo, confianza, consejos, sugerencias y facilidades brindadas a lo largo de la realización de este trabajo de Tesis y por aguantarme a lo largo de todos estos años en los que ha sido mi maestro.

Agradecimiento al Dr. Jorge Garza Olguín y a su grupo de trabajo de la UAM-Iztapalapa por haberme aceptado durante mi estancia de investigación, por su disposición, tiempo y apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo y despertar mi interés en los sistemas atómicos confinados y en la Físico-Química Teórica.

Agradecimientos al Dr. Campoy por iniciarme en el estudio sistemas atómicos confinados y también a los Doctores Gaspar y Urrutía profesores que fueron parte del comité de seguimiento, gracias por su paciencia, observaciones y sugerencias.

Agradecimiento a mis amigos del posgrado, con los que he compartido buenas y malas experiencias a lo largo de esta carrera contra reloj.

Agradezco a mi familia y en especial a mi esposa por apoyarme en mi decisión de seguir formándome profesionalmente.

Índice general

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VI
1. Introducción	1
1.1. Motivación	3
1.2. Objetivo	7
1.3. Estructura de la Tesis	7
2. Modelos de confinamiento	9
2.1. Antecedentes	9
2.2. El modelo de la cavidad esférica impenetrable o infinita	10
2.3. El modelo de confinamiento penetrable o finito	11
3. Fundamentos teóricos de la TFD	12
3.1. Fundamentos de la teoría de funcionales de la densidad	12
3.2. Aproximaciones del funcional de intercambio-correlación	14
3.2.1. Aproximación de densidad local (LDA)	14
3.2.2. Aproximación de gradiente generalizado(GGA)	15
3.3. El método de Roothaan	17
4. Estudio de sistemas atómicos confinados con funcionales híbridos de un parámetro	19

4.1. Funciones base para átomos confinados por paredes penetrables	20
5. Resultados	23
5.1. Detalles de MEXICA-C	23
5.2. Átomos confinados por paredes penetrables: Caso de Helio	25
5.3. Átomos multielectrónicos	36
Conclusiones	40
Bibliografía	43
Apéndice A: Input y diagrama de flujo de MEXICA-C	48
Apéndice B: El funcional de intercambio de PBE	52

Índice de figuras

1.1. Energía de intercambio (XE) del átomo de Helio confinado por pared penetrable (líneas) e impenetrable (cuadrados) obtenida con los funcionales LDA Y BECKE88. La línea punteada y los cuadrados representan los resultados de HF[28]. Las líneas sólidas los resultados obtenidos por DFT para la energía de intercambio XE[20], las energías están reportadas en unidades atómicas (a.u.)	4
1.2. Energía del orbital atómico ocupado de más alta energía para el Átomo de Helio confinado por paredes penetrables (líneas) e impenetrables(cuadrados). La línea punteada y los cuadrados representan los resultados del método HF[28]. Las líneas sólidas los resultados obtenidos por TFD[20] para ϵ_H , las energías están reportadas en unidades atómicas (a.u.)	5
5.1. Energía de intercambio para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u.(LDA: línea sólida. B88: línea punteada. PBE: punto-guión, HF: guión)	26
5.2. Energía de intercambio local para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u., y para tres radios de confinamiento, R_c : 0.6, 1.0 and 10.0 a.u.(Línea sólida para PBE , línea-guión para HF y línea punteada para LDA).	29

5.3.	Energía del orbital atómico ocupado de más alta energía ϵ_H para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. LDA: línea sólida, Becke: línea punteada, PBE: punto-guión, HF: guiones	30
5.4.	Energía de intercambio (XE) para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. obtenido por funcionales híbridos con $\alpha = 0, 0.1, \dots, 1$, PBE corresponde a $\alpha = 0$ y HF a $\alpha = 1$	32
5.5.	Orbital atómico ocupado de más alta energía, ϵ_H , para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. obtenido por funcionales híbridos con $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$	33
5.6.	Entropía de Shannon en la configuración espacial para el átomo de Helio confinado por un potencial constante ($U_0 = 0.0$ a.u.) para algunos radios de confinamiento y obtenido con funcionales de intercambio híbridos de un parámetro con $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$. PBE: guiones. HF: línea punto-guión.	34
5.7.	Energías orbitales, 1s (región blanca) y 2s (región gris), para el átomo de Berilio confinado por un potencial constante con $U_0 = 0.0$ a.u. y obtenido con funcionales de intercambio híbridos con $\alpha = 0.0$ (línea sólida), $\alpha = 0.25$ (guiones), $\alpha = 0.5$ (punto-guión) y $\alpha = 1.0$ (línea punteada).	36

Índice de cuadros

5.1. Energía total(TE) y energía de intercambio(XE) para átomos libres obtenidas por los códigos MEXICA-C y NWChem. El conjunto base aug-cc-pVQZ fue usado en NWChem (todas las energías reportadas se encuentran en unidades atómicas)	25
5.2. Energía total (TE), energía de intercambio (XE) y ϵ_H para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u., para algunos radios de confinamiento y usando cuatro valores de α para los funcionales de intercambio híbridos, $\alpha = 0.00$ (PBE), $\alpha = 0.25$ (PBE0), $\alpha = 0.50$ (PBE0-1/2), y $\alpha = 1.00$ (HF).	31
5.3. Entropía de Shannon en la configuración espacial para el átomo de Helio confinado por un potencial constante ($U_0 = 0.0$ a.u.) para algunos radios de confinamiento y obtenido con funcionales de intercambio híbridos de un parámetro.	35
5.4. Energía de intercambio para el átomo de Berilio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. y $U_0 = 0.5$ a.u. para algunos radios de confinamiento R_c . Todas las cantidades están en unidades atómicas.	38
5.5. Energía total para el átomo de Berilio confinado por un potencial constante con $U_0 = 0.0$ a.u. para algunos radios de confinamiento, R_c . Todas las cantidades están en unidades atómicas.	39

Capítulo 1

Introducción

El modelo de átomos confinados ha sido una herramienta útil para estudiar los efectos en la estructura electrónica de átomos cuando sus electrones están restringidos a moverse en alguna región del espacio[1-5]. Por un largo tiempo, se han diseñado diversos potenciales para modelar el ambiente sobre los átomos. Por ejemplo, existe un modelo de potencial donde una superficie esférica envuelve el núcleo y a los electrones mediante una pared impenetrable, esto con el fin de simular a sistemas atómicos sometidos a presiones extremas. La descripción de los electrones confinados por medio de este potencial ha sido abordado por métodos basados en la función de onda[6–12] y por la teoría de funcionales de la densidad (FDT) [13-20], para ambos casos, este potencial presenta complicaciones para obtener la función de onda o su densidad electrónica, ya que estas cantidades se cancelan en radios arbitrarios y en consecuencia, muchos códigos que son muy utilizados por químicos o físicos ya no son útiles para la descripción de estos sistemas, y por lo tanto, se requiere del diseño de nuevos códigos para abordar este tipo de problema. Como una alternativa al problema de paredes con potencial infinito, se han diseñado potenciales con paredes penetrables para tener estimaciones precisas de las presiones ejercidas sobre la estructura electrónica de sistemas atómicos.[14,21–23]

En general, para un átomo con carga nuclear Z podemos representar al potencial externo como

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c \\ v_c(r) & r \geq R_c \end{cases} \quad (1.1)$$

donde v_c es el potencial de confinamiento y R_c es el radio de confinamiento.

Entre potenciales penetrables podemos mencionar los siguientes casos:

- El potencial constante o finito [21,22]

$$V_c(r) = U_0 \quad (1.2)$$

- El potencial para modelar el confinamiento de un átomo en un dieléctrico continuo [24,25]

$$V_c(r) = -\frac{Zr}{\epsilon} \quad (1.3)$$

- El potencial de oscilador armónico [26,27]

$$V_c(r) = \omega_0^2 r^2 \quad (1.4)$$

donde U_0 , ϵ y ω_0 son fijos para problemas particulares. Estos potenciales han sido utilizados para imitar un entorno específico sobre un átomo, e imponen condiciones para encontrar la función de onda o la densidad electrónica debido al comportamiento asintótico requerido para la función de onda que no es necesariamente el mismo que presentan átomos libres. Afortunadamente, algunos de estos potenciales permiten una solución analítica para sistemas de un electrón [21,25] y pueden proponerse algunos conjuntos de funciones base para estudiar átomos multielectrónicos [25,28].

1.1. Motivación

Muy recientemente, Martínez-Sánchez et al.[20] reportaron diferencias significativas entre los resultados obtenidos por la teoría de funcionales de la densidad, en la versión de Kohn-Sham (KS) y el método de Hartree-Fock (HF) para átomos confinados por un potencial constante, U_0 . En ese trabajo se utilizó la aproximación de Roothaan para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y se llegó a una conclusión que está relacionada con la energía de intercambio proporcionada por los métodos de Hartree-Fock (HF) y Kohn-Sham (KS) a través de la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) usando el funcional de Becke (B88).

Para ilustrar lo anterior revisemos algunos resultados publicados por Rodríguez-Bautista et al.[28] y Martínez-Sánchez et al.[20], en particular revisaremos la energía de intercambio obtenida por átomos confinados por paredes impenetrables y penetrables.

En la Figura (1.1) hay resultados de la referencia [28] y en la Figura (1.2) de la referencia[20] para el átomo de Helio. En esta figura, la energía de intercambio de Hartree-Fock se presenta bajo dos situaciones: la línea punteada es para paredes penetrables, y los cuadrados para paredes impenetrables. Para paredes impenetrables no queda duda sobre la localización de la densidad electrónica, debido a que todos los electrones están confinados en regiones pequeñas. En este caso, se observa que este confinamiento incrementa la energía de intercambio como se aprecia por los cuadrados en la gráfica. Para paredes penetrables se muestra un comportamiento diferente, Rodríguez-Bautista et al[28,29], encontraron que para algunos radios de confinamiento la densidad electrónica está deslocalizada. Este confinamiento hace que la energía de intercambio disminuya cuando el radio de confinamiento toma valores pequeños, esto lo evidencia la línea punteada. Por el lado de los funcionales de intercambio LDA y B88, la predicción no es correcta si se comparan los resultados a los obtenidos con el método de Hartree-Fock. Estos funcionales fueron aplicados al mismo átomo confinado por paredes penetrables ($U_0 = 0.0$ a.u.). Se puede apreciar que la energía de intercambio obtenida por estos funcionales se compor-

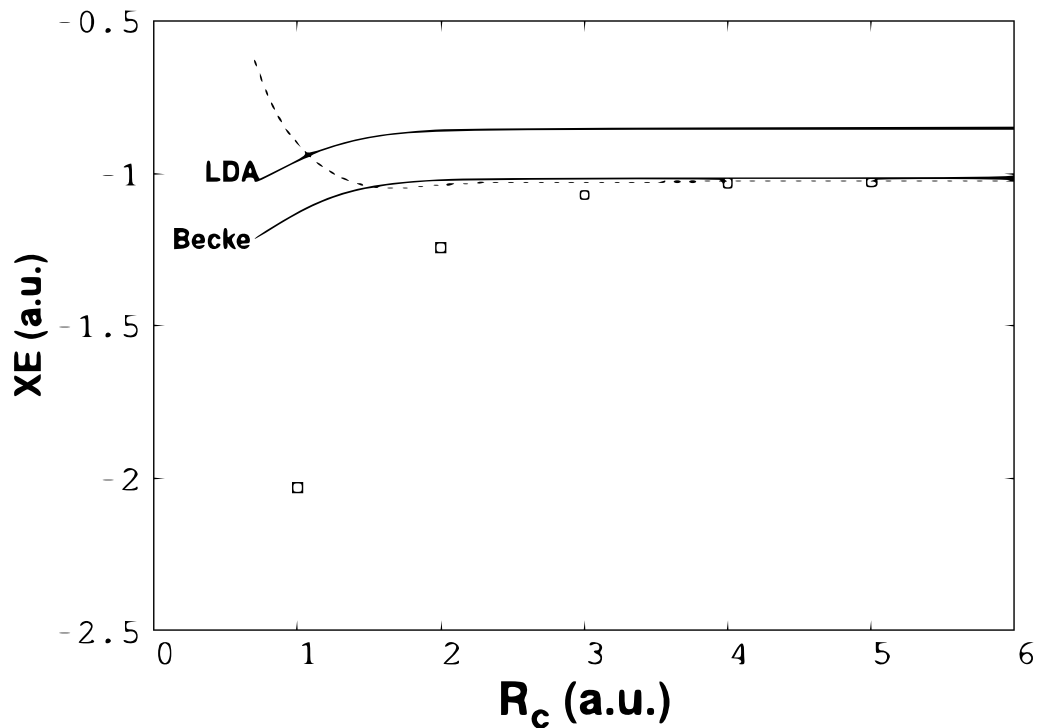


Figura 1.1: Energía de intercambio (XE) del átomo de Helio confinado por pared penetrable (líneas) e impenetrable (cuadrados) obtenida con los funcionales LDA Y BECKE88. La línea punteada y los cuadrados representan los resultados de HF[28]. Las líneas sólidas los resultados obtenidos por DFT para la energía de intercambio XE[20], las energías están reportadas en unidades atómicas (a.u.)

ta muy similar al confinamiento impenetrable debido a que ellos incrementan la energía cuando un potencial constante confina al átomo, haciendo ver que estos funcionales no atrapan la deslocalización de la densidad electrónica. Es razonable pensar que las energías de los orbitales atómicos deben ser sensibles a cambios exhibidos por la contribución de intercambio a través de su potencial correspondiente.

La figura 1.2 muestra el comportamiento del orbital atómico ocupado de más alta energía (ϵ_H). Se puede apreciar que el confinamiento incrementa ϵ_H cuando se usa HF para paredes penetrable o impenetrable. También es claro que los funcionales de intercambio LDA y B88 fallan al tratar de recobrar el mismo comportamiento. De hecho, existe una región donde el confinamiento impuesto por un potencial finito cumple la condición $\epsilon_H(LDA, B88) < \epsilon(HF)$.

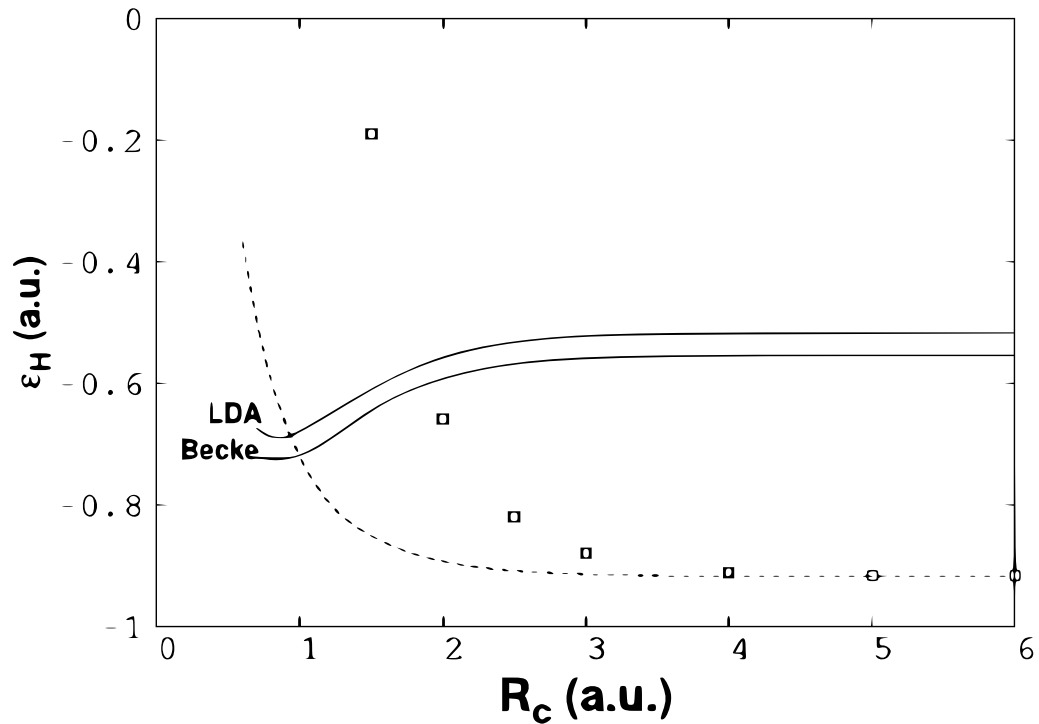


Figura 1.2: Energía del orbital atómico ocupado de más alta energía para el Átomo de Helio confinado por paredes penetrables (líneas) e impenetrables (cuadrados). La línea punteada y los cuadrados representan los resultados del método HF[28]. Las líneas sólidas los resultados obtenidos por TFD[20] para ϵ_H , las energías están reportadas en unidades atómicas (a.u.)

En estos antecedentes se usaron dos funcionales de intercambio. Sin embargo, existen varias aproximaciones a esta energía de interacción entre los electrones. Es importante señalar que los esfuerzos desarrollados para diseñar funcionales de intercambio-

correlación basados en restricciones físicas indican que el funcional de Intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) es un buen punto de partida para incorporar la contribución de intercambio[32]. Además, hay evidencia de algunos reportes donde los funcionales de intercambio híbridos corrigen varias deficiencias presentadas por funcionales tipo GGA propuestos, en particular, el funcional PBE0 es una buena alternativa para obtener la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos[33]. Este funcional pertenece a la familia de funcionales híbridos

$$E_x^{hyb} = E_x^{PBE} + \alpha(EE - E_x^{PBE}) \quad (1.5)$$

donde EE representa el intercambio exacto de Hartree-Fock y α es un parámetro para ajustar la contribución de esta cantidad y está relacionado con la conexión adiabática mediante el término $1/n$, donde n es un entero.

1.2. Objetivo

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de sistemas atómicos confinados bajo la acción de un potencial penetrable y además se propone al modelo de átomos confinados como una herramienta para probar el rendimiento de funcionales de intercambio. En particular se usará el funcional de intercambio de PBE y los híbridos definidos en la ecuación (1.5). En este estudio nos limitaremos al estudio de átomos de capa cerrada.

1.3. Estructura de la Tesis

El trabajo se divide en 5 capítulos:

◊ Modelos de Confinamiento

En este capítulo se hace una recopilación de algunos antecedentes existentes en la literatura científica de los modelos de confinamiento para sistemas atómicos confinados y además se revisan de manera general los modelos de confinamiento impenetrable y penetrable.

◊ Fundamentos Teóricos de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)

Se presenta el marco teórico de la TFD hasta llegar a las ecuaciones de Kohn-Sham. También se revisan las aproximaciones más relevantes que existen para representar la energía de intercambio-correlación como los métodos LDA y GGA. Se realiza una breve descripción del método de Roothaan[36] para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y se presentan las funciones de base que se utilizarán para modelar sistemas atómicos confinados.

◇ **Funcionales Híbridos**

En este capítulo se presenta el funcional de intercambio de PBE o "PBE-xz algunas particularidades como su función exacerbamiento, además se hace una introducción al surgimiento de la idea de un funcional híbrido, presentando la propuesta de Becke y la propuesta de Perdew, Burke y Ernzerhof para construirlo[32].

◇ **Resultados**

En esta sección se presentan algunos detalles computacionales realizados sobre el código MEXICA-C[8,20,28,37] para trabajar con sistemas atómicos confinados. También se hace una breve descripción de las implementaciones realizadas como la programación del funcional PBE-x dentro del código y la construcción de funcionales híbridos creados por la incorporación de intercambio exacto y se presentan los resultados más importantes generados en esta implementación.

◇ **Conclusiones**

Se presentan las ideas y los resultados más importantes obtenidos de esta investigación

Capítulo 2

Modelos de confinamiento

2.1. Antecedentes

Se dice que un átomo está confinado si sus electrones se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio. El estudio teórico de estos sistemas ha sido de gran importancia para comprender los efectos sobre la estructura electrónica de átomos y moléculas, ya que en la naturaleza es casi imposible encontrar sistemas totalmente libres. Por ejemplo, se conoce que en moléculas orgánicas como los fullerenos, pueden existir átomos confinados en su estructura interna. La existencia de estos sistemas ha sido de suma relevancia en el desarrollo de modelos teóricos para poder estudiarlos y ha abierto la posibilidad de desarrollar sistemas confinados artificiales, en los cuales se ha confinado Helio o incluso Litio para aplicaciones tecnológicas [48,49].

El estudio teórico de sistemas atómicos confinados empezó a tener gran relevancia a finales de 1930 mediante la propuesta de A. Michels et al.[1], en la que presentaban un modelo para estudiar el átomo de Hidrógeno confinado en el centro de una cavidad esférica de pared impenetrable.º infinita”, esto con el fin de estudiar la variación de la polarizabilidad del átomo en función de la presión. Este modelo de cavidad esférica de pared impenetrable ha sido utilizado para analizar el comportamiento de sistemas atómicos y moleculares a primera aproximación donde el potencial infinito de la cavidad esférica modela el poten-

cial producido por partículas de carga negativa cercanas y ha sido aplicado al estudio de nanoestructuras, puntos y alambres cuánticos [46,47]. Sin embargo este modelo no es una descripción realista de los electrones confinados. Años después Ley-Koo y Rubinstein propusieron un modelo más realista a través de un potencial de barreras penetrables[21]. Nueve años después Gorecki y Byers-Brown [22] usaron este modelo para estudiar el átomo de Helio sometido a altas presiones resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock para estimar la presión ejercida sobre el átomo reproduciendo los valores experimentales reportados. Este trabajo es de suma importancia ya que revela que este modelo puede ser utilizado para estudiar la estructura electrónica de átomos bajo presión.

2.2. El modelo de la cavidad esférica impenetrable o infinita

El modelo de la cavidad esférica impenetrable es considerado el primer intento de describir átomos confinados y como su nombre lo indica, consiste en colocar un átomo en el centro de una cavidad esférica de pared impenetrable modelado a través del siguiente potencial

$$v(r) = \begin{cases} 0 & 0 \leq r \leq R_c \\ \infty & r > R_c \end{cases} \quad (2.1)$$

donde R_c es el radio de confinamiento. Con este modelo, la función de onda $\Psi(r)$ o la densidad electrónica $\rho(r)$ se cancelan en la superficie de la cavidad esférica de manera que no pueda penetrar, de allí el carácter de "impenetrable". Este modelo ha servido para entender el comportamiento electrónico en los átomos confinados, y aunque no es un modelo muy realista nos brinda una descripción cualitativa de algunas propiedades de la estructura electrónica como la energía total y energía orbital.

2.3. El modelo de confinamiento penetrable o finito

Un modelo un poco más realista es la cavidad esférica penetrable o "finita", ya que bajo este modelo se le permite a la función de onda o densidad electrónica del átomo dispersarse hacia otras regiones donde pueden existir átomos que conforman el confinamiento pero que son modelados por un potencial finito.

Este potencial está descrito como

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c \\ U_0 & r \geq R_c \end{cases} \quad (2.2)$$

donde R_c es el radio de confinamiento, Z representa la carga nuclear del átomo y U_0 corresponde al valor de un potencial constante.

Es importante señalar que el modelo de pared penetrable ha sido exitoso al implementarse para describir cualitativamente algunas propiedades de átomos como el Hidrógeno o el Helio, pero para el caso de átomos multielectrónicos su implementación no es una tarea sencilla, ya que el problema principal radica en que la función de onda no se cancela en la superficie de la cavidad esférica ni fuera de ella, ambas regiones tienen distintos potenciales y por lo tanto la función de onda es distinta en cada región; agregando el hecho de que la función de onda y su derivada logarítmica deben ser iguales en $r = R_c$ para satisfacer la condición de continuidad. En esta tesis se usarán los confinamientos reportados en esta sección.

Capítulo 3

Fundamentos teóricos de la TFD

3.1. Fundamentos de la teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (TFD) establece que la energía del estado fundamental E_0 de un sistema de N electrones interactuantes entre sí, que se encuentran sujetos a un potencial externo $v(\mathbf{r})$ es un funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, y está dado por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

Donde $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ es llamado el funcional universal y contiene las contribuciones de la energía cinética T y la interacción electrón-electrón V_{ee} del sistema y es escrito como

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.2)$$

El término T_s representa el funcional de energía cinética de un sistema de referencia de partículas no interactuantes

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(\mathbf{x}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_i(\mathbf{x}) \rangle \quad (3.3)$$

con espín-orbitales escritos como $\chi(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$ con $\sigma = \alpha\beta$, donde σ representa a las funciones de espín.

El término $J[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional que contiene la contribución de la interacción electrón-electrón de Coulomb

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.4)$$

La densidad electrónica es escrita como una función de N orbitales de Kohn-Sham

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.5)$$

y E_{xc} es el funcional para la energía de intercambio-correlación

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

Siguiendo lo expuesto arriba, la ecuación para la energía total puede reescribirse de la siguiente manera

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

Los espín-orbitales que minimizan la ecuación (3.7) deben satisfacer las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}) \quad (3.8)$$

El problema de este método se encuentra en que se desconoce la forma exacta del funcional de intercambio-correlación ($E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$); sin embargo, se han propuesto diferentes aproximaciones con el fin de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham [52].

3.2. Aproximaciones del funcional de intercambio-correlación

Debido a que no se conoce una forma exacta de la energía de intercambio-correlación, existen aproximaciones a esta energía bajo ciertas consideraciones especiales. En esta sección trataremos brevemente las aproximaciones más comunes a la energía de intercambio-correlación.

3.2.1. Aproximación de densidad local (LDA)

La aproximación LDA consiste en tomar como sistema de referencia un gas de electrones homogéneo, de modo que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ cambia de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{xc}[\rho]$ está dada por

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones homogéneo de densidad ρ . El potencial de intercambio-correlación correspondiente es

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}[\rho] + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (3.10)$$

y bajo esta aproximación las ecuaciones de Kohn-Sham quedan

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA} \right] \Psi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{x}) \quad (3.11)$$

La solución a las ecuaciones de Kohn-Sham de forma autoconsistente definen lo que se conoce como la "Aproximación de Densidad Local de Kohn-Sham (KS-LDA)", o simplemente el "método LDA".

La función $\epsilon_{xc}[\rho]$ puede ser dividida en una contribución de intercambio $\epsilon_x[\rho]$ y otra de correlación $\epsilon_c[\rho]$

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \quad (3.12)$$

La contribución de la parte de intercambio, $\epsilon_x[\rho]$ fue determinada de manera exacta por Dirac para un gas de electrones homogéneo, mientras que $\epsilon_c[\rho]$ es determinada de forma aproximada. La expresión para la energía de intercambio es

$$E_x^{LDA} = -c_x \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

Este método es aplicable a sistemas donde las densidades electrónicas varíen lentamente con la posición y por lo tanto la descripción de átomos, moléculas y sólidos puede ser aplicable asumiendo que la energía de intercambio-correlación para estos sistemas puede ser obtenida aplicando el modelo del gas de electrones homogéneo en pequeñas porciones de la distribución electrónica no homogénea.

3.2.2. Aproximación de gradiente generalizado(GGA)

En contraste al caso anterior, bajo esta aproximación la energía de intercambio-correlación depende tanto de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como de su gradiente de densidad $\nabla\rho(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}); \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}); \nabla\rho(\mathbf{r})]$ es la aproximación a la energía de intercambio-correlación que deberá ser elegida para trabajar las ecuaciones de Kohn-Sham. Para nuestro estudio requerimos la contribución a la energía de intercambio del funcional PBE, que está dada por la siguiente ecuación

$$E_x^{PBE} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_x^{unif}[\rho(\mathbf{r})] F_x(r, \xi, s) d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

donde se definen

$$\epsilon_x^{unif} [\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3K_F(\mathbf{r})}{4\pi} \quad (3.16)$$

representa la energía de intercambio para un gas de electrones homogéneo

$$K_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (3.17)$$

El factor de exacerbamiento $F_x(s)$, que describe desviaciones del comportamiento de un gas de electrones homogéneo

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}\right)} \quad (3.18)$$

con s dado por

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2K_F} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \quad (3.19)$$

Los parámetros κ y μ son valores empíricos que toman los valores de 0.804 y 0.21951 respectivamente[32].

y definiendo el potencial efectivo de Kohn-Sham

$$v_{KS}^{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}^{GGA}}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

las ecuaciones de Kohn-Sham pueden ser escritas como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{x}) \quad (3.21)$$

El método de solución de las ecuaciones de Kohn-Sham consiste en proponer los espín-orbitales como un producto de una función espacial $\Psi(\mathbf{r})$ y una función de espín $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$.

Podemos compactar la notación de la ecuación (3.21) si definimos el operador $f(\mathbf{r})$ como

$$f(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^{eff}(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

de manera que las ecuaciones de Kohn-Sham quedan descritas por la ecuación de valores propios

$$f(\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}) \quad (3.23)$$

Al conjunto de ecuaciones anterior se les conoce como ecuaciones de Kohn-Sham.

3.3. El método de Roothaan

Una forma para hallar la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham es el propuesto por el método de Roothaan-Hall[36], el cual consiste en proponer a la función de onda espacial como una combinación lineal de k funciones de base ϕ_μ

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i}\phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

donde el conjunto $\{\phi_\mu\}$ representa un conjunto finito de funciones conocidas. Si sustituimos la ecuación (3.24) en la ecuación (3.23) las ecuaciones de Kohn-Sham toman la forma

$$f(\mathbf{r}) \sum_{\nu_i}^k C_{\nu_i}\phi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{\nu_i}^k C_{\nu_i}\phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

multiplicando la ecuación (3.25) por $\phi_\mu^*(\mathbf{r})$ e integrando sobre el espacio, tenemos

$$\sum_{\nu_i}^k C_{\nu_i} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r})f(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \epsilon_i \sum_{\nu_i}^k C_{\nu_i} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.26)$$

Por lo general el conjunto de funciones base $\{\phi_\mu\}$ no es ortogonal, por lo que los elementos de matriz

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

y

$$K_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})f(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

forman las matrices de traslape (\mathbb{S}) y las matrices de Kohn-Sham (\mathbb{K}).

Sustituyendo estas definiciones en la ecuación (3.26) tenemos

$$\sum_{\nu_i}^k C_{\nu_i} K_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu_i}^k C_{\nu_i} S_{\mu\nu} \quad (3.29)$$

que se puede escribir en forma matricial, como un problema de valores propios generalizado

$$\mathbb{K}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\epsilon \quad (3.30)$$

Capítulo 4

Estudio de sistemas atómicos confinados con funcionales híbridos de un parámetro

En este trabajo trataremos sólo funcionales híbridos de intercambio obtenidos a partir del funcional PBE y del intercambio exacto de HF por medio de la expresión

$$E_x^{hyb} = E_x^{PBE} + \alpha(EE - E_x^{PBE}) \quad (4.1)$$

donde EE representa el intercambio exacto y $\alpha = 1/n$ es un parámetro para ajustar su contribución.

Esta característica permite obtener funcionales híbridos de intercambio, como el funcional PBE0 que se obtiene cuando $n = 4$, el funcional $PBE0 - \frac{1}{2}$ cuando $n = 2$, $PBE0 - \frac{1}{3}$ cuando $n = 3$, $PBE0 - \frac{1}{5}$ cuando $n = 5$ y así sucesivamente[34]. Aunque también α puede ser no racional.

La energía de Kohn-Sham que incluye funcionales de intercambio-correlación híbridos es

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}^{hyb}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.2)$$

La energía de intercambio exacto está dada por la expresión (EE)

$$EE = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j^*(\mathbf{x}')\chi_j(\mathbf{x})\chi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \quad (4.3)$$

con espín-orbitales, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$ escritos como producto $\chi_i(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$ con $\sigma = \alpha, \beta$. Finalmente, el potencial externo, $v(r)$, es representado por la ecuación (1.1) con $v_c(r) = U_0$. Los espín-orbitales, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$, que minimizan la ecuación (4.2) deberá satisfacer

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + (1 - \alpha)\frac{\delta E_x^{PBE}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \alpha v^{EE} \right) \chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}), \quad (4.4)$$

con el potencial de intercambio exacto

$$v^{EE} \chi_i(\mathbf{x}) = - \sum_{j=1}^N \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{x}')\chi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \chi_j(\mathbf{x}) \quad (4.5)$$

y la densidad electrónica escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

Para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza el método de Roothaan, que está implementado en MEXICA-C[20].

4.1. Funciones base para átomos confinados por paredes penetrables

Debido a la forma del potencial externo, el conjunto base es escrito en forma de producto de una función radial $f_\mu(r)$ por una función angular formada por los armónicos esféricos.

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = f_\mu(r)Y_{l_\mu, m_\mu}(\Omega) \quad (4.7)$$

donde $Y_{l_\mu, m_\mu}(\Omega)$ son los armónicos esféricos para la parte angular, que depende de los números cuánticos l , m y $f_\mu(r)$ es la contribución de la parte radial definida en dos regiones[28]

$$f_\mu(r) = \begin{cases} f^- = N_\mu^- r^{n_\mu-1} \exp(-\zeta_\mu r) & r < R_c \\ f^+ = N_\mu^+ r^{-l_\mu-1} \exp(-\alpha_\mu r) & r \geq R_c \end{cases} \quad (4.8)$$

donde f^- y f^+ son las soluciones dentro y fuera de la cavidad respectivamente. Los exponentes α y ζ son parámetros que son optimizados para cada valor de radio de confinamiento.

La continuidad de las soluciones en las dos regiones en $r = R_c$ está impuesta por

$$f^-(\mathbf{r} = \mathbf{R}_c) = f^+(\mathbf{r} = \mathbf{R}_c) \quad (4.9)$$

Así como su derivada logarítmica

$$\frac{1}{f^-} \frac{df^-}{dr} \Big|_{r=R_c} = \frac{1}{f^+} \frac{df^+}{dr} \Big|_{r=R_c} \quad (4.10)$$

La parte radial de la ecuación (4.8) está relacionada con la solución analítica de la ecuación de Schrödinger asociada al átomo de Hidrógeno confinado por un potencial constante[21]. Este conjunto base se encuentra implementado en MEXICA-C. Se puede observar que la forma de este conjunto de funciones base se asemejan a los orbitales tipo Slater (STO) pero es apreciable la diferencia en la región cuando $r \geq R_c$, donde la función exponencial está pesada por $r^{-l_\mu-1}$, este factor es importante, ya que asegura el comportamiento asintótico correcto de la función de onda.

Debemos mencionar una importante aproximación hecha por Rodríguez-Bautista et al.[28] en la implementación del enfoque de Roothaan para resolver ecuaciones de HF, que se basa en la propuesta realizada por Gorecki y Byers-Brown[30]. La interacción electrón-electrón se desprecia dentro del potencial constante. Por lo tanto, si queremos comparar los resultados de HF y KS, el potencial de intercambio-correlación deberá ser cero para

la región $r \geq R_c$, y la energía de intercambio-correlación correspondiente también deberá ser cero dentro de esta región. Martínez-Sánchez et al. no consideraron esta aproximación y por consiguiente, la contribución de intercambio-correlación se sobrestimó en la referencia[28]. Para la energía relacionada con los funcionales de intercambio híbridos de un parámetro, se cancelaron las integrales de dos electrones para el intercambio exacto y las contribuciones de Coulomb para $r \geq R_c$, y la energía de intercambio de PBE también es cero para esta región. Por lo tanto, no se considerará la interacción electrón-electrón dentro del potencial constante.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Detalles de MEXICA-C

Para estudiar sistemas atómicos confinados se utilizó el código MEXICA-C[8,20,28,37], el cual es un código que ha sido diseñado para tratar sistemas atómicos libres y/o sometidos a un confinamiento impenetrable o penetrable mediante el método de Hartree-Fock y DFT¹. En el caso de DFT, el código resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham mediante el método de Roothaan, utilizando como funciones base orbitales tipo Slater modificadas (STO-m) que son optimizadas mediante el método de Hartree-Fock para cada radio de confinamiento.

En MEXICA-C han sido implementados algunos funcionales para aproximar la energía de intercambio como los funcionales de intercambio Dirac y B88, mientras que para la energía de correlación se encuentran implementados los funcionales PW92 y LYP. En el desarrollo de este trabajo fue necesaria la programación e implementación del funcional PBE sólo a nivel intercambio² y la energía de intercambio del funcional híbrido dado por la ecuación (1.5). Una vez incorporado el funcional PBE en el código MEXICA-C, se realizó una prueba del funcional mediante una comparación de la energía total (TE) e in-

¹veáse el apéndice A para observar el diagrama de flujo de MEXICA-C

²veáse el apéndice B para ver la expresión del funcional PBE

tercambio (XE) de cinco átomos libres de capa cerrada (He, Be, Ne, Mg, Ar) obtenidas a través de MEXICA-C utilizando la base Thakkar et al.[55] y se compararon los resultados obtenidos con el software NWChem[38] por medio de la base aug-cc-pVQZ [39].

En el Cuadro 5.1, se pueden apreciar pequeñas diferencias entre ambos conjuntos de bases, aunque el código MEXICA-C genera energías totales inferiores a las obtenidas por NWChem. Para comparar estos resultados debemos tener en cuenta que para átomos libres, MEXICA-C usa orbitales de tipo Slater y NWChem usa funciones gaussianas.

Para este conjunto de átomos, PBE subestima ligeramente la energía de intercambio cuando HF se utiliza como referencia. Tal predicción mejora cuando una fracción del intercambio exacto (EE) se incorpora en los funcionales de intercambio híbridos de un parámetro, que se evidencia por el funcional PBE0. Desde este punto de vista, es interesante saber si tales diferencias se mantienen cuando los electrones en estos átomos están confinados por potenciales infinitos o finitos.

Átomo	MEXICA-C		NWChem	
	TE	XE	TE	XE
PBE				
He	-2.85204	-1.00164	-2.85188	-1.00160
Be	-14.54501	-2.62746	-14.54497	-2.62747
Ne	-128.52009	-12.00834	-128.51757	-12.00780
Mg	-199.54678	-15.88070	-199.54498	-15.88504
Ar	-526.64267	-29.95586	-526.64030	-15.88504
PBE0				
He	-2.85394	-1.00687	-2.85379	-1.00683
Be	-14.55141	-2.63624	-14.55137	-2.63626
Ne	-128.52393	-12.02887	-128.52145	-12.02844
Mg	-199.56148	-15.90502	-199.56030	-15.90889
Ar	-526.68363	-30.00837	-526.68202	-30.00969
HF				
He	-2.86168	-1.02577	-2.86154	-1.02571
Be	-14.57302	-2.66691	-14.57298	-2.66690
Ne	-128.54710	-12.10835	-128.54469	-12.10805
Mg	-199.61464	-15.99429	-199.61424	-15.99428
Ar	-526.81751	-30.18494	-526.8169	-30.18469

Cuadro 5.1: Energía total(TE) y energía de intercambio(XE) para átomos libres obtenidas por los códigos MEXICA-C y NWChem. El conjunto base aug-cc-pVQZ fue usado en NWChem (todas las energías reportadas se encuentran en unidades atómicas)

5.2. Átomos confinados por paredes penetrables: Caso de Helio

El átomo de Helio es el primer sistema para analizar, y después de estos resultados, se mencionarán conclusiones de todos los átomos estudiados aquí. En el primer caso, los resultados de PBE se compararon con los obtenidos por los funcionales LDA y B88. La energía de intercambio obtenida por LDA, B88, PBE y HF se representa en la Figura 5.1 para el átomo de Helio confinado por un potencial constante ($U_0 = 0.0$ a.u.) para $Rc \geq 0.6$ a.u.

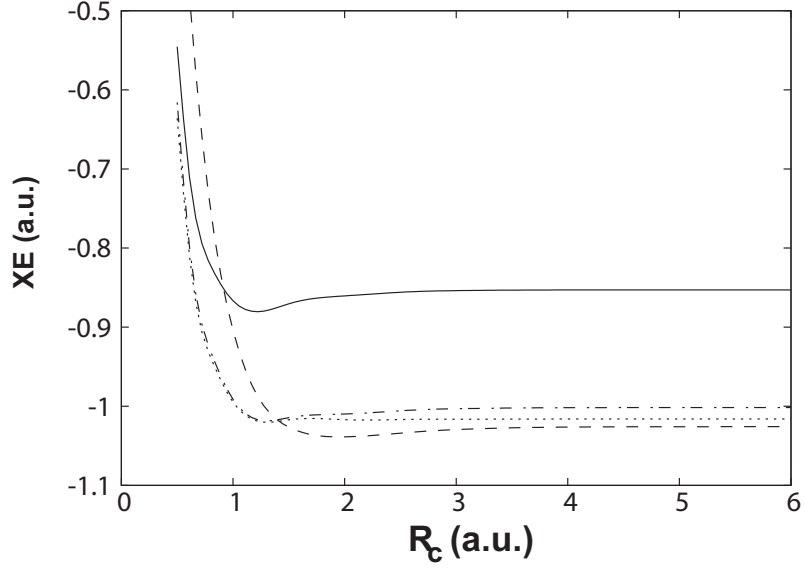


Figura 5.1: Energía de intercambio para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. (LDA: línea sólida. B88: línea punteada. PBE: punto-guión, HF: guión)

En la Figura 5.1 observamos que los funcionales de intercambio siguen la misma tendencia que la presentada por HF. Este resultado es contrario al presentado en la Figura 1.1 por los funcionales LDA y B88. Por lo tanto, los resultados reportados por Martínez-Sánchez et al. dan una sobreestimación de la energía de intercambio debido a que la integral para evaluar esta cantidad no se limitó a $r \leq R_c$ [28].

En la Figura 5.1 se muestran tres funcionales de intercambio-correlación que arrojan el mismo comportamiento de la energía de intercambio obtenida por HF, aunque podemos encontrar una importante diferencia: hay regiones donde estos funcionales predicen energías de intercambio más bajas que las predichas por HF, incluso para LDA.

Para el átomo de Helio en su estado base, la energía de intercambio exacto puede ser escrita como

$$EE = -\frac{1}{4} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.1)$$

o bien

$$EE = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \quad (5.2)$$

la cual es cero para $r \geq R_c$. Por lo tanto, el comportamiento de la energía de intercambio presentada en la Figura 5.1 contrasta la ecuación (5.2) con la ecuación (4.1).

Por conveniencia definimos

$$e_x^{PBE} = \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x(r_s, \xi, s), \quad (5.3)$$

y de la ecuación (5.2)

$$e_x^{HF} = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.4)$$

y

$$e_x^{LDA} = \epsilon_x^{unif}(\rho). \quad (5.5)$$

Estas definiciones muestran que las posibles diferencias observadas en el intercambio de energía entre LDA, PBE y HF provienen de diferencias asociadas con e_x^{LDA} , e_x^{PBE} y e_x^{HF} . En la Figura 5.2 se muestra una comparación entre las energías de intercambio, en esta figura podemos apreciar que hay una región gris donde $e_x^{HF} > e_x^{LDA} > e_x^{PBE}$. Para radios de confinamiento pequeños, este comportamiento induce $E_x^{HF} > E_x^{LDA}$, E_x^{PBE} . Esto sugiere que la energía total predicha por los funcionales de intercambio sea más baja que la predicha por HF. Por ejemplo, para $R_c = 0.6$ a.u., $E_{KS}^{LDA} = -1.42857$ a.u., $E_{KS}^{PBE} = -1.49268$ a.u., $E_{KS}^{HF} = -1.19418$ a.u. Debido a esto, la sobrestimación de e_x por la aproximación de los funcionales de intercambio para $r \approx 0$ produce energías totales más bajas que la referencia obtenida por HF para radios de confinamiento pequeños. Para radios de confinamiento grandes se observa que el intercambio exacto domina sobre la región asintótica y consecuentemente la energía de intercambio sigue el comportamiento $E_x^{HF} < E_x^{LDA}$, E_x^{PBE} . Del Cuadro 5.2 se deduce que para $R_c = 0.6$ a.u., PBE sobreestima la energía de intercambio en un 70 % mientras que en $R_c = 10$ a.u. es un 2.4 %. De la misma manera para la energía total hay una sobreestimación del 25 % para $R_c = 0.6$ a.u. y en $R_c = 10$ a.u. hay un 0.3 %. Para radios de confinamiento pequeños LDA y PBE fallan al describir correctamente la energía de intercambio y lo mismo ocurre con el funcional B88 cuando son comparados con HF. En conclusión, LDA y PBE no pueden reproducir

valores de EE para radios de confinamiento pequeños debido a que e_x^{LDA} y e_x^{PBE} son incapaces de reproducir el comportamiento de e_x^{HF} cerca del núcleo.

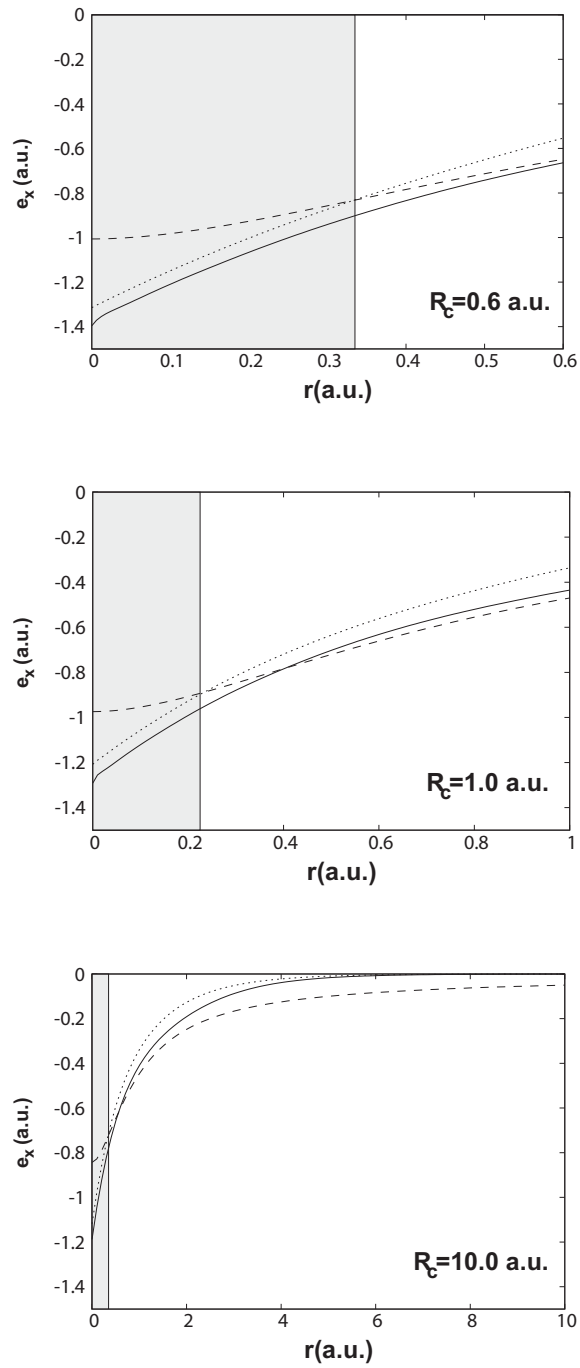


Figura 5.2: Energía de intercambio local para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u., y para tres radios de confinamiento, R_c : 0.6, 1.0 and 10.0 a.u. (Línea sólida para PBE, línea-guión para HF y línea punteada para LDA).

La Figura 5.2 muestra el comportamiento de la energía del orbital atómico ocupado de más alta energía para el átomo de Helio. Si comparamos las Figuras 1.2 y 5.3 se puede apreciar el efecto de considerar la interacción del electrón dentro del potencial constante, como lo hicieron Martínez et al.[20] Sin embargo, en ambos casos es posible la ionización del Helio debido a la acción del confinamiento, observándose primero con HF, mientras que los funcionales de intercambio necesitarán radios de confinamiento más pequeños que los observados para HF. Por lo tanto, los funcionales de intercambio como LDA, B88 y PBE no describen correctamente las energías orbitales para el Helio confinado en un potencial constante.

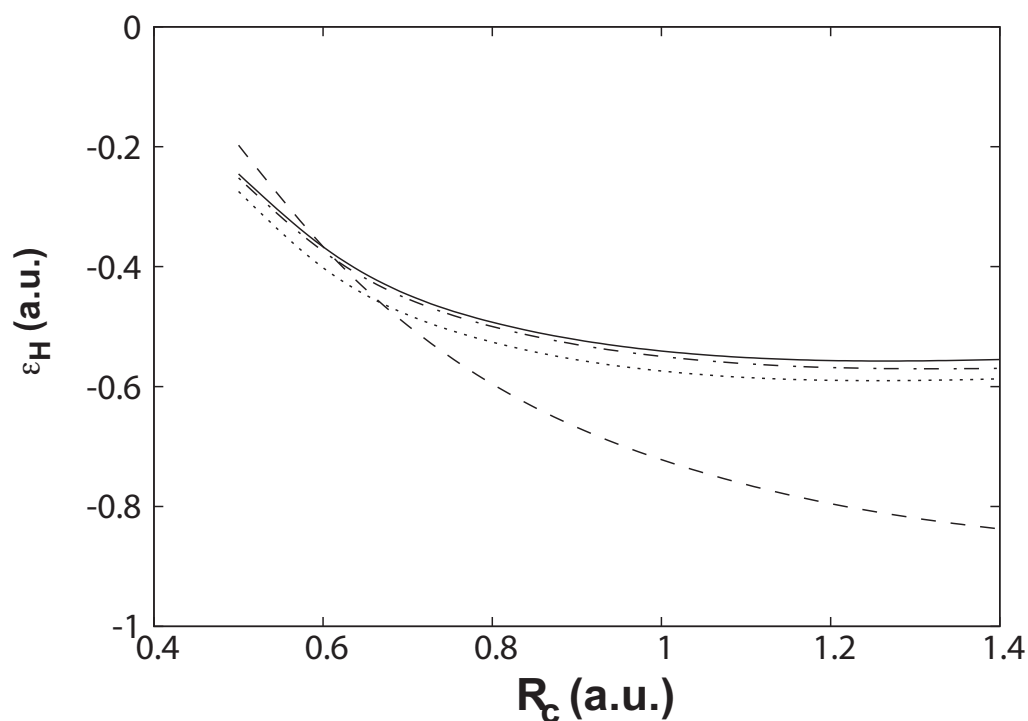


Figura 5.3: Energía del orbital atómico ocupado de más alta energía ϵ_H para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. LDA: línea sólida, Becke: línea punteada, PBE: punto-guion, HF: guiones

En el Cuadro 5.2 se reportan los valores de la energía total (TE), energía de intercambio (XE), ϵ_H para algunos radios de confinamiento y algunos valores de α usando funcionales de intercambio híbridos de un parámetro.

Cuadro 5.2: Energía total (TE), energía de intercambio (XE) y ϵ_H para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u., para algunos radios de confinamiento y usando cuatro valores de α para los funcionales de intercambio híbridos, $\alpha = 0.00$ (PBE), $\alpha = 0.25$ (PBE0), $\alpha = 0.50$ (PBE0-1/2), y $\alpha = 1.00$ (HF).

R_c	TE	XE	ϵ_H	TE	XE	ϵ_H
	$\alpha = 0.00$			$\alpha = 0.25$		
0.6	-1.49268	-0.78434	-0.3744	-1.41767	-0.70330	-0.3733
1.0	-2.49475	-0.99119	-0.5498	-2.45637	-0.96522	-0.5880
1.5	-2.77478	-1.01439	-0.5677	-2.76148	-1.01401	-0.6318
2.0	-2.83347	-1.00977	-0.5603	-2.82997	-1.01522	-0.6382
10.0	-2.85204	-1.00164	-0.5531	-2.85394	-1.00687	-0.6426
	$\alpha = 0.50$			$\alpha = 1.00$		
0.6	-1.34290	-0.62242	-0.3717	-1.19418	-0.46111	-0.3665
1.0	-2.41901	-0.94191	-0.6292	-2.34751	-0.90363	-0.7219
1.5	-2.74959	-1.01604	-0.7007	-2.72976	-1.02633	-0.8517
2.0	-2.82752	-1.02202	-0.7200	-2.82537	-1.03861	-0.8934
10.0	-2.85620	-1.01267	-0.7333	-2.86168	-1.02577	-0.9180

En la Figura 5.4 se puede apreciar el impacto que tiene la fracción de intercambio exacto sobre funcionales híbridos. Podemos observar que hay tres regiones para R_c donde los funcionales exhiben comportamientos diferentes, en una región los funcionales subestiman la energía de intercambio, en otra región la sobrestiman y hay una región muy pequeña donde dan aproximadamente los mismos resultados que HF. En general, la incorporación de intercambio exacto corrige en la dirección correcta la predicción de la energía de intercambio para distintos radios de confinamiento.

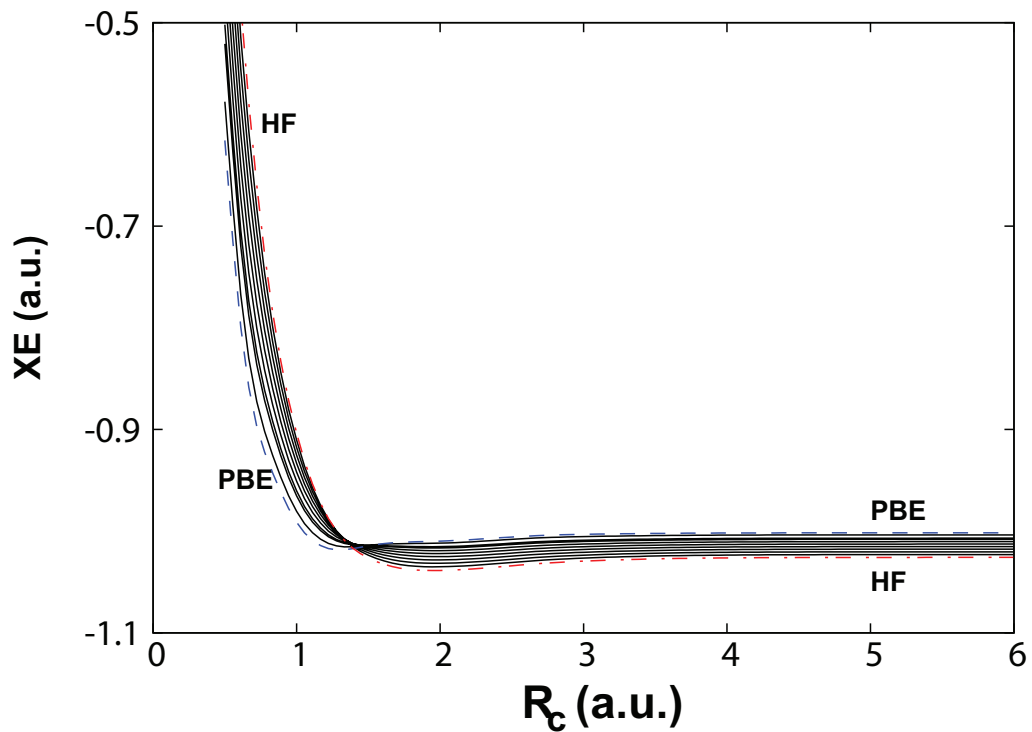


Figura 5.4: Energía de intercambio (XE) para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. obtenido por funcionales híbridos con $\alpha = 0, 0.1, \dots, 1$, PBE corresponde a $\alpha = 0$ y HF a $\alpha = 1$

En la Figura 5.5 se muestra ϵ_H como una función de α definida en la ecuación (1.5) para algunos radios de confinamiento cuando $U_0 = 0.0$ a.u. De esta figura observamos que para confinamientos moderados la energía orbital ϵ_h no muestra diferencias apreciables con respecto al átomo libre. Por lo tanto, en esta región, PBE subestima esta propiedad y exhibe una error relativo de 0.40, que es grande considerando que HF predice $\epsilon_H = -0.9180$ a.u. También notamos que E_x^{hyb} lleva a ϵ_H en la dirección correcta, ya que para radios de confinamientos pequeños, todos los funcionales híbridos de un parámetro dan resultados similares a PBE.

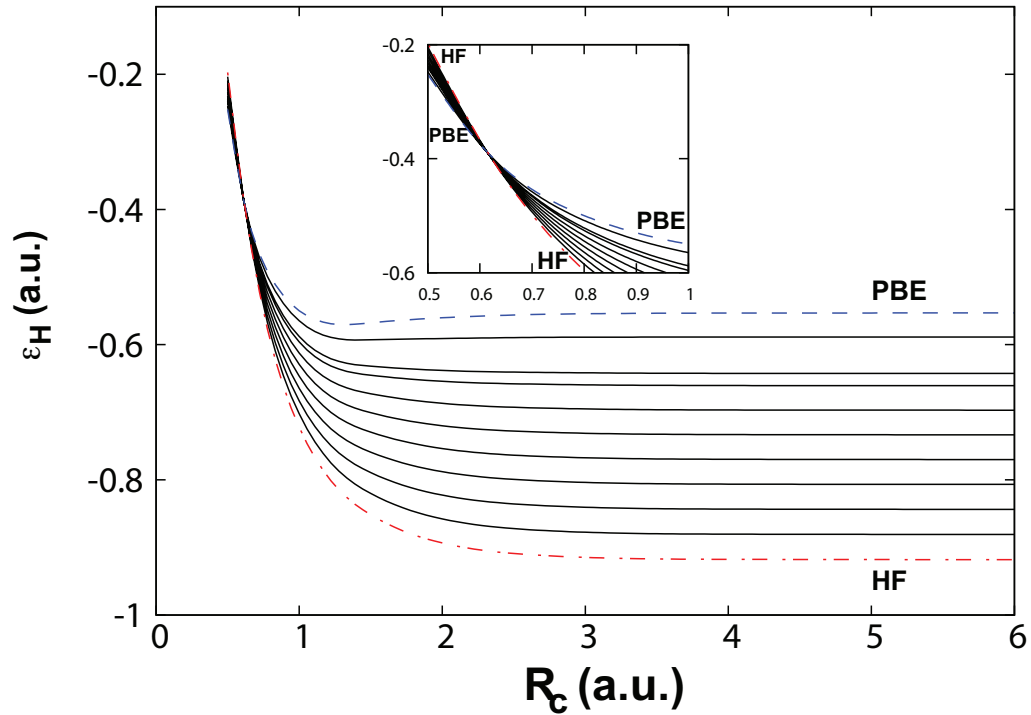


Figura 5.5: Orbital atómico ocupado de más alta energía, ϵ_H , para el átomo de Helio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. obtenido por funcionales híbridos con $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$

Una cantidad interesante de analizar es la entropía de Shannon dada por la expresión

$$S_\rho = - \int \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.6)$$

Rodríguez-Bautista et al. mostraron que la entropía de Shannon en la configuración espacial indica la localización o no-localización de la densidad electrónica de Hartree-Fock para átomos confinados cuando se comparan sus propiedades con el átomo libre correspondiente[29]. Para confinamientos impuestos por paredes penetrables, estos autores encontraron que cuando S_ρ es función de R_c , esta tiene un mínimo para algunos átomos. Sin embargo, para pequeños radios de confinamiento menores a la posición de este mínimo S_ρ era más alta que la exhibida por átomos libres.

En la Figura 5.6 se muestra este efecto para la densidad electrónica obtenida por el método de Kohn-Sham mediante funcionales de intercambio híbridos de un parámetro con $\alpha = 0.0, 0.1, 0.2, \dots, 1$.

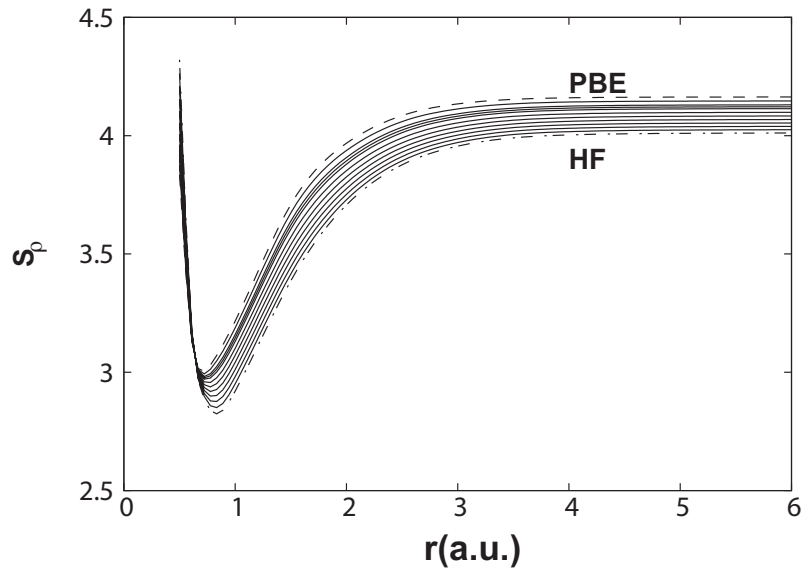


Figura 5.6: Entropía de Shannon en la configuración espacial para el átomo de Helio confinado por un potencial constante ($U_0 = 0.0$ a.u.) para algunos radios de confinamiento y obtenido con funcionales de intercambio híbridos de un parámetro con $\alpha = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$. PBE: guiones. HF: línea punto-guion.

De esta figura se concluye que la localización o deslocalización de la densidad electrónica a través de la entropía de Shannon puede ser detectada por funcionales de intercambio de un parámetro. En la figura se observa que el valor más bajo de S_p está dado por HF y el más alto es predicho por PBE. Esto significa que la densidad electrónica de PBE es más extendida que la de Hartree-Fock.

Cuadro 5.3: Entropía de Shannon en la configuración espacial para el átomo de Helio confinado por un potencial constante ($U_0 = 0.0$ a.u.) para algunos radios de confinamiento y obtenido con funcionales de intercambio híbridos de un parámetro.

Rc (a.u.)	$\alpha = 0.00$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 1.00$
0.5	3.8351	3.9395	4.0544	4.3207
1.0	3.2161	3.1448	3.0715	2.9202
1.5	3.7088	3.6216	3.5388	3.3865
2.0	3.9679	3.8934	3.8255	3.7072
30.0	4.1632	4.1218	4.0828	4.0107

5.3. Átomos multielectrónicos

Muchas características del átomo de Helio se encuentran presentes en átomos multielectrónicos. Por ejemplo, el orbital 2s del átomo de Berilio confinado por un potencial constante con $U_0 = 0.0$ a.u., muestra un comportamiento similar que el de la energía orbital para el átomo de Helio confinado, como se muestra en la figura 5.7.

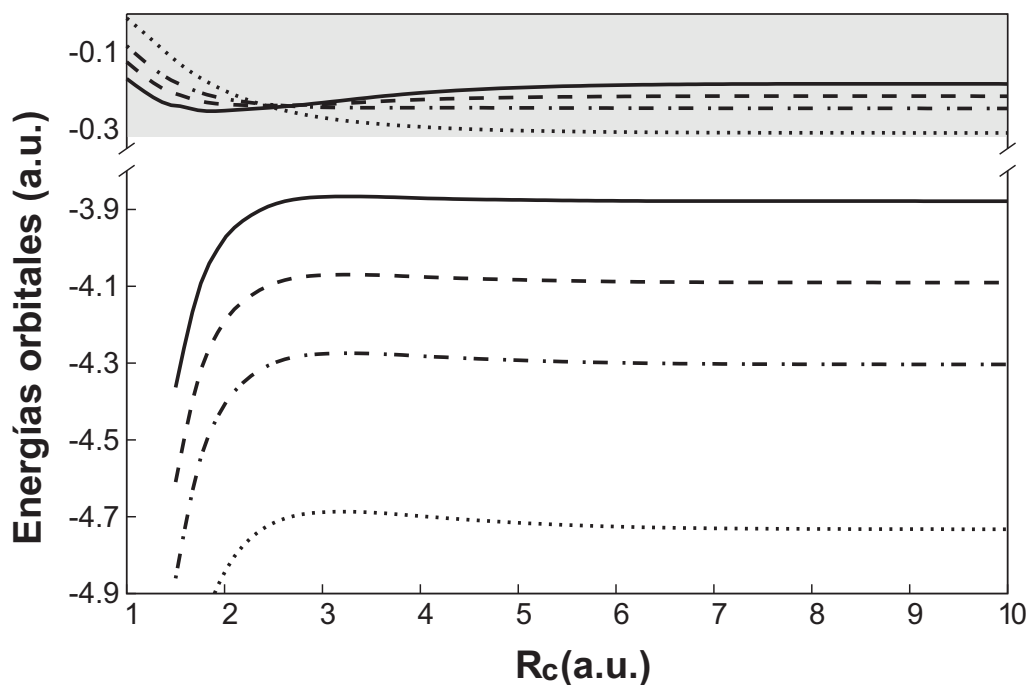


Figura 5.7: Energías orbitales, 1s (región blanca) y 2s (región gris), para el átomo de Berilio confinado por un potencial constante con $U_0 = 0.0$ a.u. y obtenido con funcionales de intercambio híbridos con $\alpha = 0.0$ (línea sólida), $\alpha = 0.25$ (guiones), $\alpha = 0.5$ (punto-guión) y $\alpha = 1.0$ (línea punteada).

Podemos apreciar que PBE predice valores de ϵ_H más bajos que HF para radios de confinamiento pequeños. La contribución de intercambio exacto en potenciales de intercambio híbridos de un parámetro corrige algunos problemas presentados por PBE. Por el lado del orbital 1s, todos los funcionales de intercambio tienen el mismo comportamiento ya que predicen una energía orbital más baja que la observada para el átomo libre para radios

de confinamiento pequeños. Rodríguez-Bautista et al. explicaron este comportamiento con respecto a la deslocalización de la densidad electrónica, la cual tiene un impacto importante sobre la carga nuclear efectiva exhibida por el átomo confinado. Este resultado muestra que el confinamiento modifica no solo los estados de valencia ya que los estados del núcleo también cambian para un átomo expuesto a estas restricciones espaciales. Todos los métodos utilizados para diseñar potenciales nucleares efectivos asumen que un proceso físico o químico no altera los estados nucleares.

En la tabla 5.4 se presenta la energía de intercambio para el átomo de Berilio confinado por dos potenciales constantes $U_0 = 0.0$ a.u. y $U_0 = 0.5$ a.u. Para nuestra referencia, $\alpha = 1.0$ muestra diferencias importantes entre los valores $R_c = 10.0$ y $R_c = 1.5$ y para ambas alturas de barreras, debido a que la energía de intercambio se reduce cuando un valor pequeño de R_c confina al átomo, para ambos confinamientos, esta cantidad exhibe un mínimo. Los funcionales de intercambio de un parámetro recobran este comportamiento el cual es muy similar al del átomo de Helio. La predicción de PBE para la energía de intercambio se aprecia directamente sobre la energía total, como puede apreciarse en el Cuadro 5.5. Así, para radios de confinamiento pequeños, la energía total obtenida por PBE es más baja que la obtenida por HF y los funcionales de intercambio híbridos de un parámetro no corrigen este comportamiento.

Este comportamiento se preserva para los átomos de Ne, Mg y Ar, donde PBE sobreesestima las energías de intercambio y total para pequeños radios de confinamiento. Debido a esto, se concluye que PBE falla al describir correctamente átomos confinados por un potencial constante y algunas deficiencias son parcialmente corregidas por funcionales de intercambio híbridos de un parámetro.

R_c	α				
	0.00	0.25	0.50	0.70	1.00
	$U_0 = 0.0$ a.u.				
1.50	-2.44437	-2.41576	-2.38965	-2.37094	-2.34756
1.75	-2.56001	-2.53555	-2.51181	-2.49333	-2.46644
2.00	-2.61241	-2.59467	-2.57764	-2.56448	-2.54548
2.50	-2.64401	-2.63864	-2.63456	-2.63221	-2.63019
3.00	-2.64808	-2.64993	-2.65318	-2.65674	-2.66364
6.00	-2.62935	-2.63859	-2.64859	-2.65708	-2.67061
8.00	-2.62784	-2.63665	-2.64622	-2.65438	-2.66744
10.0	-2.62743	-2.63624	-2.64579	-2.65394	-2.66697
	$U_0 = 0.5$ a.u.				
1.50	-2.54391	-2.51329	-2.48402	-2.46167	-2.43022
1.75	-2.65205	-2.62935	-2.60737	-2.59025	-2.56529
2.00	-2.69548	-2.68104	-2.66755	-2.65742	-2.64330
2.50	-2.71117	-2.70920	-2.70843	-2.70867	-2.71039
3.00	-2.71439	-2.71769	-2.72181	-2.72563	-2.73218
6.00	-2.63669	-2.64550	-2.65507	-2.66324	-2.67630
8.00	-2.62896	-2.63771	-2.64721	-2.65533	-2.66831
10.0	-2.62765	-2.63642	-2.64594	-2.65407	-2.66707

Cuadro 5.4: Energía de intercambio para el átomo de Berilio confinado por un potencial constante $U_0 = 0.0$ a.u. y $U_0 = 0.5$ a.u. para algunos radios de confinamiento R_c . Todas las cantidades están en unidades atómicas.

R_c	α				
	0.00	0.25	0.50	0.70	1.00
	$U_0 = 0.0$ a.u.				
1.50	-13.69202	-13.67690	-13.66379	-13.65489	-13.64448
1.75	-13.92823	-13.90733	-13.88713	-13.87149	-13.84892
2.00	-14.11933	-14.09984	-14.08079	-14.06584	-14.04390
2.50	-14.34317	-14.33145	-14.32028	-14.31174	-14.29958
3.00	-14.44887	-14.44337	-14.43853	-14.43513	-14.43080
6.00	-14.54379	-14.54961	-14.55593	-14.56133	-14.56995
8.00	-14.54490	-14.55127	-14.55805	-14.56377	-14.57281
10.0	-14.54500	-14.55140	-14.55821	-14.56394	-14.57301
	$U_0 = 0.5$ a.u.				
1.50	-13.32704	-13.30520	-13.28461	-13.26909	-13.24752
1.75	-13.65620	-13.63324	-13.61077	-13.59313	-13.56723
2.00	-13.91093	-13.89194	-13.87338	-13.85885	-13.83755
2.50	-14.21599	-14.20694	-14.19847	-14.19211	-14.18325
3.00	-14.36288	-14.36170	-14.36091	-14.36056	-14.36047
6.00	-14.53959	-14.54588	-14.55258	-14.55824	-14.56719
8.00	-14.54445	-14.55087	-14.55771	-14.56346	-14.57254
10.0	-14.54494	-14.55135	-14.55817	-14.56392	-14.57299

Cuadro 5.5: Energía total para el átomo de Berilio confinado por un potencial constante con $U_0 = 0.0$ a.u. para algunos radios de confinamiento, R_c . Todas las cantidades están en unidades atómicas.

Conclusiones

Para el estudio de sistemas atómicos confinados por paredes penetrables se ha utilizado el método de Kohn-Sham que se encuentra implementado en el código MEXICA-C. Dentro del código se implementó la parte de intercambio del funcional PBE con el cual se probó para algunos átomos de capa cerrada (He,Be,Ne,Mg,Ar), posteriormente el código fue adaptado para el uso de funcionales de intercambio híbridos de un parámetro, con el fin de incorporar intercambio exacto (EE) y analizar su comportamiento en átomos confinados por un potencial constante. En este último caso sólo se presentan resultados del átomo de Helio y Berilio ya que el comportamiento para Ne, Mg y Ar es muy similar.

Los resultados exhibidos por el funcional PBE coinciden con los resultados predichos para el funcional B88. Ambos funcionales de intercambio sobreestiman la energía de intercambio para radios de confinamiento pequeños y además, predicen energías más bajas que las obtenidas por el método de Hartree-Fock. Las energías orbitales también presentan una sobreestimación cuando se aplica PBE o B88 a átomos confinados por un potencial constante con R_c pequeño. En general podemos decir que PBE falla al describir correctamente átomos confinados por un potencial constante y algunas deficiencias son parcialmente corregidas por funcionales de intercambio híbridos de un parámetro.

Los funcionales LDA y GGA dan energías potenciales más altas que las energías orbitales predichas por el potencial de Hartree-Fock. Sin embargo, para los átomos de He, Be, Ne y Mg, el orbital atómico ocupado de más alta energía es más bajo que el obtenido

por Hartree-Fock para pequeños radios de confinamiento. Estos resultados son diferentes cuando se impone un confinamiento impenetrable, en este caso PBE y los funcionales híbridos predicen energías orbitales y de intercambio con la misma tendencia que el método de Hartree-Fock.

Como una conclusión general el modelo de átomos confinados es una herramienta útil para probar funcionales de intercambio-correlación.

Como un comentario adicional quiero recalcar que uno de los objetivos iniciales de este proyecto era trabajar en el desarrollo de un código para el estudio de sistemas atómicos confinados usando la TFD y determinar algunas propiedades de estructura electrónica bajo confinamiento penetrable, sin embargo; debido a la cantidad de trabajo que se tenía que realizar a nivel teoría, diseño y programación de código, entre otras dificultades, se tuvo que redefinir el objetivo original para trabajar con códigos abiertos especializados en estos sistemas ya que la mayoría de los códigos que existen están diseñados para tratar sistemas atómicos y moleculares libres y se exploró la idea de probar el rendimiento de funcionales de intercambio híbridos de un parámetro en sistemas atómicos confinados a través del código MEXICA-C.

Al tener la oportunidad y basado en mi experiencia al trabajar con el código MEXICA, puedo decir que es una buena herramienta para explorar y probar el comportamiento de funcionales de la densidad, entre otras funcionalidades que se pueden adaptar al estudio de sistemas confinados.

Como perspectivas hay algunos puntos que no se consideraron en este trabajo, pues su implementación requiere más trabajo pero no dejan de ser importantes y pueden derivar en futuras investigaciones.

◊La consideración de la parte de la energía de correlación de PBE, la cuál es importante para dar una descripción completa de la energía de intercambio-correlación en sistemas confinados.

◊El estudio del comportamiento de más funcionales híbridos de un parámetro construidos

a partir de funcionales de la densidad tipo: LDA, GGA y Meta-GGA.

◊ Usar la TFD en sistemas atómicos confinados por paredes penetrables e impenetrables y realizar los cálculos de propiedades químicas como la electronegatividad, afinidad electrónica, dureza, blandura, energía de ionización, a través de los cálculos de las especies aniónicas y catiónicas del átomo confinado correspondiente.

Bibliografía

- [1] A. Michels, J. De Boer, and A. Bijl, *Physica* 4, 981 (1937).
- [2] A. Sommerfeld and H. Welker, *Ann. Phys.* 32, 56 (1938).
- [3] S. R. de Groot and C. A. ten Seldam, *Physica* 12, 669 (1946).
- [4] E. V. Ludena, *J. Chem. Phys.* 69, 1770 (1978).
- [5] J. P. Connerade and V. Dolmatov, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 31, 3557 (1998).
- [6] J. P. Connerade, V. Dolmatov, and P. A. Lakshmi, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 33, 251 (2000)
- [7] A. Sarsa and C. Le Sech, *J. Chem. Theory Comput.* 7, 2786 (2011).
- [8] Garza J, Hernández-Pérez J M, Ramírez J Z and Vargas R 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 45 015002
- [9] A. Sarsa, E. Buendia, and F. J. Galvez, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 49, 145003 (2016).
- [10] N. Aquino, J. Garza, A. Flores-Riveros, J. F. Rivas-Silva, and K. D. Sen, *J. Chem. Phys.* 124, 054311 (2006).
- [11] T. D. Young, R. Vargas, and J. Garza, *Phys. Lett. A* 380, 712(2016).
- [12] F. J. Gálvez, E. Buendía, and A. Sarsa, *Int. J. Quantum Chem.* 117, e25421 (2017).

-
- [13] Garza, R. Vargas, and A. Vela, *Phys. Rev. E* 58, 3949 (1998).
- [14] S.A. Cruz, *Adv. Quantum Chem.* 57, 255 (2009).
- [15] J. Garza and R. Vargas, *Adv. Quantum Chem.* 57, 241 (2009).
- [16] J. Garza, R. Vargas, N. Aquino, and K. D. Sen, *J. Chem. Sci.* 117, 379 (2005).
- [17] K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas, and A. Vela, *Chem. Phys. Lett.* 325, 29 (2000).
- [18] C. Díaz-García and S. A. Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* 108,1572 (2008).
- [19] D. Guerra, R. Vargas, P. Fuentealba, and J. Garza, *Adv. Quantum Chem.* 58, 1 (2009).
- [20] M.A. Martínez-Sánchez, M.-R. Bautista, R. Vargas, and J. Garza, *Theor. Chem. Acc.* 135, 207 (2016).
- [21] E. Ley-Koo and S. Rubinstein, *J. Chem. Phys.* 71, 351 (1979).
- [22] J. Gorecki and W. Byers-Brown, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 21, 403 (1988).
- [23] J. L. Marin and S. A. Cruz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 25, 4365 (1992).
- [24] Jortner and C. A. Coulson, *Mol. Phys.* 24, 451 (1961).
- [25] A. Martínez-Sánchez, N. Aquino, R. Vargas, and J. Garza, *Chem. Phys. Lett.* 690, 14 (2017).
- [26] J. H. McCreery, R. E. Christoffersen, and G. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7191 (1976).
- [27] T. Sako, J. Paldus, and G. H. F. Diercksen, *Phys. Rev. A* 81, 022501 (2010).
- [28] Rodriguez-Bautista M, Díaz-García C, Navarrete-López A M, Vargas R and Garza J 2015 *J. Chem. Phys.* 143 34103

-
- [29] Rodriguez-Bautista M, Vargas R, Aquino N and Garza J, *Int. J. Quantum Chem.* 118, e25571 (2018).
- [30] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* 115, 2315 (2017).
- [31] J. Sun, R. C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, Z. Yang, A. Paul, U. Waghmare, X. Wu, M. L. Klein, and J. P. Perdew, *Nat. Chem.* 8, 831 (2016).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [33] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110, 6158 (1999).
- [34] C. A. Guido, E. Bremond, C. Adamo, and P. Cortona, *J. Chem. Phys.* 138, 021104 (2013).
- [35] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [36] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory* (Dover, New York, 1996).
- [37] E. García-Hernández, C. Díaz-García, R. Vargas, and J. Garza, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 47, 185007 (2014).
- [38] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, and W. de Jong, *Comp. Phys. Comm.* 181, 1477 (2010).
- [39] D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 100, 2975 (1994).
- [40] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, and B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.* 114, 1287 (2014).
- [41] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 97, 2571 (1992).

-
- [42] J. Ochoa-Calle, C. M. Zicovich-Wilson, R. Hernández-Lamonedá, and A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Theory Comput.* 11, 1195 (2015).
- [43] A. J. Ochoa-Calle, C. M. Zicovich-Wilson, and A. Ramírez-Solís, *Phys. Rev. B* 92, 085148 (2015).
- [44] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 115, 036402 (2015).
- [45] Scelta D, Ceppatelli M, Santoro M, Bini R, Gorelli FA, Perucchi A, Mezouar M, van der Lee A, Haines J (2014) High pressure polymerization in a confined space: conjugated chain/zeolite nanocomposites. *Chem Mat* 26:2249–2255
- [46] Sabirov DS, Tukhbatullina AA, Bulgakov RG (2015) Compression of methane endofullerene CH₄@C-60 as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study. *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct* 23:835–842
- [47] Nascimento EM, Prudente FV, Guimaraes MN, Maniero AM (2011) A study of the electron structure of endohedrally confined atoms using a model potential. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 44:015003
- [48] Cortés-Santiago A, Vargas R, Garza J (2012) Noble gases encaged by the C-60 increase their chemical reactivity. *J Mex Chem Soc* 56:270–274
- [49] Baltenkov AS, Manson ST, Msezane AZ (2015) Jellium model potentials for the C-60 molecule and the photoionization of endohedral atoms, A@C-60. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 48:185103
- [50] C. J. Cramer, 2008 "Essential of computational chemistry Theories and Models", second edition, (Wiley)
- [51] R. G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4049-4050 (1984).
- [52] Carmona-Espíndola J., Gázquez J.L.; Vela A.; Trickey S.B., *J. Chem. Phys.* 2015,142,054105.

-
- [53] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 105, 9982 (1996)
- [54] A.D. Becke, J. Chem, Phys. 98, 1372 (1993)
- [55] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [56] Tatewaki H, Koga T, Sakai Y and Thakkar A J 1994 J. Chem. Phys. 101 49454948

Apéndice A: Input y diagrama de flujo de MEXICA-C

Datos de entrada, (Input) del código MEXICA-C

```
3
0 2
uhf nomp2 noep2
xc hf 1.0 end
1.0e-12
0.7
410
opt 0.01
free
extern
7
1S 3.954299999999999124405292150 1
1S 2.419299999999999367233272096 1
3S 6.108999999999998267909973038 1
2S 6.109299999999998056637195987 1
2S 1.97319999999999709771714151 1
2S 0.723900000000000105350395074 1
2S 0.488900000000000053303139680 1
```

- **3** → Número Atómico (Z).
- **0 2** → carga y multiplicidad respectivamente.
- **uhf nomp2 noep2** → método.

Los métodos de estructura electrónica de los que dispone el código son los siguientes:

- **hf** → Hartree-Fock (HF).
- **dft** → Teoría de funcionales de la densidad (DFT).
- **xc hf 1.0 end** → aquí se especifican el intercambio y la correlación.

Los funcionales programados en el código son los siguientes:

$$\text{Funcionales de Intercambio} = \begin{cases} \text{hf} & \text{Hartree-Fock (**No local**)} \\ \text{slater} & \text{Slater (Dirac) (**LDA**)} \\ \text{becke88} & \text{Becke (**GGA**)} \\ \text{pbe} & \text{Perdew, Burke, Ernzerhof (**GGA**)} \end{cases}$$

$$\text{Funcionales de correlación} = \begin{cases} \text{pw92} & \text{Perdew, Wang (**LDA**)} \\ \text{lyp} & \text{Lee, Yang, Parr (**GGA**)} \end{cases}$$

Así se escribiría la línea para construir un funcional únicamente de intercambio híbrido, por ejemplo PBE0.

xc hf 0.5 pbe 0.5 end

Para un funcional de intercambio y correlación, el BLYP por ejemplo

xc becke88 1.0 lyp 1.0 end

- $1.0e^{-12}$ → criterio de convergencia
- 0.7 → mezcla para la matriz de densidad
- 410 → número máximo de iteraciones en el SCF
- noopt 0.01 → línea para la optimización de los parámetros variacionales.
 - **noopt** → no se lleva a cabo la optimización
 - **opt** → si se lleva a cabo la optimización (método de gradiente)
- **free** → aquí se especifica el tipo de cálculo

- **free** → átomo libre, funciones de base tipo Slater (STOs)

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (\text{A1-1})$$

- **confined 2.5** → átomo confinado por un pozo del altura infinita (paredes impenetrables) y radio de confinamiento ($R_c = 2.5$ a.u.). Funciones de base tipo Slater con la inclusión de una función de corte.

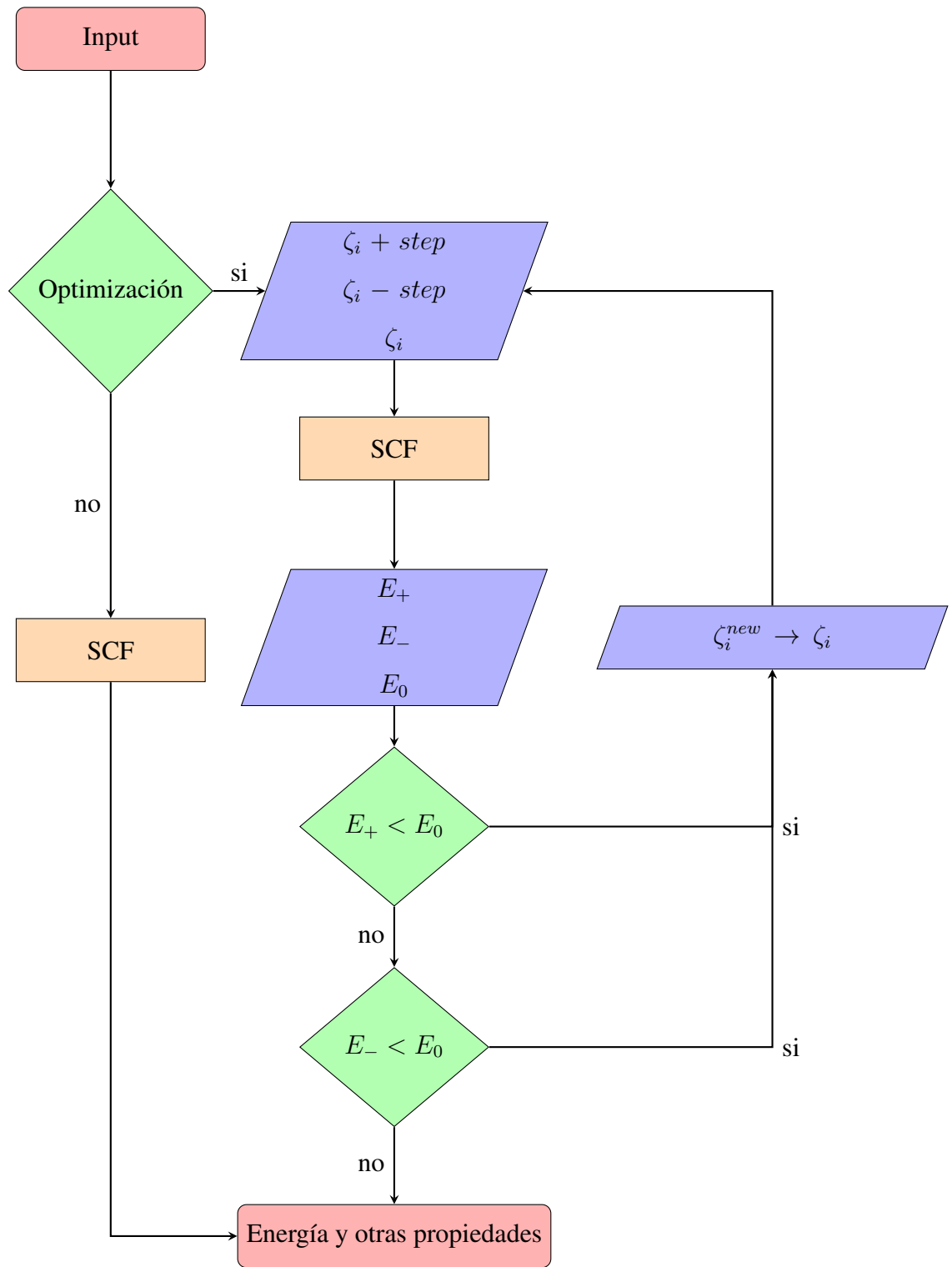
$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \left(1 - \frac{r}{R_c}\right) \quad (\text{A1-2})$$

- **penetrable 3.2 0.5** → átomo confinado por un pozo de altura finita (paredes penetrables), radio de confinamiento, altura del pozo. Las funciones de base utilizadas para este caso están definidas de la siguiente manera

$$R(r) = \begin{cases} N^{(in)}r^{n-1}e^{-\zeta r} & r < R_c \\ N^{(out)}r^{-\ell-1}e^{-\alpha r} & r \geq R_c \end{cases}$$

N es constante de normalización, n número cuántico principal, ℓ número cuántico de momento angular, ζ y α parámetros variacionales y R_c radio de confinamiento.

- **extern** → aquí se especifican las funciones de base (tipo $1s$, $2s$, $2p$, $3d$, etc.) con sus respectivos exponentes variacionales y el número de estas que vamos a utilizar (en este ejemplo son 7). Además se puede tomar la base reportada por Bunge, Clementi o Thakkar escribiendo bunge, clementi, thakkar respectivamente.



Apéndice B: El funcional de intercambio de PBE

El funcional para la energía de intercambio GGA en general puede ser expresado como

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{unif}}[\rho(\mathbf{r})] F_x(\mathbf{s}) d\mathbf{r} \quad (\text{B1-1})$$

donde $\varepsilon_x^{\text{unif}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}k_F$ representa la energía de intercambio para el gas de electrones uniforme en la aproximación LSD, F_x es la función de exacerbamiento que depende de $s = \frac{1}{2k_F} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}$ y de los parámetros $\kappa = 0.804$ y $\mu = 0.21951$.

Para nuestro caso de estudio, $F_x(s)$ queda

$$F_x(\mathbf{s}) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (\text{B1-2})$$

El potencial de intercambio está definido como la derivada funcional de la energía de correlación respecto a su densidad electrónica

$$v_x = \frac{\delta E_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B1-3})$$

Definiendo el funcional

$$f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = A_x \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) F_x(\mathbf{s}) \quad (\text{B1-4})$$

con el valor constante $A_x = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$

Aplicando la derivada funcional tenemos la expresión

$$\frac{\delta E_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left(\frac{\delta f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\nabla\rho(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{B1-5})$$

Al aplicar la derivada funcional del primer término se obtiene la expresión

$$\frac{\delta f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = A_x \left[\rho^{\frac{4}{3}} \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial\rho} + F_x(\mathbf{s}) \frac{\partial\rho^{\frac{4}{3}}}{\partial\rho} \right] \quad (\text{B1-6})$$

donde

$$\frac{\partial\rho^{\frac{4}{3}}}{\partial\rho} = \frac{4}{3}\rho^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B1-7})$$

y aplicando la regla de la cadena se obtiene

$$\frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial\rho} = -\frac{4}{3} \frac{s}{\rho} \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial s} \quad (\text{B1-8})$$

Lo cual nos deja el valor

$$\frac{\delta f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{4}{3} \varepsilon_x^{unif}[\rho(\mathbf{r})] \left[F_x(\mathbf{s}) - s \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial s} \right] \quad (\text{B1-9})$$

La derivada funcional del segundo término está expresada como

$$\frac{\delta f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\nabla\rho(\mathbf{r})} = A_x \rho^{\frac{4}{3}} \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial\nabla\rho} \quad (\text{B1-10})$$

Aplicando la regla de la cadena y operaciones algebraicas pertinentes, se puede obtener

$$\frac{\delta f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\nabla\rho(\mathbf{r})} = -\frac{3}{8\pi} \frac{1}{|\nabla\rho|} \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial s} \nabla\rho \quad (\text{B1-11})$$

Esto da como resultado la siguiente expresión para el potencial de Intercambio

$$\frac{\delta E_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{4}{3} \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\text{unif}}[\rho(\mathbf{r})] \left[F_x(\mathbf{s}) - s \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial s} \right] + \frac{3}{8\pi} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{|\nabla\rho(\mathbf{r})|} \frac{\partial F_x(\mathbf{s})}{\partial s} \right) \quad (\text{B1-12})$$

De esta última expresión podemos distinguir dos contribuciones, la primera es debida al potencial de intercambio debido a la densidad local y el segundo debido a la contribución de no-homogeneidad de la densidad en el espacio o término de potencial de intercambio no local.