

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**APROXIMACIONES AL FUNCIONAL DE ENERGÍA
CINÉTICA EN TÉRMINOS DE LA DENSIDAD
ELECTRÓNICA**

Tesis que presenta
Héctor Isaí Francisco Rodríguez
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Asesor: Dr. José Luis Gázquez Mateos

Jurado calificador

Presidente: Dr. Alberto Marcial Vela Amieva

Secretario: Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Vocal: Dr. Robin Preenja Sagar

Vocal: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez

Vocal: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Ciudad de México, 24 de febrero 2021

*“Puesto que no nos es permitido vivir mucho, debemos por lo menos
hacer algo para demostrar que hemos vivido.”*

-Cicerón

Dedicado a mi familia y amigos

Por su paciencia, comprensión y por todo el apoyo que recibí de ustedes durante esta etapa de mi vida. Por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba.

Agradecimientos

Estoy muy agradecido con mi alma mater, la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, pues a ella debo mi formación académica como Ingeniero, Maestro en Ciencias y ahora, Doctor en Ciencias, esta extraordinaria casa de estudios ha contribuido en gran medida a mi desarrollo personal y profesional. Su abrigo ha sido indispensable para la realización de esta tesis.

Asimismo, le doy las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado.

Quisiera expresar mi agradecimiento al director de tesis, el Dr. José Luis Gázquez Mateos por todo su apoyo en la realización y culminación de esta tesis. Le agradezco también el haberme guiado para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

A mis sinodales, Dr. Alberto Marcial Vela Amieva, Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez, Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa, Dr. Robin Preenja Sagar y al Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez, por el tiempo dedicado en la revisión de esta tesis y por sus valiosas correcciones.

Agradezco también al Dr. Javier Carmona, catedra del área de Fisicoquímica Teórica, quien han compartido sus conocimientos conmigo, los cuales han sido de gran ayuda para la elaboración de esta tesis.

Asimismo, a mis compañeros y profesores del área de Fisicoquímica Teórica de la UAMI por todas las experiencias y conocimientos que me aportaron durante estos años de doctorado.

De manera muy especial a Maribel Aguilar, Jhoana González, Claudia Islas, Eréndira Aguilar, Michelle Navarrete, Sandra Cipagauta, Ivonne Vergara, Victoria Gámez, Luz Palomino y Elizabeth Torres por su apoyo, su motivación, su ayuda y por todo lo que me han aportado durante esta etapa de mi vida.

Por último, agradezco a mi familia, quienes me han apoyado de manera incondicional y quienes han creído en mí siempre. Ellos han sido mi mayor motivación para finalizar este proyecto.

A todos los mencionados, mis más sinceros agradecimientos.

Publicaciones

H. I. Francisco, J. Carmona-espíndola; J. L. Gázquez. Analysis of the kinetic energy functional in the generalized gradient approximation. *J. Chem. Phys.* 154, 084107 (2021)

Simposios y congresos

1. **XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.** 17-19 de noviembre 2016. Mérida, Yucatán, México. “Diseño de un nuevo funcional para la energía cinética en la aproximación de gradiente generalizado”. Coautores: **H. Francisco**, J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez. (Poster).
2. **XVI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.** 16-18 de noviembre 2017. H. Puebla de Zaragoza, México. “Diseño de Funcionales de Energía Cinética Libre de Orbitales”. Coautores: **H. Francisco**, J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez. (Poster).
3. **XVII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.** 22-24 de noviembre 2018. Cd. de Monterrey, N. L., México. “Funcionales de Energía Cinética con dependencia en el Gradiente y en el Laplaciano de la Densidad”. Coautores: **H. Francisco**, J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez. (Poster).
4. **XLIV Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina (QUITEL).** 08-12 de octubre 2018. Santiago, Chile. “Study of the Reduced Density Laplacian in Atoms and Molecules”. Coautores: **H. Francisco**, J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez. (Oral).
5. **XLV International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression (CHITEL).** 25-30 de agosto 2019. Montréal, Québec, Canada. “Analysis of indicators relevant for the description of kinetic and exchange energy functionals”. Coautores: **H. Francisco**, J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez. (Poster).
6. **XVIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.** 24-26 de octubre 2019. Cd. de Toluca, Edo. Méx., México. “Análisis del Funcional de Energía Cinética en la Aproximación de Gradiente Generalizado”. Coautores: **H. Francisco**, J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez. (Poster).

Contenido

Índice de Tablas	13
Índice de Figuras	15
Índice de Gráficos	15
Resumen	17
Abstract	19
Capítulo 1.....	21
Introducción	21
1.1. Estructura de la tesis	23
1.2. Justificación	25
1.3. Objetivos	26
1.3.1. Objetivo general.....	26
1.3.2. Objetivos específicos	26
Capítulo 2.....	27
Teoría de Funcionales de la Densidad.....	27
2.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn.....	28
2.2. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn.....	30
2.3. Aproximación de Kohn-Sham.....	31
Capítulo 3.....	33
Funcional de Energía de Intercambio.....	33
3.1. Aproximación de Densidad Local (LDA).....	36
3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).....	37
3.2.1. Comportamientos asintóticos para el GGA de Intercambio.....	47
3.3. MetaGGA.....	58
3.4. HiperGGA.....	58
3.5. Aproximación de Fase Aleatoria (RPA).....	59

Capítulo 4.....	61
Funcional de Energía Cinética	61
4.1. Primeras aproximaciones al Funcional de Energía Cinética	62
4.2. GGA en la Energía Cinética.....	67
4.2.1. Comportamientos asintóticos para el GGA de Energía Cinética.....	71
4.3. Otras aproximaciones al funcional de Energía Cinética.....	75
4.4. Aproximación OF-DFT	82
Capítulo 5.....	87
Propuesta del Funcional de Energía Cinética.....	87
5.1 Factor de exacerbamiento de energía cinética	87
5.2 Metodología.....	90
5.3 Discusión de resultados	94
Capítulo 6.....	109
Funcional de Pauli	109
6.1. Condiciones para el factor de exacerbamiento de Pauli.....	109
6.2. Metodología.....	111
6.3. Aproximaciones al factor de exacerbamiento de Pauli.....	112
Capítulo 7.....	135
Conclusiones.....	135
7.1. Perspectivas	139
Apéndices.....	141
Apéndice A. Factor de exacerbamiento exacto para la Energía Cinética.....	141
Apéndice B. Variables para el factor de exacerbamiento de energía cinética.....	147
Apéndice C. Análisis del GGA de intercambio.....	153
Apéndice D. Tablas de información adicional.....	155
Bibliografía	201

Índice de Tablas

Tabla 5.1. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas con el funcional T_s^{WPBEK}	94
Tabla 5.2. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas con el funcional T_s^{WPBEK}	94
Tabla 5.3. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas con el funcional T_s^{WPBEK}	95
Tabla 5.4. Tabla comparativa de la desviación absoluta media (MAD) calculada para varios funcionales de energía cinética.	99
Tabla 5.5. Valores de $\bar{\sigma}$ calculados para varios funcionales de energía cinética.	100
Tabla 5.6. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ calculados para varios funcionales de energía cinética.	101
Tabla 5.7. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ calculados para varios funcionales de energía cinética.	102
Tabla 5.8. Valores de $\bar{\sigma}$ calculados para varios funcionales de energía cinética de tipo GGA adicionando la contribución del laplaciano adimensional reducido.....	104
Tabla 5.9. Propiedades termodinámicas para funcionales GGA (kcal/mol).....	105
Tabla 5.10. Barreras de reacción para funcionales GGA (kcal/mol).	106
Tabla 6.1. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas con el funcional T_s^{PH1}	114
Tabla 6.2. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas con el funcional T_s^{PH1}	114
Tabla 6.3. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas con el funcional T_s^{PH1}	115
Tabla 6.4. Tabla comparativa de la desviación absoluta media (MAD) calculada para varios funcionales de energía cinética.	116
Tabla 6.5. Constantes del conjunto GN calculadas para los factores de exacerbamiento de Pauli de las Ecs. (6.12) y (6.15).	122
Tabla 6.6. Valores de $\bar{\sigma}$ calculados para varios funcionales de Pauli.	126

Tabla 6.7. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ calculados para varios funcionales de Pauli.126

Tabla 6.8. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ calculados para varios funcionales de Pauli.127

Tabla 6.9. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha + \bar{\Delta}_\alpha^{near}$ para funcionales de energía cinética dependientes del laplaciano reducido de la densidad y funcionales de Pauli propuestos.129

Índice de Figuras

Fig. 3.1. Escalera de Jacob para aproximaciones del funcional $E_x[\rho(\mathbf{r})]$	35
Fig. 3.2. Representación gráfica de las Ecs. (3.34) y (3.35) para analizar el primer caso.....	41
Fig. 3.3. Representación gráfica de las Ecs. (3.34) y (3.35) para analizar el segundo caso.....	42
Fig. 3.4. Representación gráfica de las Ecs. (3.34) y (3.35) para analizar el tercer caso.....	42

Índice de Gráficos

Gráfica 3.1. Función numérica obtenida a partir de la Ec. (3.49) comparada con el factor de exacerbamiento PW91. La función numérica corresponde a la línea punteada.....	45
Gráfica 3.2. Función numérica obtenida a partir de la Ec. (3.49) comparada con el factor de exacerbamiento PBE. La función numérica corresponde a la línea punteada.	46
Gráfica 5.1. Construcción del factor de exacerbamiento $F_t^{WPBEK}(s)$	89
Gráfica 5.2. Factores de exacerbamiento de tipo GGA presentados en la literatura.	98
Gráfica 6.1. Factor de exacerbamiento de energía cinética F_s^{WPBEK} y su respectivo funcional de Pauli, $F_\theta^{WPBEK-P}$	113
Gráfica 6.2. Factores de exacerbamiento de Pauli presentados en la literatura..	117
Gráfica 6.3. Factores de exacerbamiento $F_\theta^{WPBEK-SD}$ con un valor de $s_1 = 0.823$ para todos los elementos del conjunto GN.....	123
Gráfica 6.4. Factor de exacerbamiento $F_\theta^{WPBEK-SDG}$ para todos los elementos del conjunto GN.....	124
Gráfica 6.5. Factor de exacerbamiento $F_\theta^{WPBEK-SDW}$ para todos los elementos del conjunto GN.....	124

Gráfica 6.6. Comparación de los factores de exacerbamiento de energía cinética T_s^{WPBEK} y $T_s^{WPBEK-SD}$ contra el factor de exacerbamiento exacto de Hartre-Fock. Se presentan los factores de exacerbamiento del átomo de Ne.128

Gráfica 6.7. Comparación de los factores de exacerbamiento de Pauli de energía cinética de este trabajo contra el factor de exacerbamiento exacto de Hartre-Fock y el factor de exacerbamiento TFL. Se presentan los factores de exacerbamiento del átomo de Ne.130

Gráfica 6.8. Potencial de Pauli del funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ con un valor de $s_1 = 0.823$ para el átomo de Ne.132

Gráfica 6.9. Potencial de Pauli del funcional $T_s^{WPBEK-SDG}$ para el átomo de Ne.132

Gráfica 6.10. Potencial de Pauli del funcional $T_s^{WPBEK-SDW}$ para el átomo de Ne.133

Resumen

El desarrollo de funcionales de energía cinética en términos de la densidad electrónica es un tema que se ha estudiado ampliamente, gracias a esto se tienen algunas directrices claras sobre el diseño de estos funcionales. Sin embargo, a la fecha todavía no existe un funcional de energía cinética que dependa de la densidad electrónica que tenga una buena precisión química.

En este trabajo se presentan varias propuestas para el funcional de energía cinética no interactuante que dependen solamente de la densidad electrónica. Estos funcionales están contruidos en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), la cual se expresa como el producto de la aproximación de densidad local por un factor de exacerbamiento que es función del gradiente reducido de la densidad. La expresión para el factor de exacerbamiento que caracteriza a esta aproximación se construye para cumplir con las diferentes restricciones que satisface el funcional exacto.

Los funcionales propuestos se validan a nivel local y global utilizando una metodología post-SCF, esto indica que se utilizan densidades convergidas por otros métodos para la evaluación directa de estos funcionales; en el presente trabajo se utilizó la densidad de Hartree-Fock por ser considerada una buena densidad, entre otras razones debido a que no tiene error de autointeracción.

La mejor aproximación al funcional de energía cinética se construyó utilizando parcialmente la expresión matemática del factor de exacerbamiento del intercambio PBE y haciendo una interpolación basada entre los dos límites para valores pequeños y grandes del gradiente reducido de la densidad en la energía cinética, con ello se derivó un funcional de energía cinética no empírico T_s^{WPBEK} que conduce a una descripción razonable de las energías cinéticas para sistemas finitos, cuando éstas se determinan empleando densidades de Hartree-Fock. También se incorpora el laplaciano reducido de la densidad como una alternativa para mejorar localmente el funcional de energía cinética total.

Dentro de lo que hoy se conoce como la teoría de funcionales de la densidad libre de orbitales (OF-DFT, por sus siglas en inglés) se construyeron tres funcionales de energía cinética de Pauli, los cuales se basan en una interpolación entre los límites conocidos para este tipo de aproximaciones. Estas propuestas recuperan exactamente

la energía del funcional T_s^{WPBEK} y describen de una manera bastante aceptable la densidad de energía cinética, prácticamente al mismo nivel que los funcionales de energía cinética que tienen dependencia en el laplaciano reducido de la densidad.

Abstract

The development of kinetic energy functionals in terms of the electron density is a subject that has been extensively studied, as a result there are some clear guidelines about the design of these functionals. However, nowadays there are very few advances regarding a kinetic energy functional that has good chemical precision.

In this work, different proposals are presented for the non-interacting kinetic energy functional that depend only on the electron density. These functionals are built in the generalized gradient approximation (GGA), which is expressed as the product of the local density approximation and an enhancement factor that is a function of the reduced density gradient. The expression for the enhancement factor which characterizes this approximation is constructed to meet different constraints that the exact functional satisfies.

The proposed functionals are validated at the local and global level using a post-SCF methodology, that implies using of accurate densities obtained by other methods for the direct evaluation of these functionals. In the present work the Hartree-Fock density was used because it is considered a good density, partially because is free of the self-interaction.

The best approximation to the kinetic energy functional was built using, partially, the mathematical expression of the PBE exchange enhancement factor to make an interpolation between the small and the large, reduced density gradient limits of the kinetic energy. This way, one obtains a non-empirical kinetic energy functional that leads to a reasonable description of the kinetic energies for finite systems when using Hartree-Fock densities. Also, the reduced density laplacian is incorporated as an alternative to locally improve the total kinetic energy functional.

Within what is now known as the orbital free density functional theory (OF-DFT), three Pauli kinetic energy functionals were constructed, which are based on an interpolation between the known limits for this type of approximation. These proposals are built to recover the total kinetic energy obtained with the GGA functional and describe in a quite acceptable way the kinetic energy density, practically at the same level of functionals of the kinetic energy that have a dependence on the reduced density laplacian.

Capítulo 1

Introducción

Uno de los retos científicos más importantes de la Química Teórica es resolver de manera eficiente la ecuación de Schrödinger para diferentes sistemas químicos. Por lo tanto, para poder hacer frente a este reto, es importante proponer nuevos métodos o aproximaciones para estudiar la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos con la mayor precisión posible y con esto, poder racionalizar el comportamiento físico y químico de los compuestos.

Los cálculos de estructura electrónica de átomos y moléculas juegan un rol muy importante para la descripción de fenómenos físicos, químicos y en la predicción de propiedades atómicas y moleculares. En ocasiones no es posible determinar experimentalmente todos los parámetros químicos de interés y entonces se recurre a la predicción de propiedades empleando cálculos de estructura electrónica, puesto que la teoría y el experimento comparten un mismo objetivo y se complementan entre sí.

La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [1] en el esquema de Kohn-Sham (KS) [2] actualmente es la más utilizada para realizar cálculos de estructura electrónica, ya que, comparada con otros métodos, esta teoría resulta ser bastante eficiente computacionalmente; sin embargo, dentro de esta teoría el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ y el funcional de energía cinética en términos de la densidad electrónica son desconocidos. En este trabajo primero se realizó un análisis del funcional de energía de intercambio en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) que posteriormente sirvió como base para poder llevar a cabo el diseño de funcionales de energía cinética.

En el esquema de KS, la energía electrónica total de un sistema químico queda determinada por un funcional de la densidad electrónica $E[\rho]$, que a su vez depende de la energía cinética no interactuante $T_s[\rho]$, la energía de repulsión coulombica entre los electrones $J[\rho]$, la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ y la energía de atracción núcleo electrón $E_{Ne}[\rho]$, tal como se observa en la siguiente expresión,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.1)$$

En la ecuación anterior, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se expresa en términos de un conjunto de orbitales atómicos, por lo tanto, en el método de KS se regresa a un lenguaje de orbitales y se tiene un problema de $4N$ dimensiones, donde N es el número de electrones del sistema, cuyo esfuerzo computacional escala formalmente como N^4 .

La presente tesis se centra en el diseño de funcionales de energía cinética no interactuante $T_s[\rho]$ de tipo GGA (Generalized Gradient Approximation) [3, 4], que permite obtener la energía electrónica total de un sistema químico, sin tener que recurrir a un lenguaje de orbitales, tal como lo propusieron Hohenberg y Kohn (HK) en 1965 [1]. Calcular $T_s[\rho]$ como un funcional de la densidad electrónica hace posible pasar de un problema de $4N$ variables a un problema de 3 variables, esto significa que computacionalmente sería mucho más sencillo resolver las ecuaciones de KS.

Hay que considerar que en la implementación práctica se requieren las aproximaciones de $T_s[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$. Sin embargo, la aproximación a $T_s[\rho]$ es determinante, ya que la energía cinética es del mismo orden de magnitud que la energía total del sistema, mientras que la energía de intercambio y correlación representa una fracción mucho menor (del orden del 10% de la energía total).

Actualmente la construcción de funcionales de energía cinética en términos de la densidad electrónica en el esquema de KS se conoce como la teoría de funcionales de la densidad libre de orbitales (OF-DFT, por sus siglas en inglés). En este esquema el funcional de energía cinética se expresa como la suma del funcional de energía cinética propuesto por Weizsäcker [5] más el funcional de energía cinética de Pauli, donde el funcional de Pauli es desconocido y debe ser aproximado.

En este trabajo se presenta una aproximación al funcional de energía cinética no interactuante y también algunas propuestas al funcional de Pauli. Los funcionales propuestos dependen únicamente de la densidad electrónica y su gradiente, se obtienen resultados razonables para sistemas finitos, como es el caso de átomos y moléculas, tanto a nivel local como global.

En lo que se refiere al diseño de funcionales de energía cinética no interactuante, primero se analizó detalladamente el funcional de energía de intercambio de tipo GGA. Este análisis permite obtener información relevante para la construcción de los funcionales de energía cinética presentados en este trabajo.

En esta tesis nos limitamos a evaluar las diferentes propuestas de funcionales de energía cinética $T_s[\rho]$ con buenas densidades obtenidas a partir de otros métodos, como son densidades de Hartree-Fock o densidades obtenidas con el funcional de intercambio y correlación propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof, PBE [6]. Resolver las ecuaciones autoconsistentes de KS con nuestro funcional será una tarea para trabajos futuros.

1.1. Estructura de la tesis

Esta tesis está organizada del modo siguiente. En este capítulo se presenta el tema de estudio en cuestión y se da a conocer la importancia de analizar la energía cinética como un funcional de la densidad. El tipo de funcionales de energía cinética que se analizarán, básicamente son aquellos que dependen del gradiente reducido de la densidad, s , en algunos casos también se utilizará como ingrediente el laplaciano reducido de la densidad, q . En este mismo apartado se plantean los objetivos de trabajo.

En el capítulo 2 se presenta una breve descripción de la teoría de funcionales de la densidad, esto con el fin de dar a conocer la parte esencial de lo que se quiere alcanzar diseñando funcionales de energía cinética. También se incorporan las ecuaciones de Kohn-Sham, donde se pretende en un futuro evaluar de forma autoconsistente el funcional de energía cinética propuesto en esta tesis.

Aprender del diseño del funcional GGA en la energía de intercambio ayuda para poder diseñar un GGA para la energía cinética, es por eso, que en el capítulo 3 se muestran los antecedentes relacionados con los funcionales de energía de intercambio $E_x[\rho]$ de tipo GGA. Basarnos en las condiciones físicas que se utilizaron para llegar a esos funcionales de intercambio y aplicarlos para la determinación del funcional de energía cinética, es la manera cómo se construyeron las diferentes propuestas mostradas en esta tesis. También en el capítulo 3 se analiza detalladamente el funcional de energía de intercambio de tipo GGA, cuyo estudio puede ser de gran ayuda para que futuros estudiantes comprendan de forma sencilla como se construye éste funcional.

En el capítulo 4 se presenta el estado del arte del tema en cuestión, se discuten algunas de las diferentes propuestas que existen en la literatura. Además, se realiza

un análisis de las ecuaciones formales y propiedades exactas de la energía cinética, esto en gran medida resulta ser la base para la construcción de funcionales de energía cinética que se proponen.

Posteriormente en el capítulo 5, se presenta la mejor propuesta para el funcional de energía cinética $T_s[\rho]$; se muestran los resultados de éste y se comparan con los ya reportados en la literatura. En este capítulo se expone y justifica la metodología empleada para la validación del funcional obtenido.

En el capítulo 6 se incorporan también nuevas propuestas de funcionales de energía cinética, pero ahora en el contexto de Pauli. En los capítulos 5 y 6 se realiza la discusión de los resultados obtenidos.

Después, en el capítulo 7 de la tesis se detallan las conclusiones generales y se presentan las perspectivas del trabajo.

Finalmente, se muestran los anexos correspondientes y la bibliografía utilizada.

Es importante prestar atención a los apéndices, ya que el Apéndice A presenta un análisis sobre el comportamiento exacto del factor de exacerbamiento de la energía cinética utilizando densidades y orbitales de Hartree-Fock (HF), esto permite orientar las propuestas para el desarrollo de nuevos funcionales de energía cinética. En el Apéndice B se presenta un estudio de indicadores relevantes para la construcción de funcionales de energía cinética, de igual manera este análisis ayuda a entender mejor el diseño de funcionales tanto de energía cinética como de energía de intercambio. Posteriormente en el Apéndice C se presenta información adicional del análisis realizado para el funcional de energía de intercambio de tipo GGA. Finalmente, en el Apéndice D se presentan todos los resultados detallados de cada uno de los sistemas que se calcularon.

1.2. Justificación

Existe la necesidad de poder realizar cálculos de estructura electrónica de mayor precisión para una mejor predicción de propiedades químicas y con un menor esfuerzo computacional, por ello es necesario desarrollar métodos que permitan llevar a cabo esta acción. Proponer funcionales de $T_s[\rho]$, permite en principio calcular la energía electrónica total de un sistema con un menor esfuerzo computacional y una consecuencia de esto es que se pueden abordar sistemas de mayor tamaño en un menor tiempo.

La mayoría de los estudios teóricos actuales dentro del campo de la DFT están centrados en la búsqueda de mejores aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. A la fecha no se conocen aproximaciones al funcional de energía cinética con la precisión adecuada para describir la estructura electrónica de un sistema, por lo que resulta muy útil construir e implementar este tipo de aproximaciones.

El beneficio principal de esta investigación es que de obtener un funcional de energía cinética de suficiente calidad, podrían simplificarse enormemente los cálculos de estructura electrónica, lo que permitiría abordar sistemas de mayor tamaño que los que actualmente se analizan por medio del método de KS.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Construir nuevos funcionales de energía cinética $T_s[\rho]$ no empíricos capaces de predecir la energía cinética total de un sistema químico con la mayor precisión posible.

1.3.2. Objetivos específicos

- Estudiar los funcionales de intercambio de tipo GGA para poder establecer condiciones que ayuden en el diseño de funcionales de energía cinética de tipo GGA.
- Hacer una revisión de las propiedades exactas de la energía cinética conocidas para proponer factores de exacerbamiento no empíricos para $T_s[\rho]$.
- Realizar un análisis de los indicadores relevantes para la construcción de funcionales de energía cinética.
- Describir correctamente la energía cinética a nivel global sin desestimar la importancia que tiene una correcta descripción de la densidad de energía cinética.
- Analizar la importancia del laplaciano reducido de la densidad dentro del factor de exacerbamiento F_t^{GGA} .
- Evaluar la calidad de los funcionales en la descripción de propiedades termodinámicas y cinéticas en diferentes sistemas químicos.
- Comparar los resultados obtenidos para los funcionales de energía cinética propuestos en este trabajo con propuestas actuales y así, establecer las mejores aproximaciones al funcional de energía cinética.

Capítulo 2

Teoría de Funcionales de la Densidad

Los fundamentos de la mecánica cuántica se establecieron hace ya casi 100 años, gracias a la formulación propuesta por Erwin Schrödinger. Desde que surgió la mecánica cuántica, ésta ha sido una herramienta fundamental para la comprensión de distintas cuestiones relacionadas con la química, pero hoy en día, aún el entendimiento del enlace químico, reactividades químicas, fenómenos espectroscópicos y la estructura electrónica de átomos y moléculas sigue siendo un tema de gran interés en química, ya que presenta un alto grado de complejidad porque se requiere resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos electrones interactuantes. Una alternativa que existe para estudiar dichos sistemas es la teoría de funcionales de la densidad.

La ecuación de Schrödinger emplea una función de onda para describir el sistema, la cual depende de las posiciones de los N electrones y M núcleos [7]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano de la energía, Ψ es la función de onda que depende de $3N$ coordenadas espaciales $\{\mathbf{r}_i\}$ y N coordenadas de espín $\{s_i\}$ de los electrones, denominadas $\{\mathbf{x}_i\}$, $\{\mathbf{R}_I\}$ son las 3 coordenadas espaciales de los núcleos y E representa la energía total del sistema. Todas las ecuaciones que aparecen en esta tesis están expresadas en unidades atómicas.

La ecuación de Schrödinger puede simplificarse considerando la diferencia que existe entre la masa de los núcleos atómicos y los electrones, esto hace que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. Así se puede considerar que los electrones se mueven alrededor de un campo de núcleos fijos. Esto es conocido como la aproximación de *Born-Oppenheimer*. Si los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, la energía cinética de los núcleos es cero y la energía potencial debido a la repulsión núcleo-núcleo es una constante. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger puede reducirse a la siguiente expresión,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E_{elec} \Psi_{elec}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.2)$$

Resolver la ecuación anterior es muy complicado porque el número de variables con respecto al número de elementos del sistema se incrementa rápidamente.

Frecuentemente nos interesa obtener la energía total de un sistema, puesto que es de gran importancia para describir diferentes situaciones de interés químico. En lugar de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener información de la estructura electrónica, es posible utilizar la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para obtener esa información, con la ventaja de que la densidad electrónica es una función que únicamente depende de 3 coordenadas espaciales, mientras que la función de onda depende de las coordenadas espaciales de las N partículas que componen el sistema. Además, la densidad electrónica se puede medir experimentalmente.

En 1927 en los trabajos de Thomas y Fermi (TF) [8, 9], se muestran los primeros intentos de utilizar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para obtener la energía de un sistema químico, ellos proponen una expresión para la energía cinética basados en un modelo de electrones con densidad uniforme.

2.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn

Años más tarde, en 1964 nació la teoría de funcionales de la densidad propuesta por Hohenberg y Kohn (HK) [1], estos autores demostraron que la energía total de un sistema de N electrones es un funcional de su densidad electrónica.

Una forma de expresar la densidad electrónica en términos de la función de onda se observa en la siguiente ecuación,

$$\rho(\mathbf{r})=N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N . \quad (2.3)$$

La función $\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento diferencial de volumen, con espín arbitrario, mientras los otros N-1 electrones tienen cualquier otra posición. Algunas de las restricciones que debe cumplir la densidad electrónica de sistemas finitos son las siguientes:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 , \quad (2.4)$$

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0, \quad (2.5)$$

y

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.6)$$

De las expresiones anteriores se observa que la densidad es una cantidad positiva definida, cuanto mayor es la distancia desde los núcleos la densidad tiende a cero y la integral de la densidad electrónica sobre todo el espacio debe ser igual al número total de electrones del sistema, N .

El primer teorema de HK se enuncia de la siguiente manera [10]:

“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede calcularse, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.”

Para demostrar este teorema, primero se demuestra que dada una densidad $\rho(\mathbf{r})$, el potencial externo $V(\mathbf{r})$ queda determinado. De esta demostración por reducción al absurdo se concluye que no puede haber dos potenciales externos que conduzcan a la misma densidad electrónica del estado fundamental. En otras palabras, la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 está unívocamente relacionada con el potencial externo.

Dado que $\rho(\mathbf{r})$ determina el número total de electrones del sistema a partir de la Ec. (2.6) y también fija el potencial externo $V(\mathbf{r})$, se establece que $\rho(\mathbf{r})$ determina el hamiltoniano y la función de onda del estado fundamental. Existe una relación directa entre la densidad y la función de onda a través del potencial externo:

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi, \quad (2.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) \Leftrightarrow V(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Por lo tanto, la energía en el esquema de HK puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica expresada de la siguiente manera,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho]. \quad (2.9)$$

Donde $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son funcionales universales, dado que no dependen del potencial externo. El primer término $T[\rho]$ corresponde a la energía cinética de los electrones, $V_{Ne}[\rho]$ es la energía de interacción de los electrones con los núcleos, por último, se tiene la energía de interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$.

2.2. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

El segundo teorema de HK proporciona el principio variacional para $E[\rho]$, el cual expresa que la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede calcularse, en principio, de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental. O lo que es lo mismo, para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, que sea *V-representable* y *N-representable* se cumple que

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]. \quad (2.10)$$

El principio variacional para la energía en el marco de la DFT asegura que cualquier densidad de prueba da una energía superior o igual a la energía exacta del estado fundamental. Así pues, para obtener la densidad exacta del estado fundamental se tiene que encontrar la densidad que minimiza la energía sujeta a la restricción dada por la Ec. (2.6), tal como se expresa a continuación:

$$\frac{\delta \left[E_v[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.11)$$

donde μ es el multiplicador indeterminado de Lagrange que se asocia con el potencial químico de los electrones del sistema.

La teoría de funcionales de la densidad es exacta, pero tiene algunos inconvenientes que deben tomarse en cuenta: 1) No se conoce la forma explícita exacta del funcional universal de HK en términos de la densidad electrónica. 2) Para poder aplicar el principio variacional que postula el segundo teorema, debe conocerse la forma exacta de $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. Una consecuencia de usar una aproximación es que las energías obtenidas por ciertos funcionales propuestos pueden dar valores menores que E_0 , porque las expresiones aproximadas para $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ no necesariamente cumplen con las condiciones de *N-representabilidad*.

2.3. Aproximación de Kohn-Sham

Un año después de los teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn, en 1965 Kohn y Sham [2] publicaron una manera de abordar estos inconvenientes y sugirieron un método para determinar el funcional de la densidad que se desconocía hasta ese momento. Basándose en trabajos previos, introdujeron el concepto de un sistema de referencia de partículas no interactuantes, construido a partir de un conjunto de orbitales (funciones de un sólo electrón), de tal manera que la mayor parte de la energía cinética del sistema pudiera calcularse con una buena precisión. La diferencia entre $T[\rho]$ y $T_s[\rho]$, que es una cantidad pequeña se incorpora a las contribuciones de intercambio y correlación. Utilizando este método se puede recuperar la mayor parte de la energía, dejando sólo una pequeña parte que se determinará por un funcional aproximado. En el formalismo de KS el funcional para la energía de intercambio y correlación se expresa en la forma,

$$E_{xc}[\rho] \equiv (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad . \quad (2.12)$$

El funcional de intercambio y correlación tiene la diferencia de comparar la energía cinética total $T[\rho]$ con la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes $T_s[\rho]$, y la energía de interacción entre los electrones con la energía potencial de Coulomb. Desafortunadamente no se conocen las expresiones de las energías exactas, por lo cual, los funcionales de intercambio y correlación que se utilizan son aproximaciones al exacto. Con esta última aproximación es posible escribir la energía total de un sistema tal como aparece en la Ec. (1.1).

Utilizar la DFT en el esquema de KS nos lleva a resolver un problema de valores propios y nos regresa a un lenguaje de orbitales. Desarrollando la expresión de la energía de Kohn-Sham en términos de orbitales de espín φ_i , se obtiene que

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

donde la densidad electrónica en términos de orbitales de espín queda expresada de esta manera,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (2.14)$$

La minimización de la energía sujeta a la restricción de que el conjunto de orbitales sea ortonormal lleva al siguiente conjunto de ecuaciones,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

donde,

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{Ne}(\mathbf{r}) + V_J(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Siendo $V_{KS}(\mathbf{r})$ el potencial efectivo de KS, $V_{Ne}(\mathbf{r})$ el potencial generado por los núcleos, $V_J(\mathbf{r})$ el potencial coulombico

$$V_J(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.17)$$

y $V_{XC}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio y correlación,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.18)$$

En la Ec. (2.13) se puede observar claramente que el término correspondiente a la energía cinética no interactuante $T_s[\rho]$ depende explícitamente de un conjunto de orbitales atómicos,

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \sum_i^N \int |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Ambas expresiones para la energía cinética en términos de los orbitales integran al mismo valor, sin embargo, la expresión del lado derecho de la Ec. (2.19) tiene la ventaja de ser una cantidad positiva definida a nivel local.

Como ya se mencionó anteriormente el propósito principal de esta tesis es encontrar un funcional de energía cinética no interactuante que dependa explícitamente de la densidad electrónica y que tenga la suficiente precisión para reemplazar el término actualmente utilizado en el método KS mostrado en la Ec. (2.19).

Capítulo 3

Funcional de Energía de Intercambio

Como se mencionó en el capítulo anterior, para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y poder calcular la energía y otras propiedades químicas, es necesario proponer un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. A pesar de que la DFT es una teoría exacta los resultados obtenidos dependerán de la calidad del funcional empleado. En este capítulo estamos interesados sólo en el funcional de energía de intercambio $E_x[\rho(\mathbf{r})]$, su concepto y algunas aproximaciones relevantes. El funcional de intercambio de tipo GGA se estudia con bastante detalle, ya que es importante para la construcción de funcionales de energía cinética y además tiene una intención didáctica, ya que este material servirá de apoyo a futuros lectores para que tengan un mayor entendimiento de los fundamentos del funcional de intercambio de tipo GGA.

En la actualidad existen cientos de aproximaciones al funcional de intercambio [11], con el tiempo los funcionales que se presentan dan mejores resultados aproximándose al funcional exacto. Conocer las condiciones que se aplican en el diseño de funcionales de intercambio es de gran importancia al momento de diseñar aproximaciones al funcional de energía cinética que dependen únicamente de la densidad electrónica.

Utilizando los teoremas de Hellmann-Feynman, Levy y Perdew [12] escriben el funcional de energía de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, como una integral de tipo coulombica expresada de la siguiente forma,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\tilde{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.1)$$

donde $\tilde{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es una función de densidad de pares conocida como el agujero de intercambio y correlación. El punto de partida para estudiar la energía de intercambio consiste en expresar esta cantidad en términos del agujero de la densidad de intercambio en el punto $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ alrededor de un electrón en el punto \mathbf{r} , $\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$, expresada como,

$$E_x[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \frac{\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})}{R} d\mathbf{R} . \quad (3.2)$$

El agujero de intercambio exacto cumple con las siguientes restricciones [13, 14],

$$\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{2}, \quad (3.3)$$

$$\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \leq 0 \quad (3.4)$$

y

$$\int \rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{R} = -1, \quad (3.5)$$

donde la última expresión es conocida como la regla de suma.

Otras propiedades y condiciones importantes para el funcional de energía de intercambio son las siguientes [12, 15-17]:

La energía de intercambio es una cantidad negativa,

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] < 0 \quad (3.6).$$

El escalamiento de espín para el funcional de energía de intercambio cumple con las siguientes dos condiciones:

$$E_x[\rho(\mathbf{r})_{\uparrow}, \rho(\mathbf{r})_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} E_x[\rho(\mathbf{r})_{\sigma}], \quad (3.7)$$

$$E_x[\rho(\mathbf{r})_{\lambda}] = \lambda E_x[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.8)$$

El funcional de la energía de intercambio debe cumplir las propiedades siguientes para el escalamiento en coordenadas de la densidad electrónica,

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_x[\rho(\mathbf{r})_{\lambda}^x] > -\infty, \quad (3.9)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_x[\rho(\mathbf{r})_{\lambda}^x] > -\infty, \quad (3.10)$$

donde $\rho(\mathbf{r})_{\lambda}^x$ es la densidad escalada.

La energía de intercambio está acotada por la siguiente expresión,

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] \geq -D \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.11)$$

donde Lieb y Oxford encuentran un valor de $D = 1.44$ [16], mientras que Perdew propone utilizar un valor de $D = 1.68$ [18].

El potencial de intercambio tiene que ser finito en los núcleos y cuando $r \rightarrow \infty$ el potencial tiende a

$$V_x[\rho(\mathbf{r})] \rightarrow -\frac{1}{r}. \quad (3.12)$$

Tal vez no se conozca el funcional de energía de intercambio exacto, pero se conocen propiedades y restricciones exactas como las que se mencionaron antes que son fundamentales para el diseño de dichos funcionales. Esta misma idea se aplica para el diseño de funcionales de energía cinética $T_s[\rho]$.

Actualmente, los funcionales de intercambio y correlación se clasifican de acuerdo con la escalera de Jacob propuesta por Perdew y Schmidt [19], su propuesta se muestra en la Fig. 3.1.

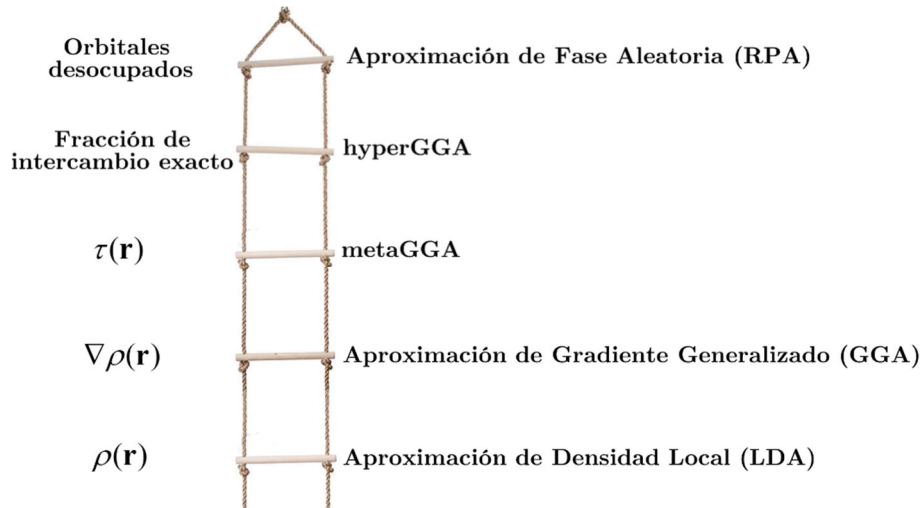


Fig. 3.1. Escalera de Jacob para aproximaciones del funcional $E_x[\rho(\mathbf{r})]$.

En la figura anterior se puede observar que en el lado derecho de cada escalón aparece el nombre de la aproximación y del lado izquierdo se muestran las variables de las que depende la aproximación que corresponde. Conforme se sube de escalón la aproximación se vuelve más compleja ya que esta dependerá de variables más complicadas de calcular computacionalmente, pero al mismo tiempo se obtienen aproximaciones a la energía de intercambio más precisas. En esta tesis estamos interesados en el segundo escalón que corresponde a las aproximaciones de tipo GGA.

3.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)

La primera propuesta al funcional de energía de intercambio fue llamada aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés); esta aproximación sólo depende de la densidad electrónica del sistema, se obtuvo a partir de un riguroso análisis del gas de electrones homogéneo (HEG, por sus siglas en inglés) y es exacta para este sistema. Esta aproximación cumple con la regla de suma del intercambio y además la mayoría de los funcionales toman como punto de partida a esta aproximación. Para sistemas químicos donde la densidad electrónica varía rápidamente, como es el caso de átomos y moléculas, esta aproximación no es muy precisa.

El funcional LDA para la energía de intercambio fue propuesto por Dirac [20] y tiene la siguiente forma,

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

donde $\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio por partícula,

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = A_x \rho^{1/3}(\mathbf{r}), \quad A_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.14)$$

Sustituyendo la Ec. (3.14) en la Ec. (3.13) tenemos la expresión para el funcional de intercambio LDA,

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.15)$$

3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Como el funcional LDA no es lo suficientemente preciso para calcular energías y otras propiedades químicas, se recurrió a utilizar otras aproximaciones. Desde los artículos de HK y KS [1, 2] se expresó el funcional de intercambio como un desarrollo en gradientes de la densidad, de esta manera el funcional de intercambio puede expresarse como [21]

$$E_x^{GEA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{10}{81(3\pi^2)^{1/3}} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}d\mathbf{r} + \dots, \quad (3.16)$$

donde el primer término representa la energía de intercambio LDA, mientras que el segundo término representa una porción de la energía de intercambio correspondiente al desarrollo en gradientes de la densidad. La aproximación mostrada en la Ec. (3.16) se conoce como el desarrollo en gradientes de segundo orden (GEA2, por sus siglas en inglés), en este caso, para la energía de intercambio.

Perdew [22] descubre que el desarrollo en gradientes a segundo orden, GEA2, contiene los dos primeros términos para la energía de intercambio, no cumple con la regla de suma del intercambio, esto hace que la aproximación en gradientes falle al describir la energía de intercambio. Otra cosa importante es que la derivada funcional del término de segundo orden en GEA2 diverge para sistemas finitos como son átomos y moléculas, al igual que los términos de energía de intercambio de orden mayor a dos.

Hay que tener en cuenta que la aproximación GEA2 se obtiene a partir de un modelo de variación de densidad lenta. En sistemas como átomos o moléculas la densidad no varía lentamente, por esta razón este modelo no describe correctamente la energía de intercambio.

Utilizando la aproximación GEA2, Perdew y Yue [3, 4] proponen el concepto de GGA que significa Aproximación de Gradientes Generalizada. El funcional de tipo GGA en general puede expresarse de la siguiente forma:

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))F_x^{GGA}(s)d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

donde

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2k_F(\mathbf{r})} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (3.18)$$

y

$$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (3.19)$$

En las expresiones anteriores, $\varepsilon^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ está dada en la Ec. (3.14) y es la densidad de energía de intercambio por electrón de un sistema uniforme, $F_x^{GGA}(s)$ es conocido como el factor de exacerbamiento, que mide las desviaciones del gas de electrones homogéneo y $s(\mathbf{r})$ es el gradiente adimensional reducido.

Los funcionales de energía de intercambio son modelados basándose en el comportamiento del factor de exacerbamiento $F_x^{GGA}(s)$; para esto, es importante analizar cómo es el gradiente adimensional reducido a distancias pequeñas y grandes.

Zupan et al. [23, 24] concluyen que en los intervalos con distancias entre $0 < r < 10$ y un gradiente adimensional entre $0 < s < 3$ se encuentra la región físicamente importante para describir la energía del sistema. En estos intervalos la energía de intercambio toma mayor importancia para átomos y moléculas. Estos autores describen cuatro regiones según el comportamiento de s , en la región de core, s es monótonica y creciente, en la región de traslape core-valencia, s decrece monótonicamente, la región de valencia termina donde se alcanza el valor máximo que delimita la región de core de s y por último la región más alejada del núcleo, que va desde donde termina la región de valencia hasta infinito, en esta última región para sistemas finitos el gradiente adimensional reducido diverge.

En un trabajo más reciente M. del Campo et al. [25] confirman que el gradiente adimensional reducido en el intervalo de $0 < s < 3$ es el que más contribuye a la energía, aunque el comportamiento de $s > 3$ puede ser importante para otras propiedades.

La aproximación de gradiente generalizado fue desarrollada por primera vez de forma numérica en el trabajo de Perdew, Burke y Wang [26], estos autores escriben la densidad de intercambio para GEA2 como,

$$\rho_x^{GEA}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) = -\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r})y \quad (3.20)$$

donde,

$$y(z, \mathbf{s}, \hat{\mathbf{u}}) = J(z) + D(z) \left\{ \frac{4}{3} L(z) \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{s} - \frac{16}{27} M(z) (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{s})^2 - \frac{16}{3} N(z) s^2 \right\}. \quad (3.21)$$

Aquí $\hat{\mathbf{u}} = \mathbf{u}/u$, \mathbf{s} es el gradiente adimensional reducido presentado en la Ec. (3.18) y $z = 2k_F u$. Las funciones $J(z)$, $D(z)$, $L(z)$, $M(z)$ y $N(z)$ son funciones oscilantes de z y son conocidas, $J(z)$ corresponde a la aproximación LDA, estas funciones se expresan a continuación,

$$J(z) = \frac{72}{z^6} (4 + z^2 - (4 - z^2) \text{Cos } z - 4z \text{Sin } z), \quad (3.22)$$

$$D(z) = \frac{1}{1 + (bz)^q}, \quad (3.23)$$

$$L(z) = \frac{9}{z^3} (2 - 2 \text{Cos } z - z \text{Sin } z), \quad (3.24)$$

$$M(z) = \frac{9}{16z} (-z \text{Cos } z + \text{Sin } z), \quad (3.25)$$

y

$$N(z) = \frac{9}{16z^4} (8 - (8 - 4z^2) \text{Cos } z - (8z - z^3) \text{Sin } z) \quad (3.26)$$

Como $\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{s} = s \cos \theta$, si definimos $\gamma = \cos \theta$ entonces $\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{s} = s\gamma$ y la Ec. (3.21) se reescribe de la siguiente forma,

$$y(z, s, \gamma) = J(z) + D(z) \left\{ \frac{4}{3} L(z) s\gamma - \frac{16}{27} M(z) s^2 \gamma^2 - \frac{16}{3} N(z) s^2 \right\}. \quad (3.27)$$

Integramos la Ec. (3.27) respecto a la variable γ para obtener una función esférica promedio,

$$y_{sph\ av}(z, s) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 (A\gamma^2 + B\gamma + C) \theta(A\gamma^2 + B\gamma + C) d\gamma, \quad (3.28)$$

donde $\theta(A\gamma^2 + B\gamma + C)$ es la función escalón de Heavyside que sirve para imponer los cortes en espacio real; éstos cortes se imponen de la siguiente manera,

$$\theta(A\gamma^2 + B\gamma + C) = \begin{cases} 1 & \text{si } (A\gamma^2 + B\gamma + C) > 0 \\ 0 & \text{si } (A\gamma^2 + B\gamma + C) < 0 \end{cases}. \quad (3.29)$$

De la Ec. (3.28) tenemos que,

$$A = -\frac{16}{27} M(z)D(z)s^2, \quad (3.30)$$

$$B = \frac{4}{3} L(z)D(z)s, \quad (3.31)$$

y

$$C = J(z) - \frac{16}{3} N(z)D(z)s^2. \quad (3.32)$$

El resultado directo de integrar la Ec. (3.28) es,

$$F(\gamma) = \frac{A\gamma^3}{6} + \frac{B\gamma^2}{4} + \frac{C\gamma}{2}. \quad (3.33)$$

Para imponer los cortes es conveniente definir las siguientes cantidades,

$$V = P(-1) = y(z, s, -1) = A - B + C \quad (3.34)$$

y

$$P(+1) = y(z, s, +1) = A + B + C. \quad (3.35)$$

Las raíces de la parábola que aparece en el integrando son,

$$\gamma_{\pm} = -\frac{B}{2A} \pm \frac{\sqrt{T}}{2|A|} \quad (3.36)$$

donde,

$$T = B^2 - 4AC \quad (3.37)$$

Así, dependiendo de la posición de las raíces de γ o cuando la parábola no cruza el eje γ , se tienen tres diferentes situaciones.

- Primer caso

De la Fig. 3.2 se pueden observar diversas condiciones:

Para la parábola verde cuando $V < 0$ tenemos que $T < 0$ y cuando $V > 0$ entonces $|\gamma_{\pm}| > 1$.

Para la parábola roja cuando $V < 0$ tenemos que $|\gamma_{\pm}| > 1$ y cuando $V > 0$ entonces $T < 0$.

Por lo tanto, para $T < 0$ o $|\gamma_{\pm}| > 1$,

$$y_{sph\ av}(z, s) = (F(1) - F(-1))\theta(V) \quad (3.38)$$

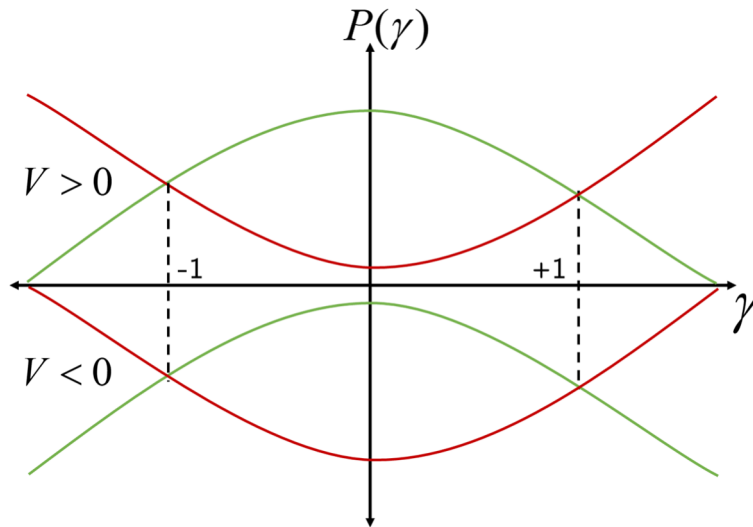


Fig. 3.2. Representación gráfica de las Ecs. (3.34) y (3.35) para analizar el primer caso.

- Segundo caso

De la Fig. 3.3, se pueden observar las diferentes condiciones que ocurren en este caso.

Para la parábola verde cuando $V < 0$ tenemos que $|\gamma_-| < 1$ y $|\gamma_+| > 1$ o cuando $V > 0$ tenemos que $|\gamma_-| > 1$ y $|\gamma_+| < 1$.

Para la parábola roja se tiene que si cuando $V > 0$ tenemos que $|\gamma_-| < 1$ y $|\gamma_+| > 1$ o si $V < 0$ tenemos que $|\gamma_-| > 1$ y $|\gamma_+| < 1$.

Por lo tanto, para $|\gamma_-| < 1$ y $|\gamma_+| > 1$,

$$y_{sph\ av}(z, s) = (F(\gamma_-) - F(-1))\theta(V) + (F(1) - F(\gamma_-))\theta(-V) \quad (3.39)$$

y para $|\gamma_-| > 1$ y $|\gamma_+| < 1$,

$$y_{sph\ av}(z, s) = (F(\gamma_+) - F(-1))\theta(V) + (F(1) - F(\gamma_+))\theta(-V) \quad (3.40)$$

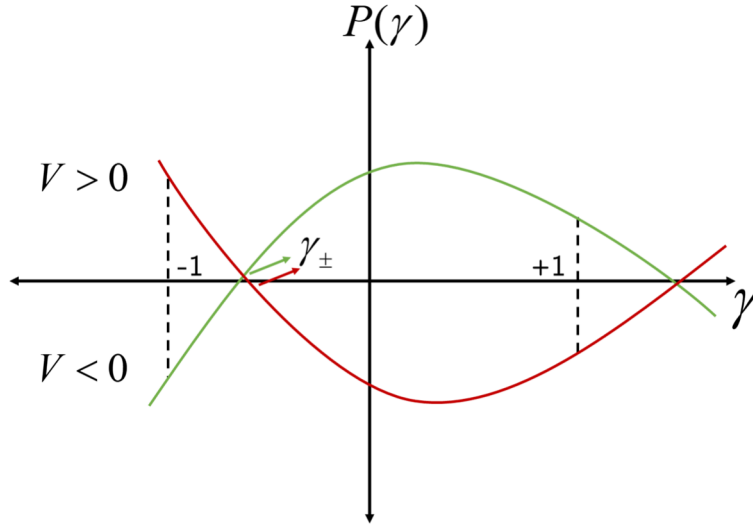


Fig. 3.3. Representación gráfica de las Ecs. (3.34) y (3.35) para analizar el segundo caso.

- Tercer caso

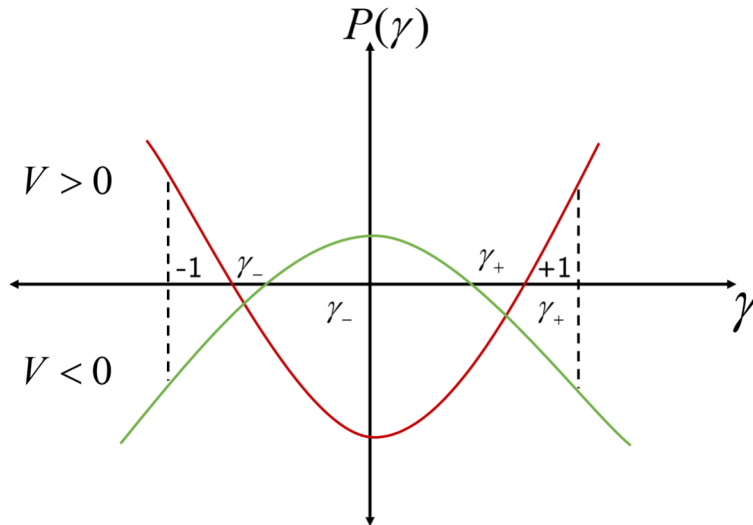


Fig. 3.4. Representación gráfica de las Ecs. (3.34) y (3.35) para analizar el tercer caso.

De la Fig. 3.4, tenemos las siguientes condiciones, para la parábola verde cuando $V < 0$ tenemos que $|\gamma_{\pm}| < 1$ y para la parábola roja $V > 0$ tenemos que $|\gamma_{\pm}| < 1$. Por lo tanto,

$$y_{sph\ av}(z, s) = (F(\gamma_-) - F(-1) + F(1) - F(\gamma_+))\theta(V) + (F(\gamma_+) - F(\gamma_-))\theta(-V) \quad (3.41)$$

Ahora se procede a la integración numérica de la función $y_{sph\ av}(z, s)$ una vez que se expresa según el caso que corresponda y se aplica la regla de suma,

$$-\frac{1}{12\pi} \int_0^{z_x} y_{sph\ av}(z, s) z^2 dz = -1, \quad (3.42)$$

con $z_x = 2k_F u_x$.

Utilizando propiedades de la energía de intercambio, escribimos la siguiente expresión,

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{u} \rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) / u. \quad (3.43)$$

Sustituyendo el desarrollo en gradientes de segundo orden de la Ec. (3.20) en la Ec. (3.43), podemos escribir la expresión de la siguiente manera,

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{u} \left(-\frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}) y_{sph\ av}(z, s) \right) / u, \quad (3.44)$$

con $z = 2k_F u$ y

$$\int y(z, \mathbf{s}, \mathbf{u}) \theta(y(z, \mathbf{s}, \mathbf{u})) d\Omega_u = 4\pi y_{sph\ av}(z, s), \quad (3.45)$$

por tanto,

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) 4\pi \left(-\frac{1}{2} \right) \rho(\mathbf{r}) \int_0^{z_x} \frac{dz}{2k_F} \left(\frac{z^2}{z} \right) \frac{y_{sph\ av}(z, s)}{2k_F}. \quad (3.46)$$

Recordando la definición de k_F de la Ec. (3.19) y reescribiendo en términos de la constante de Dirac vista en la Ec. (3.14) se obtiene la siguiente expresión,

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r} \rho^2(\mathbf{r}) \rho^{-2/3}(\mathbf{r}) \left(\frac{4\pi}{4(3\pi^2)^{2/3}} \right) \int_0^{z_x} \frac{dz}{2k_F} \left(\frac{z^2}{z} \right) \frac{y_{sph\ av}(z, s)}{2k_F}, \quad (3.47)$$

donde realizando un poco de álgebra, se reduce a

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = A_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \left(\frac{1}{9} \int_0^{z_x} z y_{sph\ av}(z, s) dz \right). \quad (3.48)$$

Comparando la expresión anterior con la expresión para el GGA de la Ec. (3.17), podemos darnos cuenta de que el factor de exacerbamiento queda expresado como

$$F_x(s) = \frac{1}{9} \int_0^{z_x} z y_{sph\ av}(z, s) dz, \quad (3.49)$$

y de esta manera uno recupera la expresión GGA para la energía de intercambio.

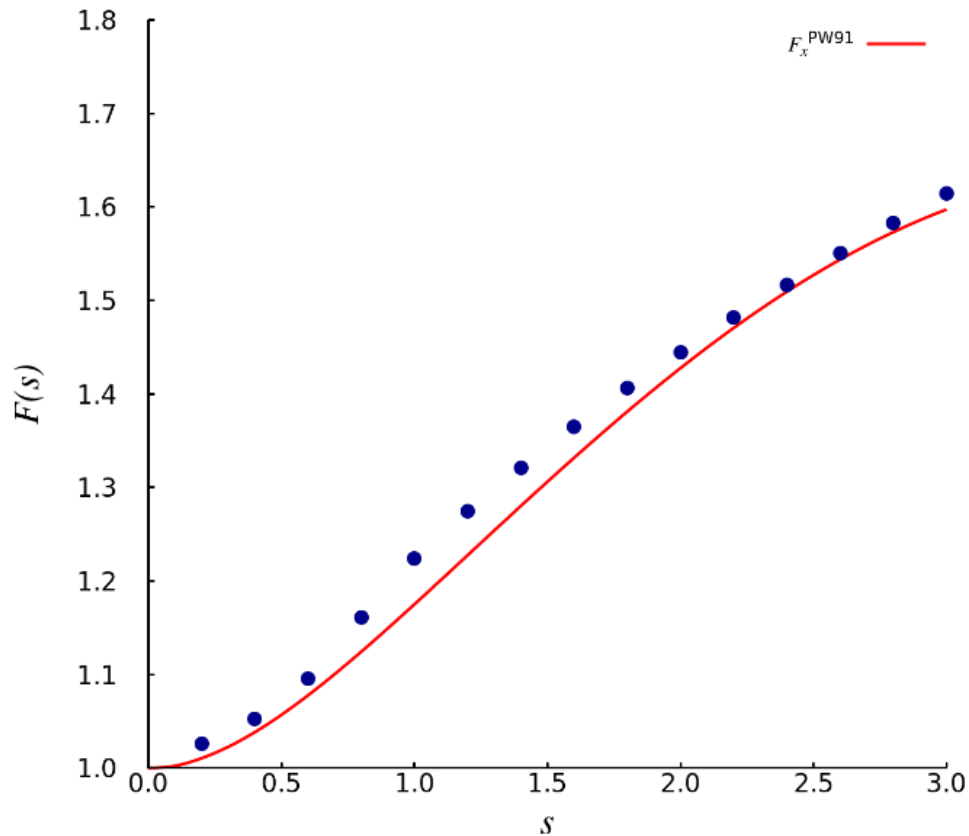
Es importante mencionar que cuando la función de amortiguamiento $D(z)$ que aparece en la Ec. (3.21) es igual a uno, se tiene exactamente el desarrollo en gradientes para la energía de intercambio sin cortes en espacio real y por lo tanto, el factor de exacerbamiento numérico $F_x(s)$ en el intervalo de $0 \leq s \leq 3$ se aproxima al factor de exacerbamiento $F_x^{PW91}(s)$ [18] mostrado en la Ec. (3.50). En la Gráfica 3.1 se puede apreciar este caso.

$$F_x^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645s \operatorname{arcsin} h(7.79565s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.1964 \operatorname{arcsin} h(7.79565) + 0.004s^4}. \quad (3.50)$$

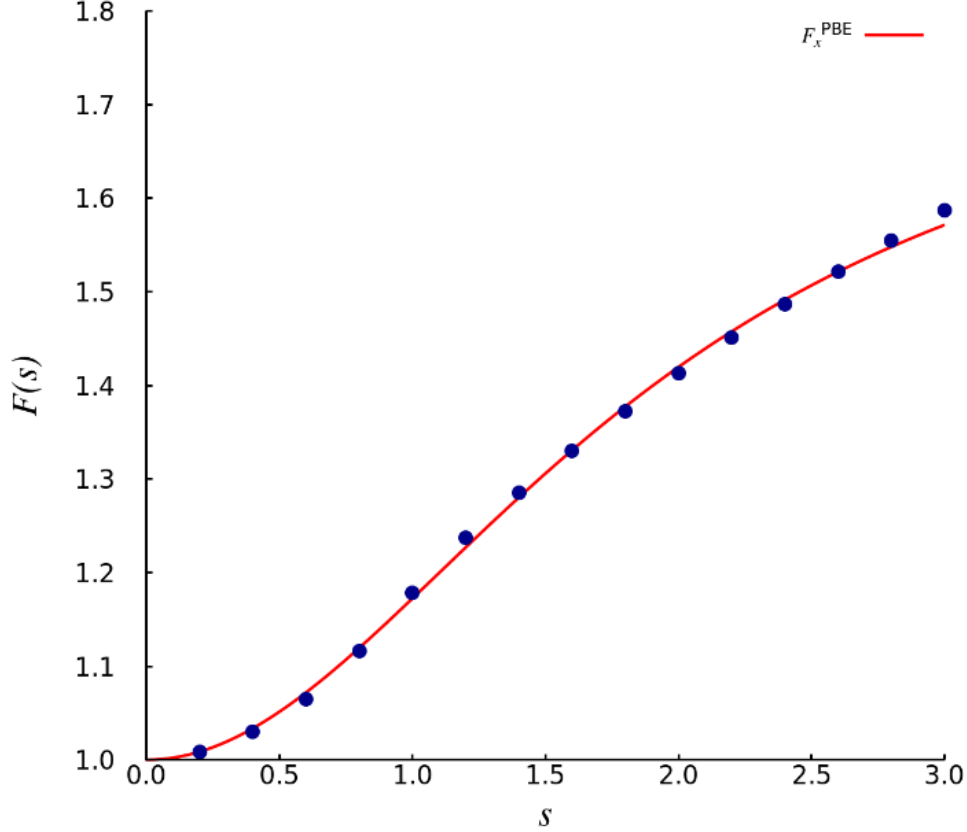
Si el valor de $D(z)$ es diferente de uno, entonces se recupera el desarrollo en gradientes para la energía de intercambio pero con los cortes en espacio real, Perdew et al. [26] utilizando la función de amortiguamiento $D(z)$ mostrada en la Ec. (3.23), con $b = 1/2\pi$ y $q = 2.5$ el factor de exacerbamiento numérico $F_x(s)$ en el intervalo de $0 \leq s \leq 3$ debe aproximarse al factor de exacerbamiento $F_x^{PBE}(s)$ [6] mostrado en la Ec. (3.51), esto puede apreciarse en la Gráfica 3.2.

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + 0.804 - \frac{0.804}{1 + 0.2495s^2/0.804}. \quad (3.51)$$

Siguiendo estos trabajos se realizó el estudio numérico en el programa Mathematica 12.0 [27] para determinar los valores de z_x que cumplen con la regla de suma del intercambio mostrada en la Ec. (3.42), así como también los valores numéricos del factor de exacerbamiento para cada valor de s de la Ec. (3.49). Reproduciendo así, las diferentes expresiones para establecer el comportamiento de $F_x(s)$, tales factores de exacerbamiento numéricos pueden observarse en las Gráficas 3.1 y 3.2. Para más detalles de este análisis numérico revisar Apéndice C.



Gráfica 3.1. Función numérica obtenida a partir de la Ec. (3.49) comparada con el factor de exacerbamiento PW91. La función numérica corresponde a la línea punteada.



Gráfica 3.2. Función numérica obtenida a partir de la Ec. (3.49) comparada con el factor de exacerbamiento PBE. La función numérica corresponde a la línea punteada.

Dada la información anterior, el diseño del factor de exacerbamiento normalmente se basa en una interpolación entre los límites conocidos de ésta cuando s es pequeña y cuando s es grande. De acuerdo con el desarrollo en gradientes del intercambio [1, 28, 29] cuando s es pequeña,

$$F_x^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + \mu s^2. \quad (3.52)$$

Satisfacer la condición anterior implica que cuando $s = 0$ el factor de exacerbamiento es igual a 1 y por lo tanto se recupera el comportamiento del gas de electrones homogéneo. El parámetro μ de la expresión anterior puede fijarse de diferentes formas, ya que hay varias propuestas para este valor con fundamentos físicos bien establecidos. Por ejemplo, se obtiene un valor de $\mu_{GEA} = 10 / 81$ en el desarrollo en gradientes de segundo orden para el término de intercambio [21]. Perdew et al. [6] basándose en la cancelación entre el término de segundo orden del gradiente en el intercambio y el término de segundo orden del gradiente en la

correlación proponen un valor de $\mu_{GE}^{PBE} = 0.2195$. Constantin et al. [30] proponen un valor de $\mu = 0.26$ modificando los desarrollos en gradientes de segundo orden, para recuperar los desarrollos asintóticos de la energía de átomos neutros en el límite de carga nuclear grande. Puesto que también existen diferentes comportamientos de $F_x^{GGA}(s)$ cuando $s \rightarrow \infty$ es necesario una discusión más a fondo de estos comportamientos.

3.2.1. Comportamientos asintóticos para el GGA de Intercambio

Como ya se mencionó antes, el desarrollo en gradientes expresado en la Ec. (3.52) lleva a una derivada funcional que diverge cuando $r \rightarrow \infty$. Esto motivó el desarrollo del funcional GGA. Por esta situación el funcional GGA de la Ec. (3.17) fue desarrollado, tal que su derivada funcional no diverja cuando $r \rightarrow \infty$. Esto lo logran Perdew y Yue [3] resolviendo las ecuaciones para el intercambio de un gas de electrones homogéneo, imponiendo cortes en espacio real a la densidad de intercambio, como se describió en la sección anterior. Así, esta solución numérica la aproximan mediante una expresión analítica de la forma,

$$F_x^{PW86}(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15} \quad (3.53)$$

que, como puede observarse diverge como $s^{2/5}$ cuando $s \rightarrow \infty$.

A diferencia de los ajustes numéricos mencionados en la sección anterior para los funcionales PW91 y PBE que se aplicaron en el intervalo de valores de $0 \leq s \leq 3$, el funcional PW86 de la Ec. (3.53) se ajustó para reproducir al GGA numérico en el intervalo de $0 \leq s < \infty$.

La demostración para obtener el comportamiento asintótico de la Ec. (3.53) se realiza a partir del agujero de intercambio y utilizando el desarrollo en gradientes de segundo orden del intercambio (GEA2). Siguiendo el trabajo de Perdew, Burke y Wang [26] para estabilizar el comportamiento del factor de exacerbamiento de la Ec. (3.49) en el límite de valores grandes, hay que darse cuenta de que z_x decrece cuando s se incrementa. Esto indica que en el límite de valores grandes de s , sólo se debe considerar el límite cuando $z_x \rightarrow 0$ del desarrollo en series de $y_{sph\ av}(z, s)$ mostrada

en la Ec.(3.28) y esto conduce a calcular el valor de z_x con la regla de suma en este límite y resolver la integral para $F_x(s)$ en este límite.

Para determinar el término líder para valores grandes de s en z de la función $y_{sph\ av}(z, s)$, únicamente se necesita retener el término de s^2 que aparece en la definición de A, B y C de las Ecs. (3.30), (3.31) y (3.32), esto significa que en el límite de valores de s grandes,

$$A = -\frac{16}{27}M(z)D(z)s^2, \quad (3.54)$$

y

$$C' = -\frac{16}{3}N(z)D(z)s^2, \quad (3.55)$$

con $C' = C - J(z)$, por lo tanto,

$$P(\gamma) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} A\gamma^2 + C'. \quad (3.56)$$

De la Ec. (3.56) podemos notar que en $\gamma = 0$ existe un punto crítico y que es una parábola simétrica alrededor de ese punto. En este caso,

$$V = P(-1) = A + C'. \quad (3.57)$$

Desarrollando ahora en series de Taylor las expresiones para A y C' tenemos que,

$$A \xrightarrow{z \rightarrow 0} -\frac{s^2 z^2}{9} + \dots \quad (3.58)$$

y

$$C' \xrightarrow{z \rightarrow 0} \frac{s^2 z^2}{18}, \quad (3.59)$$

entonces

$$V = A + C' = -\frac{s^2 z^2}{9} + \frac{s^2 z^2}{18} + \dots = -\frac{s^2 z^2}{18} + \dots \quad (3.60)$$

Se observa que $V < 0$ y después de analizar esta situación es claro que corresponde al tercer caso presentado antes, donde,

$$y_{sph\ av}(z, s) = F(\gamma_+) - F(\gamma_-) \quad (3.61)$$

En este caso entonces,

$$F(\gamma_+) = -\frac{(-AC')^{3/2}}{6A^2} - \frac{(-AC')^{1/2}C'}{2A} \quad (3.62)$$

y

$$F(\gamma_-) = -\frac{(-AC')^{3/2}}{6A^2} + \frac{(-AC')^{1/2}C'}{2A}. \quad (3.63)$$

Entonces se tiene que,

$$y_{sph\ av}^{s \rightarrow \infty}(z, s) = -\frac{(-AC')^{3/2}}{3A^2} - \frac{(-AC')^{1/2}C'}{A}. \quad (3.64)$$

El desarrollo en series de Taylor de la expresión anterior cuando $z \rightarrow 0$ nos lleva a la siguiente expresión,

$$y_{sph\ av}^{s \rightarrow \infty}(z, s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} = \frac{s^2 z^2}{27\sqrt{2}}, \quad (3.65)$$

este resultado está de acuerdo con E. D. Murray et al. [31] y K. Burke et al. [32]. Sustituyendo el resultado de la Ec. (3.65) en la regla de suma de la Ec. (3.42), tenemos que,

$$-\frac{1}{12\pi} \int_0^{z_x} \frac{s^2 z^2}{27\sqrt{2}} z^2 dz = -1, \quad (3.66)$$

realizando la integral se llega a la siguiente expresión,

$$\frac{z_x^5}{5} = \frac{12\pi(27)\sqrt{2}}{s^2}, \quad (3.67)$$

despejando z_x de la expresión anterior llegamos al siguiente resultado,

$$z_x = \frac{3^{4/5} 2^{1/2} (5\pi)^{1/5}}{s^2} = \frac{5.908}{s^{2/5}}. \quad (3.68)$$

Sustituyendo la Ec. (3.65) en la expresión para el factor de exacerbamiento de la Ec. (3.49) se obtiene que,

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{1}{9} \int_0^{z_x} \frac{s^2 z^2}{27\sqrt{2}} z dz, \quad (3.69)$$

y ahora resolviendo la integral anterior se llega a que el factor de exacerbamiento cuando $s \rightarrow \infty$ debe comportarse como a continuación se presenta,

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{1}{9} \frac{s^2}{27\sqrt{2}} \frac{z_x^4}{4}, \quad (3.70)$$

sustituyendo el valor de z_x de la Ec. (3.68) en la expresión anterior se obtiene que,

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \left(\frac{5\pi}{3} \right)^{4/5} \frac{s^{2/5}}{3\sqrt{2}} \approx 0.8863s^{2/5}. \quad (3.71)$$

El comportamiento asintótico cuando $s \rightarrow \infty$ que resulta para el factor de exacerbamiento de la Ec. (3.71) es $\sim s^{2/5}$, este resultado es el mismo que se propone en el funcional PW86 mostrado en la Ec. (3.53).

Otro funcional que cumple con las condiciones de los GGA y cuyo factor de exacerbamiento tiene un comportamiento asintótico distinto fue propuesto por Becke [4, 33], el cual está dado por la siguiente expresión [11],

$$F_x^{BSS}(s) = 1 + \frac{\beta c_2 (c_1 s)^2}{1 + 6\beta (c_1 s) \sinh^{-1}(c_1 s)}, \quad (3.72)$$

donde $C_1 = 2(6\pi^2)^{1/3}$ y $\beta = 0.0042$. Este valor se ajustó para que el error en la energía de intercambio de los gases nobles calculada con las densidades de HF sea mínimo. El funcional de Becke se basa en la condición de que la densidad de energía de intercambio por electrón canónica tenga un correcto comportamiento asintótico cuando ésta tienda a infinito, esto es,

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{1}{2r}. \quad (3.73)$$

Basándose en el criterio anterior, Becke propuso que debe cumplirse que

$$\varepsilon^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))F_x^{BSS}(s) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{1}{2r}. \quad (3.74)$$

El factor de exacerbamiento de este funcional diverge a infinito como

$$F_x^{BSS}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{s}{\ln s}. \quad (3.75)$$

Un factor de exacerbamiento basado en la cota local de Lieb-Oxford [16] fue propuesto por Perdew Burke y Ernzerhof [6]. El fundamento físico detrás de este funcional es una cota global que establece cual es el valor más negativo que podría tomar la energía de intercambio. Al imponer la cota a nivel local estamos siendo más restrictivos, pero a la vez estamos garantizando su cumplimiento a nivel global. De esta forma proponen el siguiente factor de exacerbamiento,

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (3.76)$$

donde $\kappa = 0.804$. Para este funcional obtienen un valor de $\mu = 0.2195$ como se había explicado antes.

Para el funcional de energía de intercambio, Armiento y Kümmel [34] determinan que la derivada funcional en el límite asintótico de un sistema finito depende del valor propio del HOMO. Basándose en esta idea proponen un funcional para que el potencial de intercambio quede en términos del valor propio del HOMO. Además, para recuperar el desarrollo en gradientes, proponen un factor de exacerbamiento que tiene la siguiente forma:

$$F_x^{Armiento}(s) = 1 + B_1 s \ln(1 + s) + B_2 s \ln(1 + \ln(1 + a)), \quad (3.77)$$

con

$$B_1 = \frac{3}{5} \mu_{GE} + \frac{8\pi}{15} \quad y \quad B_2 = \mu_{GE} - B_1. \quad (3.78)$$

El factor de exacerbamiento propuesto por estos autores diverge como $s \ln s$, con lo cual el potencial de intercambio de la Ec. (2.18) tiene un comportamiento asintótico correcto. El valor de su potencial de intercambio tiende a $C(\varepsilon_{HOMO}) - (1/r)$, donde C es una constante que depende del valor propio del HOMO. Esta constante se puede eliminar aplicando un desplazamiento al potencial de intercambio en todos los puntos del espacio igual a $-C$, de manera que el límite asintótico sea solamente $-(1/r)$. Tal

desplazamiento no modifica los orbitales, pero permite introducir los efectos de la discontinuidad de la derivada de intercambio-correlación [28, 35], y modificar los valores propios.

Carmona-Espíndola et al. [36] proponen un funcional de energía de intercambio cuya característica importante es que su derivada funcional lleva a un potencial con el comportamiento asintótico correcto (CAP, por sus siglas en inglés) de $-(1/r)$. Desde hace tiempo se sabe que el comportamiento asintótico del potencial de intercambio juega un rol fundamental en la predicción de algunas de las propiedades del sistema. La propuesta para el factor de exacerbamiento de CAP es

$$F_x^{CAP}(s) = 1 - \frac{\alpha}{A_x} \frac{s \ln(1+s)}{1 + c \ln(1+s)}, \quad (3.79)$$

donde

$$c = \frac{\alpha}{(3\pi^2)^{1/3}} \quad \text{y} \quad \alpha = -A_x \mu, \quad (3.80)$$

y el valor de la constante A_x aparece en la Ec. (3.14). Es importante notar que el factor de exacerbamiento de estos autores diverge como,

$$F_x^{CAP}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} -\frac{(3\pi^2)^{1/3}}{A_x} s. \quad (3.81)$$

Estos autores concluyen que el funcional CAP en conjunto con la correlación de LYP [37] o PBE [6] dan buenos resultados, ya que están de acuerdo con métodos teóricos de mayor precisión basados en la función de onda y con resultados experimentales. Algo importante que mencionan estos autores es que el factor de exacerbamiento en el intervalo de $0 < s < 3$ es crucial para propiedades termodinámicas, cinéticas y estructurales, mientras que el comportamiento a valores de s grandes describe bien propiedades que dependen de funciones de respuesta, que están asociadas con el potencial de intercambio con el correcto potencial asintótico de $-1/r$.

Recientemente estos mismos autores [38] proponen un factor de exacerbamiento que casi cumple con el comportamiento asintótico correcto del potencial de intercambio, pero que además incluye la discontinuidad de la derivada. La forma de este factor de exacerbamiento se muestra a continuación,

$$F_x^{NCAP}(s) = 1 + \mu \tanh(s) \sinh^{-1}(s) \left(\frac{1 + \alpha((1 - \zeta)s \ln(1 + s) + \zeta s)}{1 + \beta \tanh(s) \sinh^{-1}(s)} \right), \quad (3.82)$$

con $\mu = 0.2195$, $\zeta = 0.3041$, $\alpha = 0.0166$ y $\beta = 0.0181$. El factor de exacerbamiento al igual que el mostrado en la Ec. (3.79) cuando $s \rightarrow \infty$ se comporta como,

$$F_x^{NCAP}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \sim s \quad (3.83)$$

Revisando el trabajo de Levy y Perdew [39] donde realizan escalamientos en coordenadas no uniformes para la energía de intercambio se puede obtener un comportamiento asintótico distinto para el factor de exacerbamiento GGA.

En general para el escalamiento uniforme que preserva el número de electrones N , se tiene que la densidad escalada se expresa como

$$\rho_\lambda(x, y, z) = \lambda^3 \rho(\lambda x, \lambda y, \lambda z), \quad (3.84)$$

donde definimos,

$$x' = \lambda x, \quad y' = \lambda y \quad y \quad z' = \lambda z, \quad (3.85)$$

por lo tanto,

$$dx dy dz = \frac{1}{\lambda^3} dx' dy' dz'. \quad (3.86)$$

Entonces integrando sobre la densidad escalada obtenemos que,

$$\lambda^3 \int \frac{1}{\lambda^3} \rho(\lambda x', \lambda y', \lambda z') dx' dy' dz' = N, \quad (3.87)$$

donde claramente se observa que se preserva el número de electrones.

En el caso del gradiente reducido de la densidad, s , presentado en la Ec. (3.18) evaluamos la densidad escalada y obtenemos que,

$$s_\lambda(x, y, z) \sim \frac{\lambda^3}{\lambda^4 \rho^{4/3}(\lambda \mathbf{r})} \sqrt{\left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial y'} \frac{\partial y'}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial z'} \frac{\partial z'}{\partial z} \right)^2}, \quad (3.88)$$

de donde podemos escribir la siguiente expresión como,

$$s_\lambda(x', y', z') \sim \frac{|\nabla' \rho(\mathbf{r}')|}{\rho^{4/3}(\lambda \mathbf{r}')} . \quad (3.89)$$

Aplicando este mismo análisis, pero ahora para el escalamiento no uniforme en coordenadas, tenemos que puede haber dos casos, en una o dos dimensiones.

- Escalamiento no uniforme en una dimensión.

La densidad escalada en este caso queda expresada como,

$$\rho_\lambda^x(x, y, z) = \lambda \rho(\lambda x, y, z), \quad (3.90)$$

integrando la expresión anterior es claro que se preserva el número de electrones.

Para el caso del escalamiento en coordenadas en una dimensión se considera el límite cuando $\lambda \rightarrow \infty$ y entonces tenemos que s adopta la siguiente forma,

$$s_\lambda^x(x, y, z) \sim \frac{\lambda}{\lambda^{4/3} \rho^{4/3}(\lambda \mathbf{r})} \sqrt{\left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial y'} \frac{\partial y'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial z'} \frac{\partial z'}{\partial z}\right)^2}, \quad (3.91)$$

reescribiendo la expresión anterior tenemos que,

$$s_\lambda^x(x, y, z) \sim \frac{\lambda}{\lambda^{4/3} \rho^{4/3}(\lambda \mathbf{r})} \sqrt{\left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial x'} \lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial y'}\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho(\lambda \mathbf{r})}{\partial z'}\right)^2}, \quad (3.92)$$

simplificando llegamos a que el gradiente queda expresado como,

$$s_\lambda^x(x, y, z) \underset{\lambda \rightarrow \infty}{\sim} \lambda^{2/3} \frac{|\nabla' \rho(\mathbf{r}')|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r}')}. \quad (3.93)$$

- Escalamiento no uniforme en dos dimensiones

Para este caso la densidad escalada queda expresada de la siguiente manera,

$$\rho_{\lambda\lambda}^{xy}(x, y, z) = \lambda^2 \rho(\lambda x, \lambda y, z), \quad (3.94)$$

donde al igual que en el caso anterior también se preserva la integral del número de electrones. Consideramos ahora el límite cuando $\lambda \rightarrow 0$, y hacemos el desarrollo para el gradiente reducido de la densidad escalado en dos dimensiones,

$$s_{\lambda\lambda}^{xy}(x, y, z) \sim \frac{\lambda^2}{\lambda^{8/3} \rho^{4/3}(\lambda\mathbf{r})} \sqrt{\left(\frac{\partial\rho(\lambda\mathbf{r})}{\partial x'}\frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho(\lambda\mathbf{r})}{\partial y'}\frac{\partial y'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho(\lambda\mathbf{r})}{\partial z'}\frac{\partial z'}{\partial z}\right)^2}, \quad (3.95)$$

de igual forma, que en el caso anterior expresamos el gradiente de la siguiente forma,

$$s_{\lambda\lambda}^{xy}(x, y, z) \sim \frac{\lambda^2}{\lambda^{8/3} \rho^{4/3}(\lambda\mathbf{r})} \sqrt{\left(\frac{\partial\rho(\lambda\mathbf{r})}{\partial x'}\lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho(\lambda\mathbf{r})}{\partial y'}\lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho(\lambda\mathbf{r})}{\partial z'}\lambda\right)^2} \quad (3.96)$$

y simplificando tenemos la siguiente expresión,

$$s_{\lambda\lambda}^{xy}(x, y, z) \underset{\lambda \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\lambda^{2/3}} \frac{|\nabla'\rho(\lambda\mathbf{r}')|}{\rho^{4/3}(\lambda\mathbf{r}')}. \quad (3.97)$$

Ahora con las propiedades de escalamiento del gradiente reducido se analiza la energía de intercambio. Levy y Perdew [39] muestran que, si se define,

$$B[\rho] = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_{xc}[\rho_\lambda], \quad (3.98)$$

entonces,

$$B[\rho] \geq -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.99)$$

así que,

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} B[\rho_\lambda^x] > -\infty \quad (3.100)$$

y

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda^{-1} B[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] > -\infty \quad (3.101)$$

ya que,

$$E_{xc}[\rho] \geq \lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_{xc}[\rho_\lambda], \quad (3.102)$$

entonces las dos ecuaciones anteriores implican que,

$$-E_{xc}[\rho] \leq -\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda^{-1} B[\rho_\lambda^x] < \infty \quad (3.103)$$

y

$$-E_{xc}[\rho] \leq -\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} B[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] < \infty. \quad (3.104)$$

Considerando la Ec. (3.17) que muestra la energía de intercambio para un funcional de tipo GGA, asumimos que el factor de exacerbamiento cuando $s \rightarrow \infty$ tiene la siguiente forma,

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} s^a \quad (3.105)$$

Ahora, en el caso del escalamiento no uniforme en una dimensión, usamos las Ecs. (3.85), (3.90) y (3.93) para realizar el siguiente análisis, tenemos que,

$$\rho_{\lambda}^{x4/3}(\mathbf{r}) = \lambda^{4/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}') \quad (3.106)$$

sustituyendo estos resultados en el integrando la energía de intercambio GGA en el límite cuando $s \rightarrow \infty$ obtenemos lo siguiente,

$$d\mathbf{r} \rho_{\lambda}^{x4/3}(\mathbf{r}) s_{\lambda}^{xa}(\mathbf{r}) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} d\mathbf{r}' \frac{1}{\lambda} \lambda^{4/3} \lambda^{2a/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}') s^a(\mathbf{r}'), \quad (3.107)$$

simplificando del lado derecho, obtenemos que,

$$d\mathbf{r} \rho_{\lambda}^{x4/3}(\mathbf{r}) s_{\lambda}^{xa}(\mathbf{r}) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} d\mathbf{r}' \lambda^{3 + \frac{1}{3} + \frac{2a}{3}} \rho^{4/3}(\mathbf{r}') s^a(\mathbf{r}'). \quad (3.108)$$

Por lo tanto, para el caso de una dimensión cuando $\lambda \rightarrow \infty$, si el exponente de λ es positivo, entonces de acuerdo a la Ec. (3.103), la integral diverge y la cota es violada. Por otro lado, si el exponente de λ es negativo, el límite de la Ec. (3.103) debe ser cero. Entonces se puede observar de la Ec. (3.108) que para cumplir este límite se requiere que $a \leq -1/2$.

Haciendo un análisis análogo para el escalamiento no uniforme en dos dimensiones usamos las Ecs. (3.85), (3.94) y (3.97). Entonces tenemos que la densidad en este caso se expresa como,

$$\rho_{\lambda\lambda}^{xy4/3}(\mathbf{r}) = \lambda^{8/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}'). \quad (3.109)$$

Sustituyendo estas expresiones en el integrando de la energía de intercambio de la Ec. (3.17) y considerando ahora el límite cuando $\lambda \rightarrow 0$ se obtiene que,

$$d\mathbf{r} \rho_{\lambda\lambda}^{xy 4/3}(\mathbf{r}) s_{\lambda\lambda}^{xy a}(\mathbf{r}) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} d\mathbf{r}' \frac{1}{\lambda} \frac{1}{\lambda^2} \lambda^{8/3} \lambda^{-2a/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}') s^a(\mathbf{r}'), \quad (3.110)$$

simplificando del lado derecho, obtenemos entonces,

$$d\mathbf{r} \rho_{\lambda\lambda}^{xy 4/3}(\mathbf{r}) s_{\lambda\lambda}^{xy a}(\mathbf{r}) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} d\mathbf{r}' \lambda^{-\frac{1}{3} - \frac{2a}{3}} \rho^{4/3}(\mathbf{r}') s^a(\mathbf{r}'). \quad (3.111)$$

Por los mismos argumentos utilizados para el escalamiento no uniforme en una dimensión, en esta caso cuando $\lambda \rightarrow 0$, se puede observar de la Ec. (3.111) que $a \geq -1/2$.

De este análisis tenemos que para el escalamiento no uniforme en una dimensión $a \leq -1/2$ y para el escalamiento no uniforme en dos dimensiones $a \geq -1/2$, esto implica que el único valor que puede tomar a es $-1/2$.

Por lo tanto, si $a = -1/2$ para que el límite de la Ec. (3.103) se cumpla, se necesita que,

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{1/2} F_x(s) < \infty, \quad (3.112)$$

lo que significa que,

$$\lim_{s \rightarrow \infty} F_x(s) \sim s^{1/2}. \quad (3.113)$$

La Ec. (3.113) satisface las cotas de las Ecs. (3.103) y (3.104), podemos ver que el factor de exacerbamiento debe decaer como $s^{-1/2}$ cuando $s \rightarrow \infty$. Esta misma conclusión se obtiene en el artículo de Levy y Perdeu.

Existen algunos funcionales de intercambio [18, 40-42] cuyo diseño se basa en la restricción propuesta por Levy y Perdeu [39], que satisfacen la relación demostrada en la Ec. (3.113). Los factores de exacerbamiento propuestos en las referencias [40-42] decaen a cero más rápido que $s^{-1/2}$ cuando $s \rightarrow \infty$, aun cuando, recientemente, Perdeu et. al. [43] confirma que el decaimiento del factor de exacerbamiento va exactamente como $s^{-1/2}$.

Los fundamentos físicos que hay detrás de la construcción de funcionales de energía de intercambio de tipo GGA, son herramientas fundamentales para desarrollar nuevos funcionales de energía cinética $T_s[\rho]$ del mismo tipo.

3.3. MetaGGA

Globalmente los funcionales GGA mejoran considerablemente los resultados obtenidos por LDA y la gran mayoría de estos funcionales dan muy buenos resultados para distintas propiedades químicas. Sin embargo, hay propiedades que requieren mayor precisión, por lo que se recurre a funcionales de tipo MetaGGA donde evidentemente las expresiones son más complejas y calcularlas implican un esfuerzo computacionalmente mayor.

La expresión general de un metaGGA está dada por la siguiente expresión [19],

$$E_x^{MGGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \varepsilon^{MGGGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \tau), \quad (3.114)$$

donde se aprecia que los funcionales de este tipo dependen de la densidad electrónica y su gradiente, también de la densidad de energía cinética orbital.

Este tipo de funcionales pueden incorporar la densidad de energía cinética orbital o el laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, razón por la cual requiere una mayor demanda computacional comparado con un funcional de tipo GGA.

3.4. HiperGGA

Otro tipo de funcionales con mayor complejidad son los llamados hiperGGA [19], estos funcionales añaden otro ingrediente en su construcción, una fracción de la densidad de energía de intercambio exacto $\varepsilon_x^{exacto}(\mathbf{r})$ que lleva a un potencial no local. La forma analítica de este tipo de funcionales se expresa como

$$E_x^{híbrido}[\rho(\mathbf{r})] = E_x^{GGA} + a(E_x^{exacto} - E_x^{GGA}), \quad (3.115)$$

donde a representa la fracción de intercambio exacto a utilizar. La energía de intercambio exacto tiene la siguiente forma,

$$E_x^{exacto} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (3.116)$$

La expresión anterior está en términos de los orbitales de KS, en caso de que se utilicen los orbitales de HF se tendría el intercambio de Hartree-Fock.

Existen varios beneficios de usar el intercambio exacto, uno de ellos es que el potencial de intercambio se aproxima al correcto comportamiento asintótico de $-1/r$ cuando $r \rightarrow \infty$.

Este tipo de funcionales también demandan mucho mayor esfuerzo computacional que los del escalón anterior.

3.5. Aproximación de Fase Aleatoria (RPA)

Esta aproximación usa todos los orbitales de KS, ocupados y desocupados, lo cual permite en principio tratar exactamente la correlación electrónica de largo alcance, por lo tanto, los resultados son compatibles con el intercambio exacto. RPA también proporciona la mayor parte de interacciones de Van der Waals, entre dos densidades muy separadas. Sin embargo, RPA describe pobremente la correlación electrónica de corto alcance [19]. Se espera que un RPA alcance la precisión que se requiere en el estudio de propiedades químicas.

Capítulo 4

Funcional de Energía Cinética

El funcional de energía cinética no interactuante en términos de la densidad electrónica es una cantidad que ha sido ampliamente estudiada, pero a la fecha no existe una aproximación que tenga la calidad óptima para el cálculo de propiedades químicas. Para diseñar el funcional de energía cinética no interactuante se utilizan las propiedades que existen para el funcional universal de energía cinética y de allí se extraen algunas condiciones físicas que deben cumplirse. Por ejemplo, por el teorema del virial [12, 44], la energía total de un sistema químico es exactamente igual en magnitud a la energía cinética, pero con signo contrario, en término de funcionales esto se expresa de la siguiente manera,

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -E[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.1)$$

Levy y Perdew [12] establecen que cuando la densidad escala como

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r}), \quad (4.2)$$

el funcional de energía cinética no interactuante debe cumplir con los escalamientos en coordenadas uniformes tal como se expresa a continuación.

$$T_s[\rho_\lambda(\mathbf{r})] = \lambda^2 T_s[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.3)$$

Por otro lado Hui y Levy [45] demuestran que el funcional de energía cinética no interactuante debe obedecer también los escalamientos en coordenadas no uniformes. La energía cinética no interactuante de KS por definición es una cantidad positiva definida,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] \geq 0. \quad (4.4)$$

Mientras que la densidad de energía cinética $t_s[\rho(\mathbf{r})]$ puede expresarse de dos formas distintas que integran al mismo valor, pero una de ellas puede llegar a ser negativa en algunos puntos del espacio. Otra propiedad conocida es la relación de escalamiento de espín del funcional de energía cinética [46] que es:

$$T_s[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}(T_s[2\rho_\uparrow(\mathbf{r})] + T_s[2\rho_\downarrow(\mathbf{r})]). \quad (4.5)$$

4.1. Primeras aproximaciones al Funcional de Energía Cinética

En la literatura hay una variedad de funcionales de energía cinética que sólo dependen de la densidad electrónica; en esta sección se presentarán algunas propuestas existentes y posteriormente algunas de ellas, se utilizarán para compararlas con las propuestas de este trabajo.

Tal como se mencionó antes, los primeros intentos de utilizar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para poder calcular la energía de un sistema químico, fue en 1927 en los trabajos de Thomas y Fermi (TF) [8, 9]. Estos autores propusieron una expresión para la energía cinética que se basa en el modelo del gas de electrones libres, su propuesta para la energía cinética del sistema es,

$$T_{TF}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_k^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (4.6)$$

donde $\varepsilon_k^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía cinética por partícula,

$$\varepsilon_k^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = C_{TF} \rho^{2/3}(\mathbf{r}), \quad (4.7)$$

C_{TF} es la constante de Thomas-Fermi,

$$C_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}. \quad (4.8)$$

Sustituyendo las Ecs. (4.7) y (4.8) en la expresión (4.6) tenemos la siguiente ecuación,

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.9)$$

La Ec. (4.9) se conoce como la aproximación de densidad local (LDA) para la energía cinética. En sistemas químicos reales, la densidad no es uniforme, al contrario, tiene variaciones rápidas cerca de los núcleos. En 1935 Weizsäcker [5] propone una corrección al término de TF, donde incluye el gradiente de la densidad para considerar las variaciones que tiene la densidad electrónica en un sistema real, este término se define de la siguiente manera,

$$T_W[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (4.10)$$

El funcional de Weizsäcker es exacto para sistemas de un electrón y para sistemas de dos electrones en estado basal singulete, por lo tanto, reproduce de manera exacta la energía de átomos hidrogenoides. En el trabajo de Gázquez y Ludeña [47] utilizando la matriz densidad de primer orden demuestran que el término de Weizsäcker es una componente natural del funcional de energía cinética, resultado que coincide con las conclusiones obtenidas por Sears et al. [48].

Tal y Bader [49] demuestran que el término de Weizsäcker, $T_W[\rho(\mathbf{r})]$, por sí mismo da una buena descripción de la densidad de energía cinética (KED) cerca de los núcleos donde la densidad electrónica varía rápidamente; además este término da el correcto comportamiento asintótico de la densidad electrónica cuando $r \rightarrow \infty$ [28, 49, 50].

El funcional de energía cinética $T_{TFW}[\rho(\mathbf{r})]$ puede expresarse como la suma del término de TF más la corrección de Weizsäcker,

$$T_{TFW}[\rho(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (4.11)$$

La energía cinética $T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ en adición con $T_W[\rho(\mathbf{r})]$ son requeridos para la densidad de variación lenta, pero es importante mencionar que la energía cinética que se obtiene de la Ec. (4.11) sobrestima la energía cinética exacta, por esta razón Yonei y Tomishima [51] proponen modular con un parámetro λ el término de Weizsäcker,

$$T_{TF\lambda W}[\rho(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \lambda \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (4.12)$$

Ellos obtienen un valor de $\lambda = 1/5$ ajustando las energías cinéticas a un conjunto de átomos hidrogenoides, obtienen buenos resultados para la energía cinética de Hartree-Fock para el caso de átomos.

Una aproximación importante para la energía cinética es el desarrollo en gradientes de $T[\rho(\mathbf{r})]$ respecto de la densidad electrónica [1, 52-54], la cual es válida para sistemas donde la densidad varía lentamente. El desarrollo en gradientes se expresa de la siguiente manera,

$$t[\rho(\mathbf{r})] = t_0[\rho(\mathbf{r})] + t_2[\rho(\mathbf{r})] + t_4[\rho(\mathbf{r})] \dots \quad (4.13)$$

donde $t[\rho(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía cinética, $t_0[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a la densidad de energía cinética de TF, expresada como,

$$t_0[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}), \quad (4.14)$$

el término $t_2[\rho(\mathbf{r})]$ es la corrección propuesta por Kirzhnits [52] cuya expresión está dada como un noveno del funcional de Weizsäcker, el término queda expresado de la siguiente manera,

$$t_2[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{72} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

Hodges [53] haciendo una corrección a la propuesta de Kirzhnits obtiene que el término de cuarto orden $t_4[\rho(\mathbf{r})]$ para el desarrollo en gradientes de la energía cinética está dado por,

$$t_4[\rho(\mathbf{r})] = \frac{(3\pi^2)^{-2/3}}{540} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \left[\left(\frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right) \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^4 \right]; \quad (4.16)$$

posteriormente en el trabajo de Murphy [54] se presenta el término de sexto orden del desarrollo en gradientes $t_6[\rho(\mathbf{r})]$, la expresión de la Ec. (4.17) es la correspondiente a este término.

$$t_6[\rho(\mathbf{r})] = \frac{(3\pi^2)^{-4/3}}{45360} \rho^{-1/3}(\mathbf{r}) \left[\begin{aligned} & 13 \left(\frac{\nabla\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 + \frac{2575}{144} \left(\frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^3 + \frac{249}{16} \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 \left(\frac{\nabla^4\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right) + \\ & \frac{1499}{18} \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 \left(\frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 - \frac{1307}{36} \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^2 \left(\frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \right) + \\ & \frac{343}{18} \left(\frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \right)^2 + \frac{8341}{72} \left(\frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right) \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^4 - \frac{1600495}{2592} \left(\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} \right)^6 \end{aligned} \right] \quad (4.17)$$

Es importante mencionar que el desarrollo en gradientes de $T[\rho(\mathbf{r})]$ no converge debido a que el término de sexto orden presentado en la Ec. (4.17) diverge en átomos

y moléculas para valores de r grandes, esto se debe a que la densidad electrónica en estos sistemas decae exponencialmente. Por otro lado la derivada funcional del término de cuarto orden $\delta t_4[\rho(\mathbf{r})]/\delta\rho(\mathbf{r})$ también diverge, lo cual es un problema cuando se quiere resolver la Ec. (2.11) de Euler-Lagrange que minimiza la energía de sistema [49, 54].

El desarrollo en gradientes de segundo orden $t_2[\rho(\mathbf{r})]$ de la energía cinética tiene un valor de $\lambda = 1/9$ en la Ec. (4.12); este valor resulta ser menor que el propuesto por Yonei y Tomishima [51] y con un error mucho mayor para el cálculo de las energías de Hartree-Fock.

Acharya et al. [55] proponen un funcional de energía cinética considerando explícitamente la variación de la densidad de carga en un átomo y aproximando la función de correlación de pares para electrones con espines opuestos. Al contrario de otros autores, ellos corrigen $T_W[\rho(\mathbf{r})]$ adicionando un factor multiplicativo sobre el término de TF.

$$T[\rho] = T_W[\rho(\mathbf{r})] + \gamma(N, Z)T_{TF}, \quad (4.18)$$

donde

$$\gamma(N, Z) = 1 - \frac{C_0}{N^{1/3}}. \quad (4.19)$$

Con $C_0 = 1.412$ para átomos neutros con un número de electrones menor a 55. Gázquez y Robles [56] demuestran que el funcional de energía cinética propuesto en la Ec. (4.18) se puede derivar tomando en cuenta que el número de electrones de un átomo es finito. Estos autores utilizan la función de correlación de pares y la matriz densidad de primer y segundo orden para obtener el mismo coeficiente que propusieron Acharya et al. [55]. Ellos expresan la densidad de energía cinética en términos de la matriz densidad de primer orden. Concluyen que el término de Weizsäcker representa correctamente la energía de los electrones de la capa interna, esto está de acuerdo con las conclusiones de Tal y Bader [49]. En 1983 Ludeña [57] haciendo uso de la función de correlación de pares que aparece en la definición de la matriz densidad de primer orden obtiene que el término de Thomas-Fermi efectivamente resulta ser la corrección al funcional Weizsäcker.

En un estudio realizado por Tal y Bader [49] sobre la densidad de energía cinética, escriben esta cantidad en términos de la matriz densidad de primer orden y expresan $t[\rho(\mathbf{r})]$ de dos formas distintas, a saber,

$$t_g[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}, \quad (4.20)$$

y

$$t_k[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}, \quad (4.21)$$

donde ambas expresiones se relacionan por un término del laplaciano de la densidad, por lo tanto, se puede escribir $t_g[\rho(\mathbf{r})]$ y $t_k[\rho(\mathbf{r})]$ una en función de la otra, quedando expresadas de la siguiente manera,

$$t_k[\rho(\mathbf{r})] = t_g[\rho(\mathbf{r})] - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (4.22)$$

La densidad de energía cinética expresada en la Ec. (4.20) es una función bien comportada en el sentido clásico, ya que únicamente toma valores positivos y finitos, mientras que la función de la Ec. (4.21) presenta regiones positivas y negativas. El diseño de funcionales de energía cinética se basa principalmente en modelar $t_g[\rho(\mathbf{r})]$. De todo su análisis, ellos concluyen que para poder diseñar correctamente un funcional de energía cinética es necesario modelar correctamente su comportamiento local, así mismo, otros autores como Wang et al. [58], Bartolotti et al. [59] y Zorita et al. [60] llegan a esta misma conclusión, y sugieren que para obtener un funcional que de buenos resultados es necesario incorporar la estructura de capas y los efectos no locales en la densidad de energía cinética.

4.2. GGA en la Energía Cinética

La expresión general para el funcional de energía cinética de tipo GGA es análoga a la Ec. (3.17) del intercambio, en este caso se expresa como

$$T_s^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_k^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) F_t^{GGA}(s) d\mathbf{r}, \quad (4.23)$$

donde ε_k^{LDA} se expresa en la Ec. (4.7) y corresponde a la densidad de energía cinética por electrón de un sistema uniforme, $F_t^{GGA}(s)$ es el factor de exacerbamiento para la energía cinética; al igual que en el intercambio esta función mide las desviaciones respecto al gas de electrones homogéneo y $s(\mathbf{r})$ es el gradiente adimensional reducido expresado en la Ec. (3.18).

En 1991 Lee et al. [61] propusieron por primera vez que la energía cinética podía verse como un funcional del gradiente adimensional reducido tipo GGA, tal como años antes se había planteado para la energía de intercambio, esto debido a la similitud que existe entre los funcionales expresados en la Ec. (4.24) y Ec. (4.25),

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = A_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) [1 + \chi s^2 + \dots] d\mathbf{r}, \quad (4.24)$$

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) [1 + \zeta s^2 + \dots] d\mathbf{r}, \quad (4.25)$$

y que corresponden al desarrollo en gradientes de la energía de intercambio y la energía cinética respectivamente, con $\chi = 10/81$ y $\zeta = 5/27$. De ambas ecuaciones se puede ver que el factor de exacerbamiento es el término que se encuentra entre corchetes y se aprecia que la diferencia entre ambos factores radica solamente en el valor del parámetro empleado. Basado en este hecho, estos autores proponen la hipótesis de que el factor de exacerbamiento que se utiliza para el funcional de intercambio GGA puede ser el mismo que se utiliza para la energía cinética (Conjoint Gradient Correction). Ellos proponen un funcional de energía cinética que tiene la misma expresión analítica del funcional de intercambio de Becke [33], pero ajustando dos parámetros de forma empírica para recuperar las energías cinéticas de Hartree-Fock para un conjunto de cinco gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe). Estos autores obtienen resultados favorables utilizando esta hipótesis.

Existen varios funcionales de energía cinética que emplean la hipótesis propuesta por Lee et al. [61]; algunos de estos estudios [62-65] muestran evidencia de que usar el

factor de exacerbamiento de los funcionales de energía de intercambio para la construcción de funcionales de energía cinética es una forma de obtener buenos resultados para algunos sistemas en particular. Es importante mencionar que en este tipo de trabajos se tienen que ajustar parámetros para obtener energías cinéticas adecuadas, lo que hace que estos funcionales sean empíricos.

Por otro lado en un estudio realizado por Cancio et al. [66] grafican la densidad de energía cinética de KS para un conjunto de moléculas, estos autores determinan que el desarrollo en gradientes de segundo orden expresado en la Ec. (4.15) predice correctamente el comportamiento exacto de la densidad de energía cinética, particularmente en regiones donde la densidad es pequeña, mientras que esta misma aproximación falla para el intercambio. Estos autores confirman que la hipótesis propuesta por Lee et al. [61] es una aproximación y que los factores de exacerbamiento para la energía cinética y la energía de intercambio no pueden ser exactamente los mismos.

Haciendo cortes en espacio real del desarrollo en gradientes de segundo orden para el agujero de intercambio, Perdew [67] determina que la aproximación de gradiente generalizada para la energía cinética queda determinada por,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \left[1 + \frac{5}{27} s^2 \right] d\mathbf{r}, \quad (4.26)$$

donde el factor de exacerbamiento queda expresado como,

$$F_t(s) = 1 + \frac{5}{27} s^2. \quad (4.27)$$

Debido a que los cortes en espacio real no tienen ningún efecto sobre la densidad de energía cinética [22], la expresión del factor de exacerbamiento que se obtiene recupera exactamente el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética mostrado en la Ec. (4.15). Es importante mencionar que la Ec. (4.26) cumple con las condiciones de escalamiento de la energía cinética no interactuante presentados en la Ec. (4.3).

Utilizando la hipótesis del desarrollo en gradientes conjunto para energía cinética Fuentealba y Reyes [62] proponen un funcional de energía cinética que tiene la misma forma analítica del funcional de intercambio PW86 [3],

$$F_t^{PW86K}(s) = (1 + c_1 s^2 + c_2 s^4 + 0.2s^6)^{1/15} \quad (4.28)$$

con $c_1 = 2.208$ y $c_2 = 9.270$, ambos son parámetros ajustados de forma empírica para recuperar las energías cinéticas de Hartree-Fock, estos autores proponen otros funcionales pero la propuesta de la Ec. (4.28) resulta ser la mejor.

Otro funcional basado en esta misma hipótesis es el propuesto por Tran y Wesolowski [64] cuyo factor de exacerbamiento esta expresado como,

$$F_t^{PBEK}(s) = 1 + k_T - \frac{k_T}{1 + \mu_T^{PBEK} s^2 / k_T}. \quad (4.29)$$

donde k_T y μ_T^{PBEK} son parámetros ajustados para recuperar las energías cinéticas de Hartree-Fock para un conjunto de cinco gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Estos autores prueban varios valores para estos parámetros y reportan que para $k = 0.8589$ y $\mu_T^{PBEK} = 0.2309$ se obtienen energías cinéticas muy buenas utilizando densidades de Hartree-Fock para el caso de átomos. Este factor de exacerbamiento tiene la misma forma analítica del funcional de intercambio PBE propuesto por Perdew et al. [6].

Karasiev et al. [65] empleando el factor de exacerbamiento PBE del intercambio y la hipótesis propuesta por Lee et al. [61] diseñan una familia de funcionales tipo PBE para cálculos de fuerzas interatómicas de Born-Oppenheimer. Una de sus propuestas es el funcional PBE2 cuyos parámetros se obtuvieron por minimización de una función error que compara la energía predicha por KS con la energía calculada con su funcional de energía cinética, ellos utilizan la molécula de SiO para su ajuste. El factor de exacerbamiento PBE2 tiene la siguiente forma,

$$F_t^{PBE2}(s) = 1 + \frac{c_{PBE2}}{1 + a_{PBE2} s^2}, \quad (4.30)$$

cuyos valores ajustados son $c_{PBE2} = 2.0309$ y $a_{PBE2} = 0.2942$. Estos autores concluyen que sus funcionales no predicen correctamente las fuerzas interatómicas, ni generan un mínimo en la superficie de energía potencial, debido a esto plantean que el desarrollo en gradientes conjunto de Lee et al. [61] no es correcto. Mencionan también que los parámetros ajustados son muy sensibles al sistema empleado.

Constantin et al. [30] construyen un funcional GGA para la energía cinética APBEK sin ningún empirismo. Ellos utilizan como modelo, los desarrollos asintóticos de átomos neutros en el límite de carga nuclear grande. Los resultados de estos autores proporcionan una evidencia para la hipótesis de Lee et al. [61] entre la energía cinética y la energía de intercambio en sistemas atómicos. Su funcional tiene la misma forma analítica que el funcional de intercambio PBE manteniendo el valor de $\kappa = 0.804$ y modificando el valor $\mu_T^{APBEK} = 0.23889$ para recuperar los desarrollos asintóticos de la energía cinética. Estos autores proponen también el funcional revAPBEK, que es una variante del funcional APBEK, pero ajustando el valor del parámetro κ_T con un valor de $\kappa_T^{revAPBEK} = 1.245$, este funcional mejora las propiedades termoquímicas para átomos grandes y moléculas.

Utilizando la forma analítica de la Ec. (3.76), que corresponde al funcional PBE del intercambio, Laricchia et al. [68] proponen dos funcionales basados en el trabajo de Constantin et al. [30], estos autores modifican el valor de μ_T para el funcional APBEK y revAPBEK por una función del gradiente adimensional reducido $s(\mathbf{r})$ que ayuda a realizar una interpolación entre el valor de μ_s^{GE2} que regresa el desarrollo en gradientes de segundo orden y el valor de μ_s^{MGE2} propuesto por Constantin para recuperar los desarrollos asintóticos de segundo orden para átomos neutros en el límite de carga nuclear grande, la expresión de interpolación es la siguiente,

$$\mu_s^{\text{int}}(s) = \frac{3\mu_s^{GE2} + 5s^2\mu_s^{MGE2}}{3 + 5s^2}, \quad (4.31)$$

con $\mu_s^{GE2} = 5/27$ y $\mu_s^{MGE2} = \mu_T^{APBEK} = 0.23889$. Estos autores concluyen que el factor de exacerbamiento revAPBEK es más exacto que el funcional revAPBEKint, mientras que el funcional APBEKint resulta dar mejores resultados que el funcional APBEK.

Otro funcional de energía cinética muy citado en la literatura y que está basado en el factor de exacerbamiento del intercambio PW91 [18] es propuesto por Lembarki y Chermette [69], su funcional llamado LC94 o PW91K es empírico, ya que está parametrizado para recuperar las energías cinéticas que se obtienen utilizando el funcional de intercambio PW91 en combinación con la correlación de LYP para este conjunto de átomos, He, He⁺, Ne y Ne⁺. La forma analítica de esta propuesta se presenta a continuación,

$$F_t^{LC94}(s) = \frac{1 + a_1^{LC} s \operatorname{arcsinh}(a_2^{LC} s) + (a_3^{LC} - a_4^{LC} e^{a_5^{LC} s^2}) s^2}{1 + a_1^{LC} \operatorname{arcsinh}(a_2^{LC} s) + a_6^{LC} s^4}, \quad (4.32)$$

con $a_1^{LC} = 0.093907$, $a_2^{LC} = 76.32$, $a_3^{LC} = 0.26608$, $a_4^{LC} = 0.080915$, $a_5^{LC} = 100$ y $a_6^{LC} = 0.000057767$. Dos de las constantes de este factor de exacerbamiento se ajustan para recuperar el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética expresado en la Ec. (4.15) en regiones donde el gradiente de la densidad es muy pequeño. Este funcional resulta ser uno de los mejores para el cálculo de energías cinéticas.

Debido a que los funcionales de energía cinética no reproducen correctamente propiedades termodinámicas, Ernzerhof [70] propone un funcional de tipo GGA que mejora estas propiedades, su factor de exacerbamiento está libre de parámetros empíricos, la forma de su funcional es la siguiente,

$$F_t^E(s) = \frac{135 + 28s^2 + 5s^4}{135 + 3s^2}. \quad (4.33)$$

Este factor de exacerbamiento cumple con dos condiciones importantes para la energía cinética, en el límite cuando $s \rightarrow 0$ se recupera el desarrollo en gradientes de la energía cinética y cuando $s \rightarrow \infty$ el factor de exacerbamiento recupera el funcional de Weizsäcker.

Una revisión muy completa sobre funcionales de energía cinética es elaborada por Tran y Wesolowski [71], estos autores presentan una lista de factores de exacerbamiento para la energía cinética que incluye desde las funciones más simples como LDA, hasta funcionales que dependen explícitamente del laplaciano adimensional reducido $q(\mathbf{r})$, llamados MetaGGAs.

4.2.1. Comportamientos asintóticos para el GGA de Energía Cinética

De forma análoga al caso del funcional de intercambio en esta sección se describe el comportamiento correcto del factor de exacerbamiento de energía cinética de tipo GGA cuando $s \rightarrow \infty$, en principio esto permite diseñar funcionales de energía cinética que cumplan con condiciones importantes en la construcción de funcionales de energía cinética.

Como se mencionó antes el término de Weizsäcker lleva al correcto comportamiento asintótico de la densidad electrónica cuando $r \rightarrow \infty$, por lo tanto, para que este comportamiento se vea reflejado en los funcionales de tipo GGA es necesario que el factor de exacerbamiento tenga la siguiente forma,

$$F_t^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{5}{3} s^2. \quad (4.34)$$

Substituyendo la Ec. (4.34) en la Ec. (4.23), y utilizando la expresión del gradiente reducido de la densidad $s(\mathbf{r})$, uno recupera la Ec. (4.10) que corresponde al funcional de Weizsäcker. De esta manera puede observarse que resolviendo la ecuación de Euler-Lagrange que resulte de minimizar la energía total sujeta a la restricción de que la densidad debe integrar al número de electrones en el sistema (ver Ec. (2.11)), cuando el factor de exacerbamiento tienda al valor dado en la Ec. (4.34) contendrá la derivada funcional del término de Weizsäcker, tal como se presenta a continuación,

$$\frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{\delta T_w[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.35)$$

La condición expresada en la Ec. (4.34) ha sido empleada para el diseño de diversos funcionales de energía cinética, por ejemplo [5, 70, 72, 73].

Algunos estudios demuestran que la energía cinética no interactuante debe cumplir ciertas cotas a nivel global, Lieb [74, 75] hace una conjetura acerca de que la suma del funcional de Thomas-Fermi presentado en la Ec. (4.9) con el funcional propuesto por Weizsäcker de la Ec. (4.10) representan una cota superior de la energía cinética, misma que Gázquez y Robles [63] demuestran y concluyen que esta cota se cumple para cuando el número de electrones del sistema tiende a infinito. Por otro lado, Lieb y Thirring [76] demuestran que el funcional de Thomas-Fermi por sí mismo es una cota inferior para los valores de la energía cinética. De este modo el funcional de energía cinética está acotado como,

$$C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \leq T_s[\rho(\mathbf{r})] \leq C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (4.36)$$

Utilizando información de la ecuación anterior se puede determinar el comportamiento del factor de exacerbamiento basado en la cota superior para la energía cinética no interactuante, tomando la desigualdad del lado derecho de la Ec. (4.36) podemos escribir que,

$$T_s^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] \leq C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (4.37)$$

Escribiendo la ecuación anterior en términos del factor de exacerbamiento y el gradiente reducido de la densidad $s(\mathbf{r})$ se tiene que,

$$C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) F_t^{GGA}(s) d\mathbf{r} \leq C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \left[1 + \frac{5}{3} s^2 \right] d\mathbf{r}. \quad (4.38)$$

considerando que el integrando de ambas funciones de la desigualdad anterior es integrable y que la desigualdad se debe cumplir localmente, tenemos que

$$C_{TF} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) F_t^{GGA}(s) \leq C_{TF} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \left[1 + \frac{5}{3} s^2 \right], \quad (4.39)$$

por lo tanto, la desigualdad que debe cumplir el factor de exacerbamiento de tipo GGA para cumplir con la cota superior de energía cinética la cual está dada por la siguiente expresión,

$$F_t^{GGA}(s) \leq 1 + \frac{5}{3} s^2. \quad (4.40)$$

Se puede observar de la Ec. (4.40) que en el límite cuando $s \rightarrow \infty$, el factor de exacerbamiento queda acotado como,

$$F_t^{GGA}(s \rightarrow \infty) \leq \frac{5}{3} s^2, \quad (4.41)$$

por lo tanto, el comportamiento asintótico expresado en la Ec. (4.34) cumple con esta condición.

Siguiendo el trabajo de Levy y Perdew [39] es posible aplicar escalamientos no uniformes en coordenadas para el caso de la energía cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$. El escalamiento en coordenadas no uniforme establece que

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} T[\rho_\lambda^x] < \infty. \quad (4.42)$$

Debido a que la forma analítica del funcional GGA del intercambio es la misma que para la energía cinética, para el caso del escalamiento no uniforme en una dimensión

repetimos el mismo análisis que en el capítulo anterior. Primero suponemos que el factor de exacerbamiento de la energía cinética cuando $s \rightarrow \infty$ va como,

$$F_t^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} s^b. \quad (4.43)$$

Entonces para el caso de una dimensión tenemos que las coordenadas escaladas x', y', z' , están expresadas en la Ec. (3.85), el diferencial de volumen en términos de las coordenadas escaladas se escribe como

$$dxdydz = \frac{1}{\lambda} dx'dy'dz'. \quad (4.44)$$

Hay que considerar que la densidad escalada para el caso de la energía cinética queda expresada de la siguiente manera,

$$\rho_\lambda^{x^{5/3}}(\mathbf{r}) = \lambda^{5/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}') \quad (4.45)$$

y se requiere el gradiente s_λ^x cuando $\lambda \rightarrow 0$, para esto se utiliza la expresión dada en la Ec. (3.92) y obtenemos que,

$$s_\lambda^x(x, y, z) \underset{\lambda \rightarrow 0}{\sim} \lambda^{-1/3} \frac{|\nabla' \rho(\mathbf{r}')|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r}')}. \quad (4.46)$$

Sustituyendo estos resultados en el integrando para el GGA de la energía cinética en el límite cuando $s \rightarrow \infty$ obtenemos que

$$d\mathbf{r} \rho_\lambda^{x^{5/3}}(\mathbf{r}) s_\lambda^{xb}(\mathbf{r}) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} d\mathbf{r}' \frac{1}{\lambda} \lambda^{5/3} \lambda^{-b/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}') s^b(\mathbf{r}'), \quad (4.47)$$

simplificando del lado derecho se llega a la siguiente expresión,

$$d\mathbf{r} \rho_\lambda^{x^{5/3}}(\mathbf{r}) s_\lambda^{xb}(\mathbf{r}) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} d\mathbf{r}' \lambda^{\frac{2}{3} - \frac{b}{3}} \rho^{5/3}(\mathbf{r}') s^b(\mathbf{r}'). \quad (4.48)$$

Por los mismos argumentos empleados para el caso del funcional de intercambio cuando $\lambda \rightarrow 0$ uno necesita que

$$\frac{2}{3} - \frac{b}{3} = 0 \quad (4.49)$$

y esto sólo ocurre si $b = 2$, lo cual implica que

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{-2} F_t(s) < \infty \quad (4.50)$$

y por lo tanto significa que debe cumplirse lo siguiente

$$\lim_{s \rightarrow \infty} F_t(s) \sim s^2. \quad (4.51)$$

El resultado de la Ec.(4.51) satisface la cota establecida en la Ec. (4.42). El factor de exacerbamiento de la energía cinética diverge como s^2 cuando $s \rightarrow \infty$, lo cual quiere decir que la Ec. (4.34) que corresponde a recuperar el término de Weizsäcker también cumple con esta condición.

4.3. Otras aproximaciones al funcional de Energía Cinética

Existen diversas propuestas para el funcional de energía cinética que dependen del laplaciano de la densidad, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, por ejemplo [53, 54, 66, 77-87], éstos se utilizan para la construcción de los funcionales de tipo MetaGGA en la energía de intercambio, varios de estos estudios demuestran que la presencia del laplaciano dentro del funcional de energía cinética mejora localmente la densidad de energía cinética, pero la presencia de este término implica un esfuerzo computacional mayor que cuando únicamente se incluye el gradiente de la densidad.

Tal como se expresa en la Ec. (4.22) de Tal y Bader [49] la energía cinética puede expresarse en términos del laplaciano de la densidad. En un trabajo de Yang et al. [78] estudian la densidad de energía cinética cuando se incorpora el laplaciano de la densidad al desarrollo en gradientes de segundo orden mostrado en las Ecs. (4.14) y (4.15), su propuesta para la densidad de energía cinética es la siguiente,

$$t_{MP}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) + \frac{1}{72} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} + c_{MP} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (4.52)$$

Estos autores realizan su estudio para diferentes valores de c_{MP} , determinando que el más adecuado corresponde a un valor de $c_{MP} = 1/12$. Ellos utilizan una función de corte con una idea similar a la de realizar cortes en espacio real, esto con el fin de quitar la divergencia del laplaciano cerca de los núcleos. Sus resultados muestran que la energía mejora respecto a otras aproximaciones utilizando densidades de Hartree-

Fock y que la presencia del laplaciano es crucial para reproducir la estructura de capas de la energía cinética.

El desarrollo en gradientes hasta cuarto orden de la energía cinética presentado en la Ec. (4.16) tiene la presencia del laplaciano, esta expresión vista como un factor de exacerbamiento en términos del laplaciano adimensional reducido $q(\mathbf{r})$, puede expresarse como,

$$F_t^{GEA4}(s, q) = 1 + \frac{5}{27} s^2(\mathbf{r}) + \frac{20}{9} q(\mathbf{r}) + \frac{8}{81} q^2(\mathbf{r}) - \frac{1}{9} s^2(\mathbf{r})q(\mathbf{r}) + \frac{8}{243} s^4(\mathbf{r}), \quad (4.53)$$

donde

$$q(\mathbf{r}) = \frac{1}{4k_F^2} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (4.54)$$

el valor del vector de Fermi k_F esta expresado en la Ec. (3.19). Como se mencionó antes, el desarrollo en gradientes hasta cuarto orden da buenos resultados para la energía cinética, es por eso que algunos autores trabajan con la Ec. (4.53) para proponer nuevos factores de exacerbamiento.

Perdew y Constantin [83] utilizando la densidad de energía cinética obtenida del desarrollo en gradientes hasta cuarto orden construyen un metaGGA de intercambio. Estos autores modifican el desarrollo en gradientes de la Ec. (4.53) para que cumpla con algunas condiciones físicas de la energía cinética, su factor de exacerbamiento está expresado de la siguiente manera,

$$F_t^{GEA-M}(s, q) = \frac{F_t^{GEA4}(s, q)}{\sqrt{1 + \left[\frac{\Delta(s, q)}{F_t^W(s)} \right]^2}}, \quad (4.55)$$

con

$$\Delta(s, q) = \frac{8}{81} q^2(\mathbf{r}) - \frac{1}{9} s^2(\mathbf{r})q(\mathbf{r}) + \frac{8}{243} s^4(\mathbf{r}) \quad (4.56)$$

y

$$F_t^W(s) = \frac{5}{3} s^2(\mathbf{r}), \quad (4.57)$$

donde $F_t^{GEA4}(s, q)$ es el factor de exacerbamiento del desarrollo en gradientes de cuarto orden mostrado en la Ec. (4.53), $F_t^W(s)$ es el factor de exacerbamiento de Weizsäcker y $\Delta(s, q)$ corresponde a la densidad de energía cinética del desarrollo en gradientes de cuarto orden expresado en la Ec. (4.16). Es importante mencionar que este funcional está libre de parámetros empíricos, fue construido de tal forma que elimina las divergencias del laplaciano cerca de los núcleos. La propuesta de estos autores cumple con las siguientes condiciones:

- a) cuando $s \rightarrow 0$ y $|q| \rightarrow 0$, $F_t^{GEA4-M}(s, q) = F_t^{GEA4}(s, q) + O(\Delta^2)$
- b) cuando $|q| \rightarrow \infty$, $F_t^{GEA4-M}(s, q) = 1 + F_t^W(s)$
- c) el factor de exacerbamiento está acotado $\left| F_t^{GEA4-M}(s, q) \right| < \left| F_t^{GEA4}(s, q) \right|$

Utilizando el factor de exacerbamiento mostrado la Ec. (4.55) Perdew y Constantin [83] construyen un funcional de energía cinética que interpola entre $F_t^{GEA4}(s, q)$ y $F_t^W(s)$, para eso utilizan una función suave que tiene la siguiente forma,

$$f_{ab}(z) = \begin{cases} 0, & z \leq 0 \\ \left(\frac{1 + e^{a/(a-z)}}{e^{a/z} + e^{a/(a-z)}} \right)^b, & 0 < z < a \\ 1, & z \geq a \end{cases} \quad (4.58)$$

donde los parámetros a y b son empíricos, y se ajustaron para minimizar el error en cálculos de energías para un conjunto de átomos, cúmulos y esferas jellium. Los valores óptimos que proponen estos autores son $a = 0.5389$ y $b = 3$. Su factor de exacerbamiento está expresado de la siguiente manera,

$$F_t^{PC}(s, q) = F_t^W(s) + z^{PC} f_{ab}(z^{PC}) \quad (4.59)$$

con

$$z^{PC} = F_t^{GEA4-M}(s, q) - F_t^W(s). \quad (4.60)$$

El funcional de la Ec. (4.59) en la región cerca de los núcleos satisface una condición muy importante para quitar la divergencia del laplaciano, $F_t^{PC}(s, q) = F_t^W(s)$ y a regiones mayores el funcional cumple con la siguiente condición, $F_t^{PC}(s, q) \geq F_t^W(s)$.

Utilizando la teoría del átomo semiclásico Constantin et al. [80] modifican el factor de exacerbamiento del desarrollo en gradientes de cuarto orden, de tal manera que no se modifiquen los términos de respuesta lineal $(1 + 5s^2(\mathbf{r})/27 + 8q^2(\mathbf{r})/81)$, estos autores indican que su propuesta es exacta cuando la carga nuclear Z tiende a infinito, en su propuesta únicamente se modifican las constantes de los dos últimos términos respecto de la Ec. (4.53), la ecuación siguiente muestra su propuesta,

$$F_t^{GE4m}(s, q) = 1 + \frac{5}{27} s^2(\mathbf{r}) + \frac{20}{9} q(\mathbf{r}) + \frac{8}{81} q^2(\mathbf{r}) - 0.2608 s^2(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}) + 0.1826 s^4(\mathbf{r}). \quad (4.61)$$

Smiga et al. [86] recientemente proponen un funcional de energía cinética con una forma analítica muy sencilla que sólo depende del laplaciano reducido de la densidad. Su propuesta es conservar el término de Thomas-Fermi y adicionarle el término correspondiente al laplaciano de la densidad que aparece en el desarrollo en gradientes de segundo orden mostrado en la Ec. (4.15), su funcional queda expresado de la siguiente manera,

$$F_t^{TFL}(q) = 1 + \frac{20}{9} q. \quad (4.62)$$

Para quitar la divergencia que provoca la presencia del laplaciano, regularizan el funcional de la Ec. (4.62). La regla de regularización aplicada por estos autores es tomar el valor máximo que resulta de comparar dos densidades de energía cinética, la densidad del funcional aproximado τ^{approx} con la densidad de energía cinética de Weizsacker $\tau^W(s)$, esta comparación se expresa de forma general como,

$$\tau^{approx(reg)} = \max(\tau^{approx}, \tau^W(s)). \quad (4.63)$$

La regularización en términos del factor de exacerbamiento para el caso del funcional TFLreg se expresa como,

$$F_t^{TFLreg}(s, q) = \max(F_t^{TFL}(q), F_t^W(s)). \quad (4.64)$$

Estos autores concluyen que el funcional TFLreg es la mejor aproximación para describir sistemas atómicos y moleculares a nivel local. Ellos consideran que incluir el laplaciano de la densidad $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, mejora considerablemente los resultados a nivel local, además de ser un ingrediente necesario en la construcción de funcionales de energía cinética.

En un trabajo posterior Mejia-Rodriguez y Trickey [85] estudian el comportamiento local de varios funcionales de energía cinética con el fin de mejorar los funcionales metaGGAs de energía de intercambio. Estos autores parametrizan varios funcionales de energía cinética que localmente dan buenos resultados, pero que usados para propiedades termodinámicas dan resultados muy pobres. Ellos utilizan el conjunto de los primeros 18 átomos para optimizar dos parámetros en los funcionales PC [83], TFLreg [86] y CR [81]. Logran mejorar localmente los tres funcionales, pero la mejor propuesta de estos autores corresponde al funcional TFLopt, cuyo factor de exacerbamiento queda expresado como,

$$F_t^{TFLopt}(s, q) = \max(1 - 0.203519s^2 + 2.513880q, F_t^W(s)). \quad (4.65)$$

Estos autores proponen el funcional PCopt que tiene un valor de $a = 1.78472$ y $b = 0.258304$ respecto del funcional PC mostrado en la Ec. (4.59), ellos mencionan que el funcional PC y PCopt localmente cerca de los núcleos se comportan aproximadamente como $1 + F_t^W(s)$, lo cual puede dar malos comportamientos de la densidad de energía cinética.

Varios de los funcionales de energía cinética que tienen dependencia en el laplaciano están regularizados para quitar las divergencias de este término cerca de los núcleos y constantemente se comportan igual que el funcional de Weizsäcker en esta región. De varios estudios se ha comprobado que hacer el proceso de regularización mejora la calidad de la densidad de energía cinética pero también hay que tener en cuenta que la densidad de energía de Kohn-Sham cerca de los núcleos no es estrictamente igual a la densidad de energía cinética de Weizsäcker, en el trabajo de Constantin et al. [88] y Della Sala et al. [89] se demuestra que la densidad de energía cinética cerca de los núcleos se comporta como,

$$\tau^{KS} = \tau^W(\rho_s(\mathbf{r})) + 3\tau^W(\rho_p(\mathbf{r})) \quad (4.66)$$

donde $\rho_s(\mathbf{r})$ y $\rho_p(\mathbf{r})$ son densidades de los orbitales tipo s y orbitales tipo p respectivamente, τ^{KS} es la densidad de energía cinética de Kohn-Sham y τ^W la densidad de energía de Weizsäcker. Se puede ver de la expresión (4.66) que cerca de los núcleos las capas p también contribuyen a la densidad de energía cinética.

En el trabajo de Della Sala et al. [90] realizan una revisión cronológica de varios funcionales de energía cinética que han sido utilizados para la construcción de

funcionales metaGGA de intercambio, en su mayoría estos funcionales de energía cinética tienen dependencia en el laplaciano de la densidad.

Existen otros tipos de aproximaciones al funcional de energía cinética, como los llamados no locales, por ejemplo [91-106], en el trabajo de Carter et al. [104] mencionan que las mejores aproximaciones a $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ son las que dependen de la función de respuesta lineal exacta de la densidad sujeta a pequeñas variaciones en el potencial para un gas de electrones uniforme. Wang y Teter [97] son de los primeros autores en escribir la densidad de energía cinética como,

$$t_s[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (4.67)$$

donde $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es una función de oscilación que relaciona la densidad evaluada en el punto \mathbf{r} con el efecto de oscilación que le provoca a la densidad del punto \mathbf{r}' . Esta función se obtiene a través de la teoría de respuesta lineal. La energía cinética no interactuante para un funcional no local puede expresarse de la siguiente manera,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \int \int \rho(\mathbf{r})f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (4.68)$$

La propuesta de Wang y Teter está diseñada para cálculos de materia condensada, en el caso de átomos moléculas o superficies no se obtienen resultados adecuados, la forma analítica de su aproximación se muestra a continuación,

$$\begin{aligned} T_s^{WT}[\rho(\mathbf{r})] = & \frac{48}{125} (3\pi^2)^{2/3} \int \int \rho^{5/6}(\mathbf{r})w_1'(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho^{5/6}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ & - \frac{21}{250} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \rho^{1/2}(\mathbf{r})\nabla^2\rho^{1/2}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.69)$$

En los trabajos de Wang et al. [95] y García-Aldea et al. [98, 100, 102] proponen funcionales de energía cinética no locales basados en la función de respuesta lineal, estos funcionales tienen la contribución del término de Weizsäcker. En estos trabajos concluyen que efectivamente usando funcionales no locales se obtienen excelentes resultados para el cálculo de energías cinéticas cuando se realizan cálculos de materia condensada.

Un funcional no local de energía cinética basado en los desarrollos propuestos por Liu y Parr es construido por Salazar et al. [93]. Su aproximación se basa en un desarrollo en series de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ que involucra potencias de $\rho(\mathbf{r})$. El factor de exacerbamiento propuesto por estos autores tiene una dependencia en la carga nuclear Z .

Recientemente Chakraborty et al. [94] proponen dos aproximaciones al funcional de energía cinética de tipo no local, sus funcionales se basan en la matriz de densidad reducida de primer orden y son construidos aproximando una función de densidad ponderada de uno y dos puntos. Estos autores tienen como objetivo generar una metodología que permita el diseño de funcionales de energía cinética que cumplan con el problema de N-representabilidad [107]. La forma general de su funcional se expresa de la siguiente manera,

$$T_s^{\text{WDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{8\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} - \frac{3\tilde{g}''(0)}{2} \int \rho(\mathbf{r})(k_F(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r}, \quad (4.70)$$

donde $k_F(\mathbf{r}) = \tilde{k}^{\text{1pt-WDA}}(\mathbf{r})$ y $k_F(\mathbf{r}) = \tilde{k}^{\text{2pt-WDA}}(\mathbf{r})$, estas cantidades representan su aproximación a la densidad ponderada de uno y dos puntos respectivamente. Los mejores resultados los obtienen utilizando su aproximación $T_s^{\text{2pt-WDA}}[\rho(\mathbf{r})]$, la cual corresponde con su función de densidad ponderada de dos puntos.

Karasiev et al. [108] expresan que los funcionales no locales o de dos puntos requieren un esfuerzo computacional mayor por lo que resulta más favorable hacer una búsqueda de funcionales de tipo local que reproduzcan la energía cinética de forma más aproximada. Esta tesis se centra en la búsqueda de aproximaciones locales para la energía cinética.

4.4. Aproximación OF-DFT

La teoría de funcionales de la densidad libre de orbitales (OF-DFT, por sus siglas en inglés) [1, 108-114] es una variación al método de KS en donde lo que se pretende, es reemplazar el término de energía cinética que tiene dependencia en un conjunto de orbitales por un término de energía cinética no interactuante que depende explícitamente de la densidad electrónica, de manera que resolver el problema de KS escala linealmente con el número de electrones del sistema.

Si observamos la Ec. (2.9), podemos notar que el esquema propuesto por HK es un método libre de orbitales, siendo este método la base para el desarrollo de la OF-DFT. En este esquema el funcional de energía cinética no interactuante se separa en dos contribuciones:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = T_W[\rho(\mathbf{r})] + T_\theta[\rho(\mathbf{r})], \quad (4.71)$$

donde $T_W[\rho(\mathbf{r})]$ representa el funcional de energía cinética de Weizsäcker expresado en la Ec. (4.10). Este término, como ya se mencionó antes, por sí mismo da una buena descripción de la densidad de energía cinética cerca de los núcleos donde la densidad de carga varía rápidamente [49], además el término de Weizsäcker cuando $r \rightarrow \infty$ lleva al comportamiento asintótico correcto de la densidad electrónica [28, 49, 50].

El término $T_\theta[\rho(\mathbf{r})]$ de la Ec. (4.71) se conoce como el funcional de energía cinética de Pauli y desafortunadamente se desconoce, este funcional contiene la información de la estructura de capas de la energía cinética. Ludeña [115] establece que la densidad de energía cinética de Pauli $t_\theta[\rho]$ debe ser una cantidad no local. En la literatura pueden encontrarse varias aproximaciones de tipo GGA del funcional de Pauli [72, 73, 116] cuyos resultados son razonables generalmente en el estudio de propiedades en sólidos.

Sustituyendo la Ec. (4.71) dentro de la Ec. (1.1) que corresponde a la energía de KS, se tiene que en el método de OF-DFT la energía total del sistema queda expresada de la siguiente manera,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_w[\rho(\mathbf{r})] + T_\theta[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.72)$$

Utilizando el segundo teorema de HK empleamos la Ec. (2.11) para minimizar la energía de OFDFT sujeta a la restricción de que la densidad integre al número de electrones, entonces se obtiene la ecuación de Euler,

$$v_W(\mathbf{r}) + v_\theta(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}) + V_J(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (4.73)$$

siendo $v_W(\mathbf{r})$ el potencial de la energía de Weizsäcker

$$v_W(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_w[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.74)$$

y $v_\theta(\mathbf{r})$ el potencial de Pauli

$$v_\theta(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_\theta[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.75)$$

La Ec. (4.73) contiene las derivadas funcionales que corresponden a los potenciales de la respectiva expresión de la energía.

March y Murray en 1960 establecen el concepto del potencial de Pauli [117], en estudios posteriores acerca de la raíz cuadrada de la densidad electrónica este término aparece de manera implícita [118-120]. En los trabajos publicados por Levy y Hui [121] y Levy y Görling [122] establecen que el potencial de Pauli debe ser una cantidad positiva definida $v_\theta(\mathbf{r}) \geq 0$, también determinan que la densidad de energía cinética de Pauli también lo es $t_\theta[\rho] \geq 0$. En un estudio realizado por March [123] se hace una revisión del concepto y la importancia del potencial de Pauli dentro del marco de la DFT. Trickey et al. [124] hacen un análisis de las condiciones necesarias que hay que tomar en cuenta para la construcción de este funcional. En general dos condiciones son necesarias cuando se diseña un funcional de Pauli de tipo GGA,

$$F_\theta(s) \geq 0 \quad (4.76)$$

y

$$v_\theta(\mathbf{r}) \geq 0. \quad (4.77)$$

Finzel [125] propone una nueva ruta para la construcción de funcionales de energía cinética partiendo de modelos del potencial de Pauli, ya que esta cantidad es un

ingrediente esencial para el diseño de funcionales de energía cinética, pues incorpora efectos atómicos de la capa interna causados por el principio de exclusión de Pauli. Siguiendo esta misma ruta, existen diversas propuestas para el potencial de Pauli $v_\theta(\mathbf{r})$ que incorporan información de la estructura de capas [126-132].

Finzel [133] presenta un grupo de funcionales de energía cinética modelando el factor de exacerbamiento de Pauli $F_\theta(s)$ los cuales están basados en la aproximación ELF (electron localization function). Las propuestas de esta autora están enfocadas a que cuando se calcule el potencial de Pauli con estos funcionales se recupere la estructura de capas debido a la información que incorpora el indicador ELF.

Una propuesta al funcional de Pauli de tipo GGA es realizada por Karasiev et al. [72]. Ellos hacen un estudio de materia condensada y proponen un funcional de energía cinética de este tipo que está basado en el funcional de intercambio VT84 [40]. El factor de exacerbamiento de estos autores es la siguiente,

$$F_\theta^{VT84K}(s) = 1 - \frac{\mu_T^{VT} s^2 e^{-\alpha^{VT} s^2}}{1 + \mu_T^{VT} s^2} + (1 + e^{-\alpha^{VT} s^{m/2}})(s^{-n/2} - 1). \quad (4.78)$$

Por lo tanto, usando la Ec. (4.71) el factor de exacerbamiento total para esta propuesta queda expresado como

$$F_t^{VT84K}(s) = 1 - \frac{\mu_T^{VT} s^2 e^{-\alpha^{VT} s^2}}{1 + \mu_T^{VT} s^2} + (1 + e^{-\alpha^{VT} s^{m/2}})(s^{-n/2} - 1) + \frac{5}{3} s^2, \quad (4.79)$$

donde $m = 8$ y $n = 4$.

La Ec. (4.79) para valores de s pequeños tiene el siguiente comportamiento

$$F_t^{VT84K}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + (5/3 + \alpha - \mu)s^2 + O(s^4), \quad (4.80)$$

con valores de $\alpha = 1.2965$ y $\mu_T^{VT} = 2.778$, de manera que el coeficiente de s^2 lleve al valor de $5/27$ tal como aparece en la Ec. (4.27) para recuperar el desarrollo en gradientes de segundo orden para la energía cinética. Este funcional diverge cuando $s \rightarrow \infty$ como se muestra en la Ec. (4.34) que corresponde a recuperar el funcional de Weizsäcker. El funcional de estos autores es considerado no empírico, ya que aunque está basado en la hipótesis de Lee et al. [61] las constantes se ajustan para recuperar condiciones físicas importantes de la energía cinética.

Luo et al. [73] proponen un factor de exacerbamiento de Pauli no empírico que cumple con las condiciones de las Ecs. (4.76) y (4.77), además su factor de exacerbamiento cumple con la siguiente condición,

$$F_{\theta}^{LKT}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 0. \quad (4.81)$$

Estos autores indican que su funcional describe correctamente propiedades en sólidos, como son energías y módulos de bulto. Su factor de exacerbamiento de energía cinética se expresa de la siguiente manera,

$$F_t^{LKT}(s) = \frac{1}{\cosh(\tilde{a}s)} + \frac{5}{3}s^2, \quad (4.82)$$

donde \tilde{a} se calibra para cumplir con la condición de Ec. (4.77), estos autores realizan sus cálculos con un valor de $\tilde{a} = 1.3$.

Contantin et al. [116] realizan un estudio de la calidad de los funcionales de Pauli utilizando el conjunto de los gases nobles para determinar distintas propiedades, estos autores utilizan la función gaussiana para proponer varios factores de exacerbamiento de Pauli de tipo GGA, sus propuestas cumplen la condición de la Ec. (4.76), además de imponer la siguiente restricción a sus factores de exacerbamiento,

$$F_{\theta}^{PG\tilde{\mu}}(s = 0) = 1. \quad (4.83)$$

La propuesta de este autor está dada por

$$F_{\theta}^{PG\tilde{\mu}}(s) = e^{-\tilde{\mu}s^2}, \quad (4.84)$$

donde $\tilde{\mu}$ determina un factor de exacerbamiento de Pauli diferente, por ejemplo el funcional PGS tiene un valor de $\tilde{\mu} = 40/27$; con este valor se recupera el desarrollo en gradientes de segundo orden para la energía cinética expresado en la Ec. (4.27). Si el valor de $\tilde{\mu} = 20/9$ se recupera el siguiente factor de exacerbamiento cuando $s \rightarrow 0$,

$$F_t^{PG\frac{20}{9}}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 - \frac{5}{9}s^2, \quad (4.85)$$

que corresponde a recuperar la singularidad del desarrollo en gradientes de segundo orden propuesto por estos autores. Haciendo una función que interpole los dos valores

de $\tilde{\mu}$ anteriores proponen que el factor de exacerbamiento de Pauli sea función del gradiente adimensional reducido s , por lo tanto, se expresa como

$$F_{\theta}^{PG\text{int}}(s) = e^{-\tilde{\mu}(s)s^2} \quad (4.86)$$

donde

$$\tilde{\mu}(s) = \tilde{\mu}_1 + (\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1) \frac{\tilde{\alpha}s^2}{1 + \tilde{\alpha}s^2}, \quad (4.87)$$

aquí $\tilde{\mu}_1 = 40/27$ y $\tilde{\mu}_2 = 20/9$. El funcional PGint expresado en la Ec. (4.86) también recupera el desarrollo en gradientes de la energía cinética cuando $s \rightarrow 0$. Estos autores concluyen que el funcional PGint y el funcional con $\tilde{\mu} = 20/9$ resultan estar entre los mejores para describir propiedades como energías cinéticas totales, energías de ionización y otras.

Es importante mencionar que actualmente el mayor número de estudios relacionados con el funcional de energía cinética no interactuante están basados en la OF-DFT, por ejemplo, en las referencias [114, 133-143] se pueden encontrar otras propuestas para el funcional de Pauli de tipo local y no local para la energía cinética.

Capítulo 5

Propuesta del Funcional de Energía Cinética

En este capítulo se presenta una nueva aproximación para el funcional de energía cinética no interactuante de tipo GGA. Este funcional se construyó a partir de utilizar la hipótesis de Lee et al [61] de una forma diferente a como ya se había explicado antes; el factor de exacerbamiento de energía cinética propuesto tiene los límites correctos de la energía cinética y una función de interpolación del intercambio que contiene la información de los cortes en espacio real y de la regla de suma que se mencionan en el capítulo 3.

También se explica la metodología de trabajo empleada y se discuten los resultados obtenidos.

5.1 Factor de exacerbamiento de energía cinética

Del capítulo anterior se puede apreciar que el funcional de energía cinética GGA se expresa como el producto de la aproximación de Thomas-Fermi mostrada en la Ec. (4.9) multiplicada por el factor de exacerbamiento que sólo depende del gradiente adimensional reducido $s(\mathbf{r})$,

$$T_s^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) F_t^{GGA}(s) d\mathbf{r}. \quad (5.1)$$

La construcción del funcional de energía de cinética GGA descansa en el comportamiento del factor de exacerbamiento $F_t^{GGA}(s)$.

Los factores de exacerbamiento propuestos se basan en una interpolación entre los límites conocidos de éste cuando $s(\mathbf{r})$ es pequeño y cuando $s(\mathbf{r})$ es grande. De acuerdo con el desarrollo en gradientes de la energía cinética expresado en la Ec. (4.15), cuando $s(\mathbf{r})$ es pequeña se debe satisfacer que

$$F_t^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + \mu_k s^2; \quad (5.2)$$

cumplir con la condición anterior implica que en $s = 0$ el factor de exacerbamiento es igual a 1 y se recupera la aproximación de Thomas-Fermi mostrada en la Ec. (4.9) que corresponde a recuperar el comportamiento del gas de electrones homogéneo.

En la Ec. (5.2) el parámetro μ_k se puede fijar de dos formas distintas, con un valor de $\mu_k = 5 / 27$ para recuperar exactamente el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética mostrado en la Ec. (4.15) y con el valor de $\mu_k = 0.23889$ propuesto por Constantin et al. [30] para recuperar los desarrollos asintóticos de segundo orden de la energía de átomos neutros en el límite de carga nuclear grande.

Cuando el gradiente adimensional reducido es grande se establece que asintóticamente el factor de exacerbamiento se comporte tal como se muestra en la Ec. (4.34), que corresponde a recuperar el término de Weizsäcker [5]. Para valores de $s \rightarrow \infty$ en la sección 4.2.1 se demostró que este comportamiento asintótico es el único que cumple con las condiciones físicas del factor de exacerbamiento de la energía cinética.

Por lo tanto, dado que se conocen los límites impuestos para valores de $s(\mathbf{r})$ pequeños y grandes, una forma de utilizar la hipótesis de Lee et al. [61] es emplear como función de interpolación el factor de exacerbamiento del funcional de intercambio PBE propuesto por Perdew et al. [6]; haciendo esto, es posible incorporar al factor de energía cinética información de los cortes en espacio real y la regla de suma para la densidad de intercambio.

El factor de exacerbamiento para la energía cinética no interactuante se expresa a continuación,

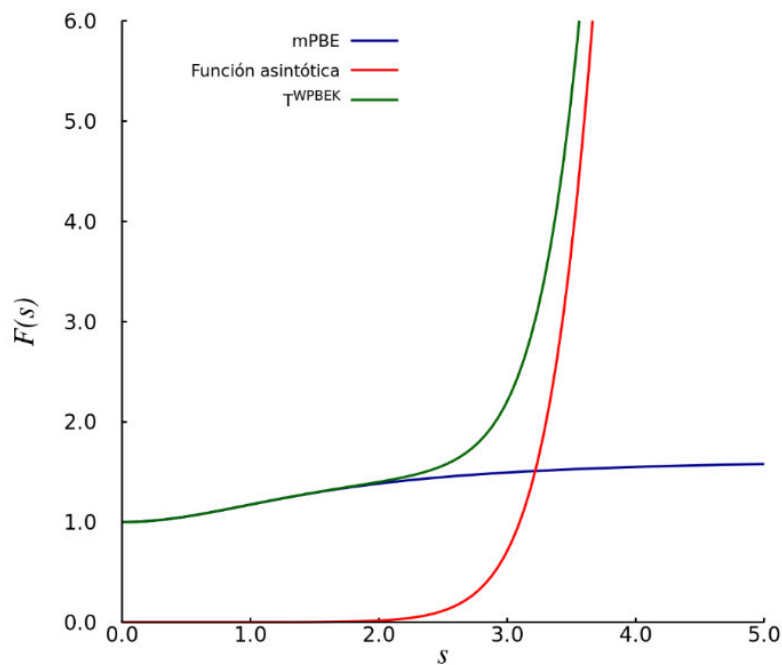
$$F_t^{WPBEK}(s) = \left(1 + \kappa_t - \frac{\kappa_t}{1 + \frac{\mu_k s^2}{\kappa_t}} \right) + \frac{5}{3} \left(\frac{1}{1 + e^{-A(s-s_0)}} \right) s^2, \quad (5.3)$$

donde κ_t es una cota propuesta por Perdew utilizada en el factor de exacerbamiento PW91, cuyo valor es $k = 0.641$. El valor de $s_0 = 4$ se fijó de tal manera que el comportamiento asintótico del factor de exacerbamiento apareciera aproximadamente para valores de $s \geq 3$, ya que se sabe que la región físicamente importante para la energía está entre $0 < s < 3$ [23-25]. El valor de $A = 3$ se obtiene

de tal manera que la función sigmoide de la Ec. (5.4) ayude a incorporar de forma suave el comportamiento asintótico de la Ec. (4.34),

$$f_{\text{asintótica}}(s) = \left(\frac{1}{1 + e^{-A(s-s_0)}} \right). \quad (5.4)$$

El factor de exacerbamiento de la Ec. (5.3) se muestra en la Gráfica 5.1, en donde también se muestran las dos contribuciones que tiene este factor de exacerbamiento, mPBE corresponde al funcional PBE modificado que ayuda a incorporar el desarrollo en gradientes de segundo orden, mientras que el otro término es la función asintótica de la Ec. (5.4) que se encarga de mantener el límite correcto para valores grandes del gradiente reducido. Se puede notar que desde $s = 2$ el comportamiento asintótico de Weizsäcker comienza a tener un efecto importante para el factor $F_t^{WPBEK}(s)$.



Gráfica 5.1. Construcción del factor de exacerbamiento $F_t^{WPBEK}(s)$.

5.2 Metodología

Una vez diseñadas las propuestas del factor de exacerbamiento de la energía cinética se procedió a su validación haciendo cálculos de estructura electrónica post-SCF, que consiste en obtener una densidad convergida para poder evaluar la calidad de los funcionales propuestos.

Los funcionales de energía cinética se programaron en el paquete computacional NWChem6.5 [144] y posteriormente se utilizó la densidad de Hartree-Fock para calcular la energía cinética de dichos funcionales. Se utilizaron 3 conjuntos de prueba para validar estos funcionales, los cuales se etiquetan de la siguiente manera:

Conjunto **A18**. Este conjunto contiene los primeros 18 átomos de la tabla periódica (H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl y Ar).

Conjunto **GN**. Este conjunto contiene los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Conjunto **M30**. Este conjunto contiene 30 moléculas (NH₃, H₂O, HF, C₆H₅CH₃, CH₃-(CH₂)₆-CH₃, C₆H₅OH, C₆H₅Cl, SiH₄, CH₃C-O-CH₂CH₃, C₄H₄NH, C₆H₅F, H₂S, PCl₃, HCl, LiF, HCN, CO, CH₃OH, N₂, O₂, CO₂, Na₂, Si₂, P₂, S₂, Cl₂, NaCl, CCl₄, CS₂ y CH₄).

Para los cálculos de los conjuntos A18 y GN se utilizó un conjunto de base UGBS [145] ya que esta base se construyó para alcanzar el límite de Hartree-Fock, mientras que para el conjunto M30 se utilizó un conjunto de base Def2-TZVPP [146, 147].

En una primera etapa se determinó la calidad de los funcionales propuestos a nivel global calculando la desviación absoluta media (MAD); esta cantidad compara la energía cinética obtenida con el método de Hartree-Fock respecto de la aproximación propuesta, el MAD se expresa como

$$MAD = \frac{1}{M} \sum_i^M \left| T_i^{ref}[\rho(\mathbf{r})] - T_i^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})] \right|, \quad (5.5)$$

donde M indica el número de sistemas estudiados para cada conjunto de prueba, $T_i^{ref}[\rho(\mathbf{r})]$ aquí corresponde a la energía cinética de Hartree-Fock de los elementos del conjunto de prueba y $T_i^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética obtenida utilizando la aproximación al funcional de energía cinética propuesto.

Los funcionales propuestos que tienen un MAD razonable respecto a las energías de Hartree-Fock y de otras propuestas presentadas en la literatura son los candidatos para evaluar su calidad a nivel local.

Para determinar la calidad a nivel local de un funcional se utilizaron tres indicadores. El indicador σ [148], mide directamente el error absoluto que se comete en la descripción local de la densidad de energía cinética para un sistema determinado, este indicador se define como

$$\sigma = \frac{\int |t_s^{orb}[\rho(\mathbf{r})] - t_s^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})]| d\mathbf{r}}{T_s^{ref}[\rho(\mathbf{r})]}, \quad (5.6)$$

donde $t_s^{orb}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a la densidad de energía cinética de Hartree-Fock, $t_s^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía cinética de la aproximación propuesta y $T_s^{ref}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de Hartree-Fock. Finalmente se reporta un promedio de los valores de σ para cada conjunto de prueba,

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{M} \sum_i^M \sigma_i \quad (5.7)$$

Smiga et al. [86] proponen el indicador Δ_α utilizado principalmente para describir la calidad de funcionales metaGGAs; aquí resulta muy útil este indicador porque mide directamente el error que se comete en la aproximación del factor de exacerbamiento, y se define como,

$$\Delta_\alpha = \frac{1}{N} \int \frac{|t_s^{orb}[\rho(\mathbf{r})] - t_s^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})]|}{t_{TF}[\rho(\mathbf{r})]} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.8)$$

donde N es el número de electrones del sistema estudiado, $t_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi, $t_s^{orb}[\rho(\mathbf{r})]$ la densidad de energía cinética de Hartree-Fock y $t_s^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})]$ la densidad de energía cinética de la aproximación propuesta. Al igual que el indicador σ , para un mejor análisis de los resultados reportamos un valor de $\bar{\Delta}_\alpha$ promedio para cada conjunto estudiado,

$$\bar{\Delta}_\alpha = \frac{1}{M} \sum_i^M \Delta_{\alpha i}. \quad (5.9)$$

Otro indicador utilizado para medir el comportamiento local es Δ_α^{near} . Este indicador fue propuesto por Mejia-Rodríguez y Trickey [85], quienes argumentan que los indicadores de las Ecs. (5.6) y (5.8) tienden a enfatizar los errores en una región del espacio en particular, σ está más dirigida a la región donde la densidad de energía cinética tiene su máximo, que corresponde a la región cerca de los núcleos, por el contrario Δ_α favorece la región lejos de los núcleos. El indicador de estos autores toma como referencia la Ec. (5.8) haciendo un balance en las regiones del espacio y colocando una restricción radial cerca de los núcleos, el indicador Δ_α^{near} está expresado como

$$\Delta_\alpha^{near} = \frac{4\pi}{N^{near}} \int_0^4 \frac{|t_s^{orb}[\rho(\mathbf{r})] - t_s^{Aprox}[\rho(\mathbf{r})]|}{t_{TF}[\rho(\mathbf{r})]} \rho(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r}, \quad (5.10)$$

donde N^{near} es el número de electrones del sistema estudiado encerrado en una esfera de radio igual a 4 Bohr. Este radio es suficientemente grande para incluir sistemas de gran tamaño. Al igual que con los otros indicadores, se reporta el promedio de este indicador, expresado de la siguiente manera

$$\bar{\Delta}_\alpha^{near} = \frac{1}{M} \sum_i^M \Delta_{\alpha i}^{near}. \quad (5.11)$$

Posteriormente se realizó un análisis sobre la importancia que tiene incorporar el laplaciano adimensional reducido $q(\mathbf{r})$ de la Ec. (4.54) dentro del factor de exacerbamiento de la energía cinética. Para algunas aproximaciones propuestas de $F_t^{GGA}(s)$ se adicionó el término del laplaciano que aparece en el desarrollo en gradientes de segundo orden de la Ec. (4.15), esto es,

$$F_t(s, q) = F_t^{GGA}(s) + \frac{20}{9} q. \quad (5.12)$$

Se analizó el efecto de este factor de exacerbamiento utilizando el indicador σ presentado en la Ec. (5.6) y para el caso de la mejor propuesta GGA se aplicó el proceso de regularización mostrado en la Ec. (4.64) el cual se utiliza en funcionales que tienen dependencia en el laplaciano de la densidad.

Una vez establecidas las mejores aproximaciones al funcional de energía cinética, se realizó un estudio de diferentes propiedades termodinámicas y cinéticas para determinar que tan bien se describen estas propiedades con los funcionales propuestos

en este trabajo. Para este estudio todos los cálculos fueron hechos en el paquete NWChem6.5. Se realizaron cálculos post-SCF utilizando la densidad convergida del método de Kohn-Sham con el funcional de intercambio y correlación PBE [6]. Las propiedades termodinámicas y cinéticas calculadas son las siguientes:

- Calores de formación del conjunto G3/99 [149] (223 moléculas).
- Potenciales de ionización del conjunto IP13/3 [150] (6 moléculas).
- Afinidades electrónicas del conjunto EA13/3 [151] (7 moléculas).
- Afinidades protónicas del conjunto PA8 [152, 153] (8 moléculas).
- Energías de enlace de sistemas de interacción débil de los conjuntos HB6/04 [154], CT7/04 [154], DI6/04 [154], WI7/05 [155] y PPS5/05 [155] (31 sistemas)
- Barreras de reacción para los estados de transición hacia adelante y hacia atrás de 19 reacciones de transferencia de hidrogeno del conjunto HTBH38/04 [155-158].
- Barreras de reacción para los estados de transición hacia adelante y hacia atrás de 19 reacciones de transferencia sin hidrogeno del conjunto NHTBH38/04 [155-158].

Para el conjunto G3/99 se utilizó la geometría de equilibrio calculada con B3LYP/631-G(2df, p) [159]. En los conjuntos IP13/3 y EA13/3 se utilizó la geometría de equilibrio reportada en la referencia [160]. Las geometrías usadas en las especies neutras y aniones del conjunto PA8 es MP2(full)/6-31G (2df,p) [161]. Los cálculos para los calores de formación y las barreras de reacción se realizaron con un conjunto base gaussiana Def2-TZVPP mientras que, para los potenciales de ionización, afinidades electrónicas, afinidades protónicas y energías de enlace de interacción débil se calcularon con un conjunto de base 6-31++G (d, p).

Para el cálculo de estas propiedades se programó en el código de estructura electrónica NWChem6.5 que la energía total del sistema tuviera la contribución de la aproximación al funcional de energía cinética post-SCF, para esto únicamente se reemplazó el término correspondiente a la energía cinética de Kohn-Sham de la Ec. (2.13) por la energía cinética del funcional propuesto.

La metodología aplicada a los funcionales de energía cinética propuestos en este trabajo también se utilizó en varios funcionales de energía cinética ya propuestos en la literatura, dichos funcionales se presentaron en el capítulo anterior. Esto ayuda para comparar la calidad de nuestro funcional respecto de otros ya existentes.

5.3 Discusión de resultados

Para el factor de exacerbamiento de la Ec. (5.3) se utilizó el valor de $\mu_k = 0.23889$, ya que este valor da los mejores resultados en el cálculo de la energía cinética.

Tabla 5.1. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas con el funcional T_s^{WPBEK} .

A18	T_s^{HF}	T_s^{WPBEK}
H	0.5000	0.5236
He	2.8617	2.9137
Li	7.4327	7.5395
Be	14.5730	14.5851
B	24.5293	24.4672
C	37.6900	37.5907
N	54.4045	54.4707
O	74.8142	74.5869
F	99.4114	99.0241
Ne	128.5470	128.4247
Na	161.8590	161.8879
Mg	199.6146	199.7287
Al	241.8773	242.1224
Si	288.8546	289.2382
P	340.7193	341.2931
S	397.5065	398.0907
Cl	459.4831	460.0965
Ar	526.8177	527.5483
MAD	---	0.2463

Tabla 5.2. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas con el funcional T_s^{WPBEK} .

GN	T_s^{HF}	T_s^{WPBEK}
He	2.8617	2.9137
Ne	128.5470	128.4247
Ar	526.8177	527.5483
Kr	2752.0547	2752.2036
Xe	7232.1384	7232.6655
Rn	21866.7679	21863.0648
MAD	---	0.8807

Tabla 5.3. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas con el funcional T_s^{WPBEK} .

M30	T_s^{HF}	T_s^{WPBEK}
NH ₃	56.1279	56.0221
H ₂ O	75.9756	75.7352
HF	100.0116	99.7366
C ₆ H ₅ CH ₃	269.4321	269.3693
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	313.0685	313.0543
C ₆ H ₅ OH	305.2386	304.8820
C ₆ H ₅ Cl	689.2744	689.8268
SiH ₄	291.2468	291.7174
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	230.7444	230.4362
C ₄ H ₄ NH	210.8945	210.7047
C ₆ H ₅ F	329.2726	328.8722
H ₂ S	398.6174	399.2231
PCl ₃	1718.9362	1721.4190
HCl	460.0035	460.6749
LiF	92.7087	92.4855
HCN	106.9714	106.8033
CO	112.6027	112.2587
CH ₃ OH	114.9284	114.6580
N ₂	108.7383	108.3515
O ₂	149.4633	148.8005
CO ₂	187.3857	186.8291
Na ₂	323.6385	323.5282
Si ₂	577.6237	578.3851
P ₂	681.2811	682.2815
S ₂	794.8742	796.0506
Cl ₂	918.7706	920.0036
NaCl	621.3568	622.0797
CCl ₄	1875.4283	1877.8700
CS ₂	832.7463	833.8577
CH ₄	40.1412	40.1880
MAD	---	0.5984

En las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran las energías cinéticas de cada uno de los elementos de los conjuntos estudiados, A18, GN y M30 respectivamente, también se

presenta el resultado de la desviación absoluta media para dichos conjuntos. Se puede observar que para el conjunto A18 se obtiene un MAD de 0.2463 Hartrees, en el conjunto GN el MAD obtenido es de 0.8807 Hartrees y para el conjunto M30 se obtiene MAD de 0.5984 Hartrees; de estos resultados se puede apreciar que el conjunto GN tiene un mayor error en la descripción de la energía cinética, esto se debe a que en este conjunto hay sistemas con un número de electrones mayor.

La energía cinética que se obtiene con el funcional T_s^{WPBEK} para los sistemas estudiados sobrestima la energía cinética obtenida con el método de Hartree-Fock.

Utilizando el funcional T_s^{WPBEK} como referencia se propuso el funcional $T_s^{WPBEKreg}$ cuyo propósito es estudiar el efecto que tiene el laplaciano reducido de la densidad dentro del factor de exacerbamiento de energía cinética, este funcional se obtiene aplicando la regla de regularización expresada en la Ec. (4.63) al factor de exacerbamiento F_t^{WPBEK} , por lo tanto se tiene que,

$$F_t^{WPBEKreg}(s, q) = \max \left(F_t^{WPBEK}(s) + \frac{20}{9}q, F_t^W(s) \right). \quad (5.13)$$

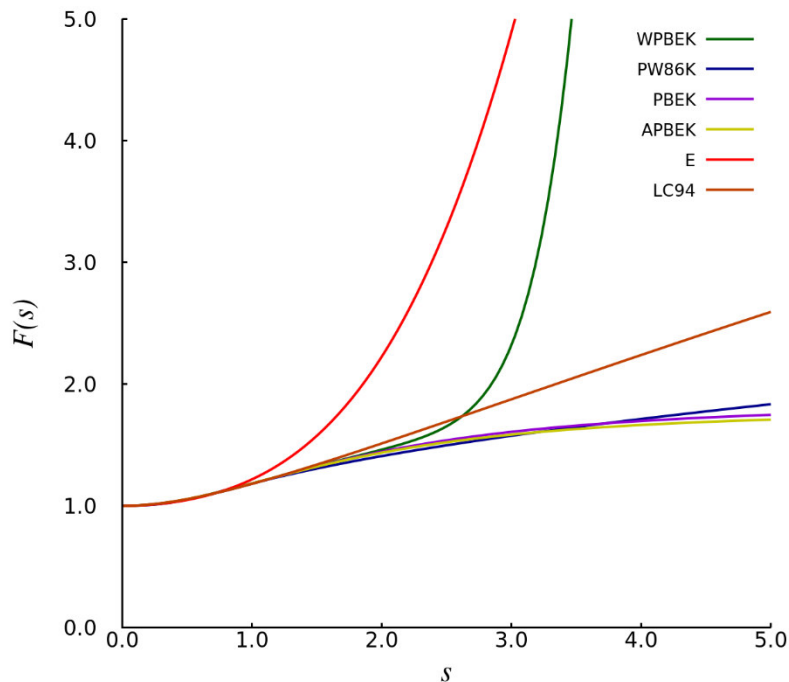
Cuando se incorpora el laplaciano de la densidad al factor de exacerbamiento WPBEK, éste puede tener regiones negativas cerca de los núcleos debido a la divergencia del laplaciano en esta región, es por eso que al aplicar la regla de regularización mostrada en la Ec. (5.13), se sustituye el factor de exacerbamiento que contiene el laplaciano de la densidad por el factor de exacerbamiento de Weizsäcker, esto hace que en la región cercana a los núcleos domine Weizsäcker y se mantenga una densidad de energía cinética positiva.

Para comparar los resultados de los factores de exacerbamiento WPBEK y WPBEKreg presentados en las Ecs. (5.3) y (5.13) se aplicó la metodología de este trabajo a varios funcionales de energía cinética ya reportados en la literatura. Los funcionales de tipo GGA utilizados para comparar son: el funcional T_{TF} propuesto por Thomas-Fermi [8, 9] expresado en la Ec. (4.9), el funcional T_W propuesto por Weizsäcker [5] expresado en la Ec. (4.10), el funcional T_{TFW} de la Ec. (4.11), el funcional T_s^{PW86K} propuesto por Fuentealba y Reyes [62] mostrado en la Ec. (4.28), el funcional T_s^{PBEK} de Tran y Wesolowski [64] presentado en la Ec. (4.29), el funcional T_s^E de Ernzerhof [70] de la Ec. (4.33) y el funcional T_s^{LC94} propuesto por

Lembarki y Chermette [69] mostrado en la Ec. (4.32). Para hacer una comparación más completa también se utilizaron funcionales de energía cinética que tienen dependencia en el laplaciano reducido de la densidad, estos funcionales son: el funcional T_s^{GEEA4} expresado en la Ec. (4.53) que corresponde al desarrollo en gradientes de cuarto orden de la energía cinética [53], el funcional T_s^{GEEAm} propuesto por Constantin et al. [80] presentado en la Ec. (4.61), los funcionales T_s^{GEEA-M} y T_s^{PC} de Perdew y Constantin [83] mostrados en la Ecs. (4.55) y (4.59), respectivamente, el funcional $T_s^{TFLLreg}$ propuesto por Smiga et al. [86] presentado en la Ec. (4.64), los funcionales T_s^{TFLOpt} de la Ec. (4.65) y T_s^{PCopt} de Mejia-Rodriguez y Trickey [85] y los funcionales no locales $T_s^{1pt-WDA}$ y $T_s^{2pt-WDA}$ propuestos por Chakraborty et al. [94] presentados en la Ec. (4.70).

La Tabla 5.4 muestra los resultados obtenidos del cálculo de la desviación absoluta media para los tres conjuntos estudiados para diferentes funcionales de energía cinética. Se puede observar claramente que el funcional T_s^{WPBEK} da el mejor MAD para el conjunto A18 cuyo valor es 0.2463 Hartrees, seguido por los funcionales empíricos T_s^{PBEK} y T_s^{PW86K} con valores muy cercanos de 0.3156 Hartrees y 0.2463 Hartrees respectivamente. Los funcionales que tienen dependencia en el laplaciano de la densidad incluido el funcional $T_s^{WPBEKreg}$ tienen MADs mayores respecto a los funcionales de tipo GGA. El funcional no local de dos puntos $T_s^{2pt-WDA}$ tiene un MAD de 1.3868 Hartrees, el cual está por arriba del T_s^{WPBEK} , mientras que los funcionales T_s^E , T_s^{LC94} y T_s^{APBEK} que están considerados en la literatura como de los mejores dan valores del MAD bastante aceptables, sin embargo, el funcional T_s^{WPBEK} da los mejores resultados para este conjunto. En el conjunto GN, considerado crucial por generar errores mayores en la descripción de la energía cinética, claramente se observa que el funcional T_s^{WPBEK} es el mejor por tener un MAD menor respecto del resto de los funcionales; este funcional es el único con un MAD menor a 1 Hartree. En este conjunto nuevamente la mayoría de los funcionales con dependencia en el laplaciano dan errores mucho mayores respecto de los funcionales de tipo GGA, excepto el funcional T_s^{GEEA4} que tiene un MAD de 3.8167 Hartrees cuyo valor se encuentra entre los resultados obtenidos por los funcionales T_s^{LC94} y T_s^{APBEK} , incluso este funcional da un MAD mucho menor comparado con el funcional GGA empírico T_s^{PW86K} . En el

conjunto M30 se observa una tendencia similar respecto a los resultados del conjunto A18, siendo así el funcional T_s^{WPBEK} el que da el mejor MAD con un valor de 0.5984 Hartrees. Los funcionales $T_s^{WPBEKreg}$, T_s^{TFLopt} , T_s^{PCopt} , T_{TF} , T_W y T_{TFW} para los 3 conjuntos estudiados tienen MADs muy grandes comparado con el resto de los funcionales. El funcional T_s^{WPBEK} resulta ser el mejor en la descripción de la energía cinética para los tres conjuntos estudiados. Los factores de exacerbamiento de energía cinética de tipo GGA que dan un mejor MAD para el conjunto A18 de la Tabla 5.4 están representados en la Gráfica 5.2, donde se puede observar que los factores de exacerbamiento F_t^E y F_t^{WPBEK} divergen muy rápido debido a que ambos funcionales están construidos para recuperar el término de Weizsacker, en la región entre $0 < s < 2$ para el gradiente reducido de la densidad prácticamente todos los funcionales mantienen el mismo comportamiento a excepción del factor de exacerbamiento F_t^E que en $s = 1$ comienza a separarse del resto de los factores de exacerbamiento presentados. Los factores de exacerbamiento F_t^{PW86K} , F_t^{PBEK} y F_t^{APBEK} mantienen un comportamiento parecido entre ellos para valores del gradiente mayores a dos.



Gráfica 5.2. Factores de exacerbamiento de tipo GGA presentados en la literatura.

Tabla 5.4. Tabla comparativa de la desviación absoluta media (MAD) calculada para varios funcionales de energía cinética.

Funcional	MAD (Hartrees)		
	A18	GN	M30
T_s^{WPBEK}	0.2463	0.8807	0.5984
$T_s^{WPBEKreg}$	11.4156	185.2485	30.0365
T_{TF}	12.8796	260.6701	33.1951
T_W	60.9796	3390.0997	150.6337
T_{TFW}	96.2238	1767.4281	249.088
T_s^{PW86K}	0.3233	11.8306	0.7866
T_s^{PBEK}	0.3156	2.079	0.7787
T_s^{APBEK}	0.5513	5.0433	1.382
T_s^E	0.5135	22.8293	1.5302
T_s^{LC94}	0.363	3.1312	0.9151
T_s^{GEA4}	1.5265	3.8167	4.0624
T_s^{GEAm}	5.6556	53.0145	14.9343
T_s^{GEA-M}	1.7739	5.9496	4.9018
T_s^{TFLreg}	0.5691	56.8662	1.607
T_s^{TFLopt}	7.2461	206.2285	18.263
T_s^{PC}	1.2161	10.1384	3.7919
T_s^{PCopt}	8.7093	464.2503	20.567
$T_s^{1pt-WDA}$	5.4456	---	---
$T_s^{2pt-WDA}$	1.3868	---	---

Como se mencionó antes, para analizar el comportamiento local de los funcionales de energía cinética se utilizaron tres indicadores distintos; en la Tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos por el indicador σ para cada conjunto estudiado, se reporta el valor promedio expresado en la Ec. (5.7).

De la Tabla 5.5 se puede notar que los funcionales T_s^{TFLreg} , T_s^{TFLopt} , T_s^{PC} y T_s^{PCopt} en los tres conjuntos estudiados dan una mejor descripción local de la densidad de energía cinética. Esto va de acuerdo a la discusión de W. Yang et al. [78], quienes argumentan que la presencia del laplaciano es crucial para la correcta descripción de

la densidad de energía cinética. Seguido de estos cuatro funcionales se tiene el funcional $T_s^{WPBEKreg}$ cuyos valores de $\bar{\sigma}$ se encuentran por debajo del resto de funcionales mostrados en la tabla; esta misma tendencia ocurre para los tres conjuntos estudiados. El funcional T_W da el mejor valor de $\bar{\sigma}$ comparado con el resto de funcionales de tipo GGA, esto se debe a que el indicador $\bar{\sigma}$ enfatiza el error cerca de los núcleos tal como indican Mejia-Rodríguez y Trickey [85] y cerca de los núcleos el funcional de Weizsäcker da una buena descripción de la densidad de energía cinética [28, 49]. Los funcionales de tipo GGA mostrados en esta tabla dan resultados muy cercanos entre ellos en el cálculo del indicador $\bar{\sigma}$ en los 3 conjuntos estudiados.

Tabla 5.5. Valores de $\bar{\sigma}$ calculados para varios funcionales de energía cinética.

Funcional	Valores de $\bar{\sigma}$		
	A18	GN	M30
T_s^{WPBEK}	0.5302	0.4289	0.5274
$T_s^{WPBEKreg}$	0.1263	0.1119	0.1265
T_{TF}	0.5356	0.4333	0.5299
T_W	0.2366	0.4158	0.2857
T_{TFW}	0.7798	0.6217	0.7579
T_s^{PW86K}	0.532	0.431	0.5256
T_s^{PBEK}	0.5324	0.4316	0.5263
T_s^{APBEK}	0.533	0.432	0.5268
T_s^E	0.5144	0.4215	0.516
T_s^{LC94}	0.5323	0.4317	0.5267
T_s^{GGA4}	0.2042	0.1692	0.1973
$T_s^{GGA_m}$	0.2388	0.1925	0.2212
T_s^{GGA-M}	0.2011	0.1667	0.1949
T_s^{TFLreg}	0.075	0.0726	0.0852
T_s^{TFLopt}	0.0433	0.0466	0.0574
T_s^{PC}	0.0595	0.0733	0.0692
T_s^{PCopt}	0.0470	0.0683	0.0509

Tabla 5.6. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ calculados para varios funcionales de energía cinética.

Funcional	Valores de $\bar{\Delta}_\alpha$		
	A18	GN	M30
T_s^{WPBEK}	0.9243	0.956	1.1581
$T_s^{WPBEKreg}$	1.0551	1.1195	0.8018
T_{TF}	1.8496	1.9141	1.8145
T_W	0.4022	0.7232	0.7813
T_{TFW}	0.5141	0.5555	0.6782
T_s^{PW86K}	1.7783	1.8383	1.7327
T_s^{PBEK}	1.7781	1.8388	1.7327
T_s^{APBEK}	1.7788	1.8394	1.733
T_s^E	1.0282	1.0737	1.2108
T_s^{LC94}	1.7633	1.8238	1.7225
T_s^{GE4-M}	0.3895	0.4289	0.3571
T_s^{TFLreg}	0.1729	0.1861	0.2303
T_s^{TFLopt}	0.1654	0.1714	0.2105
T_s^{PC}	0.1894	0.3097	0.177
T_s^{PCopt}	0.3303	0.367	0.2941

El indicador Δ_α también mide la calidad de los funcionales de forma local, tal como mencionan Mejia-Rodríguez y Trickey [85] este indicador enfatiza el error en la región lejana a los núcleos, en la Tabla 5.6 se puede notar que los mejores resultados en los tres conjuntos estudiados para el indicador $\bar{\Delta}_\alpha$ corresponden a los funcionales T_s^{TFLreg} , T_s^{TFLopt} y T_s^{PC} . Los funcionales T_W y T_{TFW} dan un valor $\bar{\Delta}_\alpha$ que está por arriba de los funcionales de tipo GGA, tal como ocurría para el indicador $\bar{\sigma}$, la presencia del término de Weizsäcker es de gran importancia cerca y lejos de los núcleos. Tal como se puede observar en los resultados ayuda localmente a la descripción de la densidad de energía cinética. Para este indicador el funcional T_s^{WPBEK} describe mejor la densidad de energía cinética con respecto al resto de los funcionales de tipo GGA mostrados en la Tabla 5.6, incluso da mejores resultados del indicador $\bar{\Delta}_\alpha$ en los conjuntos A18 y GN que el funcional $T_s^{WPBEKreg}$, el cual tiene la presencia del laplaciano reducido de la densidad. El funcional T_{TF} tiene el valor

de $\bar{\Delta}_\alpha$ mayor de todos los funcionales debido a que este funcional no tiene dependencia ni en el gradiente reducido, ni el laplaciano reducido de la densidad, por lo que la descripción local es la que más se aleja de la densidad de energía cinética de Hartree-Fock. Los funcionales T_s^{PW86K} , T_s^{LC94} , T_s^{PBEK} y T_s^{APBEK} dan valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ cercanos a 2 Hartrees, mientras que los funcionales T_s^E y $T_s^{WPBEKreg}$ dan valores alrededor de 1 Hartree. El valor de $\bar{\Delta}_\alpha$ no varía mucho respecto de cada conjunto estudiado.

Tabla 5.7. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ calculados para varios funcionales de energía cinética.

Funcional	Valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$		
	A18	GN	M30
T_s^{CW1}	1.0921	1.3449	1.0408
T_s^{CW2}	1.0025	1.1678	1.0447
T_s^{WPBEK}	0.8434	0.9251	0.9825
$T_s^{WPBEKreg}$	0.3716	0.6030	0.2326
T_{TF}	1.1445	1.4206	1.0827
T_W	0.3964	0.7118	0.7494
T_{TFW}	0.5027	0.5455	0.6404
T_s^{PW86K}	1.0806	1.3472	1.0128
T_s^{PBEK}	1.0796	1.3473	1.0124
T_s^{APBEK}	1.0802	1.3477	1.0124
T_s^E	0.8573	0.9991	0.9473
T_s^{LC94}	1.0708	1.3346	1.0092
T_s^{GEA4}	0.7856	0.4422	0.2266
T_s^{GE4m}	1.9867	1.256	0.3004
T_s^{GE4-M}	0.2298	0.3424	0.2254
T_s^{TFLreg}	0.1105	0.1316	0.1862
T_s^{TFLopt}	0.089	0.1044	0.1581
T_s^{PC}	0.3648	0.3974	0.3888
T_s^{PCopt}	0.1699	0.2804	0.1639

El indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.8) propuesto por Mejia-Rodríguez y Trickey [85] ayuda a que el indicador $\bar{\Delta}_\alpha$ no enfatice el error para regiones de r grandes, concentrándose en medir el error en la región importante para la energía. En la Tabla 5.7 se presentan los valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ para varios funcionales de energía cinética. Los valores que se obtienen para $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ en la mayoría de los casos son menores que los valores reportados en la Tabla 5.6 para el indicador $\bar{\Delta}_\alpha$. De la Tabla 5.7 se puede observar que los funcionales T_s^{TFLreg} y T_s^{TFLOpt} son los mejores funcionales para describir la densidad de energía cinética utilizando este indicador para los tres conjuntos estudiados. El funcional $T_s^{WPBEKreg}$ al igual que otros funcionales que dependen del laplaciano reducido de la densidad describen de una mejor manera la densidad de energía cinética. Nuevamente los funcionales de tipo GGA son los que tienen valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ más grandes, siendo T_W y T_{TFW} los funcionales que dan valores más bajos de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ respecto de los otros funcionales de tipo GGA y el funcional de T_{TF} da los valores más grandes para $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$. Se mantiene una semejanza entre los valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ para los tres conjuntos y también un orden de jerarquía similar a lo que se observa en la Tabla 5.6.

Tal como se mencionó antes, de los resultados de las tablas mostradas es claro que la presencia del laplaciano es necesaria para una mejor descripción local de la densidad de energía cinética, sin embargo la presencia del laplaciano también altera de manera significativa los valores globales de la energía cinética, esto puede verse claramente al comparar el funcional T_s^{WPBEK} contra el funcional $T_s^{WPBEKreg}$, cuya forma analítica prácticamente es la misma salvo que el primero no depende del laplaciano reducido de la densidad y da el menor MAD para los tres conjuntos estudiados.

Para comprobar el efecto del laplaciano reducido de la densidad, pero sin alterar los valores de energía cinética se adicionó a varios funcionales de tipo GGA el término laplaciano reducido de la densidad del desarrollo en gradientes de segundo orden, tal como aparece en la Ec. (5.12), aplicando esta ecuación a los funcionales que aparecen en Tabla 5.8, se puede observar que la incorporación del laplaciano mejora localmente la descripción de la energía cinética, por esta razón los valores de $\bar{\sigma}$ para todos los funcionales de esta tabla son menores si se compara con los resultados que se muestran en la Tabla 5.5. Para los conjuntos A18 y GN se observa que los funcionales

T_{TF} , T_s^{WPBEK} , T_s^{PW86K} , T_s^{PBEK} , T_s^{APBEK} , T_s^E y T_s^{LC94} tienen un valor de $\bar{\sigma}$ semejante al reportado para los funcionales T_s^{GGA} , $T_s^{GGA_m}$ y T_s^{GGA-M} de la Tabla 5.5, mientras que los funcionales T_{TF} y T_{TFW} no mejoran significativamente cuando se les adiciona el término del laplaciano. Para el conjunto M30 los funcionales T_{TF} y T_{TFW} son los únicos que presentan valores de $\bar{\sigma}$ semejantes a los que se obtenían para los funcionales GGA de la Tabla 5.5.

Tabla 5.8. Valores de $\bar{\sigma}$ calculados para varios funcionales de energía cinética de tipo GGA adicionando la contribución del laplaciano adimensional reducido.

Funcional	Valores de $\bar{\sigma}$		
	A18	GN	M30
T_s^{WPBEK}	0.2095	0.1752	0.2035
T_{TF}	0.1698	0.1441	0.1716
T_W	0.5485	0.5766	0.5168
T_{TFW}	0.7826	0.5955	0.7343
T_s^{PW86K}	0.2083	0.1732	0.2056
T_s^{PBEK}	0.2071	0.1724	0.2042
T_s^{APBEK}	0.2079	0.1731	0.2050
T_s^E	0.2365	0.1912	0.2093
T_s^{LC94}	0.2072	0.1726	0.2039

El hecho de incluir el laplaciano de la densidad tal como está expresado en la Ec. (5.12) no altera el resultado de la integral del funcional de energía cinética, pero si modifica el comportamiento local de la densidad de energía cinética, este hecho es importante pues reafirma la idea de que el laplaciano reducido de la densidad es un ingrediente esencial en la construcción de funcionales de energía cinética.

Las energías cinéticas y los valores de los indicadores calculados con los distintos funcionales de energía cinética para cada elemento de los conjuntos A18, GN y M30 pueden consultarse con más detalle en el Apéndice D.

Tabla 5.9. Propiedades termodinámicas para funcionales GGA (kcal/mol).

Funcional	Calores de Formación	Potenciales de Ionización	Afinidades electrónicas	Afinidades protónicas	Energías de enlace de sistemas de interacción débil
T_s^{WPBEK}	102.71	66.40	38.77	23.19	13.13
T_{TF}	254.71	75.86	41.94	46.61	6.53
T_W	3996.17	431.77	177.87	56.4	93.81
T_{TFW}	3100.17	148.56	150.67	143.22	68.36
T_s^{PW86K}	113.15	68.66	37.56	33.31	4.45
T_s^{PBEK}	109.19	70.04	38.35	32.65	4.12
T_s^{APBEK}	110.56	70.09	38.25	32.69	4.24
T_s^E	431.62	74.51	45.76	15.16	16.47
E_x^{LDA}	118.32	5.31	6.62	5.65	3.61

Para finalizar esta sección se analizaron algunas propiedades termodinámicas y cinéticas para diferentes funcionales de energía cinética de tipo GGA. La Tabla 5.9 muestra los MAD obtenidos para el cálculo de las propiedades termodinámicas, en la última fila de esta tabla aparecen los resultados utilizando las energías SCF del funcional de intercambio E_x^{LDA} mostrado en la Ec. (3.13). Para el caso de los calores de formación se observa que el funcional T_s^{WPBEK} da un MAD de 102.71 kcal/mol cuyo valor es el menor respecto de los funcionales presentados en esta tabla, incluso este valor es menor que el obtenido por un cálculo de KS con el funcional de intercambio LDA, el cual da un MAD de 118.32 kcal/mol. Los funcionales T_s^{APBEK} , T_s^{PW86K} y T_s^{PBEK} dan MADs razonables respecto del funcional E_x^{LDA} , mientras que los funcionales T_W y T_{TFW} dan errores mucho mayores para el cálculo de calores de formación. En el caso de los potenciales de ionización, afinidades electrónicas y afinidades protónicas se observa que los errores obtenidos por los funcionales reportados se encuentran bastante alejados del MAD que se obtiene con el funcional E_x^{LDA} , el funcional T_s^{WPBEK} da un MAD de 66.40 kcal/mol para los potenciales de ionización y es el mejor resultado respecto del resto de los funcionales GGA. Los funcionales T_s^{PW86K} , T_s^{PBEK} , T_s^{APBEK} y T_s^{WPBEK} tienen un MAD semejante en el

conjunto de afinidades electrónicas, mientras que el funcional T_s^E da un MAD de 15.16 kcal/mol para el conjunto de afinidades protónicas, cuyo valor es el que más se acerca al funcional E_x^{LDA} . Para el conjunto que tiene las energías de enlace de sistemas de interacción débil se observa que el mejor MAD corresponde a los funcionales T_s^{PW86K} , T_s^{PBEK} y T_s^{APBEK} ya que dan errores muy cercanos al valor que se obtiene con E_x^{LDA} .

Tabla 5.10. Barreras de reacción para funcionales GGA (kcal/mol).

Funcional	Reacciones de transferencia de hidrógeno hacia adelante	Reacciones de transferencia de hidrógeno hacia atrás	Reacciones de transferencia sin hidrógeno hacia adelante	Reacciones de transferencia sin hidrógeno hacia atrás
T_s^{WPBEK}	63.48	70.11	61.00	86.15
T_{TF}	32.60	47.43	49.92	74.35
T_W	255.22	228.31	80.73	159.94
T_{TFW}	279.37	237.22	82.86	156.21
T_s^{PW86K}	48.96	54.94	48.27	72.20
T_s^{PBEK}	49.36	54.92	48.47	72.92
T_s^{APBEK}	49.15	54.82	48.38	72.78
T_s^E	80.88	78.71	60.11	88.65
E_x^{LDA}	18.41	17.16	14.02	12.51

En la tabla 5.10 se muestran las propiedades cinéticas para diversos funcionales de energía cinética de tipo GGA, al igual que en la mayoría de las propiedades termodinámicas los funcionales de energía cinética de esta tabla dan MADs muy grandes para todos los conjuntos en comparación con los resultados que se obtienen con un cálculo SCF LDA. El funcional T_{TF} da el mejor MAD para tres conjuntos de prueba, éstos son; las barreras de reacción de transferencia de hidrógeno hacia adelante y hacia atrás y las barreras de reacción de transferencia sin hidrógeno hacia adelante. Los MADs de los funcionales T_W y T_{TFW} son los mayores en todos los conjuntos, esto indica que estos funcionales describen muy mal las propiedades cinéticas. El funcional propuesto en este trabajo T_s^{WPBEK} , da un MAD similar al

obtenido por los funcionales T_s^{PW86K} , T_s^{PBEK} , T_s^{APBEK} y T_s^E e incluso resultados mejores. Los resultados obtenidos de las Tablas 5.9 y 5.10 indican que los funcionales de energía cinética de tipo GGA no predicen correctamente propiedades termodinámicas y cinéticas.

Capítulo 6

Funcional de Pauli

En el capítulo anterior se mostró que el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) es capaz de recuperar las energías cinéticas de diferentes sistemas químicos con una precisión mayor que la de los funcionales de energía cinética existentes en la literatura, pero localmente este funcional tiene un error semejante al del resto de los funcionales de tipo GGA, todos ellos son superados por funcionales que dependen del laplaciano reducido de la densidad, los cuales describen mejor la densidad de energía cinética. En este capítulo se presentan diferentes propuestas al funcional de Pauli de tipo GGA, se explica la metodología empleada y se discuten los resultados obtenidos.

6.1. Condiciones para el factor de exacerbamiento de Pauli

Utilizando la Ec. (4.71) la energía cinética de Pauli por definición está dada por

$$T_\theta[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] - T_W[\rho(\mathbf{r})] \quad (6.1)$$

donde $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía cinética no interactuante y $T_W[\rho(\mathbf{r})]$ el funcional propuesto por Weizsäcker. Si se reemplaza el término $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ por una aproximación de tipo GGA, entonces el funcional de Pauli se expresa de la siguiente forma

$$T_\theta^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = T_s^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] - T_W[\rho(\mathbf{r})], \quad (6.2)$$

con

$$T_\theta^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} F_\theta^{GGA}(s) d\mathbf{r} \quad (6.3)$$

Haciendo algebra con las expresiones anteriores se obtiene el factor de exacerbamiento de Pauli, el cual queda expresado como

$$F_\theta^{GGA}(s) = F_t^{GGA}(s) - \frac{5}{3} s^2 \quad (6.4)$$

El problema que existe cuando se utiliza directamente la Ec. (6.2) es que la densidad de energía cinética que se obtiene para el funcional de Pauli puede ser negativa, esto se debe a que el factor de exacerbamiento de Pauli de la Ec. (6.4) en alguna región de s toma valores negativos, ya que por construcción $F_t^{GGA}(s)$ es una cantidad positiva definida, debido a esto la aproximación del funcional de Pauli no cumple con la condición impuesta en la Ec. (4.77), la cual indica que el factor de exacerbamiento de Pauli debe ser una cantidad positiva definida.

Los factores de exacerbamiento de Pauli propuestos en este trabajo se construyen para recuperar las mismas condiciones que se impusieron a los factores de exacerbamiento F_t^{GGA} del capítulo anterior, por lo tanto, se basan en una interpolación entre los límites conocidos de éste cuando $s(\mathbf{r})$ es pequeño y cuando $s(\mathbf{r})$ es grande. Para recuperar el desarrollo en gradientes de la energía cinética expresado en la Ec. (4.15), cuando $s(\mathbf{r})$ es pequeña el factor de exacerbamiento de Pauli debe comportarse como

$$F_\theta^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + \alpha_k s^2, \quad (6.5)$$

donde α_k es una cantidad negativa que está en términos del valor de μ_k ,

$$\alpha_k = \mu_k - \frac{5}{3} s^2. \quad (6.6)$$

En la Ec. (6.6) el parámetro μ_k se fijó con el valor de $\mu_k = 5 / 27$ para recuperar el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética mostrado en la Ec. (4.15) y con el valor propuesto por Constantin et al. [30] de $\mu_k = 0.23889$ para recuperar los desarrollos asintóticos de segundo orden de la energía de átomos neutros en el límite de carga nuclear grande. De la Ec. (6.5) se puede observar que cuando $s = 0$ el factor de exacerbamiento de Pauli es 1, por lo tanto se recupera la aproximación de densidad local de la energía cinética presentada en la Ec. (4.9).

Cuando el gradiente adimensional reducido es grande se establece que asintóticamente el factor de exacerbamiento de Pauli se comporte como

$$F_\theta^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 0, \quad (6.7)$$

de esta manera, el factor de exacerbamiento total F_t^{GGA} mantendrá el comportamiento que se muestra en la Ec. (4.34), que corresponde a recuperar el término de Weizsäcker [5].

Por último, utilizando la cota establecida en la Ec. (4.36) y manteniendo la condición de positividad de la Ec. (4.77) podemos establecer que el factor de exacerbamiento de Pauli está acotado en el intervalo de valores de s desde cero hasta infinito como

$$0 \leq F_\theta^{GGA} \leq 1. \quad (6.8)$$

Los factores de exacerbamiento de Pauli diseñados en este trabajo cumplen con las condiciones presentadas en esta sección.

6.2. Metodología

Se desarrollaron diferentes propuestas para el funcional de Pauli, cuyos factores de exacerbamiento se validaron utilizando los tres conjuntos de prueba mencionados previamente, A18, GN y M30. Se calculó la desviación absoluta media (MAD) de la Ec. (5.5) para determinar cuáles son las propuestas con menor error en la descripción global de la energía cinética. Posteriormente para medir la calidad local de los funcionales de Pauli propuestos se utilizaron los indicadores σ , Δ_α y Δ_α^{near} expresados en las Ecs. (5.6), (5.8) y (5.10), respectivamente; esto se aplicó únicamente a los funcionales que demostraron tener un MAD semejante a los resultados obtenidos por el funcional T_s^{WPBEK} . Para todos los cálculos de estructura electrónica se utilizó la misma metodología computacional empleada en el capítulo anterior.

Para la mejor propuesta del factor de exacerbamiento de Pauli se graficó el potencial de Pauli expresado en la Ec. (4.75) para determinar si dicha propuesta cumple con la condición de la Ec (4.77), la cual indica que el potencial de Pauli debe ser una cantidad positiva definida $v_\theta(\mathbf{r}) \geq 0$ tal como Levy y Hui [121] y Levy y Görling [122] establecen.

Usando la definición del potencial de Pauli expresada en la Ec. (4.75) y la Ec. (6.3) del funcional de Pauli de tipo GGA se derivó la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_{\theta}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = C_{TF}\rho^{2/3}(\mathbf{r}) \left[\frac{5}{3}F_{\theta}(s) \right] + \\ C_{TF}\rho^{2/3}(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2k_F} \frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{|\nabla\rho(\mathbf{r})|} - \frac{1}{2k_F} \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})\nabla|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2} - \frac{4}{3}s(\mathbf{r}) \right] \frac{dF_{\theta}(s)}{ds} + . \quad (6.9) \\ C_{TF}\rho^{2/3}(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{(2k_F)^2} \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})\nabla|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|} - \frac{4}{3}s^2(\mathbf{r}) \right] \frac{d^2F_{\theta}(s)}{ds^2} \end{aligned}$$

La Ec. (6.9) se programó post-SCF en el código de estructura electrónica deMon2k [162] y los cálculos del potencial se realizaron utilizando densidades de Hartree-Fock calculadas con un conjunto de base gaussiana UGBS, esto sólo para el conjunto que incluye los gases nobles.

6.3. Aproximaciones al factor de exacerbamiento de Pauli

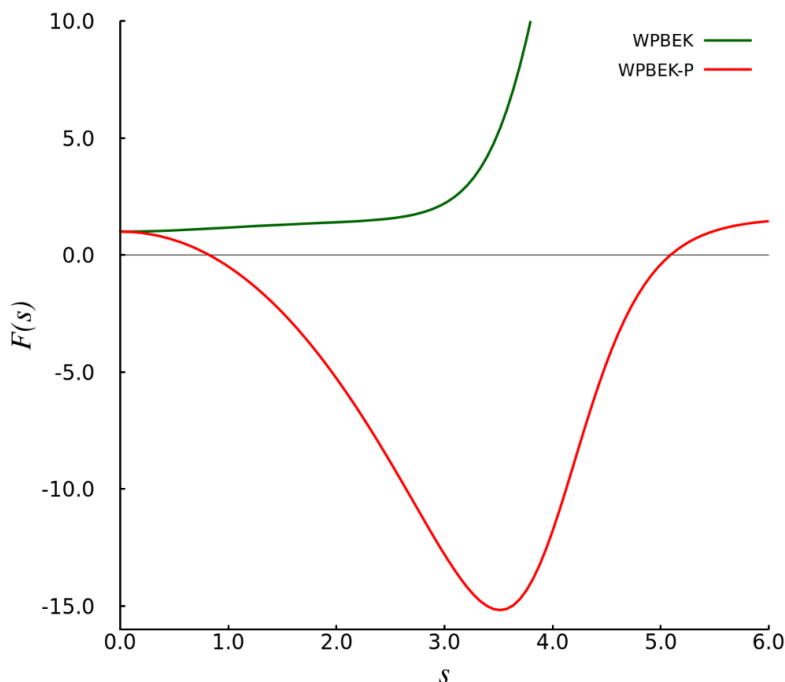
Se propusieron dos tipos de factores de exacerbamiento para la energía cinética de Pauli, el primero tipo es un factor de exacerbamiento que es válido para cualquier sistema, mientras que el segundo tipo es un funcional dependiente del sistema estudiado y que además se construye a partir de los resultados obtenidos del factor de exacerbamiento WPBEK.

Utilizando la Ec. (6.2) y el factor de exacerbamiento WPBEK propuesto en la Ec. (5.3) se obtiene el siguiente factor de exacerbamiento para Pauli

$$F_{\theta}^{WPBEK-P}(s) = F_t^{WPBEK}(s) - \frac{5}{3}s^2, \quad (6.10)$$

dicho factor no cumple con la condición impuesta en la Ec. (6.8), por esta razón el factor de exacerbamiento de Pauli que es válido para cualquier sistema se basa en una función de interpolación que mantiene una similitud con el factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-P}(s)$ únicamente en la región positiva de éste. En la Gráfica 6.1 puede observarse que el factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-P}$ en $s = 0.823$ vale cero y a partir de ese punto comienza a tomar valores negativos, por esta razón cerca de ese valor se impone la condición de la Ec. (6.7). Siguiendo esta idea se propone el siguiente factor de exacerbamiento para Pauli,

$$F_{\theta}^{PH1}(s) = \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + s^4)^2} \quad (6.11)$$



Gráfica 6.1. Factor de exacerbamiento de energía cinética F_s^{WPBEK} y su respectivo funcional de Pauli, $F_\theta^{WPBEK-P}$.

Es importante mencionar que el valor de $\alpha_k = -1.42778$ que se obtiene de utilizar $\mu_k = 0.23889$ conduce a mejores resultados para los funcionales propuestos, por lo que este valor de α_k será utilizado en todos los casos. En la Tabla 6.1, 6.2 y 6.3 se muestran los resultados de las energías cinéticas de los sistemas estudiados para el conjunto A18, GN y M30 respectivamente utilizando el factor de exacerbamiento de Pauli de la Ec. (6.11). En la Tabla 6.1 se observa que para el conjunto A18 el MAD calculado para el funcional T_s^{PH1} es de 11.6685 Hartrees, este valor está muy por encima del MAD que se obtiene con el funcional T_s^{WPBEK} que es de 0.2463 Hartrees. Para las energías cinéticas del conjunto GN y M30 presentadas en la Tabla 6.2 y 6.3, respectivamente, se observa la misma situación, los MADs están por encima de los resultados obtenidos por el funcional T_s^{WPBEK} . En los tres conjuntos la energía cinética sobrestima las energías de Hartree-Fock para la mayoría de los sistemas estudiados, esto se debe a que la energía cinética obtenida con el funcional de Weiszacker para los átomos ligeros es mayor que la energía cinética obtenida por el funcional de Pauli.

Tabla 6.1. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas con el funcional T_s^{PH1} .

A18	T_s^{HF}	T_s^{PH1}
H	0.5000	0.6733
He	2.8617	3.7264
Li	7.4327	9.6219
Be	14.5730	18.4523
B	24.5293	30.2730
C	37.6900	45.3427
N	54.4045	64.0945
O	74.8142	85.6973
F	99.4114	111.1049
Ne	128.5470	141.0062
Na	161.8590	175.7591
Mg	199.6146	214.8410
Al	241.8773	258.4854
Si	288.8546	306.7648
P	340.7193	359.8889
S	397.5065	417.5253
Cl	459.4831	480.1704
Ar	526.8177	548.1013
MAD	---	11.6685

Tabla 6.2. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas con el funcional T_s^{PH1} .

GN	T_s^{HF}	T_s^{PH1}
He	2.8617	3.7264
Ne	128.5470	141.0062
Ar	526.8177	548.1013
Kr	2752.0547	2765.2473
Xe	7232.1384	7217.4070
Rn	21866.7679	21745.9200
MAD	---	30.5632

Tabla 6.3. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas con el funcional T_s^{PH1} .

M30	T_s^{HF}	T_s^{PH1}
NH ₃	56.1279	64.8894
H ₂ O	75.9756	86.0347
HF	100.0116	111.2629
C ₆ H ₅ CH ₃	269.4321	316.7313
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	313.0685	368.4277
C ₆ H ₅ OH	305.2386	355.2467
C ₆ H ₅ Cl	689.2744	749.9952
SiH ₄	291.2468	309.4902
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	230.7444	268.1339
C ₄ H ₄ NH	210.8945	246.7821
C ₆ H ₅ F	329.2726	380.5131
H ₂ S	398.6174	418.5732
PCl ₃	1718.9362	1799.1077
HCl	460.0035	480.6694
LiF	92.7087	108.0843
HCN	106.9714	120.0109
CO	112.6027	129.5230
CH ₃ OH	114.9284	131.9098
N ₂	108.7383	125.8469
O ₂	149.4633	169.7919
CO ₂	187.3857	213.8180
Na ₂	323.6385	351.2058
Si ₂	577.6237	613.2007
P ₂	681.2811	718.7877
S ₂	794.8742	834.4187
Cl ₂	918.7706	959.7834
NaCl	621.3568	655.6762
CCl ₄	1875.4283	1963.9094
CS ₂	832.7463	878.8638
CH ₄	40.1412	47.4695
MAD	---	33.0218

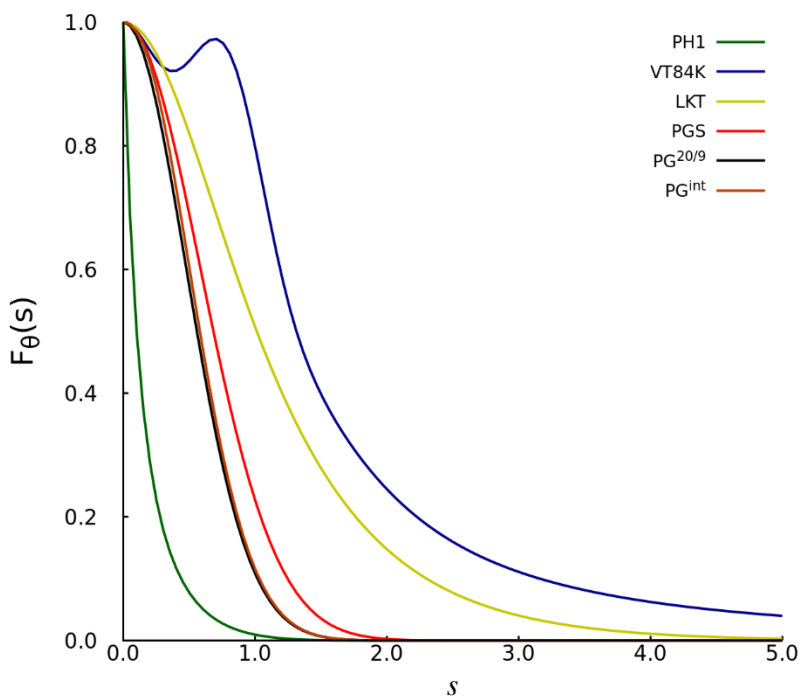
Para una comparación adecuada del funcional de Pauli T_s^{PH1} es necesario compararlo con funcionales del mismo tipo, por lo tanto, se eligieron algunas de las mejores propuestas de funcionales de Pauli reportados en la literatura, estos son: el funcional T_s^{VT84K} propuesto por Karasiev et al. [72] mostrado en la Ec. (4.78), el funcional T_s^{LKT} diseñado por Luo et al. [73] presentado en la Ec. (4.82) y la familia de funcionales propuestos por Contantin et al. [116] mostrados en la Ec. (4.84). Estos funcionales se muestran en la Gráfica 6.2; se puede apreciar que en la región de $0 < s < 1$ los factores de exacerbamiento F_θ^{PH1} , F_θ^{PGS} y $F_\theta^{PG\frac{20}{9}}$ tienen un comportamiento muy parecido entre sí. El factor de exacerbamiento que decae a cero más rápidamente es el F_θ^{PH1} mientras que F_θ^{LKT} y F_θ^{VT84K} decaen más lentamente.

Tabla 6.4. Tabla comparativa de la desviación absoluta media (MAD) calculada para varios funcionales de energía cinética.

Funcional	MAD (Hartrees)		
	A18	GN	M30
T_s^{PH1}	11.6685	30.5632	33.0218
T_s^{VT84K}	86.2047	1466.8234	222.4328
T_s^{LKT}	56.1259	924.3154	146.174
T_s^{PGS}	29.2996	323.9849	77.7009
$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	9.9426	200.4921	28.6911
$T_s^{PG\text{int}}$	13.7804	65.0724	38.3758

En la Tabla 6.4 se puede observar que el funcional de Pauli T_s^{PH1} para los tres conjuntos estudiados da una desviación media semejante al de los funcionales $T_s^{PG\text{int}}$ y $T_s^{PG\frac{20}{9}}$, siendo éstos los factores de exacerbamiento que tienen el menor error respecto de las energías de Hartree-Fock. En el conjunto GN aparecen errores mayores para todos los funcionales de la tabla, siendo el funcional T_s^{PH1} el de menor MAD con un valor de 30.5632 Hartrees, el resto toma valores de la desviación absoluta media por arriba de los 60 Hartrees. En el conjunto M30 los funcionales $T_s^{PG\frac{20}{9}}$ y T_s^{PH1} dan los mejores resultados, aunque con MADs arriba de los 28 Hartrees. En los tres conjuntos estudiados los funcionales que tienen un mayor error

para la descripción de la energía cinética son los funcionales T_s^{PGS} , T_s^{LKT} y T_s^{VT84K} . De la Gráfica 6.2 se puede notar que los funcionales de Pauli que dan los mejores resultados tienen formas muy semejantes en sus factores de exacerbamiento. El funcional de Pauli T_s^{PH1} no es capaz de mejorar los resultados del funcional de energía cinética total presentado en el capítulo anterior, pero si da mejores resultados que los funcionales de Pauli actuales presentes en la literatura.



Gráfica 6.2. Factores de exacerbamiento de Pauli presentados en la literatura.

Una gran cantidad de factores de exacerbamiento de Pauli fueron propuestos, pero ninguno de ellos mejora el MAD para los conjuntos estudiados, la dificultad que tiene el diseño de funcionales de Pauli radica en el hecho de que para los átomos ligeros se requiere un factor de exacerbamiento de Pauli que decaiga más rápido respecto del factor de exacerbamiento de Pauli que se requiere para los átomos más pesados, por esta razón se diseñó una familia de funcionales de Pauli que dependen del sistema estudiado, estos funcionales recuperan exactamente las energías de Pauli obtenidas con el funcional $T_\theta^{WPBEK-P}$, por lo tanto la desviación absoluta media del cálculo de la energía cinética total con estas propuestas debe ser igual a la que se obtiene con el funcional T_s^{WPBEK} . Estos factores de exacerbamiento son funciones dependientes del sistema y se construyen de tal manera que mejoren localmente la densidad de

energía cinética. A continuación, se muestra la primera propuesta para el factor de exacerbamiento de Pauli de este tipo,

$$F_{\theta}^{WPBEK-SD}(s) = f_1(s) + c_{SD}f_2(s), \quad (6.12)$$

con

$$f_1(s) = \frac{1}{s_1^8} (s^4 - s_1^4)^2 \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + a_1 s^4)^{b_1}} \quad (6.13)$$

y

$$f_2(s) = s^4 \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + s^4)^2}, \quad (6.14)$$

donde s_1 de la función $f_1(s)$ fija el valor de la raíz que ayuda a que el factor de exacerbamiento de Pauli decaiga rápidamente para valores de s pequeños, mientras que $f_2(s)$ compensa las energías para los átomos pesados, esto se logra multiplicando esta función por el parámetro c_{SD} que se calcula para cada sistema. Los valores de $a_1 = 4$ y $b_1 = 8$ se fijaron de manera que la energía cinética obtenida con la función $f_1(s)$ fuera menor que la energía cinética obtenida con el funcional $T_{\theta}^{WPBEK-P}$ para el átomo de Li. El valor de s_1 se fijó de dos formas distintas, con $s_1 = 0.823$ cuyo valor proviene de la Ec. (6.10) que es donde comienza a tomar valores negativos el funcional de Pauli asociado al funcional T_s^{WPBEK} , también se utilizó el valor de $s_1 = 0.6$, el cual se obtiene siguiendo el trabajo de M. del Campo et al. [25] calculando el valor promedio de $\langle s \rangle$ y $\langle s^2 \rangle$ para el conjunto de los gases nobles, los resultados que se obtienen para los dos diferentes valores de s_1 son muy similares, por lo que únicamente se presentan los resultados con el valor $s_1 = 0.823$. Es importante notar que $f_1(s)$ y $f_2(s)$ se construyeron de manera que $F_{\theta}^{WPBEK-SD}$ cumpla con la condición expresada en la Ec. (6.5) recuperando el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética, ambas funciones decaen a cero cuando $s \rightarrow \infty$ cumpliendo la condición expresada en la Ec. (6.7).

Otro factor de exacerbamiento de Pauli basado en esta misma idea se expresa a continuación,

$$F_{\theta}^{WPBEK-SDG}(s) = A_{SD1}h_1(s) + A_{SD2}h_2(s) \quad (6.15)$$

con

$$h_1(s) = \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + m_1 s^4)^2} \quad (6.16)$$

y

$$h_2(s) = \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + m_2 s^4)^2}, \quad (6.17)$$

donde $h_1(s)$ es una función que decae muy rápido, mientras que $h_2(s)$ tiene un decaimiento más lento. Las constantes A_{SD1} y A_{SD2} se fijan cumpliendo varias condiciones, una de ellas es la condición expresada en la Ec. (6.5) que corresponde a recuperar el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética; esta condición nos lleva a que $h_1(0) = 1$, $h_2(0) = 1$ y el factor de exacerbamiento de la Ec. (6.15) en $s = 0$ se comporte como,

$$F_{\theta}^{WPBEK-SDG}(0) = A_{SD1} + A_{SD2}. \quad (6.18)$$

Por otro lado, la condición $F_{\theta}^{WPBEK-SDG}(0) = 1$ lleva a que

$$A_{SD1} + A_{SD2} = 1. \quad (6.19)$$

Por definición, utilizando la Ec. (6.3) podemos expresar la energía cinética del funcional $T_{\theta}^{WPBEK-SDG}$ como

$$T_{\theta}^{WPBEK-SDG}[\rho(\mathbf{r})] = A_{SD1}C_{TF} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} h_1(s) d\mathbf{r} + A_{SD2}C_{TF} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} h_2(s) d\mathbf{r}, \quad (6.20)$$

entonces introducimos la condición de que la energía cinética de Pauli de la ecuación anterior sea igual a la que se obtiene con el funcional $T_{\theta}^{WPBEK-P}$, el cual está expresado en la Ec. (6.10), de esta manera obtenemos la siguiente expresión,

$$A_{SD1}T_{\theta}^{h1} + A_{SD2}T_{\theta}^{h2} = T_{\theta}^{WPBEK-P}. \quad (6.21)$$

Los valores de A_{SD1} y A_{SD2} se determinan resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, además debe tenerse en cuenta que

$$T_{\theta}^{h1}[\rho(\mathbf{r})] < T_{\theta}^{h2}[\rho(\mathbf{r})] \quad , \quad (6.22)$$

esto es porque $h_2(s)$ decae más lento que $h_1(s)$, también se impone la siguiente condición,

$$T_{\theta}^{h2} > T_{\theta}^{WPBEK-P} . \quad (6.23)$$

Por lo tanto, resolviendo para las Ecs. (6.19) y (6.21) se tiene la siguiente expresión para A_{SD1} ,

$$A_{SD1} = \frac{T_{\theta}^{h2} - T_{\theta}^{WPBEK-P}}{T_{\theta}^{h2} - T_{\theta}^{h1}} \quad (6.24)$$

con $0 < A_{SD1} < 1$ y en consecuencia de esto $0 < A_{SD2} < 1$. El valor $m_1 = 50$ se fijó de tal manera que la energía cinética obtenida con la función $h_1(s)$ fuera menor a la energía cinética que se obtiene con el funcional $T_{\theta}^{WPBEK-P}$ para el átomo de H, mientras que el valor de $m_2 = 0.5$ se fijó de manera que la energía cinética obtenida con la función $h_2(s)$ fuera mayor a la energía cinética que se obtiene con el funcional $T_{\theta}^{WPBEK-P}$ para el átomo de Rn.

Por último, se propone un factor de exacerbamiento de Pauli cuya característica principal es mejorar la densidad de energía cinética cerca de los núcleos, para esto es necesario que el factor de exacerbamiento de Weizsäcker domine en esa región, en el origen el gradiente reducido de la densidad tiene un valor aproximado de $s = 1 / (6\pi)^{1/3}$ [90], por lo tanto, se construye el factor de exacerbamiento de Pauli de tal manera que para ese valor del gradiente de la densidad sea igual a cero. La propuesta es la siguiente

$$F_{\theta}^{WPBEK-SDW}(s) = A_{SDW1}G_1(s) + A_{SDW2}G_2(s) \quad (6.25)$$

con

$$G_1(s) = \frac{1}{s_1^8} (s^4 - s_1^4)^2 \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + a_2 s^4)^2} \quad (6.26)$$

y

$$G_2(s) = \frac{1}{s_1^8} (s^4 - s_1^4)^2 \frac{e^{\alpha_k s^2}}{(1 + b_2 s^4)^2}, \quad (6.27)$$

donde $G_1(s)$ es una función que decae rápidamente y $G_2(s)$ es la función de largo alcance, la cual decae más lento. Las constantes A_{SDW1} y A_{SDW2} se fijaron siguiendo el mismo procedimiento y aplicando las mismas condiciones que se utilizaron en el funcional $F_\theta^{WPBEK-SDG}(s)$, por lo tanto, se llega a la siguiente expresión para A_{SDG1}

$$A_{SDW1} = \frac{T_\theta^{G2} - T_\theta^{WPBEK-P}}{T_\theta^{G2} - T_\theta^{G1}}, \quad (6.28)$$

con $0 < A_{SDW1} < 1$ y en consecuencia $0 < A_{SDW2} < 1$. El valor $a_2 = 200$ se fijó de tal manera que la energía cinética obtenida con la función $G_1(s)$ fuera menor a la energía cinética que se obtiene con el funcional $T_\theta^{WPBEK-P}$ para el átomo de H, mientras que el valor de $b_2 = 15$ se fijó de manera que la energía cinética obtenida con la función $G_2(s)$ fuera mayor a la energía cinética que se obtiene con el funcional $T_\theta^{WPBEK-P}$ para el átomo de Rn. El valor s_1 se fijó en $G_1(s)$ y $G_2(s)$ con un valor de $s_1 = 1 / (6\pi)^{1/3}$ para recuperar el término de Weizsäcker cerca el origen. Al igual que los dos factores de exacerbamiento anteriores, éste factor de exacerbamiento recupera el desarrollo en gradientes de segundo orden de la energía cinética y cuando $s \rightarrow \infty$ este factor tiende a cero, cumpliendo la condición expresada en la Ec. (6.7).

Para los factores de exacerbamiento de las Ecs. (6.12), (6.15) y (6.25) se utilizó el valor de $\alpha_k = -1.42778$ porque estos funcionales de Pauli se basan en el funcional T_s^{WPBEK} y éste se construye con el valor de $\mu_k = 0.23889$ que lleva a este valor de α_k .

Las constantes calculadas dependientes del sistema c_{SD} , A_{SD1} , A_{SD2} , A_{SDW1} y A_{SDW2} para el conjunto GN se muestran en la Tabla 6.5, para los conjuntos A18 y M30 pueden consultarse en el Apéndice D. Se puede observar que para el funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ la constante del átomo de He es igual a cero, lo mismo ocurre en el átomo de H, esto se debe a que la función $f_1(s)$ expresada en la Ec. (6.13) sobrestima la energía del funcional $T_\theta^{WPBEK-P}$ para estos dos sistemas, por lo tanto, $f_1(s)$ no contribuye para H y He. Es importante recordar que el funcional de Weizsäcker

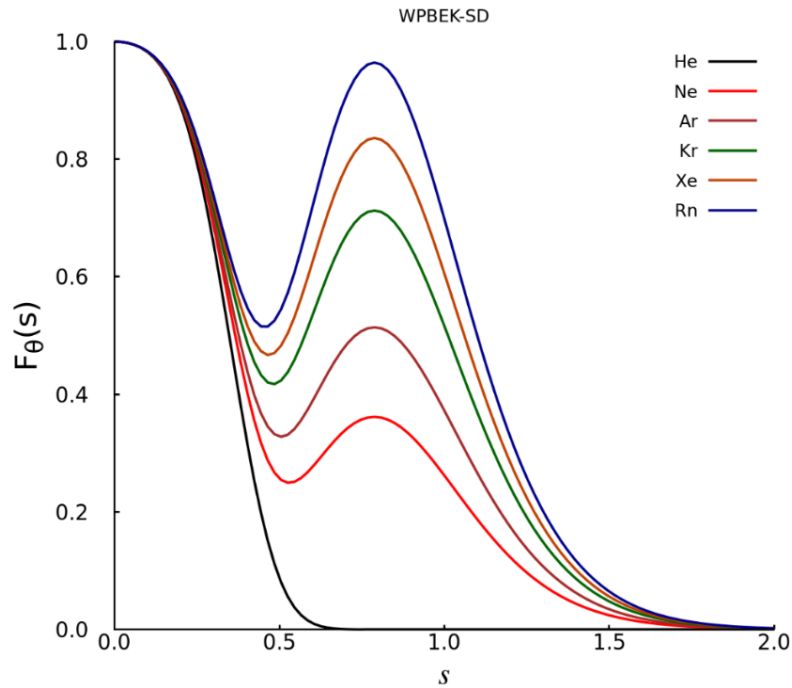
reproduce exactamente la energía cinética de estos dos átomos, por lo tanto, la contribución a la energía cinética del término de Pauli para H y He tiene que ser cero. El funcional de Pauli $T_\theta^{WPBEK-P}$ para estos átomos da energías cinéticas cercanas a cero. La contribución de la integral $f_2(s)$ para $T_s^{WPBEK-SD}$ va aumentando a medida que aumenta el tamaño del sistema. Para el caso de las constantes A_{SD1} y A_{SD2} que corresponden al funcional $T_s^{WPBEK-SDG}$ si es posible representar a todos los sistemas y es claro que la contribución de la función $h_1(s)$ de corto alcance contribuye más en los átomos más ligeros, ya que a partir del átomo de Ne la contribución de la función de largo alcance $h_2(s)$ comienza a ser más importante. En el caso del átomo de Rn el 95 % es contribución de largo alcance. Las constantes A_{SDW1} y A_{SDW2} que corresponden al funcional $T_s^{WPBEK-SDW}$ tienen la misma tendencia que las constantes A_{SD1} y A_{SD2} , a medida que crece el tamaño del átomo la contribución de la función de largo alcance va teniendo un efecto importante, para el átomo de He no hay una contribución significativa de la función $G_2(s)$ de largo alcance, mientras que para el átomo de Rn la contribución de esta función alcanza un 72 % respecto de la función $G_1(s)$ que es de corto alcance.

Tabla 6.5. Constantes del conjunto GN calculadas para los factores de exacerbamiento de Pauli de las Ecs. (6.12) y (6.15).

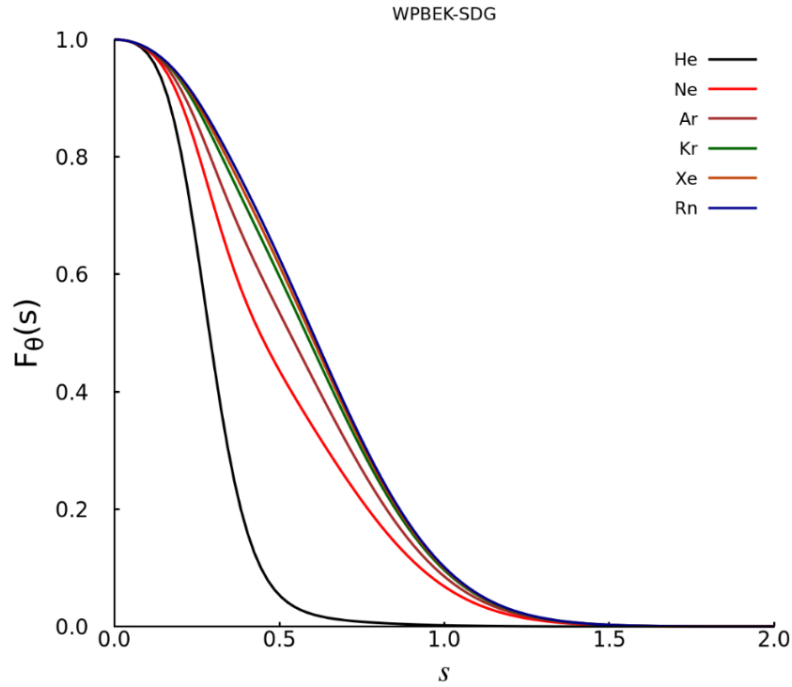
GN	$T_\theta^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_\theta^{WPBEK-SDG}$		$T_\theta^{WPBEK-SDW}$	
	c_{SD}	A_{SD1}	A_{SD2}	A_{SDW1}	A_{SDW2}
He	0.00	0.98	0.02	1.00	0.00
Ne	4.37	0.36	0.64	0.83	0.17
Ar	6.21	0.20	0.80	0.75	0.25
Kr	8.61	0.10	0.90	0.60	0.40
Xe	10.10	0.07	0.93	0.47	0.53
Rn	11.65	0.05	0.95	0.28	0.72

En las Gráficas 6.3, 6.4 y 6.5 se pueden observar los factores de exacerbamiento dependientes del sistema para el conjunto GN. La Gráfica 6.3 muestra el factor de exacerbamiento $F_\theta^{WPBEK-SD}$. En todos los casos este factor presenta dos máximos, el segundo máximo es distinto para cada sistema y va creciendo al igual que lo hace el número de electrones del sistema, esto se debe a que la contribución de la integral que se requiere en esa región es mayor para los sistemas más pesados. En la

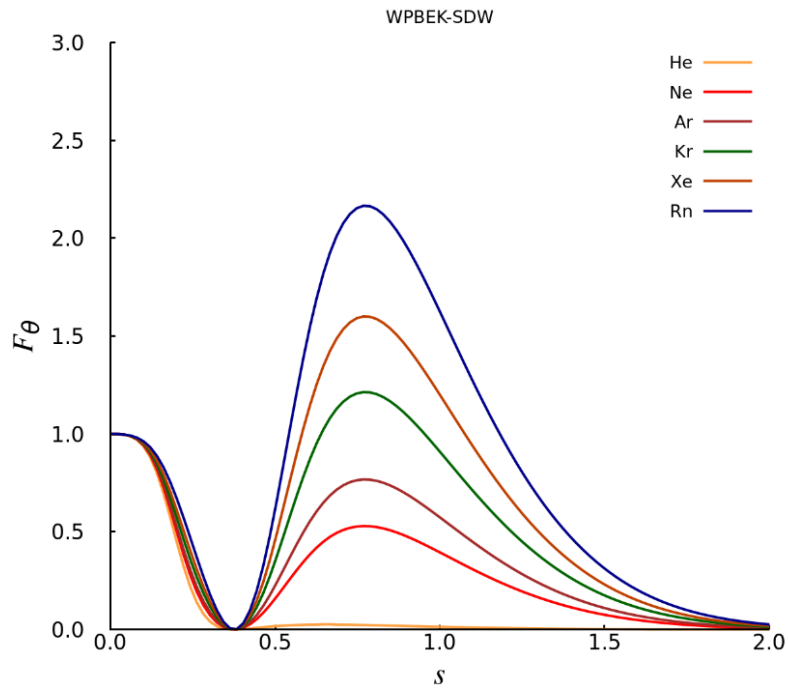
gráfica 6.4 se puede observar el factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SDG}$, a diferencia del factor de exacerbamiento anterior, este factor presenta para todos los elementos del conjunto GN una función monótonicamente decreciente, la diferencia que hay entre un elemento y otro es que el factor de exacerbamiento decae más rápido para los átomos ligeros, mientras que para los átomos pesados es más lento. Para el caso del átomo de Kr Xe y Rn este factor de exacerbamiento es muy similar. En la Gráfica 6.5 se observa que el factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SDW}$ se comporta igual que el factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SD}$, ya que en todos los casos aparecen dos máximos y el segundo es diferente para cada sistema, la contribución de la función que decae más lentamente va teniendo un efecto importante a medida que el tamaño del sistema crece, es importante notar que este factor de exacerbamiento en todos los casos tiene un valor de cero en $s = 1 / (6\pi)^{1/3}$, antes de este punto todos los sistemas tienen un comportamiento muy parecido.



Gráfica 6.3. Factores de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SD}$ con un valor de $s_1 = 0.823$ para todos los elementos del conjunto GN.



Gráfica 6.4. Factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SDG}$ para todos los elementos del conjunto GN.



Gráfica 6.5. Factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SDW}$ para todos los elementos del conjunto GN.

De las tres gráficas anteriores puede corroborarse que los factores de exacerbamiento de Pauli $F_{\theta}^{WPBEK-SD}$ y $F_{\theta}^{WPBEK-SDG}$ cumplen con la condición impuesta en la Ec. (6.8) ya que están acotados entre 0 y 1, mientras que el factor de exacerbamiento $F_{\theta}^{WPBEK-SDW}$ no cumple con esta condición.

Se sabe que los funcionales de energía cinética de tipo GGA que tienen la contribución del funcional de Pauli y Weizsäcker en general describen mejor la densidad de energía cinética, esto se debe principalmente a la presencia del término de Weizsäcker que es necesario para describir correctamente la densidad de energía cinética cerca y lejos de los núcleos.

En el capítulo anterior, se mostró que para los indicadores σ , Δ_{α} y Δ_{α}^{near} expresados en las Ecs. (5.6), (5.8) y (5.10) el funcional de Weizsäcker resultó ser el funcional que mejor describe la densidad de energía cinética comparado únicamente con los funcionales de energía cinética de tipo GGA. Utilizando los mismos indicadores se analizará la calidad local de los funcionales $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ respecto de los funcionales de Pauli ya reportados por otros autores. Hay que recordar que por construcción los funcionales $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ recuperan las energías cinéticas del funcional T_s^{WPBEK} .

En la Tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos por el indicador $\bar{\sigma}$ para los tres conjuntos estudiados; es claro que los tres funcionales de Pauli propuestos en este trabajo dan los mejores resultados para este indicador. El funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ en los tres conjuntos estudiados tiene el menor valor de $\bar{\sigma}$ respecto del resto de los funcionales mostrados en esta tabla, seguido de éste, se encuentran el funcional $T_s^{WPBEK-SDG}$ con valores muy cercanos y posteriormente el funcional $T_s^{WPBEK-SDW}$ con valores de $\bar{\sigma}$ mayores en el conjunto GN. El resto de los funcionales de Pauli mostrados en la Tabla 6.6 no compiten con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD}$ y $T_s^{WPBEK-SDG}$ propuestos en este trabajo, ya que tienen valores de $\bar{\sigma}$ mayores, los funcionales T_s^{VT84K} y T_s^{LKT} dan los valores más grandes de $\bar{\sigma}$, mientras que la familia de funcionales $T_s^{PG\tilde{\mu}}$ tiene valores de $\bar{\sigma}$ muy cercanos al funcional $T_s^{WPBEK-SDW}$. Hay que recordar que a menor valor $\bar{\sigma}$ mejor es la descripción de la densidad de energía cinética cerca de los núcleos debido a que este indicador $\bar{\sigma}$ enfatiza el error en regiones cercanas a los núcleos.

Tabla 6.6. Valores de $\bar{\sigma}$ calculados para varios funcionales de Pauli.

Funcional	Valores de $\bar{\sigma}$		
	A18	GN	M30
$T_s^{WPBEK-SD}$	0.2378	0.2784	0.2966
$T_s^{WPBEK-SDG}$	0.2743	0.2968	0.3365
$T_s^{WPBEK-SDW}$	0.2886	0.4571	0.3543
T_s^{VT84K}	0.7262	0.5575	0.7155
T_s^{LKT}	0.5792	0.4767	0.5776
T_s^{PGS}	0.4659	0.4000	0.4783
$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	0.3904	0.3537	0.4104
$T_s^{PG\text{int}}$	0.4059	0.3634	0.4249

Tabla 6.7. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ calculados para varios funcionales de Pauli.

Funcional	Valores de $\bar{\Delta}_\alpha$		
	A18	GN	M30
$T_s^{WPBEK-SD}$	0.2850	0.3362	0.5811
$T_s^{WPBEK-SDG}$	0.3071	0.3837	0.6108
$T_s^{WPBEK-SDW}$	0.3409	0.5043	0.6658
T_s^{VT84K}	0.4626	0.4992	0.674
T_s^{LKT}	0.3943	0.4404	0.6118
T_s^{PGS}	0.3568	0.4174	0.6080
$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	0.3389	0.4188	0.6073
$T_s^{PG\text{int}}$	0.3431	0.4195	0.6105

El indicador $\bar{\Delta}_\alpha$ enfatiza el error en regiones lejanas a los núcleos, por lo que analizarlo resulta importante para medir cual funcional es el más adecuado para describir estas regiones. En la Tabla 6.7 se puede observar que nuevamente los funcionales $T_s^{WPBEK-SD}$ y $T_s^{WPBEK-SDG}$ dan los mejores resultados para el indicador $\bar{\Delta}_\alpha$ en los conjuntos estudiados. La tendencia que siguen los valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ es la misma que se presenta en la Tabla 6.6 para los valores $\bar{\sigma}$, con la diferencia de que los valores de $\bar{\Delta}_\alpha$ están más cercanos entre sí para todos los funcionales, esto se debe a que para regiones alejadas de los núcleos el término de Weizsäcker es el que domina

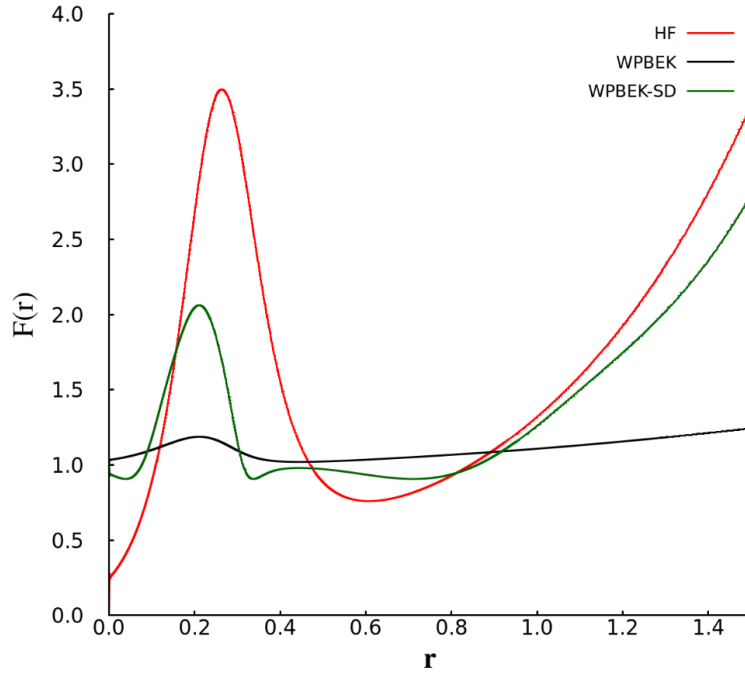
en todos los funcionales de Pauli. El conjunto M30 es donde se comete el mayor error con el indicador $\bar{\Delta}_\alpha$, esto indica que en regiones alejadas de los núcleos la presencia del término de Weizsäcker ayuda a describir mejor la densidad de energía cinética en átomos que en moléculas. Los funcionales que cometen un mayor error para este indicador son los funcionales $T_s^{WPBEK-SDW}$ y T_s^{VT84K} .

Tabla 6.8. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ calculados para varios funcionales de Pauli.

Funcional	Valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$		
	A18	GN	M30
$T_s^{WPBEK-SD}$	0.2773	0.3232	0.5422
$T_s^{WPBEK-SDG}$	0.2997	0.3708	0.5713
$T_s^{WPBEK-SDW}$	0.3340	0.4919	0.6317
T_s^{VT84K}	0.4578	0.4865	0.6314
T_s^{LKT}	0.3887	0.4275	0.5699
T_s^{PGS}	0.3512	0.4044	0.5660
$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	0.3329	0.4060	0.5659
$T_s^{PG\text{int}}$	0.3372	0.4067	0.5689

Otro indicador para medir la calidad de los funcionales de energía cinética, es el propuesto por Mejia-Rodríguez y Trickey [85], su indicador $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ mide la calidad de los funcionales de energía cinética sin enfatizar el error en alguna región en particular. Los resultados del indicador $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ para varios funcionales de Pauli utilizando los tres conjuntos de prueba se reportan en la Tabla 6.8, en general se puede observar que los valores de $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ son menores que los obtenidos por el indicador $\bar{\Delta}_\alpha$. Los resultados del indicador $\bar{\Delta}_\alpha^{near}$ confirman que nuevamente el funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ para los tres conjuntos estudiados describen mejor la densidad de energía cinética comparados con los funcionales de Pauli actuales, el funcional $T_s^{WPBEK-SDG}$ da resultados muy aproximados al funcional $T_s^{WPBEK-SD}$, sin embargo, el funcional $T_s^{WPBEK-SDW}$ da errores mayores en los tres conjuntos estudiados. La razón por la cual el funcional de Pauli $T_s^{WPBEK-SD}$ mejora la densidad de energía cinética puede apreciarse en la Gráfica 6.6. En esta gráfica se presenta éste factor de exacerbamiento comparado contra el factor de exacerbamiento F_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) y el factor de

exacerbamiento de Hartree-Fock graficados contra la coordenada radial para el átomo de Ne, se puede observar que el factor de exacerbamiento F_s^{WPBEK} está muy alejado del factor de exacerbamiento de Hartree-Fock, mientras que el factor de exacerbamiento $F_t^{WPBEK-SD}$ tiene una forma semejante a la que mantiene el funcional de Hartree-Fock, con la diferencia de que el máximo en HF es mayor y comienza a tomar el comportamiento asintótico un poco antes. La similitud que existe entre el factor de exacerbamiento $F_t^{WPBEK-SD}$ y F_t^{HF} es la responsable de que el funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ de resultados más razonables con los indicadores σ , Δ_α y Δ_α^{near} .



Gráfica 6.6. Comparación de los factores de exacerbamiento de energía cinética T_s^{WPBEK} y $T_s^{WPBEK-SD}$ contra el factor de exacerbamiento exacto de Hartree-Fock. Se presentan los factores de exacerbamiento del átomo de Ne.

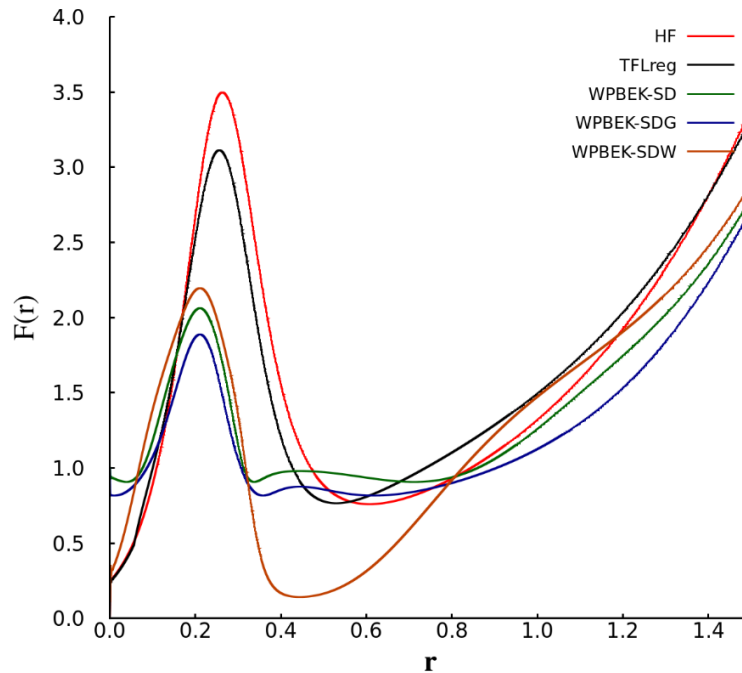
En el capítulo anterior se mostró que los funcionales de energía cinética con dependencia en el laplaciano reducido de la densidad describen la densidad de energía cinética mejor que los funcionales de tipo GGA; esta conclusión se deriva de los resultados obtenidos para los indicadores σ , Δ_α y Δ_α^{near} , por lo tanto, para comparar la calidad a nivel local de los funcionales de Pauli $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ es necesario hacerlo respecto de algunos funcionales dependientes del laplaciano, la Tabla 6.9 muestra los resultados obtenidos para la suma de los indicadores $\bar{\Delta}_\alpha + \bar{\Delta}_\alpha^{near}$ en los tres conjuntos estudiados utilizando los resultados

obtenidos para los funcionales que mejor describen la densidad de energía cinética, estos son: el funcional T_s^{PC} de Perdew y Constantin [83] mostrado en la Ec. (4.59), el funcional T_s^{TFLreg} propuesto por Smiga et al. [86] presentado en la Ec. (4.64) y los funcionales propuestos por Mejia-Rodriguez y Trickey [85], T_s^{TFLOpt} de la Ec. (4.65) y T_s^{PCopt} . No hay duda de que los funcionales T_s^{TFLOpt} , T_s^{TFLreg} , T_s^{PCopt} y T_s^{PC} son los mejores para describir la densidad de energía cinética en los tres conjuntos estudiados, sin embargo es importante notar que en el conjunto A18 el funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ da un error muy cercano al de los funcionales T_s^{PCopt} y T_s^{PC} , mientras que para el conjunto GN el funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ tiene un valor de $\bar{\Delta}_\alpha + \bar{\Delta}_\alpha^{near}$ menor que el obtenido con funcional T_s^{PC} y semejante al del funcional T_s^{PCopt} . En el conjunto M30 los funcionales $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ dan errores muy por encima del resto de los funcionales, esto reafirma la idea de que el término del laplaciano de la densidad es requerido para una descripción local más adecuada de la energía cinética. Hay que recordar que los funcionales T_s^{TFLOpt} y T_s^{PCopt} se ajustaron para minimizar el error en el indicador $\bar{\Delta}_\alpha + \bar{\Delta}_\alpha^{near}$, razón por la cual se encuentran entre los mejores para la descripción de la densidad de energía cinética.

Tabla 6.9. Valores de $\bar{\Delta}_\alpha + \bar{\Delta}_\alpha^{near}$ para funcionales de energía cinética dependientes del laplaciano reducido de la densidad y funcionales de Pauli propuestos.

Funcional	Valores de $\bar{\Delta}_\alpha + \bar{\Delta}_\alpha^{near}$		
	A18	GN	M30
$T_s^{WPBEK-SD}$	0.5623	0.6594	1.1233
$T_s^{WPBEK-SDG}$	0.6068	0.7545	1.1821
$T_s^{WPBEK-SDW}$	0.6750	0.9962	1.2975
T_s^{TFLreg}	0.2834	0.3177	0.4165
T_s^{TFLOpt}	0.2544	0.2758	0.3686
T_s^{PC}	0.5542	0.7071	0.5658
T_s^{PCopt}	0.5002	0.6474	0.4580

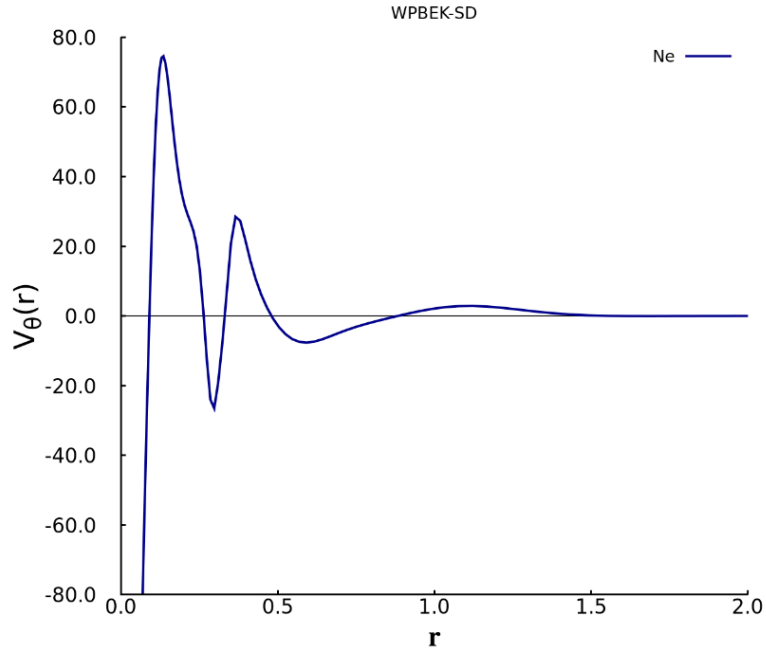
En la Gráfica 6.7 se presentan los factores de exacerbamiento $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ comparados con el factor de exacerbamiento F_s^{TFLopt} que depende únicamente del laplaciano reducido de la densidad y el factor de exacerbamiento de Hartree-Fock. Es claro que la presencia del laplaciano es crucial para la describir la energía cinética ya que prácticamente hace que el factor de exacerbamiento F_s^{TFLopt} este muy próximo al factor de exacerbamiento exacto para Hartree-Fock. Las tres propuestas presentadas en este trabajo son muy semejantes entre sí, pero el factor de exacerbamiento $F_s^{WPBEK-SD}$ está más próximo al factor F_s^{HF} en una mayor región, esto explica porque el error calculado con los indicadores σ , Δ_α y Δ_α^{near} es menor para este funcional. Es importante notar que el funcional $F_s^{WPBEK-SDW}$ cerca del origen se parece al funcional F_s^{TFLopt} y F_s^{HF} , esto se debe a que está construido para que en el origen domine el término de Weizsäcker, para la región de $0.2 \leq r \leq 0.8$, el funcional $F_s^{WPBEK-SDW}$ se encuentra más alejado del funcional F_s^{HF} , por lo que esta propuesta da los errores más altos en los tres conjuntos de prueba con los tres indicadores utilizados.



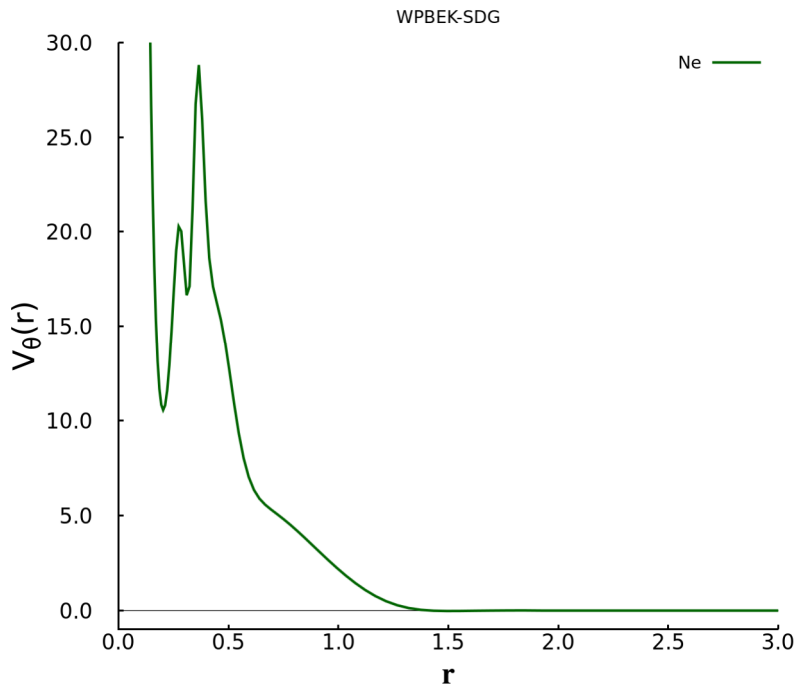
Gráfica 6.7. Comparación de los factores de exacerbamiento de Pauli de energía cinética de este trabajo contra el factor de exacerbamiento exacto de Hartree-Fock y el factor de exacerbamiento TFL. Se presentan los factores de exacerbamiento del átomo de Ne.

Claramente se puede observar de la Tabla 6.9 que los funcionales de Pauli $T_s^{WPBEK-SD}$ y $T_s^{WPBEK-SDG}$ mejoran la densidad de energía cinética al mismo nivel que un funcional de energía cinética dependiente del laplaciano reducido de la densidad, con la ventaja de que éstos funcionales de Pauli sólo dependen del gradiente reducido de la densidad, lo que implica un menor esfuerzo computacional. También hay que recordar que los funcionales $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ describen a la energía cinética total con un MAD mucho menor respecto a los errores que se obtienen con los funcionales dependientes del laplaciano.

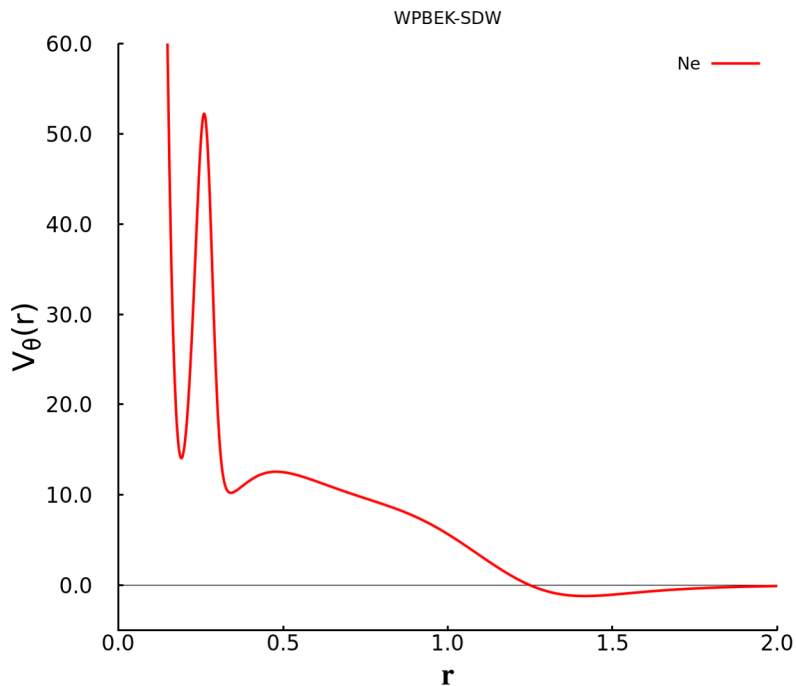
Finalmente utilizando la densidad de Hartree-Fock y la expresión derivada para el potencial de Pauli de la Ec. (6.9) se realizaron gráficas para los funcionales de Pauli $T_\theta^{WPBEK-SD}$, $T_\theta^{WPBEK-SDG}$ y $T_\theta^{WPBEK-SDW}$ empleando el conjunto GN. En las Gráficas 6.8, 6.9 y 6.10, se presenta el potencial de Pauli para el átomo de Ne calculado con estos funcionales. Se puede observar en las Gráficas 6.8 y 6.10 que el funcional $T_\theta^{WPBEK-SD}$ y $T_\theta^{WPBEK-SDW}$ tienen regiones negativas considerables, esto mismo ocurre para el resto de los elementos del conjunto GN, mientras que el potencial de Pauli generado por el funcional $T_\theta^{WPBEK-SDG}$ de la Gráfica 6.9 muestra un función positiva y decreciente que decae a cero; lo mismo ocurre con el resto de los elementos del conjunto GN. Por lo tanto, los funcionales $T_\theta^{WPBEK-SD}$ y $T_\theta^{WPBEK-SDW}$ no cumplen con la condición expresada en la Ec. (4.77) para el potencial de Pauli, pero hay que tener en cuenta que esta situación no necesariamente es definitiva, ya que, el potencial de Pauli obtenido aquí vía post-SCF corresponde a la densidad de Hartree-Fock y no a un cálculo autoconsistente.



Gráfica 6.8. Potencial de Pauli del funcional $T_s^{WPBEK-SD}$ con un valor de $s_1 = 0.823$ para el átomo de Ne.



Gráfica 6.9. Potencial de Pauli del funcional $T_s^{WPBEK-SDG}$ para el átomo de Ne.



Gráfica 6.10. Potencial de Pauli del funcional $T_s^{WPBEK-SDW}$ para el átomo de Ne.

En el Apéndice D pueden encontrarse las energías cinéticas y los indicadores σ , Δ_α y Δ_α^{near} para cada uno de los elementos que integran cada conjunto utilizando los funcionales presentados en este capítulo.

Capítulo 7

Conclusiones

Se cumplieron todos los objetivos planteados en esta investigación, ya que se construyeron diversos funcionales de energía cinética de tipo GGA no empíricos, los cuales son capaces de predecir la energía cinética calculadas con densidades de Hartree-Fock con una buena precisión.

Es posible construir aproximaciones al funcional de energía cinética que den resultados muy próximos a los obtenidos con el método de Kohn-Sham dando una descripción razonable de la densidad de energía cinética y resultados favorables en el cálculo de la energía cinética. Sin embargo, los funcionales de energía cinética de tipo GGA todavía no son capaces de reproducir exactamente la energía cinética no interactuante tanto a nivel global como local.

En particular el funcional T_s^{WPBEK} resulta ser el mejor candidato para calcular la energía cinética no interactuante de los sistemas estudiados, los resultados obtenidos demuestran que el funcional T_s^{WPBEK} hasta ahora es el mejor funcional de tipo GGA comparado con otros funcionales de la literatura, incluso se tienen mejores resultados con el funcional T_s^{WPBEK} que con los funcionales no locales o funcionales que dependen del laplaciano reducido de la densidad.

Analizando la construcción del factor de exacerbamiento para la energía cinética se determinó que para valores del gradiente reducido de la densidad tendiendo a cero es conveniente recuperar los desarrollos asintóticos de segundo orden en el límite de carga nuclear grande [30] ya que esto da resultados favorables en todos los factores de exacerbamientos propuestos al contrario de lo que ocurre cuando se recupera el desarrollo gradientes de segundo orden para la energía cinética [52].

Es importante mencionar que así como concluye Cancio et al. [66], no es conveniente utilizar exactamente el mismo factor de exacerbamiento de la energía de intercambio en la energía cinética tal como varios autores lo han hecho, es por eso que en este trabajo se planteó una forma diferente de cómo utilizar la hipótesis de Lee et al. [61], considerando que en el factor de exacerbamiento de la energía cinética se tienen los límites correctos para valores pequeños y grandes del gradiente reducido de la

densidad. Entonces de acuerdo con toda la discusión del capítulo 3 se puede utilizar como función de interpolación el factor de exacerbamiento PBE del intercambio que contiene información de los cortes en espacio real y de la regla de suma; de esta manera, el factor de exacerbamiento de energía cinética presentado en este trabajo cumple las condiciones físicas de la energía cinética y además incluye información importante de la densidad de energía de intercambio.

El funcional T_s^{WPBEK} recupera la energía de Hartree-Fock con una desviación absoluta media de 0.2463 Hartrees para los átomos ligeros y 0.8807 Hartrees en el caso de los átomos más pesados, lo cual es bastante bueno respecto de otros funcionales, no obstante, la descripción de la densidad de la energía cinética de este funcional es parecida a la del resto de funcionales de tipo GGA reportados en la literatura. La mejor representación de la densidad de energía cinética está dada por los funcionales dependientes del laplaciano reducido de la densidad. Por lo tanto, utilizando el funcional T_s^{WPBEK} y manteniendo la calidad de las energías cinéticas totales de este, se propusieron 3 funcionales de Pauli, $T_s^{WPBEK-SD}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$, los cuales mejoran sustancialmente la descripción de la densidad de energía cinética, de modo que un funcional de Pauli que sólo depende de la densidad electrónica y su gradiente es capaz de tener la calidad local de un funcional de energía cinética que depende del laplaciano reducido de la densidad. Esto es de gran importancia para la construcción de funcionales metaGGA debido a que estos incorporan de forma explícita la densidad de energía cinética y un funcional que únicamente depende de la densidad y su gradiente se calcula con un menor esfuerzo computacional.

De la construcción de factores de exacerbamiento para la energía cinética de tipo GGA se encuentra evidencia suficiente para concluir que la región físicamente importante para describir la energía cinética se encuentra en un intervalo para el gradiente reducido de la densidad de $0 < s < 1.5$. Este intervalo es menor al que reportan Zupan et al. y M. del Campo et al. [23-25] que va de $0 < s < 3$ donde se encuentra la región físicamente importante para describir la energía del sistema. También es importante mencionar que pequeñísimas variaciones al factor de exacerbamiento en la región físicamente importante para la energía cinética afecta considerablemente los resultados para la energía cinética global.

Del análisis del factor de exacerbamiento exacto de Hartree-Fock que se muestra en el Apéndice A, se puede notar que existen diversas variables que pueden ser usadas

para construir el factor de exacerbamiento de la energía cinética. Debemos ir todavía más allá del gradiente reducido de la densidad para seguir mejorando el funcional de energía cinética.

De los resultados obtenidos con los indicadores σ , Δ_α y Δ_α^{near} se demostró que los funcionales de energía cinética que tienen como ingrediente al laplaciano reducido de la densidad dan una descripción más adecuada de la densidad de energía cinética, lo cual confirma la propuesta de Yang et al. [78] y de otros autores que mencionan que la presencia del laplaciano es decisiva para reproducir correctamente la densidad de energía cinética. Sin embargo, en este trabajo se desarrolló un funcional de Pauli que no tiene dependencia en el laplaciano de la densidad y los resultados muestran que tiene una calidad local muy cercana a la de un funcional dependiente del laplaciano.

También los resultados muestran que cuando se incorpora el laplaciano reducido de la densidad a un funcional de tipo GGA, éste mejora su descripción local, no obstante, el laplaciano de la densidad diverge cerca de los núcleos y esto tiene consecuencias importantes al momento de calcular la derivada variacional del funcional de energía cinética, además incluir el laplaciano requiere una demanda computacional mayor.

Con respecto a las propiedades termodinámicas y cinéticas se puede observar que con la metodología empleada todos los funcionales de tipo GGA propuestos y de la literatura no dan buenos resultados en el cálculo de estas propiedades. Solamente para el caso del cálculo de los calores de formación, el funcional T_s^{WPBEK} da un error menor al que se obtiene de un cálculo de KS utilizando la aproximación de intercambio LDA, el resto de las propiedades termodinámicas y cinéticas calculadas con funcionales de energías cinéticas de tipo GGA están muy lejos de los valores reales.

Finalmente, no hay suficiente evidencia para argumentar que si el factor de exacerbamiento de Pauli es positivo definido su potencial de Pauli también lo será para cumplir con las restricciones impuestas. De los resultados obtenidos se aprecia que el potencial de Pauli para el factor de exacerbamiento $T_s^{WPBEK-SDG}$ es positivo, sin embargo, calcular el potencial utilizando una densidad de Hartree-Fock no garantiza la positividad del potencial de Pauli que se obtiene de manera autoconsistente.

En conclusión, en este trabajo se ha desarrollado una metodología para diseñar un funcional de energía cinética total en el cual se incorporan los límites correctos de la energía cinética, pero para la función de interpolación de dichos límites se incorporen los efectos de los cortes en espacio real y la regla de suma. A partir de éste funcional es posible construir un funcional de Pauli que mejora sustancialmente a nivel local sin perder la calidad global.

7.1. Perspectivas

En la presente investigación fue posible la construcción de varios funcionales de energía cinética, los cuales dan resultados favorables en el cálculo de energía cinética y en la descripción local de la misma. La metodología empleada aquí es la primera prueba para validar estos funcionales, es por ello por lo que se proponen las siguientes alternativas para continuar con el trabajo de investigación.

- Incorporar más restricciones al funcional de Pauli, de tal manera que su derivada funcional en adición a la derivada funcional del término de Weizsäcker lleven a una mejor descripción local de la densidad de energía cinética.
- Implementar en algún código de estructura electrónica un método variacional que permita realizar cálculos autoconsistentes con los funcionales de energía cinética propuestos y así determinar la energía cinética con la densidad SCF de cada propuesta, posteriormente evaluar la calidad de los funcionales de forma local y también evaluar la calidad de los resultados que se obtienen para el cálculo de otras propiedades químicas.
- Los funcionales de tipo metaGGA dependen de la densidad de energía cinética y actualmente todos estos funcionales dependen del laplaciano reducido de la densidad, la idea es utilizar los funcionales de energía cinética propuestos en este trabajo para proponer nuevos funcionales de intercambio de tipo metaGGA o modificarlos, hacer esto implica que los funcionales de intercambio metaGGA únicamente dependerán de la densidad y de su gradiente, lo cual los convertiría en funcionales de tipo GGA. En este sentido el esfuerzo computacional para este tipo de funcionales disminuiría considerablemente.
- Modificar la correlación de Lee, Yang y Parr [37] utilizando los funcionales de energía cinética no interactuantes propuestos en este trabajo
- Implementar estos funcionales de energía cinética en el código de estructura electrónica PROFESS [104] para estudiar la descripción de propiedades en sólidos.
- Ampliar los conjuntos de prueba estudiados, por ejemplo, incluir sistemas que contengan metales de transición o compuestos organometálicos con polarización de espín.

Apéndices

Apéndice A. Factor de exacerbamiento exacto para la Energía Cinética

Este apéndice tiene como objetivo mostrar cual es la forma exacta del funcional de exacerbamiento que está en términos de orbitales, haciendo un mapeo de dicho factor contra un conjunto de variables dependientes, esto es posible utilizando la siguiente metodología. Primero que nada, recordemos que la densidad de energía cinética obtenida en el esquema de Kohn-Sham está expresada de dos maneras distintas [28],

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.1})$$

y

$$t^{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

donde $\varphi_i(\mathbf{r})$ es el i -ésimo orbital de Kohn-Sham de un sistema de N electrones. Las dos expresiones anteriores dependen de un conjunto de orbitales y son válidas para determinar la energía cinética global de un sistema, estas difieren localmente y están relacionadas por la expresión,

$$t^{KS}(\mathbf{r}) = \tau(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.3})$$

En nuestro caso estamos interesados en proponer funcionales de energía cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ que dependan explícitamente de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y cuyo factor de exacerbamiento pueda escribirse en términos del gradiente reducido de la densidad (s) o del laplaciano reducido de la densidad (q) estos tienen la siguiente forma,

$$T_s[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} F_t(x) d\mathbf{r} \quad (\text{A.4})$$

donde $F_t(x)$ es el factor de exacerbamiento y “ x ” su variable dependiente. Por lo tanto, de la expresión anterior se puede apreciar que la densidad de energía cinética con este modelo se expresa como

$$t_s(\rho) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} F_t(x), \quad (\text{A.5})$$

entonces la densidad de energía cinética expresada en la Ec. (A.5) la igualamos con la de energía cinética positiva de Kohn-Sham mostrada en la Ec. (A.1), de esta manera se llega a la siguiente expresión

$$\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} F_t(x) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.6})$$

despejando $F(x)$ es posible obtener el comportamiento que debe tener el factor de exacerbamiento exacto en términos de la densidad de energía cinética de Kohn-Sham. Por lo tanto, de la Ecs. (A.5) y (A.6) se escribe el factor de exacerbamiento como

$$F_t(x) = \frac{\frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2}{\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}}. \quad (\text{A.7})$$

Es importante notar que en la Ec. (A.7) el factor de exacerbamiento de energía cinética $F(x)$ está en términos de x , donde x puede referirse al gradiente reducido de la densidad, $s(\mathbf{r})$, al laplaciano reducido de la densidad, $q(\mathbf{r})$ o a la densidad misma, $\rho(\mathbf{r})$, incluso a la coordenada radial r , de esta manera se obtiene numéricamente el comportamiento para el factor de exacerbamiento según la variable que se utilice.

La Ec. (A.7) se implementó en el código de estructura electrónica NWChem6.5 y se hizo un mapeo respecto a todas las variables mencionadas para obtener los factores de exacerbamiento para todos los elementos de los conjuntos A18 y GN. Para los átomos que no tienen densidad esférica se impuso una ocupación fraccionaria.

Los cálculos se realizaron con densidades de Hartre-Fock, utilizando un conjunto de base UGBS, manteniendo un grid suficientemente fino tipo Lebedev de 10000 puntos radiales, lo cual nos asegura un comportamiento suave y continuo del factor de exacerbamiento.

A continuación, se presentan los comportamientos que deben tener los factores de exacerbamiento exactos únicamente para el conjunto de los gases nobles.

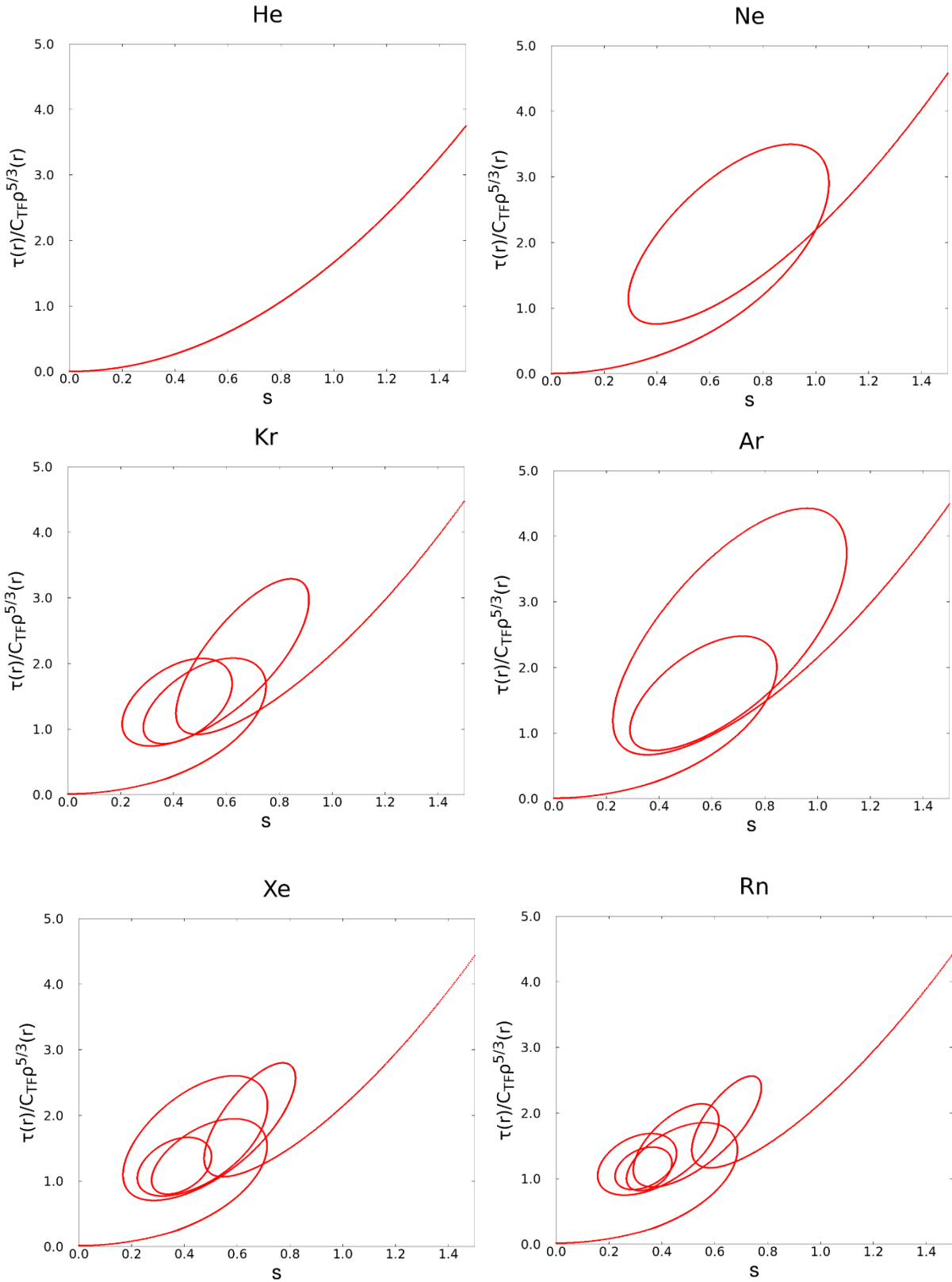


Figura A.1. Factor de exacerbamiento de la Ec. (A.7) contra el gradiente reducido de la densidad, $s(\mathbf{r})$.

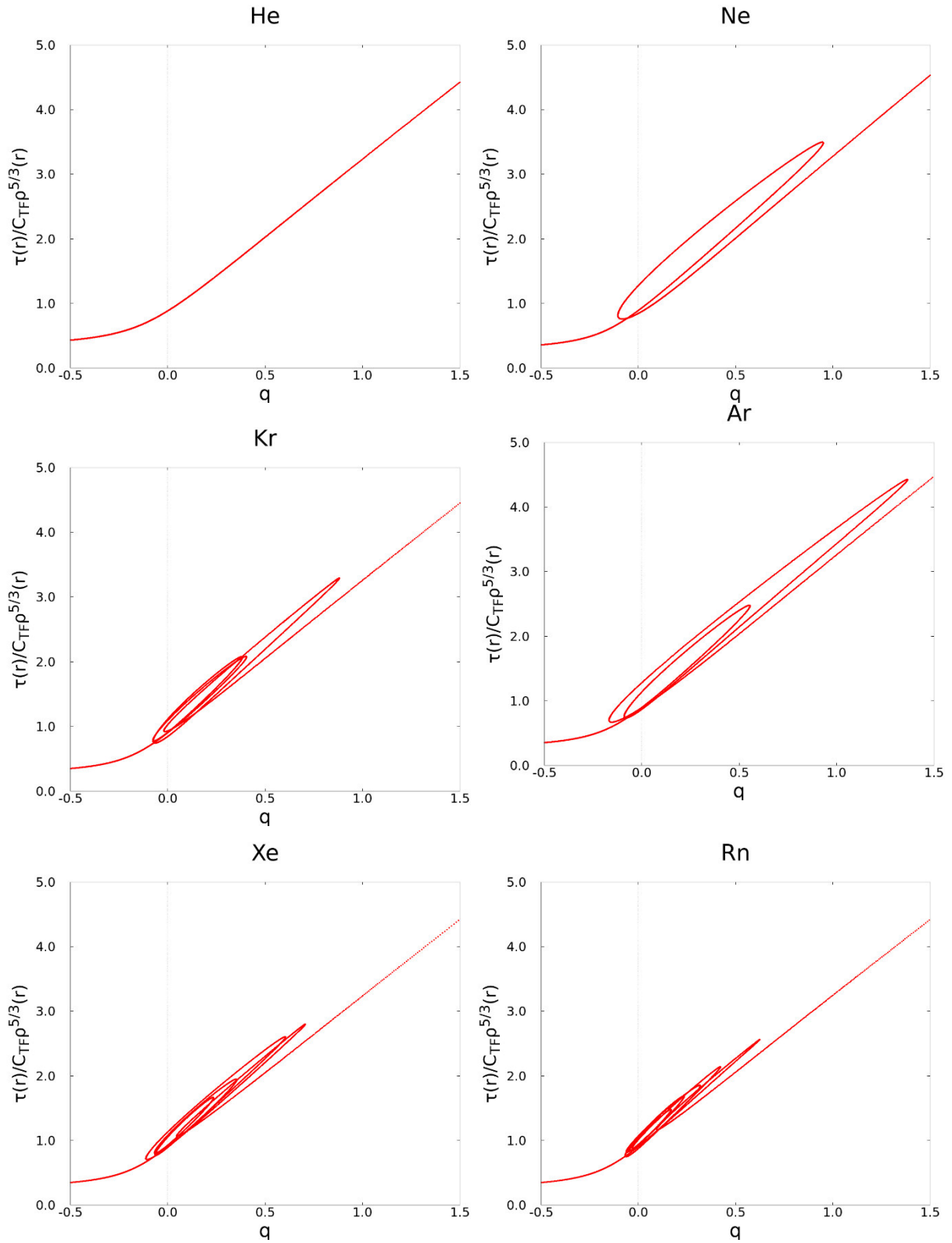


Figura A.2. Factor de exacerbamiento de la Ec. (A.7) contra el laplaciano reducido de la densidad, $q(\mathbf{r})$.

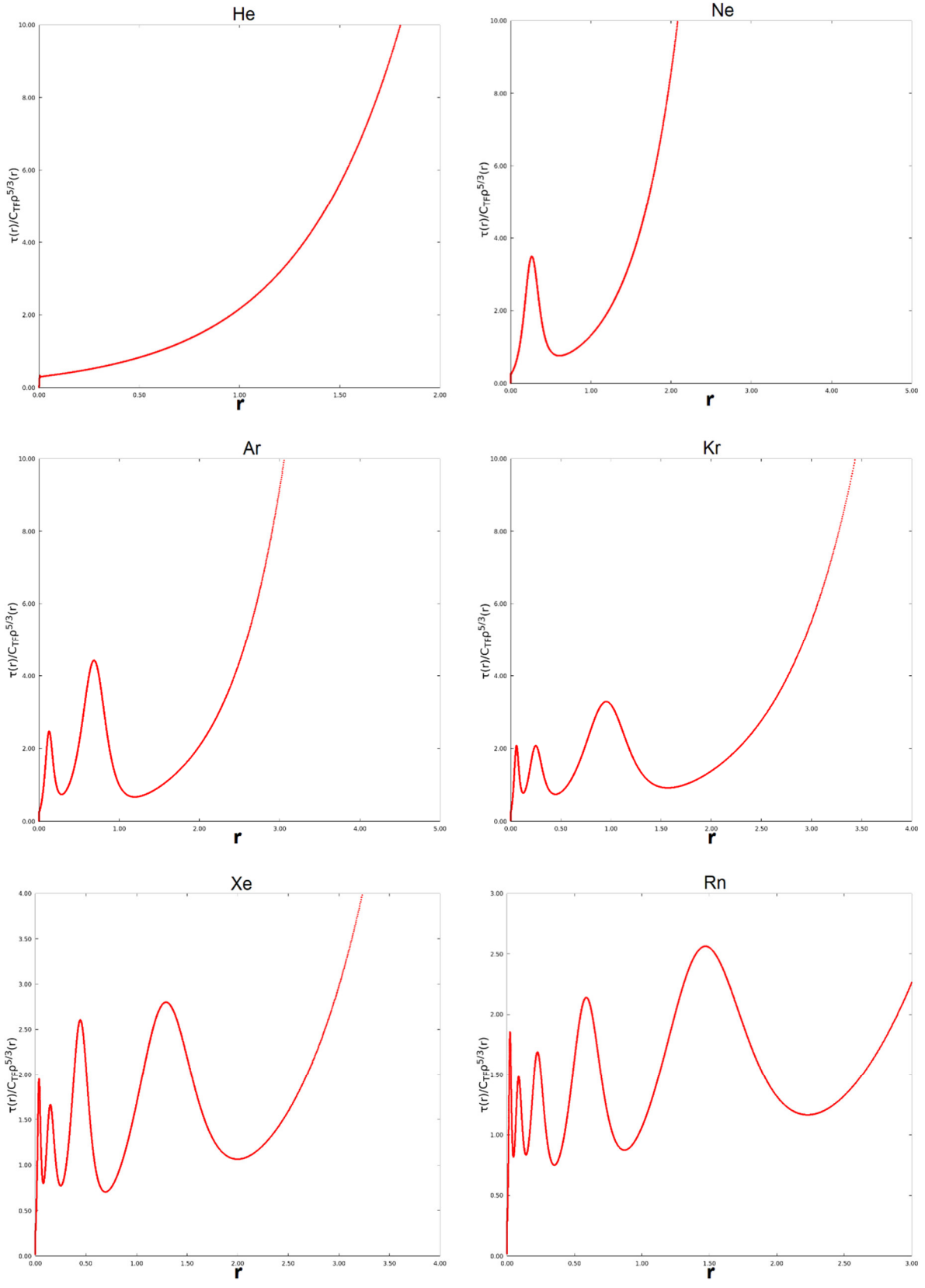


Figura A.3. Factor de exacerbamiento de la Ec. (A.7) contra la coordenada radial, r .

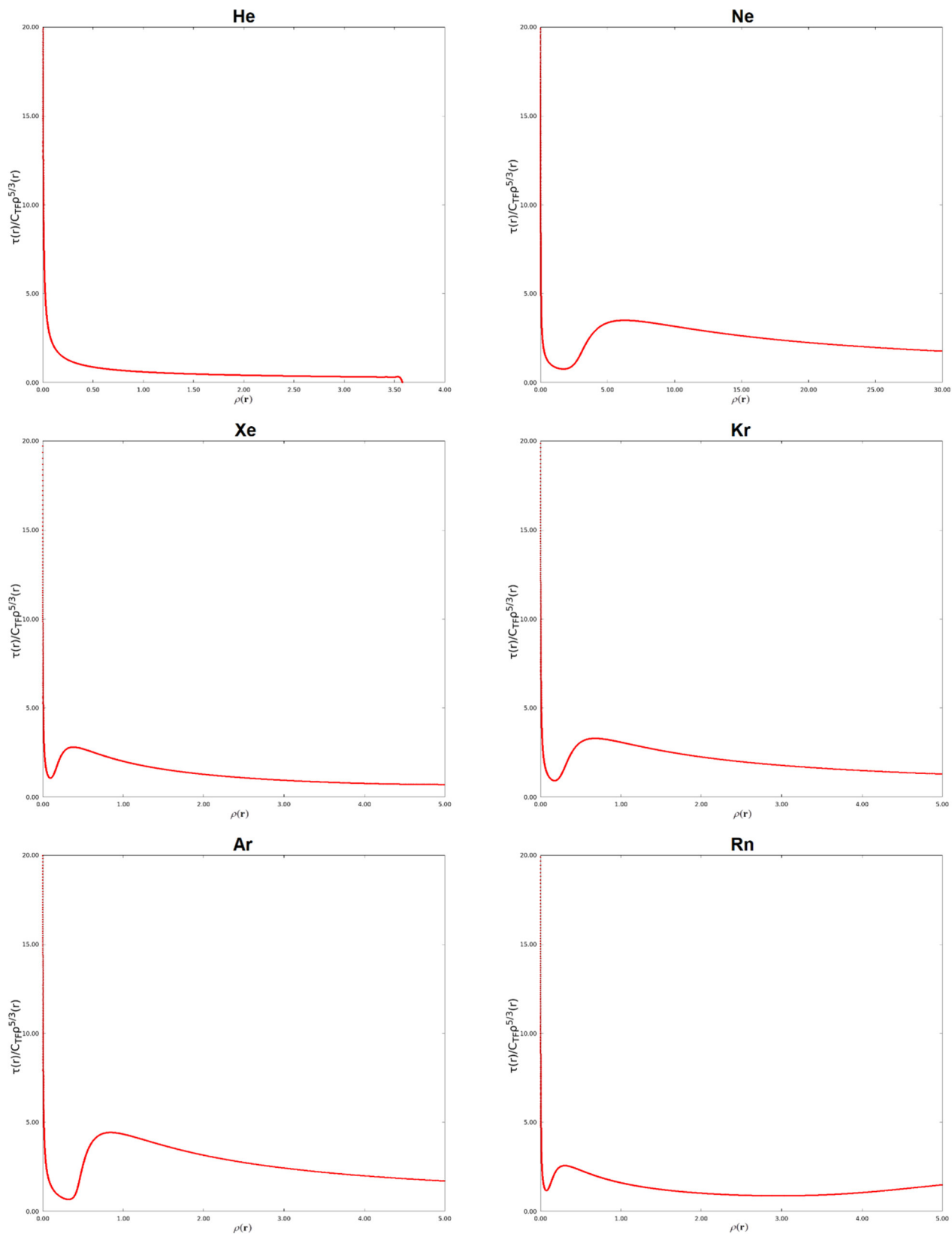


Figura A.4. Factor de exacerbamiento de la Ec. (A.7) contra la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.

Apéndice B. Variables para el factor de exacerbamiento de energía cinética

Para poder diseñar funcionales de energía cinética que dependan explícitamente de la densidad electrónica, no es necesario que los factores de exacerbamiento de energía cinética incorporen como variable básica el gradiente reducido de la densidad, existen otras cantidades escalares en la literatura que pueden emplearse para construir este factor de exacerbamiento. En este apéndice, se realizó un análisis de varias cantidades que pueden ser importantes para la descripción de energía cinética, este estudio permite encontrar las regiones donde estas cantidades tienen una mayor importancia.

Para este análisis se programó una metodología ya reportada en la literatura [23-25] que consiste en denotar la densidad de valores $g(y)$ de cualquier cantidad escalar y , con la siguiente expresión,

$$g(y) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \delta(y - y(\mathbf{r})), \quad (\text{B.1})$$

donde $\delta(y - y(\mathbf{r}))$ es la función delta de Dirac. Para calcular la integral de la Ec. (B.1) se reemplaza la función delta de Dirac por una representación gaussiana que tiene la siguiente forma,

$$\delta(y - y(\mathbf{r})) = \frac{1}{T\sqrt{\pi}} e^{-(y-y(\mathbf{r}))^2/T^2}, \quad (\text{B.2})$$

T es como una “temperatura” que tiene que ser elegida lo más pequeña posible, se determinó que el valor óptimo es $T = 0.04$. La función delta de Dirac es exacta en el límite cuando T tiende a cero. La Ec. (B.2) describe una representación suave de la delta de Dirac. Esto se implementó en el código de estructura electrónica NWChem6.5 utilizando un conjunto de base UGBS para los conjuntos A18 y GN. De este estudio se determinó cual es la región de mayor importancia de cada una de las cantidades estudiadas, con esta información se espera mejorar los funcionales de energía cinética.

Las cantidades que se analizaron son las siguientes: el gradiente reducido de la densidad $s(\mathbf{r})$, el laplaciano reducido de la densidad $q(\mathbf{r})$, algunos indicadores iso-orbitales, como son, t^{-1} , z , α_p y β , además dos índices de interacción, *ELF* (Electron Localization Function, por sus siglas en inglés) y *SCI* (Strong Covalent Interaction, por sus siglas en inglés). La importancia de estudiar estas cantidades

radica en el hecho de que por sí mismas sirven para describir interacciones entre moléculas. Las expresiones matemáticas para cada uno de estos indicadores se muestran a continuación,

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}, \quad (\text{B.3})$$

$$q(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2k_F(\mathbf{r}))^2} \frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (\text{B.4})$$

$$\alpha_P = (\tau_{KS} - \tau_W) / \tau_{TF}, \quad (\text{B.5})$$

$$t^{-1} = \tau_{KS} / \tau_{TF}, \quad (\text{B.6})$$

$$z = \tau_W / \tau_{KS}, \quad (\text{B.7})$$

$$\beta = \alpha_P / (\alpha_P + (5/3)s^2 + 1), \quad (\text{B.8})$$

$$ELF = 1 / (1 + \alpha_P^2) \quad (\text{B.9})$$

y

$$SCI = 1 / \alpha_P \quad (\text{B.10})$$

donde

$$\tau_{KS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{B.11})$$

$$\tau_W(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (\text{B.12})$$

y

$$\tau_{TF}(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (\text{B.13})$$

A continuación, se muestran las gráficas obtenidas para cada uno de estos indicadores.

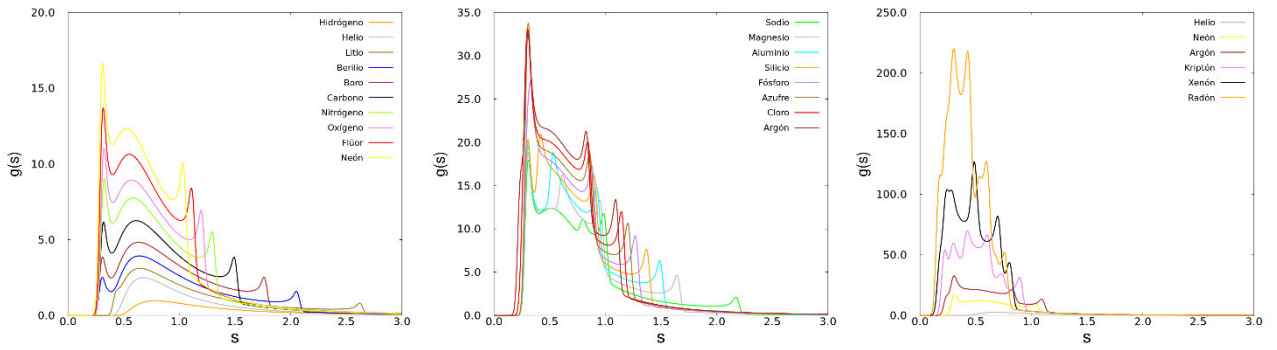


Figura B.1. Densidad de valores del gradiente reducido de la densidad $s(\mathbf{r})$ para los conjuntos A18 y GN.

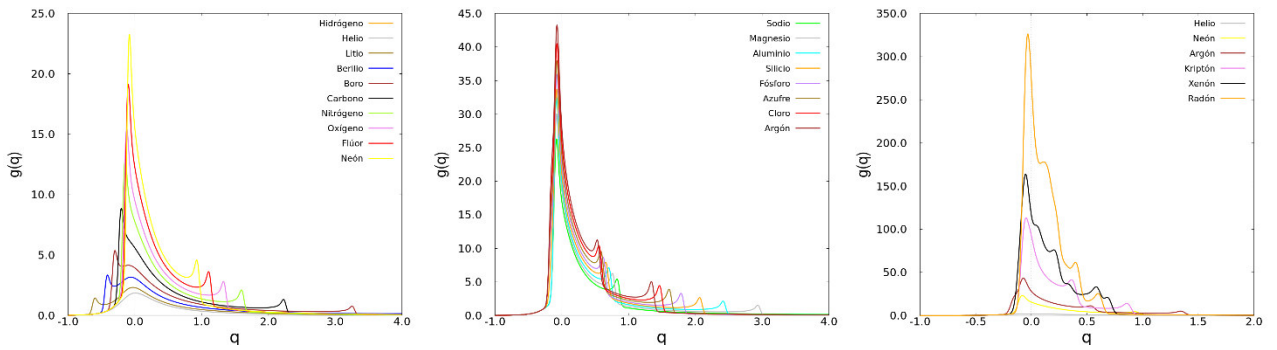


Figura B.2. Densidad de valores del laplaciano reducido de la densidad $q(\mathbf{r})$ para los conjuntos A18 y GN.

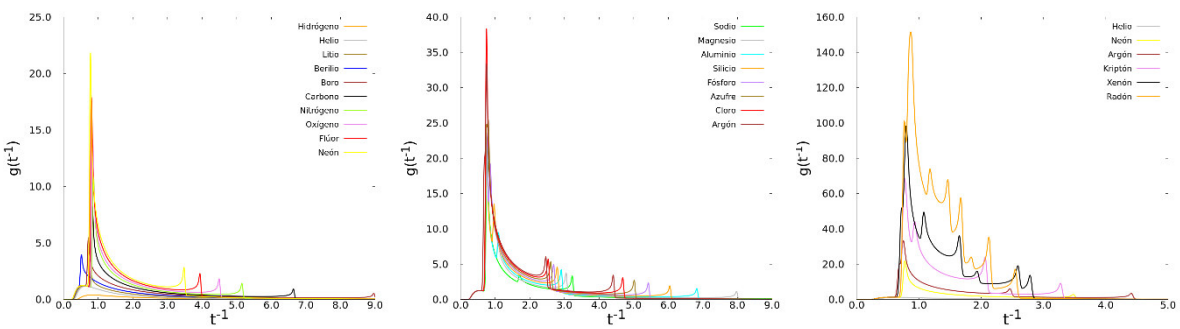


Figura B.3. Densidad de valores del indicador t^{-1} para los conjuntos A18 y GN.

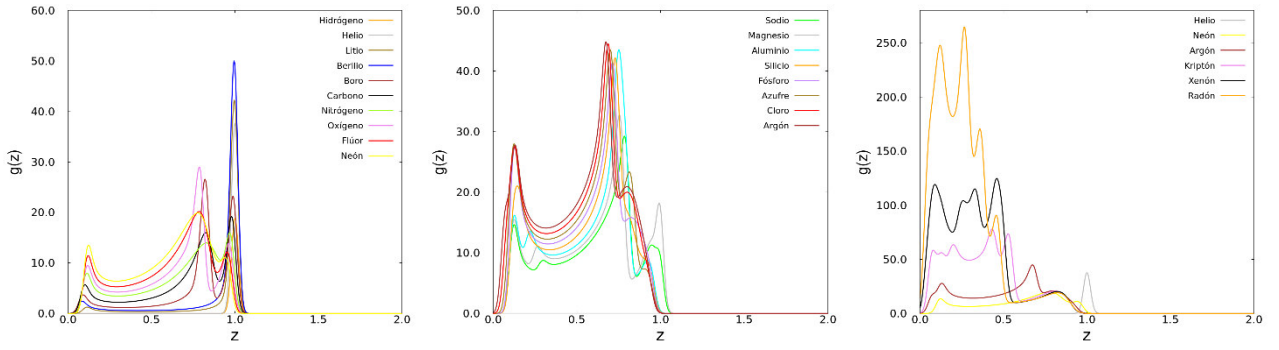


Figura B.4. Densidad de valores del indicador z para los conjuntos A18 y GN.

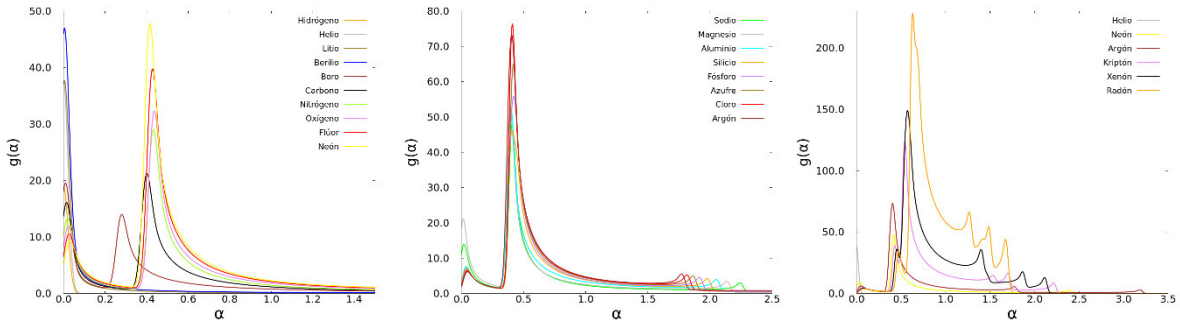


Figura B.5. Densidad de valores del indicador α_P para los conjuntos A18 y GN.

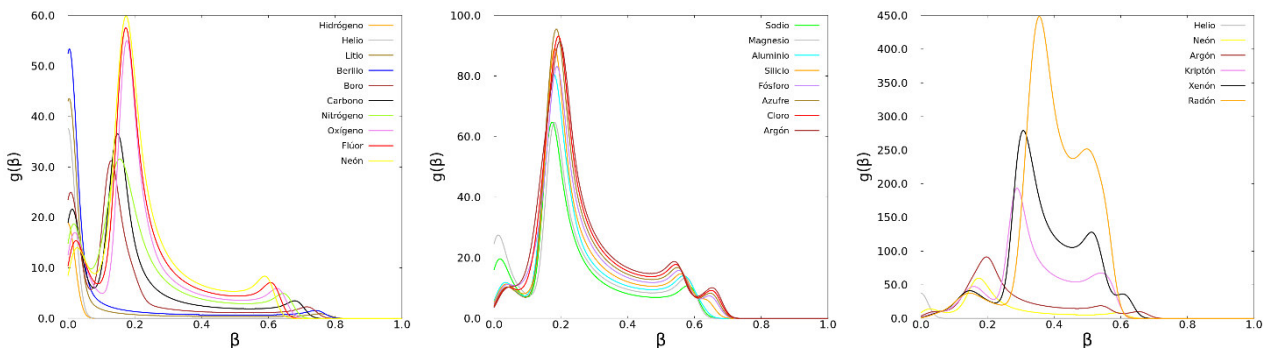


Figura B.6. Densidad de valores del indicador β para los conjuntos A18 y GN.

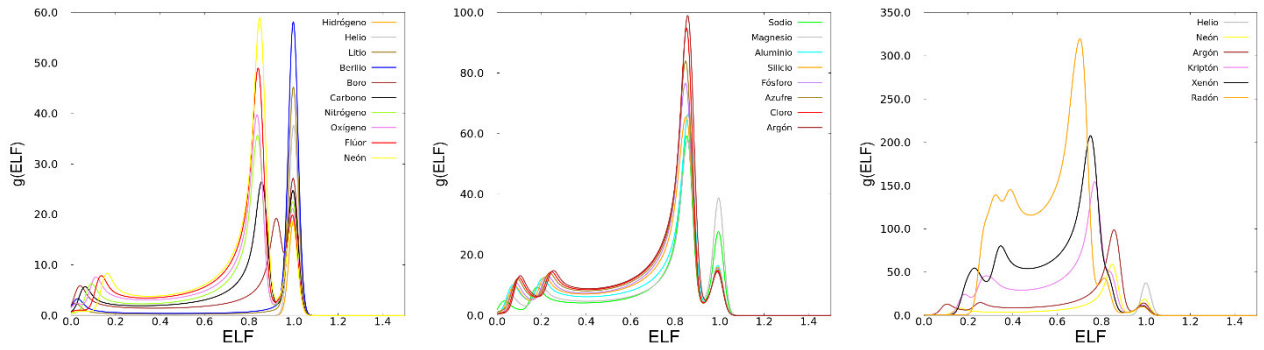


Figura B.7. Densidad de valores del índice de interacciones ELF para los conjuntos A18 y GN.

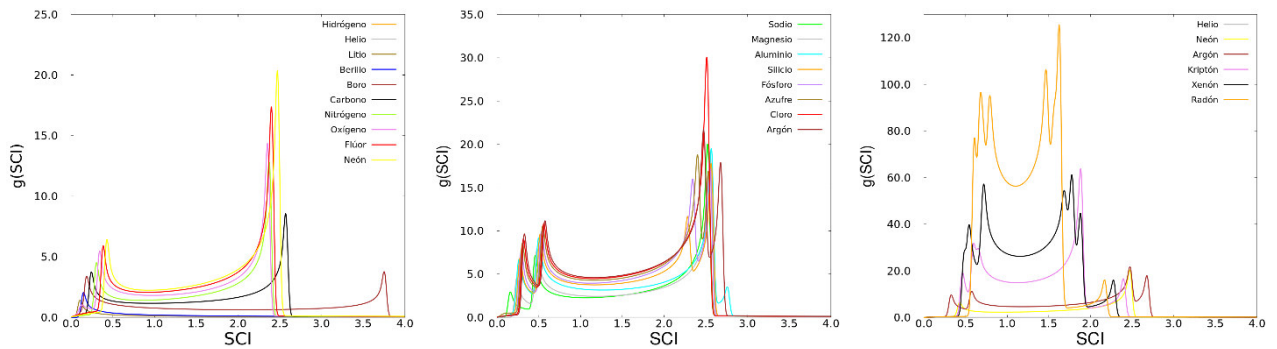


Figura B.8. Densidad de valores del índice de interacciones SCI para los conjuntos A18 y GN.

Observando todas las gráficas anteriores se construye la Tabla B.1 que contiene un resumen de la información de cada uno de los indicadores analizados.

Tabla B.1. Resumen del análisis para determinar las regiones más importantes para la energía total de un sistema.

Regiones importantes para la energía		
Cantidades escalares	Conjunto A18	Conjunto GN
$s(\mathbf{r})$	$0 < s(\mathbf{r}) < 3$	$0 < s(\mathbf{r}) < 1.5$
$q(\mathbf{r})$	$0 < q(\mathbf{r}) < 3$	$0.5 < q(\mathbf{r}) < 1.5$
t^{-1}	$0 < t^{-1} < 9$	$0 < t^{-1} < 5$
z	$0 < z < 1$	$0 < z < 1$
α_P	$0 < \alpha_P < 3$	$0 < \alpha_P < 3$
β	$0 < \beta < 1$	$0 < \beta < 1$
ELF	$0 < ELF < 1$	$0 < ELF < 1$
SCI	$0 < SCI < 4$	$0 < SCI < 3$

Apéndice C. Análisis del GGA de intercambio

A continuación, se muestra el notebook del programa Mathematica 12.0 en donde se realizó el análisis de la aproximación de gradiente generalizado para el intercambio discutido en la Sección 3.2 de esta tesis. Es importante mencionar que la función de amortiguamiento expresada en la Ec. (3.23) tiene un valor de 1 en este código.

```

▼ J[z_] = 72 * (4 + z^2 - (4 - z^2) * Cos[z] - 4 * z * Sin[z]) / z^6;
L[z_] = 9 * (2 - 2 * Cos[z] - z * Sin[z]) / z^3;
M[z_] = 9 * (-z * Cos[z] + Sin[z]) / (16 * z);
NG[z_] = 3 * (8 - (8 - 4 * z^2) * Cos[z] - (8 * z - z^3) * Sin[z]) / (16 * z^4);
b = 1 / (2 * Pi);
q = 2.5;
DG[z_] = 1;

A[z_, s_] = -16 * M[z] * DG[z] * s^2 / 27;
B[z_, s_] = 4 * L[z] * DG[z] * s / 3;
CG[z_, s_] = J[z] - 16 * NG[z] * DG[z] * s^2 / 3;
T[z_, s_] = B[z, s]^2 - 4 * A[z, s] * CG[z, s];
numas[z_, s_] =
  If[T[z, s] > 0, -B[z, s] / (2 * A[z, s]) + T[z, s]^(1/2) / (2 * Abs[A[z, s]]), 1.0];
numenos[z_, s_] = If[T[z, s] > 0,
  -B[z, s] / (2 * A[z, s]) - T[z, s]^(1/2) / (2 * Abs[A[z, s]]), -1.0];
V[z_, s_] = A[z, s] - B[z, s] + CG[z, s];
F[nu_, z_, s_] = A[z, s] * nu^3 / 6 + B[z, s] * nu^2 / 4 + CG[z, s] * nu / 2;

y[z_, s_] = Piecewise[{{F[1, z, s] - F[-1, z, s],
  Abs[numas[z, s]] > 1 && Abs[numenos[z, s]] > 1 && V[z, s] > 0},
{0, Abs[numas[z, s]] > 1 && Abs[numenos[z, s]] > 1 && V[z, s] < 0},
{F[1, z, s] - F[-1, z, s], T[z, s] < 0 && V[z, s] > 0},
{0, T[z, s] < 0 && V[z, s] < 0},
{F[numenos[z, s], z, s] - F[-1, z, s],
  Abs[numas[z, s]] > 1 && Abs[numenos[z, s]] < 1 && V[z, s] > 0},
{F[1, z, s] - F[numenos[z, s], z, s], Abs[numas[z, s]] > 1 && Abs[numenos[z, s]] < 1 &&
  V[z, s] < 0}, {F[numas[z, s], z, s] - F[-1, z, s], Abs[numas[z, s]] < 1 &&
  Abs[numenos[z, s]] > 1 && V[z, s] > 0}, {F[1, z, s] - F[numas[z, s], z, s],
  Abs[numas[z, s]] < 1 && Abs[numenos[z, s]] > 1 && V[z, s] < 0},
{F[numenos[z, s], z, s] - F[-1, z, s] + F[1, z, s] - F[numas[z, s], z, s],
  Abs[numas[z, s]] < 1 && Abs[numenos[z, s]] < 1 && V[z, s] > 0},
{F[numas[z, s], z, s] - F[numenos[z, s], z, s],
  Abs[numas[z, s]] < 1 && Abs[numenos[z, s]] < 1 && V[z, s] < 0}}, 0];

```

```

oldZx = 18;
newZx = 18;
Do[s = k/5;
  SEARCHZx = True;
  tol = 10-5;
  deltaZx = 0.5;
  residueOLDZx = 0.0;
  While[SEARCHZx,
    Inte = NIntegrate[y[z, s] * z * z,
      {z, 0, newZx}, MaxRecursion → 20, PrecisionGoal → 8] / (12 * Pi);
    residueNEWZx = Inte - 1;
    Print["Zx = ", newZx, " SumRule = ", Inte, " Diff = ", residueNEWZx];
    If[Abs[residueNEWZx] < tol, Print[" ***Convergence For Zx Achieved*** "];
      Zx = newZx; SEARCHZx = False];
    If[residueOLDZx * residueNEWZx < 0, deltaZx = deltaZx/2, oldZx = newZx;
      residueOLDZx = residueNEWZx];
    newZx = oldZx - Sign[residueNEWZx] * deltaZx;
  ];
  Fx = NIntegrate[y[z, s] * z, {z, 0, Zx}, PrecisionGoal → 4] / 9;
  Print[" s= ", s, " Zx = ", Zx, " SumRule = ", Inte, " Fx = ", Fx];
, {k, 1, 15}]

```

Apéndice D. Tablas de información adicional

Esta sección contiene los resultados para los cálculos de energía cinética, los indicadores de las Ecs. (5.6), (5.8) y (5.10) que corresponden a σ , Δ_α y Δ_α^{near} respectivamente, esto para cada sistema de los conjuntos estudiados (A18, GN y M30).

Tabla D.1. Energía cinética (Hartrees) del conjunto A18 calculadas con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 5 / 27$.

A18	T_s^{WPBEK}
H	0.5148
He	2.8614
Li	7.4057
Be	14.3259
B	24.0371
C	36.9435
N	53.5615
O	73.3520
F	97.4130
Ne	126.3908
Na	159.3736
Mg	196.6765
Al	238.4788
Si	284.9486
P	336.3030
S	392.3414
Cl	453.5320
Ar	520.1134
MAD	2.3862

Tabla D.2. Energía cinética (Hartrees) del conjunto GN calculadas con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 5 / 27$.

GN	T_s^{WPBEK}
He	2.8614
Ne	126.3908
Ar	520.1134
Kr	2719.4632
Xe	7155.6473
Rn	21660.2411
MAD	54.0784

Tabla D.3. Energía cinética (Hartrees) del conjunto M30 calculadas con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 5 / 27$.

M30	T_s^{WPBEK}
NH ₃	55.0902
H ₂ O	74.4917
HF	98.1255
C ₆ H ₅ CH ₃	264.8259
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	307.7881
C ₆ H ₅ OH	299.7708
C ₆ H ₅ Cl	679.3921
SiH ₄	287.3952
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	226.5815
C ₄ H ₄ NH	207.1704
C ₆ H ₅ F	323.3922
H ₂ S	393.4634
PCl ₃	1696.7591
HCl	454.1092
LiF	90.9251
HCN	105.0625
CO	110.3851
CH ₃ OH	112.7576
N ₂	106.5321
O ₂	146.3472
CO ₂	183.7352
Na ₂	318.5009
Si ₂	569.8102
P ₂	672.3085
S ₂	784.5621
Cl ₂	906.8865
NaCl	613.0059
CCl ₄	1851.0038
CS ₂	821.7321
CH ₄	39.5120
MAD	6.2027

Tabla D.4. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
H	0.4590	0.5000	0.9589	0.5101	0.5104	0.5111	0.5344	0.5119
He	2.5605	2.8616	5.4222	2.8616	2.8617	2.8659	2.9763	2.8683
Li	6.7008	7.2401	13.9409	7.4680	7.4706	7.4814	7.7228	7.4862
Be	13.1286	13.6621	26.7907	14.6060	14.6136	14.6350	14.9630	14.6363
B	22.0748	22.0565	44.1313	24.5006	24.5103	24.5474	24.9908	24.5395
C	34.0338	32.2598	66.2936	37.6391	37.6482	37.7065	38.2459	37.6839
N	49.5303	44.1765	93.7068	54.5320	54.5402	54.6255	55.2443	54.5852
O	67.9603	58.1361	126.0965	74.6733	74.6692	74.7902	75.3545	74.7090
F	90.4840	73.6440	164.1280	99.1335	99.1128	99.2769	99.7253	99.1482
Ne	117.7608	90.6131	208.3739	128.5466	128.5116	128.7259	129.0158	128.5486
Na	148.7973	110.5620	259.3593	162.0345	161.9939	162.2632	162.4620	162.0422
Mg	184.0010	132.5981	316.5990	199.9701	199.9267	200.2582	200.2707	199.9836
Al	223.4168	156.8185	380.2353	242.3750	242.3313	242.7316	242.5991	242.4043
Si	267.2907	183.0863	450.3770	289.4963	289.4563	289.9325	289.6256	289.5492
P	315.8393	211.3879	527.2273	341.5479	341.5170	342.0759	341.5664	341.6342
S	368.8556	241.7472	610.6029	398.3406	398.3207	398.9704	398.2027	398.4639
Cl	426.8144	274.0889	700.9034	460.3304	460.3277	461.0756	460.0096	460.5015
Ar	489.9540	308.4239	798.3779	527.7523	527.7749	528.6283	527.2297	527.9850
MAD	12.8796	60.9796	96.2238	0.3233	0.3156	0.5513	0.5135	0.3630

Tabla D.5. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
He	2.5605	2.8616	5.4222	2.8616	2.8617	2.8659	2.9763	2.8683
Ne	117.7608	90.6131	208.3739	128.5466	128.5116	128.7259	129.0158	128.5486
Ar	489.9540	308.4239	798.3779	527.7523	527.7749	528.6283	527.2297	527.9850
Kr	2591.1983	1276.7939	3867.9921	2749.5160	2752.0611	2756.0790	2742.4813	2753.9753
Xe	6857.9494	2932.5554	9790.5048	7220.2041	7231.1693	7240.8511	7202.9920	7237.2947
Rn	20885.7436	7557.3412	28443.0848	21811.1923	21856.2618	21882.2970	21769.5075	21877.3026
MAD	260.6701	3390.0997	1767.4281	11.8306	2.0790	5.0433	22.8293	3.1312

Tabla D.6. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
NH ₃	50.9897	44.2004	95.1901	56.0790	56.0788	56.1689	56.6158	56.1044
H ₂ O	69.0960	57.6226	126.7186	75.8175	75.8079	75.9321	76.3584	75.8347
HF	91.2222	73.0830	164.3052	99.8435	99.8212	99.9869	100.3587	99.8511
C ₆ H ₅ CH ₃	244.8489	219.0490	463.8979	269.8628	269.8870	270.3149	272.8111	270.0262
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	284.5842	254.3607	538.9449	313.5914	313.6272	314.1221	317.0988	313.7957
C ₆ H ₅ OH	277.4306	243.7786	521.2092	305.4321	305.4415	305.9306	308.4163	305.5829
C ₆ H ₅ Cl	635.7029	460.4143	1096.1172	690.5149	690.5328	691.6459	692.6512	690.8224
SiH ₄	269.5706	184.6307	454.2013	291.9464	291.9093	292.3888	292.1207	292.0073
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	209.7173	183.6072	393.3245	230.8149	230.8211	231.1906	233.0644	230.9291
C ₄ H ₄ NH	191.6403	169.7162	361.3565	211.0569	211.0747	211.4097	213.2841	211.1813
C ₆ H ₅ F	299.5382	259.3404	558.8787	329.4493	329.4461	329.9767	332.4115	329.5909
H ₂ S	369.9342	242.0728	612.0070	399.4637	399.4448	400.0960	399.3196	399.5885
PCl ₃	1596.3757	1031.5773	2627.9530	1722.4572	1722.4189	1725.2216	1721.3276	1723.0479
HCl	427.3826	274.0946	701.4771	460.9020	460.9006	461.6490	460.5781	461.0749
LiF	84.0676	74.6613	158.7289	92.6305	92.6320	92.7807	93.5807	92.6759
HCN	97.5424	79.7439	177.2863	106.8976	106.8735	107.0504	107.5742	106.9129
CO	102.2204	88.3544	190.5749	112.4308	112.4255	112.6079	113.4172	112.4737
CH ₃ OH	104.4689	89.3859	193.8547	114.8094	114.8048	114.9906	115.7925	114.8533
N ₂	98.5701	86.4201	184.9902	108.5231	108.5206	108.6959	109.5454	108.5673
O ₂	135.7257	114.2705	249.9962	149.0163	149.0030	149.2462	150.1384	149.0607
CO ₂	170.3280	144.4999	314.8279	187.1208	187.1020	187.4073	188.5562	187.1704
Na ₂	297.5167	220.8578	518.3745	323.9828	323.9014	324.4399	324.7358	323.9933
Si ₂	534.5446	365.7654	900.3100	578.9246	578.8438	579.7961	579.1392	579.0268
P ₂	631.4694	421.8192	1053.2886	682.8212	682.7547	683.8735	682.7504	682.9819
S ₂	737.6876	482.5664	1220.2540	796.5786	796.5380	797.8373	796.2263	796.8200
Cl ₂	853.5413	547.3628	1400.9040	920.4977	920.4932	921.9885	919.7994	920.8379
NaCl	575.7881	384.0982	959.8863	622.4955	622.4516	623.4691	622.5522	622.6727
CCl ₄	1741.5996	1124.9662	2866.5658	1878.9734	1878.9713	1882.0216	1877.9451	1879.6796
CS ₂	772.0595	513.3133	1285.3727	834.4604	834.4242	835.7837	834.5221	834.7268
CH ₄	36.4873	32.8595	69.3468	40.2180	40.2233	40.2864	40.7188	40.2481
MAD	33.1951	150.6337	249.0880	0.7866	0.7787	1.3820	1.5302	0.9151

Tabla D.7. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

A18	T_s^{GEA4}	T_s^{GE4m}	T_s^{GE4-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}	$T_s^{1pt-WDA}$	$T_s^{2pt-WDA}$
H	0.5298	0.5866	0.5274	0.5211	0.5005	0.5124	0.5177	0.4599	0.4599
He	2.9622	3.2431	2.9585	3.0056	2.8804	2.9931	2.9949	2.7340	2.7340
Li	7.7066	8.3110	7.7022	7.7239	7.4061	7.6512	7.6916	7.4108	7.4526
Be	14.9885	15.8264	15.0139	14.9322	14.3230	14.7995	14.8759	14.8090	14.8460
B	25.0663	26.3243	25.1074	24.8625	23.7557	24.6262	24.6367	25.0020	24.9800
C	38.3876	40.1258	38.4517	38.0411	36.3747	37.8907	37.4093	38.7510	38.5490
N	55.4598	57.7420	55.5561	54.9761	52.6667	54.8936	53.7243	55.2400	54.7000
O	75.9558	78.5449	75.8623	74.9666	71.5450	74.8596	72.8224	78.1100	76.9330
F	100.2873	103.5150	100.4544	99.3074	94.8911	99.6576	95.8387	102.0100	99.9810
Ne	129.7581	133.5316	129.9801	128.5992	123.1282	129.3132	123.5086	132.6600	129.3300
Na	163.4148	167.8543	163.6805	161.9090	155.0446	163.0142	154.9133	166.8900	162.1700
Mg	201.4854	206.5234	201.8222	199.5580	191.2026	201.1017	190.3810	206.0600	199.6400
Al	244.0786	249.9005	244.4667	241.5741	231.6259	243.6877	229.9320	249.9200	241.5000
Si	291.3869	298.0341	291.8396	288.2752	276.5279	291.0635	273.7750	298.5000	287.7700
P	343.6405	351.1741	344.1543	339.9020	326.1269	343.4253	322.1109	351.9600	338.5300
S	400.6323	409.0603	401.2115	396.0568	380.1584	400.4424	374.7541	411.1400	394.6500
Cl	462.8082	472.1954	463.4696	457.4161	439.3169	462.7934	432.0988	474.0600	454.1300
Ar	530.4233	540.8042	531.1681	524.2770	503.6298	530.6598	494.3829	543.4200	519.5900
MAD	1.5265	5.6556	1.7739	0.5691	7.2461	1.2161	8.7093	5.4456	1.3868

Tabla D.8. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

GN	T_s^{GEA4}	T_s^{GE4m}	T_s^{GE4-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
He	2.9622	3.2431	2.9585	3.0056	2.8804	2.9931	2.9949
Ne	129.7581	133.5316	129.9801	128.5992	123.1282	129.3132	123.5086
Ar	530.4233	540.8042	531.1681	524.2770	503.6298	530.6598	494.3829
Kr	2757.0756	2793.1462	2760.0769	2724.9487	2634.2379	2761.2507	2538.1361
Xe	7237.4623	7313.9849	7244.2208	7155.3158	6941.4184	7249.6999	6625.5481
Rn	21859.1300	22042.5641	21876.4805	21632.2360	21066.5591	21896.1013	19939.3817
MAD	3.8167	53.0145	5.9496	56.8662	206.2285	10.1384	464.2503

Tabla D.9. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

M30	T_s^{GEE4}	T_s^{GEE4m}	T_s^{GEE4-M}	T_s^{TFReg}	T_s^{TFLOpt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
NH ₃	56.8995	59.0272	57.0097	56.4717	53.9347	56.5403	54.8981
H ₂ O	76.7751	79.4225	76.9230	76.1782	72.8649	76.3103	73.7715
HF	100.9395	104.1721	101.1236	100.0441	95.7276	100.3734	96.5231
C ₆ H ₅ CH ₃	274.2481	284.8459	274.8811	272.8574	261.0059	272.2932	266.8840
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	318.7087	331.0425	319.4635	316.8844	302.8793	316.3623	309.7816
C ₆ H ₅ OH	310.0863	321.6310	310.8129	308.3359	294.9143	307.8636	300.9336
C ₆ H ₅ Cl	696.6424	714.9901	698.0306	690.1527	661.3752	695.7244	659.7993
SiH ₄	293.8420	300.6080	294.3977	291.0763	278.6238	294.1261	276.1176
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	234.2994	243.0015	234.8206	232.7316	222.5440	232.6212	226.9695
C ₄ H ₄ NH	214.4008	222.5534	214.8987	213.1853	203.8862	212.8348	208.1562
C ₆ H ₅ F	334.2478	346.3448	335.0379	331.9889	317.8397	331.9084	323.7352
H ₂ S	401.7006	410.1699	402.4199	397.4571	381.0035	402.3488	375.7986
PCl ₃	1731.6586	1767.0641	1734.7645	1713.3622	1642.7464	1734.5301	1618.2901
HCl	463.3284	472.7538	464.1344	458.4756	439.5093	464.1599	432.6134
LiF	94.0652	97.6975	94.2796	93.3957	89.2553	93.2796	91.2209
HCN	108.1804	111.8031	108.3668	107.3175	102.7382	107.6201	103.7701
CO	114.0447	118.1803	114.2847	113.0734	108.1548	113.0139	110.1687
CH ₃ OH	116.4078	120.5787	116.6575	115.5429	110.5004	115.6213	112.3243
N ₂	110.1425	114.2698	110.3785	109.2921	104.3878	109.1384	106.5751
O ₂	150.9803	156.2239	151.2834	149.7238	143.1801	149.7575	145.2961
CO ₂	189.6066	196.2540	190.0311	188.2636	180.1031	188.3025	182.8747
Na ₂	326.6204	335.2566	327.3222	323.8304	309.6571	326.5157	309.7358
Si ₂	582.5989	595.8345	583.7209	576.7695	552.4143	583.1840	547.4677
P ₂	686.8502	701.7875	688.1338	680.0697	651.3134	687.7104	643.9402
S ₂	800.9975	817.7777	802.4537	792.7620	759.6892	802.1705	749.3984
Cl ₂	925.3095	944.0198	926.9447	915.5398	877.7446	926.8739	864.0563
NaCl	626.2050	639.9232	627.3851	620.0897	593.9792	627.0116	587.0925
CCl ₄	1889.1885	1927.9551	1892.5711	1869.2522	1792.4837	1892.0505	1765.7668
CS ₂	839.5044	857.7736	841.0501	831.0547	796.3936	840.4040	786.9326
CH ₄	40.8964	42.5707	40.9752	40.5824	38.7640	40.6087	39.6018
MAD	4.0624	14.9343	4.9018	1.6070	18.2630	3.7919	20.5670

Tabla D.10. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto A18 calculadas para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
H	0.9085	0.8141	0.7272	0.6711	0.6810
He	5.1519	4.5711	4.0571	3.7325	3.7847
Li	13.2212	11.7643	10.4516	9.6161	9.7561
Be	25.3644	22.5804	20.0382	18.4181	18.6960
B	41.7989	37.1712	32.9197	30.1973	30.6698
C	62.9058	55.8620	49.3941	45.1969	45.9381
N	89.1681	79.1014	69.9109	63.8276	64.9301
O	120.2057	106.3433	93.7357	85.3234	86.8507
F	156.8589	138.4533	121.8198	110.5598	112.6254
Ne	199.7276	176.0582	154.8306	140.1825	142.9245
Na	249.0706	219.4637	193.0670	174.5824	178.0987
Mg	304.4311	268.2216	236.0284	213.2207	217.6217
Al	366.0037	322.5368	283.9468	256.3115	261.7155
Si	433.8838	382.5005	336.8980	303.9138	310.4464
P	508.2692	448.3180	395.0870	356.2232	364.0165
S	588.9844	519.7477	458.2202	412.9177	422.1007
Cl	676.4197	597.2309	526.7665	474.4587	485.1761
Ar	770.8067	681.0229	600.9891	541.1088	553.5111
MAD	86.2047	56.1259	29.2996	9.9426	13.7804

Tabla D.11. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto GN calculadas para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
He	5.1519	4.5711	4.0571	3.7325	3.7847
Ne	199.7276	176.0582	154.8306	140.1825	142.9245
Ar	770.8067	681.0229	600.9891	541.1088	553.5111
Kr	3730.2909	3353.2896	2991.6126	2697.0701	2768.0986
Xe	9403.6874	8580.8515	7722.0787	6995.8175	7189.4031
Rn	27200.4632	25259.2863	22979.5284	20981.9183	21577.1067
MAD	1466.8234	924.3154	323.9849	200.4921	65.0724

Tabla D.12. Energías cinéticas (Hartrees) del conjunto M30 calculadas para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	T_s^{PGint}
NH ₃	34.3484	80.2741	70.8170	64.6110	65.7375
H ₂ O	44.7727	106.8697	94.1211	85.6229	87.1788
HF	57.0172	138.6566	121.9836	110.6774	112.7672
C ₆ H ₅ CH ₃	170.8532	390.9992	345.2443	315.5365	320.8628
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	198.3730	454.4269	401.4183	367.0075	373.1989
C ₆ H ₅ OH	189.9421	439.3241	387.6182	353.8147	359.9056
C ₆ H ₅ Cl	362.2722	930.3539	820.8965	743.2487	758.5146
SiH ₄	146.3165	385.7986	339.8476	306.5880	313.1826
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	143.0050	331.5938	292.5764	267.0341	271.6471
C ₄ H ₄ NH	132.1687	304.6785	269.0168	245.7864	249.9777
C ₆ H ₅ F	202.2663	471.1694	415.5273	378.9096	385.5338
H ₂ S	191.7274	520.9933	459.3436	413.9332	423.1459
PCl ₃	816.7781	2238.4351	1973.9854	1778.2404	1818.2065
HCl	216.9779	597.7760	527.2826	474.9363	485.6697
LiF	58.0483	133.7207	117.9524	107.6760	109.5154
HCN	62.4187	149.5396	131.5739	119.4414	121.6617
CO	68.7000	160.6015	141.5408	128.9722	131.2445
CH ₃ OH	69.5229	163.4635	144.1071	131.3178	133.6449
N ₂	67.0604	155.8565	137.4144	125.3474	127.5148
O ₂	88.7194	210.8059	185.7090	168.9959	172.0458
CO ₂	112.3636	265.3927	233.7993	212.8759	216.6760
Na ₂	174.1893	438.6053	385.8250	348.8675	355.8949
Si ₂	289.7491	764.6314	673.4567	607.4986	620.5639
P ₂	334.2094	895.6116	789.1824	711.4505	727.0374
S ₂	382.2323	1038.7339	915.7614	825.1837	843.5532
Cl ₂	433.2288	1193.7478	1052.9149	948.3399	969.7786
NaCl	303.8426	816.4152	719.5807	648.7693	663.0139
CCl ₄	890.0535	2442.1429	2154.1233	1940.8161	1984.4505
CS ₂	406.1741	1093.6158	964.2162	869.4482	888.5711
CH ₄	25.6523	58.4906	51.6947	47.2894	48.0818
MAD	222.4328	146.1740	77.7009	28.6911	38.3758

Tabla D.13. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

A18	T_s^{WPBEK}
H	0.5986
He	0.5267
Li	0.5692
Be	0.5975
B	0.6003
C	0.5876
N	0.5630
O	0.5569
F	0.5405
Ne	0.5162
Na	0.5084
Mg	0.5019
Al	0.4952
Si	0.4889
P	0.4821
S	0.4759
Cl	0.4702
Ar	0.4644
$\bar{\sigma}$	0.5302

Tabla D.14. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

GN	T_s^{WPBEK}
He	0.5267
Ne	0.5162
Ar	0.4644
Kr	0.3956
Xe	0.3566
Rn	0.3141
$\bar{\sigma}$	0.4289

Tabla D.15. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

M30	T_s^{WPBEK}
NH ₃	0.5618
H ₂ O	0.5465
HF	0.5301
C ₆ H ₅ CH ₃	0.5780
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.5825
C ₆ H ₅ OH	0.5709
C ₆ H ₅ Cl	0.5068
SiH ₄	0.4888
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.5714
C ₄ H ₄ NH	0.5780
C ₆ H ₅ F	0.5622
H ₂ S	0.4761
PCl ₃	0.4711
HCl	0.4695
LiF	0.5701
HCN	0.5298
CO	0.5616
CH ₃ OH	0.5593
N ₂	0.5646
O ₂	0.5515
CO ₂	0.5548
Na ₂	0.5083
Si ₂	0.4881
P ₂	0.4815
S ₂	0.4759
Cl ₂	0.4702
NaCl	0.4774
CCl ₄	0.4720
CS ₂	0.4795
CH ₄	0.5835
$\bar{\sigma}$	0.5274

Tabla D.16. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
H	0.6291	0.0000	0.9179	0.6256	0.6249	0.6260	0.5688	0.6227
He	0.5483	0.0000	0.8948	0.5460	0.5450	0.5460	0.4988	0.5431
Li	0.5819	0.0259	0.9035	0.5798	0.5788	0.5799	0.5385	0.5772
Be	0.6002	0.0625	0.9025	0.5969	0.5959	0.5970	0.5652	0.5950
B	0.6035	0.1008	0.8850	0.5994	0.5988	0.5997	0.5723	0.5983
C	0.5911	0.1441	0.8584	0.5866	0.5863	0.5872	0.5646	0.5860
N	0.5659	0.1880	0.8266	0.5620	0.5620	0.5628	0.5438	0.5619
O	0.5599	0.2229	0.8042	0.5555	0.5559	0.5565	0.5405	0.5562
F	0.5439	0.2592	0.7786	0.5390	0.5396	0.5402	0.5284	0.5401
Ne	0.5189	0.2951	0.7497	0.5143	0.5154	0.5158	0.5068	0.5160
Na	0.5101	0.3169	0.7317	0.5065	0.5076	0.5080	0.4987	0.5082
Mg	0.5029	0.3357	0.7186	0.4996	0.5008	0.5012	0.4929	0.5014
Al	0.4968	0.3517	0.7055	0.4931	0.4942	0.4946	0.4878	0.4949
Si	0.4904	0.3662	0.6937	0.4868	0.4880	0.4884	0.4818	0.4886
P	0.4826	0.3796	0.6818	0.4799	0.4812	0.4815	0.4749	0.4819
S	0.4780	0.3918	0.6715	0.4740	0.4752	0.4756	0.4709	0.4758
Cl	0.4714	0.4035	0.6612	0.4681	0.4695	0.4697	0.4649	0.4701
Ar	0.4659	0.4146	0.6510	0.4625	0.4638	0.4641	0.4598	0.4644
$\bar{\sigma}$	0.5356	0.2366	0.7798	0.5320	0.5324	0.5330	0.5144	0.5323

Tabla D.17. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
He	0.5483	0.0000	0.8948	0.5460	0.5450	0.5460	0.4988	0.5431
Ne	0.5189	0.2951	0.7497	0.5143	0.5154	0.5158	0.5068	0.5160
Ar	0.4659	0.4146	0.6510	0.4625	0.4638	0.4641	0.4598	0.4644
Kr	0.3963	0.5361	0.5392	0.3941	0.3952	0.3954	0.3942	0.3957
Xe	0.3565	0.5945	0.4795	0.3555	0.3564	0.3565	0.3559	0.3567
Rn	0.3139	0.6544	0.4161	0.3134	0.3140	0.3140	0.3134	0.3142
$\bar{\sigma}$	0.4333	0.4158	0.6217	0.4310	0.4316	0.4320	0.4215	0.4317

Tabla D.18. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
NH ₃	0.5689	0.2125	0.8131	0.5610	0.5611	0.5618	0.5472	0.5613
H ₂ O	0.5517	0.2416	0.7939	0.5447	0.5455	0.5459	0.5331	0.5460
HF	0.5346	0.2693	0.7727	0.5288	0.5294	0.5300	0.5193	0.5299
C ₆ H ₅ CH ₃	0.5811	0.1870	0.8410	0.5766	0.5764	0.5772	0.5614	0.5765
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.5867	0.1875	0.8395	0.5805	0.5807	0.5813	0.5647	0.5809
C ₆ H ₅ OH	0.5735	0.2013	0.8278	0.5690	0.5692	0.5698	0.5547	0.5694
C ₆ H ₅ Cl	0.5070	0.3320	0.7211	0.5047	0.5056	0.5060	0.4973	0.5061
SiH ₄	0.4911	0.3661	0.6938	0.4869	0.4880	0.4884	0.4820	0.4886
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.5737	0.2043	0.8255	0.5695	0.5698	0.5704	0.5552	0.5701
C ₄ H ₄ NH	0.5783	0.1953	0.8346	0.5762	0.5764	0.5770	0.5612	0.5766
C ₆ H ₅ F	0.5679	0.2124	0.8200	0.5607	0.5607	0.5615	0.5475	0.5610
H ₂ S	0.4766	0.3927	0.6701	0.4740	0.4753	0.4755	0.4703	0.4759
PCl ₃	0.4736	0.3999	0.6654	0.4690	0.4703	0.4705	0.4656	0.4709
HCl	0.4718	0.4041	0.6593	0.4676	0.4688	0.4691	0.4642	0.4694
LiF	0.5747	0.1947	0.8314	0.5682	0.5686	0.5691	0.5534	0.5688
HCN	0.5370	0.2545	0.7780	0.5281	0.5290	0.5294	0.5173	0.5295
CO	0.5604	0.2153	0.8142	0.5600	0.5602	0.5609	0.5466	0.5605
CH ₃ OH	0.5630	0.2222	0.8113	0.5578	0.5581	0.5588	0.5448	0.5584
N ₂	0.5712	0.2052	0.8220	0.5634	0.5634	0.5642	0.5497	0.5636
O ₂	0.5565	0.2355	0.7990	0.5495	0.5501	0.5506	0.5374	0.5506
CO ₂	0.5551	0.2289	0.8044	0.5530	0.5535	0.5541	0.5409	0.5539
Na ₂	0.5083	0.3176	0.7332	0.5059	0.5070	0.5074	0.4992	0.5076
Si ₂	0.4900	0.3668	0.6930	0.4860	0.4872	0.4876	0.4813	0.4878
P ₂	0.4807	0.3808	0.6820	0.4794	0.4806	0.4809	0.4753	0.4812
S ₂	0.4750	0.3929	0.6714	0.4737	0.4751	0.4754	0.4700	0.4757
Cl ₂	0.4698	0.4042	0.6612	0.4680	0.4694	0.4697	0.4648	0.4700
NaCl	0.4807	0.3818	0.6797	0.4756	0.4767	0.4771	0.4713	0.4773
CCl ₄	0.4733	0.4002	0.6633	0.4701	0.4713	0.4716	0.4665	0.4718
CS ₂	0.4810	0.3836	0.6769	0.4775	0.4787	0.4791	0.4733	0.4793
CH ₄	0.5855	0.1814	0.8381	0.5827	0.5828	0.5834	0.5657	0.5829
$\bar{\sigma}$	0.5299	0.2857	0.7579	0.5256	0.5263	0.5268	0.5160	0.5267

Tabla D.19. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

A18	T_s^{GEA4}	T_s^{GEAm}	T_s^{GE4-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
H	0.2405	0.3441	0.2309	0.0422	0.0011	0.0248	0.0354
He	0.2764	0.3592	0.2682	0.0503	0.0065	0.0459	0.0466
Li	0.2528	0.3214	0.2464	0.0532	0.0102	0.0322	0.0376
Be	0.2314	0.2777	0.2281	0.0612	0.0200	0.0232	0.0287
B	0.2217	0.2637	0.2189	0.0704	0.0347	0.0282	0.0300
C	0.2149	0.2528	0.2123	0.0745	0.0400	0.0372	0.0340
N	0.2087	0.2421	0.2062	0.0742	0.0403	0.0457	0.0355
O	0.2051	0.2339	0.2015	0.0827	0.0537	0.0544	0.0411
F	0.2007	0.2259	0.1986	0.0861	0.0578	0.0645	0.0473
Ne	0.1966	0.2186	0.1946	0.0858	0.0574	0.0719	0.0500
Na	0.1922	0.2124	0.1903	0.0850	0.0577	0.0759	0.0519
Mg	0.1871	0.2060	0.1853	0.0847	0.0576	0.0778	0.0539
Al	0.1833	0.2007	0.1815	0.0850	0.0576	0.0794	0.0557
Si	0.1798	0.1960	0.1781	0.0845	0.0574	0.0806	0.0572
P	0.1759	0.1920	0.1742	0.0833	0.0569	0.0816	0.0584
S	0.1730	0.1876	0.1714	0.0833	0.0571	0.0826	0.0597
Cl	0.1698	0.1843	0.1682	0.0826	0.0566	0.0827	0.0611
Ar	0.1662	0.1808	0.1647	0.0818	0.0563	0.0831	0.0624
$\bar{\sigma}$	0.2042	0.2388	0.2011	0.0750	0.0433	0.0595	0.0470

Tabla D.20. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

GN	T_s^{GEA4}	T_s^{GEAm}	T_s^{GE4-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
He	0.2764	0.3592	0.2682	0.0503	0.0065	0.0459	0.0466
Ne	0.1966	0.2186	0.1946	0.0858	0.0574	0.0719	0.0500
Ar	0.1662	0.1808	0.1647	0.0818	0.0563	0.0831	0.0624
Kr	0.1412	0.1499	0.1401	0.0788	0.0574	0.0852	0.0789
Xe	0.1247	0.1314	0.1237	0.0723	0.0525	0.0796	0.0839
Rn	0.1100	0.1152	0.1092	0.0669	0.0498	0.0738	0.0881
$\bar{\sigma}$	0.1692	0.1925	0.1667	0.0726	0.0466	0.0733	0.0683

Tabla D.21. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

M30	T_s^{GEA4}	T_s^{GE4m}	T_s^{GE4-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
NH ₃	0.2174	0.2481	0.2145	0.0902	0.0612	0.0638	0.0509
H ₂ O	0.2099	0.2369	0.2072	0.0893	0.0588	0.0656	0.0501
HF	0.2028	0.2255	0.2002	0.0859	0.0595	0.0697	0.0486
C ₆ H ₅ CH ₃	0.2194	0.2519	0.2167	0.0831	0.0518	0.0514	0.0409
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.2230	0.2549	0.2201	0.0878	0.0556	0.0555	0.0446
C ₆ H ₅ OH	0.2146	0.2464	0.2118	0.0844	0.0519	0.0535	0.0422
C ₆ H ₅ Cl	0.1859	0.2064	0.1837	0.0834	0.0571	0.0749	0.0546
SiH ₄	0.1821	0.1985	0.1800	0.0866	0.0620	0.0849	0.0587
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.2151	0.2461	0.2124	0.0861	0.0537	0.0558	0.0435
C ₄ H ₄ NH	0.2193	0.2508	0.2165	0.0866	0.0539	0.0549	0.0445
C ₆ H ₅ F	0.2133	0.2418	0.2106	0.0827	0.0530	0.0559	0.0422
H ₂ S	0.1740	0.1901	0.1720	0.0857	0.0612	0.0868	0.0608
PCl ₃	0.1720	0.1867	0.1701	0.0840	0.0606	0.0862	0.0612
HCl	0.1713	0.1859	0.1693	0.0826	0.0604	0.0863	0.0620
LiF	0.2116	0.2437	0.2088	0.0816	0.0513	0.0499	0.0397
HCN	0.2043	0.2296	0.2014	0.0835	0.0544	0.0644	0.0450
CO	0.2088	0.2382	0.2061	0.0828	0.0537	0.0546	0.0426
CH ₃ OH	0.2140	0.2421	0.2112	0.0880	0.0579	0.0620	0.0466
N ₂	0.2090	0.2404	0.2062	0.0811	0.0528	0.0508	0.0411
O ₂	0.2040	0.2319	0.2013	0.0834	0.0532	0.0569	0.0436
CO ₂	0.2070	0.2356	0.2044	0.0845	0.0528	0.0568	0.0419
Na ₂	0.1947	0.2147	0.1925	0.0873	0.0622	0.0800	0.0537
Si ₂	0.1807	0.1975	0.1786	0.0862	0.0605	0.0843	0.0579
P ₂	0.1760	0.1925	0.1740	0.0857	0.0613	0.0858	0.0590
S ₂	0.1724	0.1883	0.1705	0.0850	0.0606	0.0860	0.0603
Cl ₂	0.1694	0.1845	0.1675	0.0840	0.0601	0.0864	0.0617
NaCl	0.1759	0.1912	0.1740	0.0844	0.0606	0.0835	0.0594
CCl ₄	0.1703	0.1863	0.1684	0.0836	0.0597	0.0839	0.0612
CS ₂	0.1741	0.1913	0.1722	0.0839	0.0597	0.0831	0.0593
CH ₄	0.2274	0.2597	0.2243	0.0916	0.0593	0.0624	0.0499
$\bar{\sigma}$	0.1973	0.2212	0.1949	0.0852	0.0574	0.0692	0.0509

Tabla D.22. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
H	0.8170	0.6282	0.4544	0.3422	0.3620
He	0.8003	0.5974	0.4177	0.3043	0.3225
Li	0.8152	0.6211	0.4501	0.3393	0.3580
Be	0.8249	0.6394	0.4794	0.3727	0.3914
B	0.8170	0.6405	0.4935	0.3936	0.4118
C	0.7978	0.6299	0.4949	0.4025	0.4200
N	0.7697	0.6100	0.4846	0.3986	0.4157
O	0.7557	0.6037	0.4902	0.4114	0.4277
F	0.7349	0.5908	0.4868	0.4149	0.4302
Ne	0.7094	0.5716	0.4748	0.4085	0.4232
Na	0.6931	0.5607	0.4704	0.4076	0.4223
Mg	0.6802	0.5543	0.4672	0.4078	0.4221
Al	0.6685	0.5472	0.4635	0.4080	0.4212
Si	0.6572	0.5398	0.4595	0.4070	0.4197
P	0.6465	0.5328	0.4549	0.4047	0.4168
S	0.6374	0.5264	0.4521	0.4031	0.4159
Cl	0.6283	0.5197	0.4480	0.4019	0.4135
Ar	0.6189	0.5125	0.4443	0.3997	0.4114
$\bar{\sigma}$	0.7262	0.5792	0.4659	0.3904	0.4059

Tabla D.23. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
He	0.8003	0.5974	0.4177	0.3043	0.3225
Ne	0.5683	0.5716	0.4748	0.4085	0.4232
Ar	0.6189	0.5125	0.4443	0.3997	0.4114
Kr	0.5106	0.4379	0.3907	0.3664	0.3732
Xe	0.4537	0.3944	0.3563	0.3388	0.3434
Rn	0.3931	0.3466	0.3161	0.3042	0.3068
$\bar{\sigma}$	0.5575	0.4767	0.4000	0.3537	0.3634

Tabla D.24. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
NH ₃	0.7668	0.6087	0.4926	0.4140	0.4303
H ₂ O	0.7465	0.5984	0.4890	0.4107	0.4263
HF	0.7263	0.5860	0.4825	0.4096	0.4254
C ₆ H ₅ CH ₃	0.7854	0.6278	0.5028	0.4199	0.4365
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.7881	0.6250	0.5056	0.4196	0.4357
C ₆ H ₅ OH	0.7802	0.6197	0.5019	0.4171	0.4329
C ₆ H ₅ Cl	0.6821	0.5566	0.4680	0.4063	0.4201
SiH ₄	0.6585	0.5397	0.4597	0.4064	0.4200
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.7778	0.6184	0.5011	0.4175	0.4334
C ₄ H ₄ NH	0.7842	0.6251	0.5044	0.4186	0.4345
C ₆ H ₅ F	0.7698	0.6163	0.4983	0.4176	0.4341
H ₂ S	0.6378	0.5262	0.4525	0.4043	0.4168
PCl ₃	0.6313	0.5218	0.4492	0.4033	0.4148
HCl	0.6268	0.5192	0.4484	0.4012	0.4124
LiF	0.7788	0.6204	0.4989	0.4139	0.4306
HCN	0.7377	0.5868	0.4815	0.4064	0.4215
CO	0.7675	0.6105	0.4935	0.4143	0.4307
CH ₃ OH	0.7612	0.6106	0.4953	0.4157	0.4321
N ₂	0.7757	0.6146	0.4961	0.4164	0.4326
O ₂	0.7520	0.6024	0.4917	0.4144	0.4299
CO ₂	0.7607	0.6047	0.4923	0.4146	0.4307
Na ₂	0.6933	0.5629	0.4711	0.4089	0.4227
Si ₂	0.6567	0.5387	0.4596	0.4056	0.4196
P ₂	0.6473	0.5326	0.4552	0.4061	0.4184
S ₂	0.6377	0.5260	0.4515	0.4037	0.4162
Cl ₂	0.6284	0.5197	0.4477	0.4019	0.4142
NaCl	0.6446	0.5303	0.4535	0.4034	0.4154
CCl ₄	0.6322	0.5228	0.4503	0.4019	0.4134
CS ₂	0.6444	0.5308	0.4541	0.4030	0.4145
CH ₄	0.7838	0.6250	0.5015	0.4152	0.4321
$\bar{\sigma}$	0.7155	0.5776	0.4783	0.4104	0.4249

Tabla D.25. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto A18 calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

A18	T_s^{WPBEK}
H	0.9146
He	1.8315
Li	1.0119
Be	2.0711
B	0.9877
C	0.8536
N	0.7163
O	0.7385
F	0.6707
Ne	1.1818
Na	0.5960
Mg	1.2000
Al	0.6210
Si	0.5869
P	0.5445
S	0.5648
Cl	0.5377
Ar	1.0089
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.9243

Tabla D.26. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto GN calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

GN	T_s^{CW1}	T_s^{CW2}	T_s^{WPBEK}
He	4.9666	2.8936	1.8315
Ne	1.9867	1.4982	1.1818
Ar	1.5267	1.2147	1.0089
Kr	0.9658	0.7890	0.6850
Xe	0.7870	0.6554	0.5840
Rn	0.5633	0.4911	0.4450
$\bar{\Delta}_\alpha$	1.7993	1.2570	0.9560

Tabla D.27. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto M30 calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

M30	T_s^{CW1}	T_s^{CW2}	T_s^{WPBEK}
NH ₃	2.3777	1.7320	1.3649
H ₂ O	2.2595	1.6218	1.2839
HF	2.1978	1.5352	1.2287
C ₆ H ₅ CH ₃	1.7126	1.4822	1.2996
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	1.7977	1.5680	1.3711
C ₆ H ₅ OH	1.6646	1.4358	1.2616
C ₆ H ₅ Cl	1.5537	1.3446	1.1894
SiH ₄	1.9602	1.5435	1.2768
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	1.8195	1.5420	1.3285
C ₄ H ₄ NH	1.7913	1.5320	1.3272
C ₆ H ₅ F	1.6525	1.4268	1.2536
H ₂ S	1.7263	1.3184	1.1005
PCl ₃	1.2932	1.1011	0.9847
HCl	1.6654	1.2466	1.0435
LiF	2.1144	1.6136	1.3174
HCN	2.2452	1.7387	1.4056
CO	2.0524	1.5595	1.2756
CH ₃ OH	2.0741	1.6327	1.3471
N ₂	2.0477	1.5372	1.2587
O ₂	0.9804	0.7447	0.6189
CO ₂	1.8264	1.4406	1.2142
Na ₂	1.6912	1.4485	1.2780
Si ₂	0.7773	0.6315	0.5491
P ₂	1.4513	1.1705	1.0162
S ₂	0.7193	0.5833	0.5089
Cl ₂	1.4278	1.1529	1.0065
NaCl	1.5148	1.2899	1.1043
CCl ₄	1.2848	1.1078	0.9963
CS ₂	1.4551	1.1946	1.0459
CH ₄	2.5738	1.8960	1.4861
$\bar{\Delta}_\alpha$	1.7236	1.3724	1.1581

Tabla D.28. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto A18 calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
H	2.7395	0.0000	0.5000	2.6615	2.6614	2.6631	1.1595	2.6333
He	5.3098	0.0000	1.0000	5.1453	5.1444	5.1477	2.2827	5.0897
Li	2.3407	0.1591	0.5560	2.2639	2.2626	2.2641	1.1590	2.2405
Be	4.1826	0.4946	1.1438	4.0305	4.0270	4.0295	2.2719	3.9904
B	1.8803	0.3426	0.5449	1.8112	1.8101	1.8111	1.0818	1.7950
C	1.6089	0.3470	0.4650	1.5476	1.5470	1.5476	0.9338	1.5343
N	1.3552	0.3315	0.3837	1.3014	1.3011	1.3017	0.7850	1.2904
O	1.3295	0.3902	0.3969	1.2751	1.2753	1.2750	0.8037	1.2667
F	1.1851	0.3846	0.3547	1.1358	1.1358	1.1362	0.7303	1.1273
Ne	2.1022	0.7410	0.6127	2.0110	2.0117	2.0123	1.2886	1.9964
Na	1.0353	0.3714	0.3304	0.9890	0.9890	0.9893	0.6401	0.9821
Mg	1.9804	0.7667	0.6941	1.8802	1.8802	1.8805	1.2647	1.8685
Al	1.0273	0.4169	0.3623	0.9798	0.9802	0.9803	0.6570	0.9744
Si	0.9502	0.4129	0.3421	0.9055	0.9058	0.9059	0.6231	0.9003
P	0.8955	0.4023	0.3171	0.8538	0.8543	0.8544	0.5792	0.8492
S	0.8988	0.4283	0.3347	0.8588	0.8592	0.8589	0.6006	0.8540
Cl	0.8608	0.4227	0.3179	0.8223	0.8228	0.8229	0.5718	0.8179
Ar	1.6101	0.8280	0.5978	1.5374	1.5385	1.5387	1.0756	1.5291
$\bar{\Delta}_\alpha$	1.8496	0.4022	0.5141	1.7783	1.7781	1.7788	1.0282	1.7633

Tabla D.29. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto GN calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
He	5.3098	0.0000	1.0000	5.1453	5.1444	5.1477	2.2827	5.0897
Ne	2.1022	0.7410	0.6127	2.0110	2.0117	2.0123	1.2886	1.9964
Ar	1.6101	0.8280	0.5978	1.5374	1.5385	1.5387	1.0756	1.5291
Kr	1.0249	0.8957	0.4324	0.9741	0.9753	0.9751	0.7211	0.9705
Xe	0.8381	0.9272	0.3882	0.7943	0.7952	0.7948	0.6107	0.7918
Rn	0.5993	0.9475	0.3020	0.5676	0.5679	0.5675	0.4636	0.5656
$\bar{\Delta}_\alpha$	1.9141	0.7232	0.5555	1.8383	1.8388	1.8394	1.0737	1.8238

Tabla D.30. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
NH ₃	2.5152	0.7264	0.7153	2.4139	2.4139	2.4147	1.4899	2.3961
H ₂ O	2.3917	0.7455	0.6684	2.2950	2.2955	2.2962	1.3977	2.2791
HF	2.3317	0.7481	0.6356	2.2381	2.2386	2.2393	1.3259	2.2233
C ₆ H ₅ CH ₃	1.7924	0.8653	0.7970	1.7060	1.7052	1.7054	1.3265	1.6965
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	1.8781	0.8600	0.8574	1.7899	1.7891	1.7894	1.3978	1.7795
C ₆ H ₅ OH	1.7420	0.8706	0.7719	1.6575	1.6570	1.6571	1.2859	1.6488
C ₆ H ₅ Cl	1.6269	0.8802	0.7419	1.5464	1.5463	1.5463	1.2102	1.5391
SiH ₄	2.0610	0.7782	0.7954	1.9755	1.9756	1.9762	1.3539	1.9630
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	1.9051	0.8438	0.8098	1.8170	1.8166	1.8169	1.3683	1.8064
C ₄ H ₄ NH	1.8726	0.8643	0.8311	1.7880	1.7874	1.7877	1.3651	1.7777
C ₆ H ₅ F	1.7315	0.8677	0.7685	1.6456	1.6450	1.6453	1.2776	1.6368
H ₂ S	1.8235	0.8179	0.6450	1.7437	1.7444	1.7447	1.1656	1.7343
PCl ₃	1.3576	0.8955	0.6412	1.2899	1.2908	1.2907	1.0023	1.2857
HCl	1.7614	0.8236	0.6121	1.6854	1.6864	1.6866	1.1049	1.6769
LiF	2.2335	0.7571	0.7118	2.1328	2.1324	2.1329	1.4003	2.1183
HCN	2.3678	0.8003	0.7928	2.2660	2.2659	2.2666	1.5040	2.2494
CO	2.1657	0.7586	0.7013	2.0712	2.0710	2.0715	1.3545	2.0574
CH ₃ OH	2.1822	0.8090	0.7877	2.0902	2.0900	2.0906	1.4284	2.0763
N ₂	2.1681	0.7570	0.6826	2.0690	2.0686	2.0691	1.3347	2.0551
O ₂	1.0361	0.4022	0.3424	0.9900	0.9900	0.9902	0.6509	0.9838
CO ₂	1.9221	0.8141	0.6879	1.8359	1.8360	1.8363	1.2671	1.8252
Na ₂	1.7743	0.8146	0.7062	1.6828	1.6818	1.6823	1.2762	1.6722
Si ₂	0.8186	0.4332	0.3255	0.7778	0.7780	0.7780	0.5655	0.7744
P ₂	1.5294	0.8575	0.6143	1.4541	1.4548	1.4548	1.0511	1.4481
S ₂	0.7578	0.4368	0.3127	0.7212	0.7217	0.7217	0.5251	0.7183
Cl ₂	1.5039	0.8795	0.6285	1.4337	1.4346	1.4346	1.0393	1.4279
NaCl	1.5900	0.8663	0.6643	1.5134	1.5141	1.5142	1.1479	1.5052
CCl ₄	1.3463	0.9026	0.6540	1.2800	1.2808	1.2808	1.0105	1.2759
CS ₂	1.5306	0.8738	0.6428	1.4567	1.4574	1.4575	1.0745	1.4507
CH ₄	2.7188	0.6890	0.8015	2.6134	2.6128	2.6138	1.6234	2.5930
$\bar{\Delta}_\alpha$	1.8145	0.7813	0.6782	1.7327	1.7327	1.7330	1.2108	1.7225

Tabla D.31. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto A18 calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

A18	T_s^{GEE4}	T_s^{GEE4m}	T_s^{GEE4-M}	T_s^{TFReg}	T_s^{TFLOpt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
H	103.4960	222.9329	0.6378	0.1839	0.2006	0.1135	0.5497
He	229.1423	495.4227	1.2905	0.3632	0.3810	0.9693	1.0999
Li	193643.7626	4041749.6215	0.5084	0.1668	0.1716	0.2253	0.4321
Be	112.1633	225.2304	0.8547	0.3445	0.3393	0.1121	0.7265
B	86.7301	196.6571	0.3622	0.1872	0.1822	0.0975	0.3196
C	826.6413	1561.3493	0.3168	0.1689	0.1643	0.1218	0.2740
N	60.1325	147.2201	0.2805	0.1301	0.1244	0.1463	0.2312
O	3124594.2294	1531881.8819	0.2582	0.1468	0.1372	0.1510	0.2194
F	65.3590	111.1459	0.2354	0.1369	0.1284	0.1671	0.1979
Ne	57.6770	118.8167	0.4353	0.2303	0.2139	0.3582	0.3547
Na	124736.6384	32545.9611	0.2151	0.1096	0.1005	0.1459	0.1769
Mg	42.6813	99.3538	0.4007	0.2235	0.1989	0.1672	0.3330
Al	148.2310	298.6518	0.1892	0.1242	0.1098	0.0874	0.1612
Si	42.2515	95.8939	0.1849	0.1164	0.1047	0.0877	0.1578
P	6690.9195	10211.6463	0.1780	0.1013	0.0904	0.0878	0.1480
S	13669.9814	6721.7167	0.1729	0.1060	0.0922	0.0887	0.1470
Cl	50.9317	109.9218	0.1660	0.0983	0.0864	0.0921	0.1413
Ar	25.4928	65.8674	0.3252	0.1737	0.1506	0.1907	0.2748
$\bar{\Delta}_\alpha$	192510.3590	312603.2940	0.3895	0.1729	0.1654	0.1894	0.3303

Tabla D.32. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto GN calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

GN	T_s^{GEE4}	T_s^{GEE4m}	T_s^{GEE4-M}	T_s^{TFReg}	T_s^{TFLOpt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
He	229.1423	495.4227	1.2905	0.3632	0.3810	0.9693	1.0999
Ne	57.6770	118.8167	0.4353	0.2303	0.2139	0.3582	0.3547
Ar	25.4928	65.8674	0.3252	0.1737	0.1506	0.1907	0.2748
Kr	129.3949	268.6641	0.2201	0.1415	0.1186	0.1410	0.1838
Xe	65.6806	134.4239	0.1693	0.1124	0.0884	0.1084	0.1588
Rn	4.4678	9.9612	0.1329	0.0955	0.0760	0.0908	0.1298
$\bar{\Delta}_\alpha$	85.3092	182.1927	0.4289	0.1861	0.1714	0.3097	0.3670

Tabla D.33. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto M30 calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

M30	T_s^{GEE4}	T_s^{GEE4m}	T_s^{GEE4-M}	T_s^{TFReg}	T_s^{TFLOpt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
NH ₃	155.3674	254.0992	0.5177	0.3181	0.3105	0.2666	0.4421
H ₂ O	92.7729	211.5207	0.4699	0.3010	0.2913	0.2642	0.3951
HF	454.1360	1232.2291	0.4383	0.2842	0.2738	0.2818	0.3596
C ₆ H ₅ CH ₃	93.3469	153.1792	0.3572	0.2465	0.2202	0.1325	0.2858
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	98.3035	164.5749	0.3755	0.2515	0.2250	0.0738	0.2952
C ₆ H ₅ OH	100.9771	174.9921	0.3486	0.2493	0.2229	0.1389	0.2792
C ₆ H ₅ Cl	79.8771	138.2277	0.3146	0.2255	0.1986	0.1038	0.2530
SiH ₄	86.3071	236.3008	0.4596	0.2494	0.2249	0.1943	0.3787
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	126.4898	224.6427	0.3833	0.2546	0.2298	0.1458	0.3069
C ₄ H ₄ NH	75.2599	135.6700	0.3717	0.2543	0.2262	0.1769	0.2961
C ₆ H ₅ F	76.6163	126.7048	0.3446	0.2396	0.2149	0.1385	0.2745
H ₂ S	111.8631	213.1805	0.3448	0.2187	0.1962	0.1876	0.2901
PCl ₃	114.6526	205.4341	0.2479	0.1834	0.1536	0.1333	0.2008
HCl	302.6780	552.1592	0.3195	0.2141	0.1931	0.1866	0.2692
LiF	134.7252	317.1163	0.4497	0.2682	0.2550	0.2117	0.3876
HCN	235.3288	288.2325	0.4335	0.2866	0.2517	0.2331	0.3369
CO	213.2706	319.9455	0.4643	0.2723	0.2695	0.2449	0.3981
CH ₃ OH	255.9961	488.4214	0.4442	0.2768	0.2545	0.2244	0.3658
N ₂	97.5708	214.9226	0.4535	0.2440	0.2399	0.2421	0.3949
O ₂	57.7781	121.7357	0.1927	0.1239	0.1150	0.1167	0.1613
CO ₂	169.4286	411.0913	0.3829	0.2545	0.2324	0.2137	0.3163
Na ₂	15.6575	42.7076	0.3617	0.2135	0.1956	0.1867	0.2770
Si ₂	52.7322	69.3921	0.1463	0.1060	0.0935	0.0827	0.1239
P ₂	61.7489	122.8510	0.2893	0.1991	0.1794	0.1642	0.2462
S ₂	32.9803	66.5853	0.1349	0.0975	0.0853	0.0802	0.1130
Cl ₂	93.1065	182.0209	0.2617	0.1897	0.1633	0.1605	0.2186
NaCl	14.0372	43.9549	0.2857	0.2126	0.1788	0.1772	0.2199
CCl ₄	53.8256	90.8098	0.2403	0.1821	0.1516	0.1296	0.1947
CS ₂	162.7884	304.3392	0.2814	0.1933	0.1699	0.1577	0.2338
CH ₄	512.6908	935.5745	0.5991	0.3000	0.2984	0.2608	0.5100
$\bar{\Delta}_\alpha$	137.7438	268.0872	0.3571	0.2303	0.2105	0.1770	0.2941

Tabla D.34. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto A18 calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
H	0.3528	0.2525	0.1518	0.1046	0.1109
He	0.6975	0.4875	0.2784	0.1839	0.1953
Li	0.4441	0.3575	0.2747	0.2342	0.2397
Be	0.9655	0.8113	0.6726	0.6016	0.6112
B	0.4984	0.4396	0.3984	0.3752	0.3790
C	0.4335	0.3797	0.3508	0.3345	0.3381
N	0.3581	0.3048	0.2809	0.2680	0.2716
O	0.3919	0.3456	0.3355	0.3262	0.3303
F	0.3539	0.3109	0.3045	0.3009	0.3034
Ne	0.6158	0.5277	0.5172	0.5133	0.5180
Na	0.3186	0.2753	0.2667	0.2627	0.2655
Mg	0.6557	0.5762	0.5586	0.5530	0.5572
Al	0.3517	0.3182	0.3149	0.3144	0.3163
Si	0.3337	0.3018	0.3004	0.3015	0.3035
P	0.3092	0.2775	0.2761	0.2775	0.2794
S	0.3332	0.3040	0.3063	0.3074	0.3091
Cl	0.3174	0.2891	0.2916	0.2940	0.2959
Ar	0.5963	0.5381	0.5429	0.5482	0.5519
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.4626	0.3943	0.3568	0.3389	0.3431

Tabla D.35. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto GN calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
He	0.6975	0.4875	0.2784	0.1839	0.1953
Ne	0.6158	0.5277	0.5172	0.5133	0.5180
Ar	0.5963	0.5381	0.5429	0.5482	0.5519
Kr	0.4220	0.4114	0.4342	0.4617	0.4593
Xe	0.3740	0.3774	0.4041	0.4403	0.4349
Rn	0.2895	0.3003	0.3274	0.3655	0.3576
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.4992	0.4404	0.4174	0.4188	0.4195

Tabla D.36. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto M30 calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
NH ₃	0.7085	0.6253	0.6103	0.6028	0.6075
H ₂ O	0.6661	0.5838	0.5726	0.5659	0.5707
HF	0.6352	0.5509	0.5412	0.5363	0.5413
C ₆ H ₅ CH ₃	0.7910	0.7450	0.7469	0.7504	0.7519
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.8446	0.7891	0.7820	0.7753	0.7782
C ₆ H ₅ OH	0.7753	0.7219	0.7270	0.7287	0.7301
C ₆ H ₅ Cl	0.7413	0.6948	0.7018	0.7061	0.7079
SiH ₄	0.7695	0.6955	0.6720	0.6594	0.6651
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.8027	0.7427	0.7360	0.7303	0.7334
C ₄ H ₄ NH	0.8194	0.7678	0.7598	0.7541	0.7568
C ₆ H ₅ F	0.7673	0.7168	0.7195	0.7226	0.7246
H ₂ S	0.6422	0.5827	0.5854	0.5884	0.5923
PCl ₃	0.6422	0.5937	0.6018	0.6109	0.6134
HCl	0.6111	0.5526	0.5563	0.5605	0.5642
LiF	0.7063	0.6270	0.6214	0.6200	0.6225
HCN	0.7875	0.6839	0.6570	0.6432	0.6483
CO	0.6929	0.6136	0.6025	0.5971	0.6011
CH ₃ OH	0.7753	0.7064	0.6909	0.6823	0.6868
N ₂	0.6778	0.5913	0.5843	0.5878	0.5891
O ₂	0.3417	0.3049	0.3025	0.3028	0.3039
CO ₂	0.6960	0.6216	0.6183	0.6159	0.6199
Na ₂	0.6908	0.6129	0.6019	0.5989	0.6029
Si ₂	0.3282	0.2995	0.3050	0.3085	0.3104
P ₂	0.6191	0.5639	0.5748	0.5875	0.5889
S ₂	0.3148	0.2889	0.2941	0.2990	0.3003
Cl ₂	0.6297	0.5800	0.5879	0.5957	0.5988
NaCl	0.6677	0.6000	0.6013	0.6040	0.6081
CCl ₄	0.6551	0.6081	0.6168	0.6245	0.6274
CS ₂	0.6471	0.5936	0.6012	0.6085	0.6106
CH ₄	0.7743	0.6954	0.6689	0.6521	0.6572
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.6740	0.6118	0.6080	0.6073	0.6105

Tabla D.37. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto A18 calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

A18	T_s^{WPBEK}
H	0.9166
He	1.8316
Li	0.8473
Be	1.6137
B	0.8836
C	0.8136
N	0.7060
O	0.7158
F	0.6596
Ne	1.1680
Na	0.5388
Mg	0.9835
Al	0.5039
Si	0.5005
P	0.4813
S	0.5094
Cl	0.5168
Ar	0.9906
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.8434

Tabla D.38. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto GN calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

GN	T_s^{WPBEK}
He	1.8316
Ne	1.1680
Ar	0.9906
Kr	0.6502
Xe	0.5208
Rn	0.3895
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.9251

Tabla D.39. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto M30 calculados con el funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

M30	T_s^{WPBEK}
NH ₃	1.3050
H ₂ O	1.2471
HF	1.2020
C ₆ H ₅ CH ₃	0.9933
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	1.0609
C ₆ H ₅ OH	0.9930
C ₆ H ₅ Cl	0.9935
SiH ₄	0.9990
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	1.0062
C ₄ H ₄ NH	0.9542
C ₆ H ₅ F	0.9926
H ₂ S	0.9457
PCl ₃	0.7609
HCl	0.9692
LiF	1.1866
HCN	1.3236
CO	1.2119
CH ₃ OH	1.1203
N ₂	1.2096
O ₂	0.5998
CO ₂	1.0542
Na ₂	0.9846
Si ₂	0.4356
P ₂	0.8120
S ₂	0.4096
Cl ₂	0.8235
NaCl	0.9036
CCl ₄	0.7842
CS ₂	0.8601
CH ₄	1.3344
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.9825

Tabla D.40. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto A18 calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
H	1.2414	0.0000	0.5000	1.1707	1.1678	1.1693	0.9146	1.1511
He	4.0063	0.0000	1.0000	3.8429	3.8411	3.8445	2.2528	3.7873
Li	1.5273	0.1856	0.5654	1.4701	1.4685	1.4696	0.9006	1.4553
Be	1.7254	0.5311	1.1544	1.6083	1.6026	1.6036	1.4855	1.5951
B	0.9540	0.3103	0.5151	0.8935	0.8910	0.8915	0.8093	0.8854
C	0.9521	0.3236	0.4458	0.8949	0.8932	0.8937	0.7817	0.8862
N	0.9234	0.3187	0.3720	0.8712	0.8702	0.8708	0.7171	0.8621
O	0.9621	0.3669	0.3749	0.9105	0.9100	0.9104	0.7463	0.9020
F	0.9235	0.3728	0.3432	0.8747	0.8745	0.8749	0.7013	0.8668
Ne	1.7192	0.7266	0.5985	1.6286	1.6290	1.6295	1.2588	1.6144
Na	0.7442	0.3870	0.3210	0.7042	0.7042	0.7043	0.5556	0.7000
Mg	1.0610	0.8002	0.6807	0.9785	0.9784	0.9780	0.9429	0.9774
Al	0.5412	0.4021	0.3384	0.5016	0.5015	0.5014	0.4823	0.5008
Si	0.5394	0.3989	0.3314	0.5006	0.5006	0.5005	0.4766	0.4995
P	0.5342	0.3909	0.3103	0.4967	0.4968	0.4968	0.4654	0.4953
S	0.5575	0.4066	0.3152	0.5208	0.5207	0.5207	0.4881	0.5191
Cl	0.5655	0.4081	0.3051	0.5292	0.5292	0.5292	0.4910	0.5270
Ar	1.1240	0.8056	0.5775	1.0541	1.0543	1.0544	0.9620	1.0490
$\bar{\Delta}_{\alpha}^{near}$	1.1445	0.3964	0.5027	1.0806	1.0796	1.0802	0.8573	1.0708

Tabla D.41. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto GN calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
He	4.0063	0.0000	1.0000	3.8429	3.8411	3.8445	2.2528	3.7873
Ne	1.7192	0.7266	0.5985	1.6286	1.6290	1.6295	1.2588	1.6144
Ar	1.1240	0.8056	0.5775	1.0541	1.0543	1.0544	0.9620	1.0490
Kr	0.6979	0.8814	0.4200	0.6500	0.6507	0.6503	0.6236	0.6491
Xe	0.5592	0.9165	0.3801	0.5190	0.5197	0.5191	0.5111	0.5193
Rn	0.4171	0.9405	0.2969	0.3887	0.3889	0.3885	0.3863	0.3888
$\bar{\Delta}_{\alpha}^{near}$	1.4206	0.7118	0.5455	1.3472	1.3473	1.3477	0.9991	1.3346

Tabla D.42. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto M30 calculados para funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
NH ₃	1.4597	0.6752	0.6713	1.3651	1.3633	1.3639	1.2264	1.3545
H ₂ O	1.5048	0.7022	0.6280	1.4119	1.4110	1.4115	1.2298	1.4003
HF	1.6348	0.7196	0.6078	1.5425	1.5423	1.5429	1.2544	1.5290
C ₆ H ₅ CH ₃	1.0560	0.8564	0.7337	0.9902	0.9897	0.9894	0.9646	0.9890
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	1.1288	0.8079	0.7893	1.0574	1.0569	1.0566	1.0242	1.0559
C ₆ H ₅ OH	1.0549	0.8660	0.7299	0.9896	0.9893	0.9889	0.9638	0.9887
C ₆ H ₅ Cl	1.0573	0.8668	0.7310	0.9900	0.9898	0.9894	0.9641	0.9892
SiH ₄	1.0630	0.7431	0.7480	0.9954	0.9952	0.9951	0.9576	0.9939
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	1.0710	0.8233	0.7490	1.0041	1.0039	1.0036	0.9730	1.0031
C ₄ H ₄ NH	1.0079	0.8191	0.7434	0.9507	0.9508	0.9505	0.9277	0.9503
C ₆ H ₅ F	1.0586	0.8664	0.7326	0.9895	0.9890	0.9887	0.9635	0.9883
H ₂ S	1.0133	0.7805	0.6161	0.9425	0.9424	0.9423	0.8992	0.9404
PCl ₃	0.8092	0.8685	0.6058	0.7573	0.7585	0.7580	0.7450	0.7588
HCl	1.0402	0.7938	0.5878	0.9697	0.9698	0.9697	0.9132	0.9666
LiF	1.2824	0.7236	0.6865	1.1913	1.1898	1.1898	1.1108	1.1852
HCN	1.5994	0.7123	0.7079	1.5010	1.4997	1.5003	1.3013	1.4883
CO	1.3526	0.7398	0.6839	1.2646	1.2633	1.2635	1.1548	1.2568
CH ₃ OH	1.2140	0.7385	0.7243	1.1347	1.1338	1.1338	1.0651	1.1301
N ₂	1.3447	0.7336	0.6652	1.2511	1.2495	1.2497	1.1425	1.2428
O ₂	0.6863	0.3853	0.3272	0.6419	0.6415	0.6416	0.5776	0.6377
CO ₂	1.1679	0.7732	0.6611	1.0911	1.0907	1.0907	1.0157	1.0869
Na ₂	1.0514	0.7747	0.6499	0.9803	0.9798	0.9797	0.9342	0.9777
Si ₂	0.4663	0.4279	0.3171	0.4338	0.4341	0.4340	0.4231	0.4341
P ₂	0.8690	0.8428	0.6025	0.8081	0.8088	0.8084	0.7903	0.8089
S ₂	0.4382	0.4203	0.3011	0.4077	0.4081	0.4079	0.3970	0.4079
Cl ₂	0.8810	0.8401	0.6029	0.8215	0.8224	0.8220	0.7955	0.8216
NaCl	0.9742	0.7982	0.6120	0.9083	0.9087	0.9085	0.8635	0.9066
CCl ₄	0.8312	0.8863	0.6191	0.7805	0.7817	0.7813	0.7686	0.7820
CS ₂	0.9169	0.8687	0.6242	0.8577	0.8585	0.8581	0.8335	0.8579
CH ₄	1.4473	0.6293	0.7520	1.3533	1.3510	1.3515	1.2388	1.3438
$\bar{\Delta}_{\alpha}^{near}$	1.0827	0.7494	0.6404	1.0128	1.0124	1.0124	0.9473	1.0092

Tabla D.43. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto A18 calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

A18	T_s^{GEEA}	T_s^{GEEAm}	T_s^{GEEA-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
H	0.2060	0.5442	0.2050	0.0214	0.0035	0.5567	0.1157
He	1.6721	5.7890	1.1325	0.1632	0.1428	1.1284	0.9419
Li	9.4567	24.2225	0.3412	0.1120	0.0998	0.5106	0.2584
Be	0.2505	0.3623	0.2481	0.1526	0.1009	0.7900	0.1162
B	0.1414	0.2228	0.1415	0.1234	0.1064	0.3305	0.0983
C	0.1541	0.2760	0.1531	0.1145	0.0989	0.2898	0.1099
N	0.1745	0.3792	0.1700	0.0898	0.0733	0.2579	0.1206
O	0.2001	0.3930	0.1668	0.1182	0.1022	0.2421	0.1285
F	0.2124	0.4393	0.1787	0.1120	0.0969	0.2240	0.1412
Ne	0.4354	1.0517	0.3766	0.1865	0.1591	0.4171	0.2960
Na	0.3736	0.9410	0.1609	0.0895	0.0745	0.2155	0.1228
Mg	0.1887	0.2176	0.1883	0.1581	0.1166	0.4014	0.1226
Al	0.0960	0.1127	0.0960	0.0882	0.0699	0.1907	0.0679
Si	0.0955	0.1206	0.0955	0.0838	0.0666	0.1838	0.0682
P	0.0941	0.1314	0.0940	0.0724	0.0551	0.1754	0.0636
S	0.0941	0.1255	0.0933	0.0843	0.0673	0.1707	0.0669
Cl	0.0973	0.1347	0.0961	0.0805	0.0637	0.1632	0.0714
Ar	0.1985	0.2963	0.1982	0.1386	0.1036	0.3191	0.1476
$\bar{\Delta}_{\alpha}^{near}$	0.7856	1.9867	0.2298	0.1105	0.0890	0.3648	0.1699

Tabla D.44. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto GN calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

GN	T_s^{GEEA}	T_s^{GEEAm}	T_s^{GEEA-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
He	1.6721	5.7890	1.1325	0.1632	0.1428	1.1284	0.9419
Ne	0.4354	1.0517	0.3766	0.1865	0.1591	0.4171	0.2960
Ar	0.1985	0.2963	0.1982	0.1386	0.1036	0.3191	0.1476
Kr	0.1442	0.1749	0.1441	0.1205	0.0910	0.2182	0.1077
Xe	0.1106	0.1249	0.1106	0.0961	0.0679	0.1687	0.1000
Rn	0.0922	0.0994	0.0922	0.0845	0.0620	0.1327	0.0891
$\bar{\Delta}_{\alpha}^{near}$	0.4422	1.2560	0.3424	0.1316	0.1044	0.3974	0.2804

Tabla D.45. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto M30 calculados para funcionales de energía cinética reportados en la literatura que no sólo dependen del gradiente reducido de la densidad.

M30	T_s^{GEA4}	T_s^{GE4m}	T_s^{GE4-M}	T_s^{TFLreg}	T_s^{TFLopt}	T_s^{PC}	T_s^{PCopt}
NH ₃	0.3040	0.4378	0.3030	0.2231	0.1983	0.4871	0.2269
H ₂ O	0.2929	0.5046	0.2919	0.2218	0.1964	0.4445	0.2169
HF	0.3090	0.8172	0.3040	0.2182	0.1913	0.4168	0.2252
C ₆ H ₅ CH ₃	0.2460	0.2774	0.2454	0.2226	0.1943	0.4795	0.1817
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.2548	0.2903	0.2527	0.2197	0.1862	0.9030	0.1745
C ₆ H ₅ OH	0.2495	0.2799	0.2488	0.2277	0.1980	0.4604	0.1865
C ₆ H ₅ Cl	0.2381	0.2678	0.2375	0.2144	0.1856	0.5409	0.1747
SiH ₄	0.2356	0.2751	0.2356	0.2099	0.1680	0.4442	0.1548
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.2443	0.2755	0.2426	0.2173	0.1834	0.4684	0.1719
C ₄ H ₄ NH	0.2516	0.2783	0.2505	0.2262	0.1961	0.3910	0.1855
C ₆ H ₅ F	0.2463	0.2760	0.2455	0.2214	0.1944	0.4524	0.1835
H ₂ S	0.2034	0.2498	0.2033	0.1606	0.1296	0.3367	0.1480
PCl ₃	0.1692	0.1881	0.1687	0.1555	0.1191	0.2877	0.1206
HCl	0.1974	0.2567	0.1973	0.1488	0.1187	0.3124	0.1467
LiF	0.2526	0.3357	0.2525	0.2164	0.1933	0.4190	0.1896
HCN	0.2861	0.4870	0.2766	0.2285	0.1929	0.3870	0.1849
CO	0.2813	0.3888	0.2808	0.1939	0.1743	0.4348	0.2143
CH ₃ OH	0.2699	0.3278	0.2678	0.2216	0.1893	0.4170	0.1884
N ₂	0.2781	0.3831	0.2776	0.1906	0.1726	0.4227	0.2185
O ₂	0.1329	0.1917	0.1307	0.0966	0.0838	0.1799	0.0992
CO ₂	0.2501	0.3158	0.2486	0.2192	0.1900	0.3595	0.1812
Na ₂	0.2184	0.2532	0.2171	0.1612	0.1354	0.3615	0.1377
Si ₂	0.0912	0.1028	0.0911	0.0856	0.0685	0.1542	0.0678
P ₂	0.1768	0.2020	0.1769	0.1618	0.1342	0.2958	0.1356
S ₂	0.0861	0.0996	0.0861	0.0770	0.0621	0.1357	0.0643
Cl ₂	0.1724	0.2006	0.1720	0.1474	0.1174	0.2609	0.1284
NaCl	0.1930	0.2320	0.1925	0.1611	0.1258	0.2800	0.1280
CCl ₄	0.1661	0.1860	0.1656	0.1551	0.1192	0.2736	0.1197
CS ₂	0.1874	0.2131	0.1871	0.1636	0.1319	0.2984	0.1401
CH ₄	0.3145	0.4175	0.3137	0.2193	0.1920	0.5601	0.2232
$\overline{\Delta}_{\alpha}^{near}$	0.2266	0.3004	0.2254	0.1862	0.1581	0.3888	0.1639

Tabla D.46. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto A18 calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
H	0.3576	0.2559	0.1539	0.1060	0.1125
He	0.6978	0.4878	0.2785	0.1840	0.1954
Li	0.4858	0.3962	0.3154	0.2714	0.2777
Be	1.0274	0.8668	0.7222	0.6459	0.6563
B	0.4708	0.4102	0.3675	0.3437	0.3476
C	0.4111	0.3567	0.3275	0.3110	0.3146
N	0.3453	0.2919	0.2679	0.2549	0.2586
O	0.3681	0.3230	0.3117	0.3043	0.3074
F	0.3420	0.2990	0.2926	0.2890	0.2915
Ne	0.6013	0.5133	0.5027	0.4989	0.5035
Na	0.3216	0.2800	0.2757	0.2726	0.2754
Mg	0.6750	0.5957	0.5828	0.5772	0.5816
Al	0.3336	0.2996	0.2965	0.2958	0.2979
Si	0.3199	0.2863	0.2837	0.2848	0.2868
P	0.2973	0.2648	0.2630	0.2644	0.2664
S	0.3106	0.2815	0.2830	0.2845	0.2866
Cl	0.3023	0.2738	0.2763	0.2787	0.2807
Ar	0.5734	0.5150	0.5198	0.5251	0.5289
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.4578	0.3887	0.3512	0.3329	0.3372

Tabla D.47. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto GN calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
He	0.6978	0.4878	0.2785	0.1840	0.1954
Ne	0.6013	0.5133	0.5027	0.4989	0.5035
Ar	0.5734	0.5150	0.5198	0.5251	0.5289
Kr	0.4063	0.3954	0.4183	0.4459	0.4435
Xe	0.3607	0.3637	0.3905	0.4269	0.4214
Rn	0.2795	0.2899	0.3168	0.3551	0.3472
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.4865	0.4275	0.4044	0.4060	0.4067

Tabla D.48. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto M30 calculados para funcionales de Pauli de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_s^{VT84K}	T_s^{LKT}	T_s^{PGS}	$T_s^{PG\frac{20}{9}}$	$T_s^{PG\text{int}}$
NH ₃	0.6574	0.5734	0.5583	0.5507	0.5554
H ₂ O	0.6226	0.5399	0.5287	0.5220	0.5268
HF	0.6066	0.5222	0.5125	0.5075	0.5126
C ₆ H ₅ CH ₃	0.7225	0.6840	0.6900	0.6987	0.6991
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.7762	0.7196	0.7138	0.7080	0.7103
C ₆ H ₅ OH	0.7273	0.6819	0.6903	0.6959	0.6958
C ₆ H ₅ Cl	0.7249	0.6835	0.6913	0.6974	0.6982
SiH ₄	0.7317	0.6557	0.6326	0.6195	0.6255
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.7429	0.6846	0.6801	0.6765	0.6789
C ₄ H ₄ NH	0.7320	0.6894	0.6856	0.6830	0.6853
C ₆ H ₅ F	0.7239	0.6821	0.6878	0.6954	0.6960
H ₂ S	0.6036	0.5424	0.5447	0.5477	0.5517
PCl ₃	0.5999	0.5547	0.5594	0.5684	0.5708
HCl	0.5802	0.5209	0.5246	0.5288	0.5326
LiF	0.6730	0.5919	0.5858	0.5844	0.5869
HCN	0.6994	0.5955	0.5685	0.5547	0.5598
CO	0.6740	0.5937	0.5822	0.5768	0.5809
CH ₃ OH	0.7059	0.6345	0.6176	0.6087	0.6134
N ₂	0.6542	0.5670	0.5598	0.5633	0.5646
O ₂	0.3247	0.2877	0.2852	0.2856	0.2867
CO ₂	0.6562	0.5788	0.5737	0.5711	0.5752
Na ₂	0.6407	0.5587	0.5473	0.5438	0.5481
Si ₂	0.3168	0.2879	0.2919	0.2954	0.2973
P ₂	0.5989	0.5417	0.5499	0.5623	0.5638
S ₂	0.2980	0.2701	0.2735	0.2782	0.2796
Cl ₂	0.5900	0.5367	0.5414	0.5491	0.5524
NaCl	0.6008	0.5292	0.5271	0.5294	0.5336
CCl ₄	0.6160	0.5759	0.5844	0.5926	0.5955
CS ₂	0.6250	0.5761	0.5828	0.5903	0.5923
CH ₄	0.7169	0.6360	0.6088	0.5918	0.5970
$\bar{\Delta}_{\alpha}^{near}$	0.6314	0.5699	0.5660	0.5659	0.5689

Tabla D.49. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 utilizando la Ec. (5.12) que incluye el laplaciano reducido de la densidad aplicado al funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

A18	T_s^{WPBEK}
H	0.2475
He	0.2847
Li	0.2542
Be	0.2289
B	0.2244
C	0.2187
N	0.2124
O	0.2112
F	0.2081
Ne	0.2035
Na	0.1984
Mg	0.1931
Al	0.1897
Si	0.1860
P	0.1821
S	0.1793
Cl	0.1760
Ar	0.1728
$\bar{\sigma}$	0.2095

Tabla D.50. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN utilizando la Ec. (5.12) que incluye el laplaciano reducido de la densidad aplicado al funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

GN	T_s^{WPBEK}
He	0.2847
Ne	0.2035
Ar	0.1728
Kr	0.1465
Xe	0.1294
Rn	0.1143
$\bar{\sigma}$	0.1752

Tabla D.51. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 utilizando la Ec. (5.12) que incluye al funcional T_s^{WPBEK} de la Ec. (5.3) con un valor $\mu_k = 0.23889$.

M30	T_s^{WPBEK}
NH ₃	0.2231
H ₂ O	0.2163
HF	0.2099
C ₆ H ₅ CH ₃	0.2249
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.2286
C ₆ H ₅ OH	0.2204
C ₆ H ₅ Cl	0.1919
SiH ₄	0.1886
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.2212
C ₄ H ₄ NH	0.2248
C ₆ H ₅ F	0.2194
H ₂ S	0.1800
PCl ₃	0.1782
HCl	0.1776
LiF	0.2185
HCN	0.2104
CO	0.2154
CH ₃ OH	0.2205
N ₂	0.2148
O ₂	0.2102
CO ₂	0.2134
Na ₂	0.2004
Si ₂	0.1865
P ₂	0.1825
S ₂	0.1789
Cl ₂	0.1760
NaCl	0.1826
CCl ₄	0.1763
CS ₂	0.1806
CH ₄	0.2333
$\bar{\sigma}$	0.2035

Tabla D.52. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 utilizando la Ec. (5.12) que incluye el laplaciano reducido de la densidad aplicado a funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

A18	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEB}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
H	0.1665	0.7217	1.0353	0.2219	0.2213	0.2221	0.2975	0.2238
He	0.2058	0.7117	1.0436	0.2676	0.2668	0.2675	0.3333	0.2686
Li	0.1908	0.6890	1.0115	0.2458	0.2449	0.2457	0.3046	0.2463
Be	0.1849	0.6524	0.9663	0.2313	0.2302	0.2311	0.2780	0.2304
B	0.1841	0.6186	0.9210	0.2267	0.2253	0.2263	0.2644	0.2251
C	0.1808	0.5900	0.8764	0.2210	0.2195	0.2204	0.2534	0.2192
N	0.1743	0.5700	0.8350	0.2145	0.2130	0.2140	0.2444	0.2128
O	0.1763	0.5365	0.7939	0.2132	0.2117	0.2125	0.2353	0.2112
F	0.1749	0.5112	0.7554	0.2101	0.2085	0.2094	0.2286	0.2081
Ne	0.1701	0.4959	0.7218	0.2054	0.2039	0.2048	0.2223	0.2036
Na	0.1660	0.4877	0.6990	0.2002	0.1989	0.1998	0.2165	0.1987
Mg	0.1626	0.4787	0.6786	0.1952	0.1938	0.1947	0.2100	0.1936
Al	0.1601	0.4746	0.6606	0.1916	0.1904	0.1912	0.2052	0.1901
Si	0.1571	0.4706	0.6451	0.1879	0.1866	0.1875	0.2009	0.1864
P	0.1540	0.4688	0.6306	0.1840	0.1827	0.1835	0.1962	0.1825
S	0.1518	0.4660	0.6169	0.1810	0.1798	0.1806	0.1926	0.1796
Cl	0.1492	0.4648	0.6040	0.1777	0.1765	0.1773	0.1888	0.1763
Ar	0.1470	0.4652	0.5923	0.1745	0.1733	0.1741	0.1848	0.1731
$\bar{\sigma}$	0.1698	0.5485	0.7826	0.2083	0.2071	0.2079	0.2365	0.2072

Tabla D.53. Valores del indicador $\bar{\sigma}$ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN utilizando la Ec. (5.12) que incluye el laplaciano reducido de la densidad aplicado a funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

GN	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEB}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
He	0.2058	0.7117	1.0436	0.2676	0.2668	0.2675	0.3333	0.2686
Ne	0.1701	0.4959	0.7218	0.2054	0.2039	0.2048	0.2223	0.2036
Ar	0.1470	0.4652	0.5923	0.1745	0.1733	0.1741	0.1848	0.1731
Kr	0.1274	0.5374	0.4663	0.1472	0.1466	0.1473	0.1536	0.1467
Xe	0.1134	0.5947	0.4047	0.1299	0.1295	0.1300	0.1348	0.1295
Rn	0.1011	0.6545	0.3444	0.1145	0.1143	0.1148	0.1184	0.1144
$\bar{\sigma}$	0.1441	0.5766	0.5955	0.1732	0.1724	0.1731	0.1912	0.1726

Tabla D.54. Valores del indicador $\bar{\sigma}$ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 utilizando la Ec. (5.12) que incluye el laplaciano reducido de la densidad aplicado a funcionales de energía cinética de tipo GGA reportados en la literatura.

M30	T_{TF}	T_W	T_{TFW}	T_s^{PW86K}	T_s^{PBEK}	T_s^{APBEK}	T_s^E	T_s^{LC94}
NH ₃	0.1879	0.5587	0.8204	0.2250	0.2233	0.2242	0.2316	0.2229
H ₂ O	0.1825	0.5333	0.7831	0.2182	0.2168	0.2177	0.2218	0.2165
HF	0.1741	0.5137	0.7530	0.2119	0.2103	0.2112	0.2144	0.2100
C ₆ H ₅ CH ₃	0.1870	0.5747	0.8483	0.2274	0.2259	0.2270	0.2350	0.2256
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.1911	0.5736	0.8510	0.2309	0.2294	0.2304	0.2388	0.2291
C ₆ H ₅ OH	0.1856	0.5612	0.8309	0.2230	0.2215	0.2224	0.2303	0.2212
C ₆ H ₅ Cl	0.1624	0.4992	0.6829	0.1939	0.1927	0.1935	0.1961	0.1925
SiH ₄	0.1605	0.4721	0.6444	0.1903	0.1891	0.1899	0.1913	0.1889
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.1858	0.5599	0.8266	0.2237	0.2222	0.2230	0.2308	0.2218
C ₄ H ₄ NH	0.1888	0.5696	0.8390	0.2273	0.2259	0.2269	0.2347	0.2257
C ₆ H ₅ F	0.1812	0.5532	0.8149	0.2220	0.2205	0.2214	0.2286	0.2201
H ₂ S	0.1547	0.4663	0.6156	0.1818	0.1805	0.1815	0.1818	0.1804
PCl ₃	0.1521	0.4636	0.6077	0.1799	0.1787	0.1795	0.1796	0.1785
HCl	0.1502	0.4632	0.6029	0.1793	0.1781	0.1789	0.1790	0.1779
LiF	0.1822	0.5604	0.8331	0.2209	0.2193	0.2201	0.2280	0.2188
HCN	0.1749	0.5207	0.7650	0.2124	0.2110	0.2119	0.2174	0.2107
CO	0.1792	0.5464	0.8092	0.2176	0.2160	0.2168	0.2238	0.2156
CH ₃ OH	0.1844	0.5475	0.8037	0.2226	0.2211	0.2220	0.2276	0.2207
N ₂	0.1797	0.5540	0.8208	0.2171	0.2154	0.2164	0.2234	0.2151
O ₂	0.1770	0.5326	0.7840	0.2124	0.2109	0.2119	0.2166	0.2106
CO ₂	0.1802	0.5352	0.7941	0.2156	0.2141	0.2151	0.2203	0.2138
Na ₂	0.1686	0.4883	0.6957	0.2028	0.2013	0.2023	0.2051	0.2011
Si ₂	0.1593	0.4709	0.6438	0.1883	0.1872	0.1881	0.1888	0.1870
P ₂	0.1571	0.4681	0.6279	0.1843	0.1830	0.1837	0.1850	0.1828
S ₂	0.1543	0.4658	0.6149	0.1807	0.1794	0.1802	0.1807	0.1792
Cl ₂	0.1515	0.4635	0.6023	0.1777	0.1765	0.1772	0.1774	0.1763
NaCl	0.1557	0.4696	0.6264	0.1844	0.1831	0.1839	0.1847	0.1829
CCl ₄	0.1517	0.4660	0.6065	0.1783	0.1769	0.1777	0.1784	0.1767
CS ₂	0.1548	0.4695	0.6246	0.1826	0.1813	0.1821	0.1832	0.1810
CH ₄	0.1936	0.5844	0.8574	0.2348	0.2332	0.2341	0.2437	0.2329
$\bar{\sigma}$	0.1716	0.5168	0.7343	0.2056	0.2042	0.2050	0.2093	0.2039

Tabla D.55. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto A18 calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

A18	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
H	0.0176	0.0368	0.0474	0.0474
He	0.0060	0.0176	0.0182	0.0182
Li	0.0611	0.0616	0.0624	0.0625
Be	0.1128	0.1132	0.1167	0.1156
B	0.1688	0.1695	0.1772	0.1700
C	0.2139	0.2146	0.2288	0.2257
N	0.2443	0.2424	0.2647	0.2785
O	0.2781	0.2759	0.3048	0.3075
F	0.3006	0.2979	0.3345	0.3366
Ne	0.3144	0.3087	0.3499	0.3662
Na	0.3172	0.3122	0.3608	0.3799
Mg	0.3209	0.3149	0.3699	0.3909
Al	0.3234	0.3166	0.3757	0.3995
Si	0.3251	0.3180	0.3802	0.4068
P	0.3256	0.3186	0.3833	0.4129
S	0.3280	0.3196	0.3859	0.4190
Cl	0.3296	0.3204	0.3881	0.4258
Ar	0.3302	0.3211	0.3882	0.4311
$\bar{\sigma}$	0.2399	0.2378	0.2743	0.2886

Tabla D.56. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto GN calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

GN	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
He	0.0060	0.0176	0.0182	0.0182
Ne	0.3144	0.3087	0.3499	0.3662
Ar	0.3302	0.3211	0.3882	0.4311
Kr	0.3518	0.3391	0.3711	0.5246
Xe	0.3635	0.3440	0.3444	0.6427
Rn	0.3676	0.3403	0.3091	0.7601
$\bar{\sigma}$	0.2889	0.2784	0.2968	0.4571

Tabla D.57. Valores del indicador σ expresado en la Ec. (5.6) para el conjunto M30 calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

M30	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
NH ₃	0.2759	0.2748	0.2985	0.3056
H ₂ O	0.2955	0.2922	0.3212	0.3319
HF	0.3076	0.3039	0.3384	0.3511
C ₆ H ₅ CH ₃	0.2665	0.2655	0.2820	0.2832
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.2647	0.2622	0.2826	0.2870
C ₆ H ₅ OH	0.2765	0.2737	0.2951	0.3016
C ₆ H ₅ Cl	0.3259	0.3219	0.3643	0.3955
SiH ₄	0.3278	0.3200	0.3802	0.4081
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.2771	0.2745	0.2968	0.3031
C ₄ H ₄ NH	0.2720	0.2695	0.2891	0.2960
C ₆ H ₅ F	0.2846	0.2824	0.3037	0.3093
H ₂ S	0.3287	0.3210	0.3863	0.4212
PCl ₃	0.3294	0.3219	0.3881	0.4258
HCl	0.3307	0.3219	0.3876	0.4272
LiF	0.2681	0.2667	0.2872	0.2866
HCN	0.3011	0.2965	0.3271	0.3395
CO	0.2804	0.2790	0.3031	0.3090
CH ₃ OH	0.2879	0.2855	0.3098	0.3174
N ₂	0.2745	0.2738	0.2964	0.2977
O ₂	0.2930	0.2906	0.3192	0.3267
CO ₂	0.2882	0.2847	0.3113	0.3224
Na ₂	0.3186	0.3136	0.3609	0.3799
Si ₂	0.3267	0.3189	0.3803	0.4066
P ₂	0.3275	0.3207	0.3841	0.4159
S ₂	0.3291	0.3215	0.3862	0.4217
Cl ₂	0.3297	0.3222	0.3879	0.4279
NaCl	0.3275	0.3202	0.3824	0.4170
CCl ₄	0.3310	0.3222	0.3870	0.4247
CS ₂	0.3297	0.3209	0.3835	0.4158
CH ₄	0.2571	0.2561	0.2741	0.2743
$\bar{\sigma}$	0.3011	0.2966	0.3365	0.3543

Tabla D.58. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto A18 calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

A18	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
H	0.0031	0.0069	0.0126	0.0214
He	0.0020	0.0060	0.0088	0.0140
Li	0.1583	0.1567	0.1551	0.1667
Be	0.4810	0.4725	0.4777	0.5221
B	0.3398	0.3374	0.3388	0.3469
C	0.3130	0.3119	0.3144	0.3311
N	0.2623	0.2575	0.2613	0.3014
O	0.3167	0.3121	0.3224	0.3446
F	0.2845	0.2812	0.2960	0.3175
Ne	0.4878	0.4781	0.5062	0.5769
Na	0.2476	0.2424	0.2583	0.2999
Mg	0.5200	0.5073	0.5463	0.6255
Al	0.2913	0.2849	0.3115	0.3426
Si	0.2732	0.2671	0.2994	0.3290
P	0.2428	0.2368	0.2755	0.3075
S	0.2726	0.2665	0.3053	0.3369
Cl	0.2579	0.2515	0.2929	0.3276
Ar	0.4674	0.4538	0.5456	0.6252
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.2901	0.2850	0.3071	0.3409

Tabla D.59. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto GN calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

GN	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
He	0.0020	0.0060	0.0088	0.0140
Ne	0.4878	0.4781	0.5062	0.5769
Ar	0.4674	0.4538	0.5456	0.6252
Kr	0.3988	0.3937	0.4590	0.5758
Xe	0.3582	0.3582	0.4311	0.5878
Rn	0.3388	0.3275	0.3515	0.6459
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.3422	0.3362	0.3837	0.5043

Tabla D.60. Valores del indicador Δ_α expresado en la Ec. (5.8) para el conjunto M30 calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

M30	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
NH ₃	0.5911	0.5881	0.6038	0.6367
H ₂ O	0.5556	0.5499	0.5692	0.6221
HF	0.5217	0.5131	0.5352	0.5988
C ₆ H ₅ CH ₃	0.7670	0.7619	0.7670	0.8058
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.7755	0.7708	0.7786	0.8117
C ₆ H ₅ OH	0.7491	0.7422	0.7489	0.7993
C ₆ H ₅ Cl	0.6972	0.6915	0.7094	0.7665
SiH ₄	0.6200	0.6093	0.6502	0.6994
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.7355	0.7301	0.7383	0.7785
C ₄ H ₄ NH	0.7632	0.7575	0.7632	0.8081
C ₆ H ₅ F	0.7418	0.7349	0.7404	0.7906
H ₂ S	0.5348	0.5230	0.5865	0.6530
PCl ₃	0.5468	0.5337	0.6096	0.6909
HCl	0.4948	0.4824	0.5586	0.6341
LiF	0.6322	0.6269	0.6379	0.6759
HCN	0.6392	0.6299	0.6380	0.6976
CO	0.6066	0.5991	0.6092	0.6683
CH ₃ OH	0.6792	0.6737	0.6839	0.7306
N ₂	0.6028	0.5957	0.6106	0.6650
O ₂	0.3049	0.3014	0.3106	0.3438
CO ₂	0.6263	0.6173	0.6272	0.6959
Na ₂	0.5621	0.5521	0.5884	0.6631
Si ₂	0.2849	0.2778	0.3085	0.3405
P ₂	0.5404	0.5270	0.5880	0.6620
S ₂	0.2726	0.2659	0.2994	0.3364
Cl ₂	0.5354	0.5225	0.5959	0.6805
NaCl	0.5363	0.5213	0.5992	0.6783
CCl ₄	0.5679	0.5565	0.6236	0.7061
CS ₂	0.5627	0.5482	0.6081	0.6856
CH ₄	0.6295	0.6282	0.6366	0.6491
$\bar{\Delta}_\alpha$	0.5892	0.5811	0.6108	0.6658

Tabla D.61. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto A18 calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

A18	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
H	0.0031	0.0070	0.0128	0.0217
He	0.0020	0.0060	0.0088	0.0140
Li	0.1841	0.1825	0.1809	0.1935
Be	0.5165	0.5074	0.5129	0.5606
B	0.3073	0.3048	0.3063	0.3146
C	0.2893	0.2882	0.2907	0.3076
N	0.0004	0.2445	0.2483	0.2885
O	0.0005	0.2905	0.2983	0.3217
F	0.2726	0.2693	0.2840	0.3056
Ne	0.4733	0.4636	0.4917	0.5625
Na	0.2551	0.2499	0.2683	0.3084
Mg	0.5425	0.5293	0.5702	0.6520
Al	0.2718	0.2652	0.2928	0.3249
Si	0.2558	0.2496	0.2826	0.3131
P	0.2293	0.2231	0.2624	0.2949
S	0.2495	0.2434	0.2827	0.3144
Cl	0.2424	0.2360	0.2776	0.3124
Ar	0.4441	0.4305	0.5225	0.6023
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.2522	0.2773	0.2997	0.3340

Tabla D.62. Valores del indicador Δ_α^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto GN calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

GN	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
He	0.0020	0.0060	0.0088	0.0140
Ne	0.4733	0.4636	0.4917	0.5625
Ar	0.4441	0.4305	0.5225	0.6023
Kr	0.3828	0.3776	0.4432	0.5604
Xe	0.3443	0.3443	0.4176	0.5752
Rn	0.3283	0.3169	0.3410	0.6372
$\bar{\Delta}_\alpha^{near}$	0.3291	0.3232	0.3708	0.4919

Tabla D.63. Valores del indicador Δ_{α}^{near} expresado en la Ec. (5.10) para el conjunto M30 calculados con los funcionales $T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$, $T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$, $T_s^{WPBEK-SDG}$ y $T_s^{WPBEK-SDW}$ que corresponden a las Ecs. (6.12) (6.15) y (6.25) con $\alpha_k = -1.42778$.

M30	$T_s^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_s^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_s^{WPBEK-SDG}$	$T_s^{WPBEK-SDW}$
NH ₃	0.5389	0.5359	0.5517	0.5849
H ₂ O	0.5117	0.5060	0.5253	0.5784
HF	0.4929	0.4843	0.5065	0.5702
C ₆ H ₅ CH ₃	0.7355	0.7272	0.7290	0.7925
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	0.7142	0.7074	0.7160	0.7599
C ₆ H ₅ OH	0.7353	0.7256	0.7269	0.7993
C ₆ H ₅ Cl	0.7101	0.7040	0.7055	0.7693
SiH ₄	0.5785	0.5673	0.6099	0.6607
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	0.6934	0.6855	0.6929	0.7515
C ₄ H ₄ NH	0.7014	0.6946	0.6991	0.7547
C ₆ H ₅ F	0.7335	0.7245	0.7235	0.7950
H ₂ S	0.4934	0.4814	0.5458	0.6133
PCl ₃	0.5057	0.4915	0.5669	0.6564
HCl	0.4627	0.4502	0.5269	0.6030
LiF	0.5967	0.5913	0.6026	0.6412
HCN	0.5506	0.5413	0.5494	0.6092
CO	0.5864	0.5789	0.5890	0.6487
CH ₃ OH	0.6055	0.6000	0.6103	0.6583
N ₂	0.5785	0.5713	0.5863	0.6411
O ₂	0.2877	0.2842	0.2934	0.3267
CO ₂	0.5817	0.5726	0.5827	0.6528
Na ₂	0.5043	0.4937	0.5324	0.6126
Si ₂	0.2710	0.2637	0.2952	0.3303
P ₂	0.5137	0.4998	0.5625	0.6405
S ₂	0.2514	0.2445	0.2786	0.3177
Cl ₂	0.4877	0.4744	0.5493	0.6372
NaCl	0.4606	0.4451	0.5244	0.6071
CCl ₄	0.5347	0.5226	0.5913	0.6782
CS ₂	0.5443	0.5300	0.5899	0.6723
CH ₄	0.5688	0.5675	0.5760	0.5887
$\overline{\Delta}_{\alpha}^{near}$	0.5510	0.5422	0.5713	0.6317

Tabla D.64. Constantes del conjunto A18 calculadas para los factores de exacerbamiento de Pauli de las Ecs. (6.12), (6.15) y (6.25).

A18	$T_{\theta}^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_{\theta}^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_{\theta}^{WPBEK-SDG}$		$T_{\theta}^{WPBEK-SDW}$	
	$c_{SD(0.6)}$	$c_{SD(0.823)}$	A_{SD1}	A_{SD2}	A_{SDW1}	A_{SDW2}
H	0.00	0.00	0.92	0.08	0.98	0.02
He	0.00	0.00	0.98	0.02	1.00	0.00
Li	0.57	0.28	0.93	0.07	0.99	0.01
Be	0.98	0.65	0.87	0.13	0.97	0.03
B	1.63	1.28	0.78	0.22	0.95	0.05
C	2.35	1.97	0.68	0.32	0.92	0.08
N	3.03	2.62	0.59	0.41	0.90	0.10
O	3.64	3.22	0.51	0.49	0.88	0.12
F	4.26	3.82	0.43	0.57	0.85	0.15
Ne	4.84	4.37	0.36	0.64	0.83	0.17
Na	5.17	4.69	0.33	0.67	0.82	0.18
Mg	5.46	4.96	0.30	0.70	0.80	0.20
Al	5.71	5.20	0.28	0.72	0.79	0.21
Si	5.95	5.42	0.26	0.74	0.78	0.22
P	6.17	5.63	0.24	0.76	0.77	0.23
S	6.39	5.83	0.22	0.78	0.76	0.24
Cl	6.60	6.03	0.21	0.79	0.75	0.25
Ar	6.80	6.21	0.20	0.80	0.75	0.25

Tabla D.65. Constantes del conjunto M30 calculadas para los factores de exacerbamiento de Pauli de las Ecs. (6.12), (6.15) y (6.25)

M30	$T_{\theta}^{WPBEK-SD(0.6)}$	$T_{\theta}^{WPBEK-SD(0.823)}$	$T_{\theta}^{WPBEK-SDG}$		$T_{\theta}^{WPBEK-SDW}$	
	$c_{SD(0.6)}$	$c_{SD(0.823)}$	A_{SD1}	A_{SD2}	A_{SDW1}	A_{SDW2}
NH ₃	3.36	2.94	0.55	0.45	0.88	0.12
H ₂ O	3.93	3.49	0.47	0.53	0.86	0.14
HF	4.42	3.97	0.41	0.59	0.85	0.15
C ₆ H ₅ CH ₃	2.93	2.53	0.60	0.40	0.90	0.10
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	2.90	2.50	0.60	0.40	0.90	0.10
C ₆ H ₅ OH	3.20	2.79	0.57	0.43	0.89	0.11
C ₆ H ₅ Cl	5.39	4.88	0.32	0.68	0.80	0.20
SiH ₄	5.95	5.42	0.26	0.74	0.78	0.22
CH ₃ C-O-CH ₂ CH ₃	3.24	2.83	0.56	0.44	0.89	0.11
C ₄ H ₄ NH	3.05	2.64	0.59	0.41	0.90	0.10
C ₆ H ₅ F	3.41	2.99	0.54	0.46	0.88	0.12
H ₂ S	6.40	5.84	0.22	0.78	0.76	0.24
PCl ₃	6.53	5.96	0.21	0.79	0.76	0.24
HCl	6.60	6.03	0.21	0.79	0.75	0.25
LiF	3.12	2.71	0.58	0.42	0.90	0.10
HCN	4.20	3.76	0.44	0.56	0.86	0.14
CO	3.50	3.08	0.53	0.47	0.88	0.12
CH ₃ OH	3.58	3.15	0.52	0.48	0.88	0.12
N ₂	3.30	2.89	0.55	0.45	0.89	0.11
O ₂	3.82	3.39	0.49	0.51	0.87	0.13
CO ₂	3.70	3.28	0.50	0.50	0.87	0.13
Na ₂	5.17	4.69	0.33	0.67	0.82	0.18
Si ₂	5.96	5.43	0.26	0.74	0.78	0.22
P ₂	6.19	5.65	0.24	0.76	0.77	0.23
S ₂	6.40	5.85	0.22	0.78	0.76	0.24
Cl ₂	6.60	6.04	0.21	0.79	0.75	0.25
NaCl	6.23	5.69	0.24	0.76	0.77	0.23
CCl ₄	6.54	5.97	0.21	0.79	0.76	0.24
CS ₂	6.25	5.70	0.24	0.76	0.77	0.23
CH ₄	2.79	2.39	0.62	0.38	0.90	0.10

Tabla D.66. Valores de $\langle s \rangle$ y $\langle s^2 \rangle$ para fijar el valor de s_1 en el factor de exacerbamiento expresado en la Ec. (6.12).

GN	$\langle s \rangle$	$\langle s^2 \rangle$
Ne	0.8086	1.0252
Ar	0.7086	0.7745
Kr	0.5763	0.4951
Xe	0.5144	0.3905
Rn	0.4444	0.2876
Promedio	0.6104	0.5946

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [3] J.P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical Review B*, 33 (1986) 8800-8802.
- [4] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *The Journal of Chemical Physics*, 84 (1986) 4524-4529.
- [5] C.F.v. Weizsäcker, Zur Theorie der Kernmassen, *Zeitschrift für Physik*, 96 (1935) 431-458.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [7] W. Koch, M.C. Holthausen, *The Electron Density as the Basic Variable: Early Attempts*, in: *A chemist's guide to density functional theory*, John Wiley & Sons, Germany, 2015, pp. 29-47.
- [8] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 (1927) 542-548.
- [9] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 32.
- [10] J.A. Bort, Teoría del funcional de la densidad, in: *Química teórica y computacional*, Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001, pp. 119-121.
- [11] G.E. Scuseria, V.N. Staroverov, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2005.
- [12] M. Levy, J.P. Perdew, Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms, *Physical Review A*, 32 (1985) 2010-2021.
- [13] J.C. Slater, Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation, *Physical Review*, 82 (1951) 538-541.

- [14] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Physical Review*, 81 (1951) 385-390.
- [15] G.L. Oliver, J.P. Perdew, Spin-density gradient expansion for the kinetic energy, *Physical Review A*, 20 (1979) 397-403.
- [16] E.H. Lieb, S. Oxford, Improved lower bound on the indirect Coulomb energy, *International Journal of Quantum Chemistry*, 19 (1981) 427-439.
- [17] M. Levy, Density-functional exchange correlation through coordinate scaling in adiabatic connection and correlation hole, *Physical Review A*, 43 (1991) 4637-4646.
- [18] J.P. Perdew, *Electronic Structure of Solids 1991*, in: P. Ziesche, H. Esching (Eds.), Akademie Verlag, Berlin, 1991, pp. 11.
- [19] J.P. Perdew, K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conference Proceedings*, 577 (2001) 1-20.
- [20] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26 (1930) 376.
- [21] P.R. Antoniewicz, L. Kleinman, Kohn-Sham exchange potential exact to first order in $\rho(\mathbf{K})/\rho_0$, *Physical Review B*, 31 (1985) 6779-6781.
- [22] J.P. Perdew, Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole, *Physical Review Letters*, 55 (1985) 1665-1668.
- [23] A. Zupan, K. Burke, M. Ernzerhof, J.P. Perdew, Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections, *The Journal of Chemical Physics*, 106 (1997) 10184-10193.
- [24] A. Zupan, J.P. Perdew, K. Burke, M. Causà, Density-gradient analysis for density functional theory: Application to atoms, *International Journal of Quantum Chemistry*, 61 (1997) 835-845.
- [25] J.M. del Campo, J.L. Gázquez, R.J. Alvarez-Mendez, A. Vela, The Reduced Density Gradient in Atoms, *International Journal of Quantum Chemistry*, 112 (2012) 3594-3598.
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review B*, 54 (1996) 16533-16539.

- [27] I. Wolfram Research, Mathematica, in, Wolfram Research, Inc., Champaign, Illinois, 2019.
- [28] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, Density Functional Theory, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [29] F. Herman, J.P. Van Dyke, I.B. Ortenburger, Improved Statistical Exchange Approximation for Inhomogeneous Many-Electron Systems, Physical Review Letters, 22 (1969) 807-811.
- [30] L.A. Constantin, E. Fabiano, S. Laricchia, F. Della Sala, Semiclassical Neutral Atom as a Reference System in Density Functional Theory, Physical Review Letters, 106 (2011) 186406.
- [31] É.D. Murray, K. Lee, D.C. Langreth, Investigation of Exchange Energy Density Functional Accuracy for Interacting Molecules, Journal of Chemical Theory and Computation, 5 (2009) 2754-2762.
- [32] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, Derivation of a generalized gradient approximation the PW91 density functional, in: J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das (Eds.) Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions, Plenum Press Div Plenum Publishing Corp, New York, 1998, pp. 81-111.
- [33] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A, 38 (1988) 3098-3100.
- [34] R. Armiento, S. Kümmel, Orbital Localization, Charge Transfer, and Band Gaps in Semilocal Density-Functional Theory, Physical Review Letters, 111 (2013) 036402.
- [35] E. Engel, R.M. Dreizler, Density Functional Theory: An Advanced Course, in: Density Functional Theory: An Advanced Course, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2011, pp. 1-515.
- [36] J. Carmona-Espíndola, J.L. Gázquez, A. Vela, S.B. Trickey, Generalized gradient approximation exchange energy functional with correct asymptotic behavior of the corresponding potential, The Journal of Chemical Physics, 142 (2015) 054105.
- [37] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, 37 (1988) 785-789.
- [38] J. Carmona-Espíndola, J.L. Gázquez, A. Vela, S.B. Trickey, Generalized Gradient Approximation Exchange Energy Functional with Near-Best Semilocal Performance, Journal of Chemical Theory and Computation, 15 (2019) 303-310.

- [39] M. Levy, J.P. Perdew, Tight bound and convexity constraint on the exchange-correlation-energy functional in the low-density limit, and other formal tests of generalized-gradient approximations, *Physical Review B*, 48 (1993) 11638-11645.
- [40] A. Vela, J.C. Pacheco-Kato, J.L. Gázquez, J.M. del Campo, S.B. Trickey, Improved constraint satisfaction in a simple generalized gradient approximation exchange functional, *The Journal of Chemical Physics*, 136 (2012) 144115.
- [41] J.L. Gázquez, J.M. del Campo, S.B. Trickey, R.J. Alvarez-Mendez, A. Vela, Analysis of the generalized gradient approximation for the exchange energy, in: S.K. Ghosh, P.K. Chattaraj (Eds.) *Concepts and methods in modern theoretical chemistry: electronic structure and reactivity*, CRC Press, Boca Ratón, 2013, pp. 295-312.
- [42] J.C. Pacheco-Kato, J.M. del Campo, J.L. Gázquez, S.B. Trickey, A. Vela, A PW91-like exchange with a simple analytical form, *Chemical Physics Letters*, 651 (2016) 268-273.
- [43] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun, K. Burke, Gedanken densities and exact constraints in density functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, 140 (2014) 18A533.
- [44] R.G. Parr, Density functional theory of atoms and molecules, in: *Horizons of quantum chemistry*, Springer, 1980, pp. 5-15.
- [45] O.-Y. Hui, M. Levy, Nonuniform coordinate scaling requirements in density-functional theory, *Physical Review A*, 42 (1990) 155-160.
- [46] J.P. Perdew, S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems, in: D. Joubert (Ed.) *Density Functionals: Theory and Applications: Proceedings of the Tenth Chris Engelbrecht Summer School in Theoretical Physics Held at Meerensee, near Cape Town South Africa, 19–29 January 1997*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998, pp. 8-59.
- [47] J.L. Gázquez, E.V. Ludeña, The weizsacker term in density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 83 (1981) 145-148.
- [48] S.B. Sears, R.G. Parr, U. Dinur, On the Quantum-Mechanical Kinetic Energy as a Measure of the Information in a Distribution, *Israel Journal of Chemistry*, 19 (1980) 165-173.
- [49] Y. Tal, R.F.W. Bader, Studies of the energy density functional approach. I. Kinetic energy, *International Journal of Quantum Chemistry*, 14 (1978) 153-168.

- [50] N.H. March, R. Pucci, Asymptotic form of two-particle density matrix in atoms and molecules, *Physics Letters A*, 86 (1981) 289-290.
- [51] K. Yonei, Y. Tomishima, On the Weizsäcker Correction to the Thomas-Fermi Theory of the Atom, *Journal of the Physical Society of Japan*, 20 (1965) 1051-1057.
- [52] D.A. Kirzhnits, Quantum corrections to the Thomas-Fermi equation, *Soviet Physics JETP-USSR*, 5 (1957) 64-71.
- [53] C.H. Hodges, Quantum Corrections to the Thomas-Fermi Approximation—The Kirzhnits Method, *Canadian Journal of Physics*, 51 (1973) 1428-1437.
- [54] D.R. Murphy, Sixth-order term of the gradient expansion of the kinetic-energy density functional, *Physical Review A*, 24 (1981) 1682-1688.
- [55] P.K. Acharya, L.J. Bartolotti, S.B. Sears, R.G. Parr, An atomic kinetic energy functional with full Weizsacker correction, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77 (1980) 6978.
- [56] J.L. Gázquez, J. Robles, On the atomic kinetic energy functionals with full Weizsacker correction, *The Journal of Chemical Physics*, 76 (1982) 1467-1472.
- [57] E.V. Ludeña, Thomas-Fermi term as the simplest correction to the Weizsacker term, *International Journal of Quantum Chemistry*, 23 (1983) 127-133.
- [58] W.-P. Wang, R.G. Parr, Statistical atomic models with piecewise exponentially decaying electron densities, *Physical Review A*, 16 (1977) 891-902.
- [59] L.J. Bartolotti, P.K. Acharya, On the functional derivative of the kinetic energy density functional, *The Journal of Chemical Physics*, 77 (1982) 4576-4585.
- [60] M.L. Zorita, J.A. Alonso, L.C. Balbas, Local behavior of the kinetic energy in density functional theory, *International Journal of Quantum Chemistry*, 27 (1985) 393-406.
- [61] H. Lee, C. Lee, R.G. Parr, Conjoint gradient correction to the Hartree-Fock kinetic- and exchange-energy density functionals, *Physical Review A*, 44 (1991) 768-771.
- [62] P. Fuentealba, O. Reyes, Further evidence of the conjoint correction to the local kinetic and exchange energy density functionals, *Chemical Physics Letters*, 232 (1995) 31-34.

- [63] J.L. Gázquez, J. Robles, On the conjoint gradient correction to the Hartree—Fock kinetic and exchange energy density functionals, *International Journal of Quantum Chemistry*, 57 (1996) 3-6.
- [64] F. Tran, T.A. Wesolowski, Link between the kinetic- and exchange-energy functionals in the generalized gradient approximation, *International Journal of Quantum Chemistry*, 89 (2002) 441-446.
- [65] V.V. Karasiev, S.B. Trickey, F.E. Harris, Born–Oppenheimer Interatomic Forces from Simple, Local Kinetic Energy Density Functionals, *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 13 (2006) 111-129.
- [66] A.C. Cancio, D. Stewart, A. Kuna, Visualization and analysis of the Kohn-Sham kinetic energy density and its orbital-free description in molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 144 (2016) 084107.
- [67] J.P. Perdew, Generalized gradient approximation for the fermion kinetic energy as a functional of the density, *Physics Letters A*, 165 (1992) 79-82.
- [68] S. Laricchia, E. Fabiano, L.A. Constantin, F. Della Sala, Generalized Gradient Approximations of the Noninteracting Kinetic Energy from the Semiclassical Atom Theory: Rationalization of the Accuracy of the Frozen Density Embedding Theory for Nonbonded Interactions, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7 (2011) 2439-2451.
- [69] A. Lembarki, H. Chermette, Obtaining a gradient-corrected kinetic-energy functional from the Perdew-Wang exchange functional, *Physical Review A*, 50 (1994) 5328-5331.
- [70] M. Ernzerhof, The role of the kinetic energy density in approximations to the exchange energy, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 501-502 (2000) 59-64.
- [71] F. Tran, T.A. Wesolowski, Semilocal Approximations for the Kinetic Energy, in: *Recent Progress in Orbital-free Density Functional Theory*, 2013, pp. 429-442.
- [72] V.V. Karasiev, D. Chakraborty, O.A. Shukruto, S.B. Trickey, Nonempirical generalized gradient approximation free-energy functional for orbital-free simulations, *Physical Review B*, 88 (2013) 161108.
- [73] K. Luo, V.V. Karasiev, S.B. Trickey, A simple generalized gradient approximation for the noninteracting kinetic energy density functional, *Physical Review B*, 98 (2018) 041111.

- [74] E.H. Lieb, Some open problems about Coulomb systems, in: K. Osterwalder (Ed.) *Mathematical Problems in Theoretical Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980, pp. 91-102.
- [75] E.H. Lieb, Density functionals for coulomb systems, *International Journal of Quantum Chemistry*, 24 (1983) 243-277.
- [76] E.H. Lieb, W.E. Thirring, Bound for the Kinetic Energy of Fermions Which Proves the Stability of Matter, *Physical Review Letters*, 35 (1975) 687-689.
- [77] L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Semilocal Pauli-Gaussian Kinetic Functionals for Orbital-Free Density Functional Theory Calculations of Solids, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9 (2018) 4385-4390.
- [78] W. Yang, R.G. Parr, C. Lee, Various functionals for the kinetic energy density of an atom or molecule, *Physical Review A*, 34 (1986) 4586-4590.
- [79] S. Laricchia, L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Laplacian-Level Kinetic Energy Approximations Based on the Fourth-Order Gradient Expansion: Global Assessment and Application to the Subsystem Formulation of Density Functional Theory, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10 (2014) 164-179.
- [80] L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Modified Fourth-Order Kinetic Energy Gradient Expansion with Hartree Potential-Dependent Coefficients, *Journal of chemical theory and computation*, 13 (2017) 4228-4239.
- [81] A.C. Cancio, J.J. Redd, Visualisation and orbital-free parametrisation of the large-Z scaling of the kinetic energy density of atoms, *Molecular Physics*, 115 (2017) 618-635.
- [82] L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Semilocal Pauli-Gaussian Kinetic Functionals for Orbital-Free Density Functional Theory Calculations of Solids, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9 (2018) 4385-4390.
- [83] J.P. Perdew, L.A. Constantin, Laplacian-level density functionals for the kinetic energy density and exchange-correlation energy, *Physical Review B*, 75 (2007) 155109.
- [84] D. Mejia-Rodriguez, S.B. Trickey, Deorbitalized meta-GGA exchange-correlation functionals in solids, *Physical Review B*, 98 (2018) 115161.
- [85] D. Mejia-Rodriguez, S.B. Trickey, Deorbitalization strategies for meta-generalized-gradient-approximation exchange-correlation functionals, *Physical Review A*, 96 (2017).

- [86] S. Smiga, E. Fabiano, L.A. Constantin, F. Della Sala, Laplacian-dependent models of the kinetic energy density: Applications in subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation functionals, *Journal of Chemical Physics*, 146 (2017).
- [87] L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Performance of Semilocal Kinetic Energy Functionals for Orbital-Free Density Functional Theory, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15 (2019) 3044-3055.
- [88] L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Kinetic and Exchange Energy Densities near the Nucleus, *Computation*, 4 (2016).
- [89] F. Della Sala, E. Fabiano, L.A. Constantin, Kohn-Sham kinetic energy density in the nuclear and asymptotic regions: Deviations from the von Weizsäcker behavior and applications to density functionals, *Physical Review B*, 91 (2015) 035126.
- [90] F. Della Sala, E. Fabiano, L.A. Constantin, Kinetic-energy-density dependent semilocal exchange-correlation functionals, *International Journal of Quantum Chemistry*, 116 (2016) 1641-1694.
- [91] L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala, Nonlocal kinetic energy functional from the jellium-with-gap model: Applications to orbital-free density functional theory, *Physical Review B*, 97 (2018).
- [92] E.V. Ludena, E.X. Salazar, M.H. Cornejo, D.E. Arroyo, V.V. Karasiev, The Liu-Parr power series expansion of the Pauli kinetic energy functional with the incorporation of shell-inducing traits: Atoms, *International Journal of Quantum Chemistry*, 118 (2018).
- [93] E.X. Salazar, P.F. Guarderas, E.V. Ludena, M.H. Cornejo, V.V. Karasiev, Study of some simple approximations to the non-interacting kinetic energy functional, *International Journal of Quantum Chemistry*, 116 (2016) 1313-1321.
- [94] D. Chakraborty, R. Cuevas-Saavedra, P.W. Ayers, Two-point weighted density approximations for the kinetic energy density functional, *Theoretical Chemistry Accounts*, 136 (2017) 113.
- [95] Y.A. Wang, N. Govind, E.A. Carter, Orbital-free kinetic-energy density functionals with a density-dependent kernel, *Physical Review B*, 60 (1999) 16350-16358.

- [96] J.A. Alonso, L.A. Girifalco, Nonlocal approximation to exchange potential and kinetic-energy of an inhomogeneous electron-gas, *Physical Review B*, 17 (1978) 3735-3743.
- [97] L.-W. Wang, M.P. Teter, Kinetic-energy functional of the electron density, *Physical Review B*, 45 (1992) 13196-13220.
- [98] D. García-Aldea, J.E. Alvarellos, Approach to kinetic energy density functionals: Nonlocal terms with the structure of the von Weizsacker functional, *Physical Review A*, 77 (2008).
- [99] D. García-Aldea, J.E. Alvarellos, Fully nonlocal kinetic energy density functionals: A proposal and a general assessment for atomic systems, *Journal of Chemical Physics*, 129 (2008).
- [100] P. García-Gonzalez, J.E. Alvarellos, E. Chacon, Nonlocal symmetrized kinetic-energy density functional: Application to simple surfaces, *Physical Review B*, 57 (1998) 4857-4862.
- [101] P. García Gonzalez, J.E. Alvarellos, E. Chacon, Kinetic-energy density functional: Atoms and shell structure, *Physical Review A*, 54 (1996) 1897-1905.
- [102] P. García Gonzalez, J.E. Alvarellos, E. Chacon, Nonlocal kinetic-energy-density functionals, *Physical Review B*, 53 (1996) 9509-9512.
- [103] D. García-Aldea, J.E. Alvarellos, Generalized nonlocal kinetic energy density functionals based on the von Weizsäcker functional, *Phys Chem Chem Phys*, 14 (2012) 1756-1767.
- [104] G.S. Ho, V.L. Lignères, E.A. Carter, Introducing PROFESS: A new program for orbital-free density functional theory calculations, *Computer Physics Communications*, 179 (2008) 839-854.
- [105] C. Huang, E.A. Carter, Nonlocal orbital-free kinetic energy density functional for semiconductors, *Physical Review B*, 81 (2010).
- [106] L. Hung, E.A. Carter, Accurate simulations of metals at the mesoscale: Explicit treatment of 1 million atoms with quantum mechanics, *Chemical Physics Letters*, 475 (2009) 163-170.
- [107] P.W. Ayers, S. Liu, Necessary and sufficient conditions for the N^3 -representability of density functionals, *Physical Review A*, 75 (2007) 022514.

- [108] V.V. Karasiev, S.B. Trickey, Issues and challenges in orbital-free density functional calculations, *Computer Physics Communications*, 183 (2012) 2519-2527.
- [109] Y.A. Wang, E.A. Carter, Orbital-free kinetic-energy density functional theory, in: *Theoretical methods in condensed phase chemistry*, Springer, 2002, pp. 117-184.
- [110] E.A. Carter, Challenges in Modeling Materials Properties Without Experimental Input, *Science*, 321 (2008) 800-803.
- [111] V.L. Lignères, E.A. Carter, An Introduction to Orbital-Free Density Functional Theory, in, Springer Netherlands, 2005, pp. 137-148.
- [112] T.A. Wesolowski, Y.A. Wang, Recent Progress in Orbital-free Density Functional Theory, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2013.
- [113] V.V. Karasiev, T. Sjöström, S.B. Trickey, Generalized-gradient-approximation noninteracting free-energy functionals for orbital-free density functional calculations, *Physical Review B*, 86 (2012) 115101.
- [114] V.V. Karasiev, R.S. Jones, S.B. Trickey, F.E. Harris, Properties of constraint-based single-point approximate kinetic energy functionals, *Physical Review B*, 80 (2009) 245120.
- [115] E.V. Ludeña, On the nature of the correction to the Weizsacker term, *The Journal of Chemical Physics*, 76 (1982) 3157-3160.
- [116] L.A. Constantin, Semilocal properties of the Pauli kinetic potential, *Physical Review B*, 99 (2019) 12.
- [117] N.H. March, A.M. Murray, Electronic wave functions round a vacancy in a metal, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 256 (1960) 400-415.
- [118] M. Levy, J.P. Perdew, V. Sahni, Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system, *Physical Review A*, 30 (1984) 2745-2748.
- [119] N.H. March, Differential equation for the ground-state density in finite and extended inhomogeneous electron gases, *Physics Letters A*, 113 (1985) 66-68.
- [120] N.H. March, The local potential determining the square root of the ground-state electron density of atoms and molecules from the Schrödinger equation, *Physics Letters A*, 113 (1986) 476-478.

- [121] M. Levy, O.-Y. Hui, Exact properties of the Pauli potential for the square root of the electron density and the kinetic energy functional, *Physical Review A*, 38 (1988) 625-629.
- [122] M. Levy, A. Görling, Recent constrained-search advances for approximating density functionals, *Philosophical Magazine B*, 69 (1994) 763-769.
- [123] N.H. March, Concept of the Pauli potential in density functional theory, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 943 (2010) 77-82.
- [124] S.B. Trickey, V.V. Karasiev, R.S. Jones, Conditions on the Kohn–Sham kinetic energy and associated density, *International Journal of Quantum Chemistry*, 109 (2009) 2943-2952.
- [125] K. Finzel, About the atomic shell structure in real space and the Pauli exclusion principle, *Theoretical Chemistry Accounts*, 135 (2016).
- [126] K. Finzel, Reinvestigation of the ideal atomic shell structure and its application in orbital-free density functional theory, *Theoretical Chemistry Accounts*, 135 (2016).
- [127] K. Finzel, About the compatibility between ansatzes and constraints for a local formulation of orbital-free density functional theory, *International Journal of Quantum Chemistry*, 117 (2017).
- [128] K. Finzel, P.W. Ayers, The exact Fermi potential yielding the Hartree-Fock electron density from orbital-free density functional theory, *International Journal of Quantum Chemistry*, 117 (2017).
- [129] K. Finzel, A Simple Approximation for the Pauli Potential Yielding Self-Consistent Electron Densities Exhibiting Proper Atomic Shell Structure, *International Journal of Quantum Chemistry*, 115 (2015) 1629-1634.
- [130] K. Finzel, Approximating the Pauli Potential in Bound Coulomb Systems, *International Journal of Quantum Chemistry*, 116 (2016) 1261-1266.
- [131] K. Finzel, Local conditions for the Pauli potential in order to yield self-consistent electron densities exhibiting proper atomic shell structure, *Journal of Chemical Physics*, 144 (2016).
- [132] K. Finzel, J. Davidsson, I.A. Abrikosov, Energy-Surfaces from the Upper Bound of the Pauli Kinetic Energy, *International Journal of Quantum Chemistry*, 116 (2016) 1337-1341.

- [133] K. Finzel, Shell-structure-based functionals for the kinetic energy, *Theoretical Chemistry Accounts*, 134 (2015).
- [134] J.-D. Chai, J.D. Weeks, Orbital-free density functional theory: Kinetic potentials and ab initio local pseudopotentials, *Physical Review B*, 75 (2007).
- [135] B.G. del Rio, M. Chen, L.E. Gonzalez, E.A. Carter, Orbital-free density functional theory simulation of collective dynamics coupling in liquid Sn, *Journal of Chemical Physics*, 149 (2018).
- [136] Y.A. Wang, N. Govind, E.A. Carter, Orbital-free kinetic-energy functionals for the nearly free electron gas, *Physical Review B*, 58 (1998) 13465-13471.
- [137] W.C. Witt, B.G. del Rio, J.M. Dieterich, E.A. Carter, Orbital-free density functional theory for materials research, *Journal of Materials Research*, 33 (2018) 777-795.
- [138] Y.A. Wang, E.A. Carter, Orbital-Free Kinetic-Energy Density Functional Theory, in: *Theoretical methods in condensed phase chemistry*, Springer Science & Business Media, 2002, pp. 117-184.
- [139] V.V. Karasiev, T. Sjostrom, S.B. Trickey, Finite-temperature orbital-free DFT molecular dynamics: Coupling PROFESS and QUANTUM ESPRESSO, *Computer Physics Communications*, 185 (2014) 3240-3249.
- [140] J. Lehtomaki, I. Makkonen, M.A. Caro, A. Harju, O. Lopez-Acevedo, Orbital-free density functional theory implementation with the projector augmented-wave method, *Journal of Chemical Physics*, 141 (2014).
- [141] F. Tran, P. Kovacs, L. Kalantari, G.K.H. Madsen, P. Blaha, Orbital-free approximations to the kinetic-energy density in exchange-correlation MGGA functionals: Tests on solids, *Journal of Chemical Physics*, 149 (2018).
- [142] V.V. Karasiev, S.B. Trickey, Chapter Nine - Frank Discussion of the Status of Ground-State Orbital-Free DFT, in: J.R. Sabin, R. Cabrera-Trujillo (Eds.) *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, 2015, pp. 221-245.
- [143] L.A. Constantin, E. Fabiano, S. Smiga, F. Della Sala, Jellium-with-gap model applied to semilocal kinetic functionals, *Physical Review B*, 95 (2017).
- [144] 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, W.A. de Jong, NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations, *Computer Physics Communications*, 181 (2010) 1477-1489.

- [145] E.V.R. de Castro, F.E. Jorge, Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the Periodic Table, *The Journal of Chemical Physics*, 108 (1998) 5225-5229.
- [146] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics*, 97 (1992) 2571-2577.
- [147] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics*, 100 (1994) 5829-5835.
- [148] D. García-Aldea, J.E. Alvarillos, Kinetic energy density study of some representative semilocal kinetic energy functionals, *The Journal of Chemical Physics*, 127 (2007) 144109.
- [149] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set, *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 7374-7383.
- [150] B.J. Lynch, Y. Zhao, D.G. Truhlar, Effectiveness of diffuse basis functions for calculating relative energies by density functional theory, *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 1384-1388.
- [151] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2 (2006) 364-382.
- [152] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Assessment of density functionals for pi systems: Energy differences between cumulenes and polyynes; Proton affinities, bond length alternation, and torsional potentials of conjugated polyenes; and proton affinities of conjugated Schiff bases, *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 10478-10486.
- [153] S. Parthiban, J.M.L. Martin, Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 6014-6029.
- [154] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Benchmark databases for nonbonded interactions and their use to test density functional theory, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1 (2005) 415-432.
- [155] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Design of density functionals that are broadly accurate for thermochemistry, thermochemical kinetics, and nonbonded interactions, *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 5656-5667.

- [156] Y. Zhao, N. Gonzalez-Garcia, D.G. Truhlar, Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and its use to test theoretical methods, *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 2012-2018.
- [157] Y. Zhao, B.J. Lynch, D.G. Truhlar, Multi-coefficient extrapolated density functional theory for thermochemistry and thermochemical kinetics, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 43-52.
- [158] R. Peverati, D.G. Truhlar, Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372 (2014) 20120476.
- [159] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation, *Journal of Chemical Physics*, 106 (1997) 1063-1079.
- [160] B.J. Lynch, Y. Zhao, D.G. Truhlar, Minnesota databases for chemistry and solid state physics, in, <http://t1.chem.umn.edu/db/>.
- [161] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *Gn theory*, Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 1 (2011) 810-825.
- [162] G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espindola, J. Martin del Campo, V. Daniel Dominguez-Soria, R. Flores Moreno, G. Ulises Gamboa, A. Goursot, A.M. Koester, J.U. Reveles, T. Mineva, J. Manuel Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuninga-Gutierrez, D.R. Salahub, *deMon2k*, Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 2 (2012) 548-555.

Analysis of the kinetic energy functional in the generalized gradient approximation

Cite as: J. Chem. Phys. 154, 084107 (2021); doi: 10.1063/5.0040973

Submitted: 18 December 2020 • Accepted: 31 January 2021 •

Published Online: 23 February 2021



View Online



Export Citation



CrossMark

Héctor I. Francisco,^{1,a)}  Javier Carmona-Espíndola,²  and José L. Gázquez^{1,a)} 

AFFILIATIONS

¹Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, México, Ciudad de México 09340, Mexico

²Departamento de Química, CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Ciudad de México 09340, Mexico

^{a)}Authors to whom correspondence should be addressed: hifr@xanum.uam.mx and jlgm@xanum.uam.mx

ABSTRACT

A new density functional for the total kinetic energy in the generalized gradient approximation is developed through an enhancement factor that leads to the correct behavior in the limits when the reduced density gradient tends to 0 and to infinity and by making use of the conjecture for the interpolation between these two limits, through the incorporation, in the intermediate region of constraints that are associated with the exchange energy functional. The resulting functional leads to a reasonable description of the kinetic energies of atoms and molecules when it is used in combination with Hartree–Fock densities. Additionally, in order to improve the behavior of the kinetic energy density, a new enhancement factor for the Pauli kinetic energy is proposed by incorporating the correct behavior into the limits when the reduced density gradient tends to 0 and to infinity, together with the positivity condition, and imposing through the interpolation function that the sum of its integral over the whole space and the Weiszacker energy must be equal to the value obtained with the enhancement factor developed for the total kinetic energy.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0040973>

I. INTRODUCTION

The interest to express the total energy of a many electron system as a functional of the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, goes back to the early days of quantum mechanics. In a first attempt, Thomas¹ and Fermi^{2,3} approximated the kinetic energy (KE) by introducing the local density approximation (LDA) in the KE per particle of an homogeneous electron gas. Shortly after, using the same approach, Dirac⁴ derived the LDA for the exchange energy, and later, von Weizsacker⁵ introduced a gradient correction to the KE functional. With the advent of density functional theory (DFT),⁶ particularly through the Kohn–Sham(KS)⁷ approach, the interest focused mainly on the development of density functionals for the exchange–correlation energy. In this theoretical framework, the KE is expressed in terms of the KS orbitals,

$$T_S[\rho] = \int d\mathbf{r} t_S^{orb}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1)$$

while the electronic density is given by

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

However, despite the fact that the Kohn–Sham method has become a very important tool for the study of the electronic structure of atoms, molecules, and solids,^{8–17} the introduction of orbitals to describe the noninteracting kinetic energy, T_S , implies a large increment in the computational effort, with respect to the one associated with an energy functional that only depends on the electron density. In this context, it is certainly desirable to develop accurate representations of T_S in terms of $\rho(\mathbf{r})$ to recover what is nowadays called orbital-free density functional theory.^{18–21} Research in this area has concentrated mainly on two types of approximations, namely, the nonlocal two-point^{21–38} and the semilocal one-point^{39–61} functionals. Although the former have achieved, in general, through constraint satisfaction combined with the appropriate parameterization, the best

performance so far, some of the recent approximations^{60,61} of the latter have been found to lead to similar results with a significantly lower computational effort.

The semilocal one-point expressions have, in general, as a starting point, the Thomas–Fermi LDA followed by the gradient expansion approximation (GEA) for the inhomogeneous electron gas.^{6,8,9,62–66} However, because of the exponential behavior of the electronic density in the asymptotic limit, far away from the nuclei,^{67–70} the sixth and higher order terms diverge for finite systems,⁷¹ and from the perspective of considering the gradient expansion to derive the Euler–Lagrange equation for the ground-state electronic density, one finds that, for the same reason, the functional derivative of the fourth and higher order terms diverges. A similar situation occurs for the GEA of the inhomogeneous electron gas for the case of the exchange energy,^{72–77} where the fourth and higher order terms and the functional derivative of the second and higher order terms diverge. Thus, in order to avoid this problem, one makes use of the methodology of the generalized gradient approximation (GGA),⁴¹ originally developed for the exchange energy functional.^{78–82} The GGA for the kinetic energy is also motivated by the conjoint gradient correction approach.³⁹

Now, a relevant aspect to take into account in the derivation of KE functionals is concerned with the behavior of the kinetic energy density. Several studies^{83–86} have revealed that, in general, although many of the one-point approximations may lead to a reasonable estimate of the KE when they are evaluated with Hartree–Fock electron densities, the analysis through other integrals intended to measure the local behavior with the same Hartree–Fock densities shows that there are large discrepancies with respect to an orbital-based expression like the one given in Eq. (1). Although the KE density is not uniquely defined because one can always add another function to the original integrand that integrates to 0, one certainly expects that the proposed one-point expression could lead to a satisfactory description at the local (KE density) and global (KE) levels. In fact, there has been an increased attention in the local level because it constitutes a fundamental ingredient to simplify meta-GGA exchange–correlation functionals.^{17,84–102}

The objective of the present work is to perform an analysis of the development of the GGA for the exchange energy to conjecture about the plausibility of expressing the kinetic energy in the form of a GGA. Then, we will make use of several constraints associated with the kinetic energy, when it is expressed in the form of a GGA, to propose a non-empirical one-point functional that provides good estimates of the energy when used in combination with Hartree–Fock densities. In addition, we will make use of the proposed expression to derive from it a system-dependent GGA functional for the Pauli kinetic energy, which, when added to the Weizsacker contribution, provides an improved description of the KE density that by construction leads to the same KE values of the original GGA.

II. TOTAL KINETIC ENERGY

One-point KE functionals based on the GGA are usually written in the form

$$T_S^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} t_S^{GGA}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} t_{TF}(\mathbf{r}) F_T^{GGA}(s), \quad (3)$$

where $t_S^{GGA}(\mathbf{r})$ is the local KE,

$$t_{TF}(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

is the local Thomas–Fermi kinetic energy, and $F_T(s)$ is the enhancement factor, a function of the reduced gradient of the density, namely,

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (5)$$

The concept of a generalized gradient approximation was first proposed by Perdew and collaborators^{78–82} for the exchange energy functional. Their starting point was the expression for the exchange energy written in terms of the exchange hole density at point $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ about an electron at point \mathbf{r} , $\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$, namely,

$$E_X[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{R} \rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) / R. \quad (6)$$

The exact hole fulfills the following constraints:

$$\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/2, \quad (7)$$

$$\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \leq 0, \quad (8)$$

and

$$\int d\mathbf{R} \rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = -1. \quad (9)$$

The LDA for the exchange energy derived by Dirac satisfies the three conditions. However, the gradient expansion approximation for densities that show a small variation over the space does not fulfill the conditions given by Eqs. (8) and (9). With this situation in mind, Perdew and collaborators introduced real space cutoffs in the second order gradient expansion of the exchange hole density to impose these two constraints and found that the final expression for the exchange energy could be written in the form

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_X^{LDA}(\mathbf{r}) F_X^{GGA}(s), \quad (10)$$

where $\varepsilon_X^{LDA}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3}\rho^{4/3}(\mathbf{r})$ is the local exchange energy.

In the original work,⁷⁸ the enhancement factor $F_X^{GGA}(s)$ was determined numerically, but later on, analytic expressions were used to fit as best as possible the numerical GGA values for different intervals of the reduced density gradient, taking into account the limits when $s \rightarrow 0$ and $s \rightarrow \infty$. For the first limit, one should recover the second order GEA, that is,

$$F_X^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + \mu_X s^2, \quad (11)$$

where the value of the coefficient μ_X may be fixed through different constraints, while for the large s limit, one may also consider different constraints, which lead to different expressions of $F_X^{GGA}(s)$. This

is the origin of the PW86⁷⁹ and the PW91⁸⁰ exchange energy functionals. The analytical fit for PW86 took into account almost all the numerical GGA values, together with the value found by Sham¹⁰³ for the coefficient in Eq. (11), $\mu_X^{Sham} = 7/81$, and the numerical large s limit, which is given by^{82,104}

$$F_X^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 0.8862s^{2/5}, \quad (12)$$

to within 1%. On the other hand, the analytical fit of PW91 lies very close to the numerical GGA in the interval $0.2 < s < 3$, which corresponds to the physically important region^{105–107} for the exchange energy, it leads to $\mu_X^{GEA} = 10/81$, which is the accepted value for the coefficient of the second order GEA,^{75,76} instead of the value obtained by Sham, and it reaches a maximum value of 1.641 that leads to a tighter local bound⁸⁰ than the original Lieb–Oxford bound,¹⁰⁸ and for large s , it decays as $s^{-1/2}$ in order to approximately satisfy the non-uniform scaling constraint,¹⁰⁹

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{1/2} F_X^{GGA}(s) < \infty, \quad (13)$$

which implies that

$$F_X^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} C_X s^{-1/2}, \quad (14)$$

where C_X is a constant.

From these two experiences, the PW86 and the PW91 exchange energy functionals, it was recognized that the GGA in a non-empirical approach could be simplified through an analytical expression, with two parameters that could be fixed to satisfy the constraint given by Eq. (11), with a specific criterion to fix the value of the coefficient μ_X , and by imposing one of the several constraints that one can consider for the large s limit. The analytical form in itself, together with the parameter values obtained as described, should lead to a reasonable proximity to the numerical GGA values in the interval $0.2 < s < 3$. This is, in part, the origin of the well-known exchange energy functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE)¹¹⁰ in which $\mu_X^{PBE} = 0.21951$ to preserve the LDA description of the linear response uniform gas, which is known to be quite accurate, and the large s limit is given by

$$F_X^{PBE}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 1.804 \quad (15)$$

so that $F_X(s) \leq 1.804$ for any value of s to satisfy the local Lieb–Oxford bound. If the gradient expansion of the exchange hole density is slightly modified by introducing a factor that damps some of the oscillations, one is led to a numerical GGA that is described quite well by the PBE enhancement factor⁸¹ in the interval $0 < s < 3$. Since in the case of the exchange energy functional there are other important constraints related to the large s behavior, this procedure has been recently followed to derive GGA functionals that lead to a rather good prediction of thermodynamic, kinetic, and response properties.^{111–114}

An important consequence of the real space cutoffs is that the numerical GGA or its analytical approximations lead to an enhancement factor that when used in combination with Eq. (10) does not

diverge for finite systems, and the same situation applies to the functional derivative of the exchange energy when used with the analytical approximations to $F_X^{GGA}(s)$.

In the case of the KE, its expression in terms of the exchange hole density is given by¹¹⁵

$$T_S[\rho] = T_W[\rho] + \frac{1}{4} \int d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \Big|_{\mathbf{R}=0}, \quad (16)$$

where

$$T_W[\rho] = \int d\mathbf{r} t_W(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \int d\mathbf{r} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r} t_{TF}(\mathbf{r}) F_W(s), \quad (17)$$

with

$$F_W(s) = (5/3)s^2 \quad (18)$$

being the von Weizsacker term.⁵ Thus, one can see, according to the third term in the right-hand side of Eq. (16), that since the derivatives of $\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ are evaluated at $\mathbf{R} = 0$, the real space cutoffs on the exchange hole density do not have any effect on the KE density. However, in this case, one may still consider a generalized gradient approximation through the use of an interpolating function between the limits when $s \rightarrow 0$ and $s \rightarrow \infty$. This approach can be seen as a convergent resummation of the KE gradient expansion for slowly varying densities that only involves the electronic density and its gradient, that eliminates all higher order derivatives of $\rho(\mathbf{r})$, and that leads to a well-behaved functional and functional derivative for finite systems. Furthermore, the GGA form of the KE functional expressed in Eq. (3) satisfies the same spin scaling relations of the GGA exchange energy functional that allows one to convert density functionals into spin-density functionals; it is size consistent, and by imposing the constraint $F_T^{GGA}(0) = 1$, it recovers the electron gas limit.¹⁰

Thus, following a non-empirical approach, one can propose an analytic function for the enhancement factor $F_T^{GGA}(s)$ in Eq. (3), in which its form and the parameters are fixed to fulfill some additional conditions that are known to be obeyed by the exact KE functional. Therefore, when $s \rightarrow 0$, the enhancement factor should adopt the form of the second order KE gradient expansion for slowly varying densities, that is,

$$F_T^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + \mu_T s^2. \quad (19)$$

The value of the coefficient μ_T may be fixed through the GEA,^{6,9,62–66} leading to a value of $\mu_T^{GEA} = 5/27$, or by making use of the asymptotic expansion of the semiclassical neutral atom,^{50,116,117} which implies $\mu_T^{MGE} = 0.23889$.

On the other hand, when $s \rightarrow \infty$, the KE density becomes equal to the Weizsacker term given in Eq. (18)^{9,118–120} so that

$$F_T^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{5}{3} s^2. \quad (20)$$

However, since for the enhancement factor for the exchange energy, $F_X^{GGA}(s)$, one has several constraints associated with the large s limit that lead to different behaviors such as in the case of Eqs. (12) and (14), one can analyze the situation for the KE for which it has been proven that^{40,121}

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} T_S[\rho_\lambda^x] < \infty, \quad (21)$$

where $\rho_\lambda^x(x, y, z) = \lambda\rho(\lambda x, y, z)$ is a one-dimensional nonuniformly scaled density. Thus, if one makes use of the GGA expression given in Eq. (3) and noting that when $\lambda \rightarrow 0$ for this scaling $s \propto \lambda^{-1/3}$, then Eq. (21) leads to

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{-2} F_T^{GGA}(s) < \infty, \quad (22)$$

which implies that

$$F_T^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} C_T s^2, \quad (23)$$

where C_T is a constant.

In addition, one can analyze the constraint that arises from the functional derivative in order to obtain the appropriate asymptotic behavior when $r \rightarrow \infty$ in the Euler-Lagrange equation that minimizes the total energy subject to the constraint related to the fact that the electronic density must integrate over the whole space to the specified number of electrons. In the case of the exchange energy, one may consider several asymptotic forms for $F_X^{GGA}(s)$ in Eq. (10) whose functional derivative leads to the correct asymptotic behavior of the exchange potential.^{112,114,122–124} Nevertheless, in the case of $F_T^{GGA}(s)$, the correct asymptotic form is also the one given in Eq. (20) because the functional derivative of the Weizsacker term [Eqs. (17) and (18)] introduces the term in the Euler-Lagrange equation that leads to the asymptotic form required⁷⁰ to obtain the exact asymptotic behavior of the electron density^{67–69} when $r \rightarrow \infty$.

In summary, it seems that while in the case of the exchange energy $F_X^{GGA}(s)$ adopts different forms for different constraints associated with the limit $s \rightarrow \infty$, in the case of the KE, $F_T^{GGA}(s)$ adopts the same form, given in Eq. (20), for all the different constraints considered. The fact that the leading term when $s \rightarrow 0$ and when $s \rightarrow \infty$ is proportional to s^2 indicates that a plausible GGA for the KE could be just the second order gradient expansion, that is, $F_T^{GGA}(s) \approx 1 + (5/27)s^2$, as conjectured by Perdew⁴¹ some time ago.

However, for all the reasons given above, it is important to propose an enhancement factor that recovers the appropriate coefficient value of the s^2 term when $s \rightarrow 0$ and when $s \rightarrow \infty$. This situation implies that one needs to introduce an interpolation between these two limits. Some time ago, Ernzerhof proposed⁴⁵ a simple enhancement factor that was designed to recover the gradient expansion up to fourth order and to lead to the value of $(5/3)s^2$ in the limit $s \rightarrow \infty$, but it did not have any information on the possible behavior of $F_T^{GGA}(s)$ in the interval $0.2 < s < 3$, which corresponds to the physically important region.

With respect to the last point, one may consider the conjoint gradient correction to the kinetic and exchange energy functionals,³⁹

which establishes that the enhancement factor could be approximately the same for the two quantities. Thus, through this procedure, one can make use of an analytic expression for $F_X^{GGA}(s)$ to approximate $F_T^{GGA}(s)$ but by replacing the values of the parameters that characterize the exchange energy by the ones corresponding to the KE. In fact, this has been done empirically and non-empirically.^{83,86,125,126} In the empirical approach, one, generally, makes use of Hartree-Fock electron densities of a given test set of atoms, and the values of some of the parameters are fixed by minimizing the mean absolute deviation of the calculated KE with the approximate functional with respect to the Hartree-Fock KE.^{39,43,44,47} In the non-empirical approach, the values of the parameters are fixed by imposing constraints that are known to be satisfied by the exact KE functional.^{50,51,53,87,89}

In this context, the analytical form of the PBE enhancement factor for the exchange energy functional¹¹⁰ has been proposed as an approximation to $F_T^{GGA}(s)$, that is,

$$F_T^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}. \quad (24)$$

Tran and Wesolowski,⁴⁷ following an empirical approach, fixed the values of the parameters μ and κ to reproduce the KE of several noble gas atoms, and this functional is named PBEK. On the other hand, Constantin *et al.*,⁵⁰ following a non-empirical approach, set the value of μ by making use of the asymptotic expansion of the semiclassical neutral atom,^{50,116,117} which implies $\mu_T^{MGE} = 0.23889$, and they kept the value of $\kappa = 0.804$, which corresponds to the value used in PBE to satisfy the local Lieb-Oxford bound [Eq. (15)] for the exchange energy, and this functional is named APBEK. They also considered other slight variations to fix the values of the parameters.⁵¹

In the present work, we propose a new non-empirical GGA kinetic energy functional that retains, in part, the analytical form of the PBE exchange enhancement factor that satisfies the limit when $s \rightarrow 0$ [Eq. (19)] with the value of μ that comes from the asymptotic expansion of the semiclassical neutral atom or from the GEA but with two important changes. One refers to the value of κ , which as mentioned in PBE takes a value of 0.804 that comes from the Lieb-Oxford bound. However, we will make use of the tighter bound of 0.641 established by Perdew^{80,82,109}, which is the one used in PW91. The other change refers to the limit when $s \rightarrow \infty$ that in the functional proposed here fulfills the condition given by Eq. (20) and starts to dominate the enhancement factor at around $s \approx 3$, which is where the asymptotic region starts to manifest. With all these characteristics, the KE enhancement factor proposed is given by the expression

$$F_T^{WPBEK}(s) = \left(1 + \kappa_T - \frac{\kappa_T}{1 + \mu_T s^2 / \kappa_T} \right) + \left(\frac{1}{1 + e^{-A(s-s_0)}} \right) \frac{5}{3} s^2, \quad (25)$$

where $\kappa_T = 0.641$, $\mu_T^{MGE} = 0.23889$, $A = 3.0$, and $s_0 = 4.0$, and the name WPBEK is intended to indicate that the enhancement factor has the PBE form parameterized for the KE, with an additional term that asymptotically leads to the Weizsacker KE density. In Fig. 1, one can see a plot of this enhancement factor together with the plot of the first term, which is the one that dominates in the region around

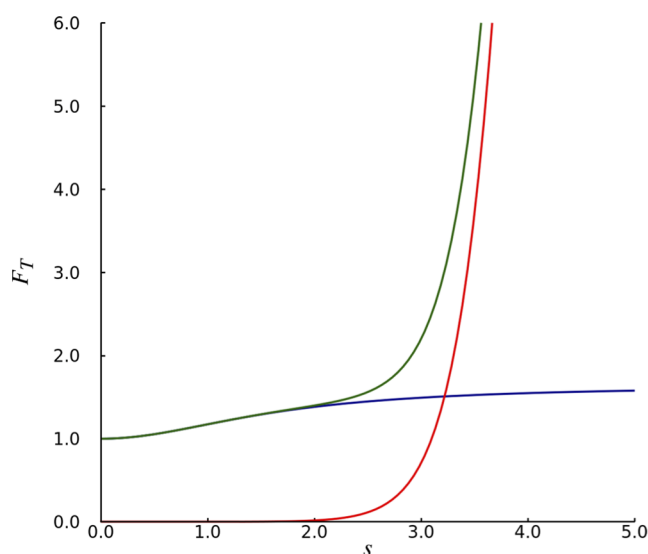


FIG. 1. Plot of the enhancement factor and its components. The blue curve corresponds to the first term in the right-hand side of Eq. (25), the red curve corresponds to the second term, and the green curve corresponds to the sum of both terms.

$0 \leq s \leq 2$, and the plot of the second term, which is the one that dominates in the region around $3 \leq s < \infty$.

Thus, through this approach, we are proposing an expression for $F_T^{GGA}(s)$ that satisfies the limits for the KE density when $s \rightarrow 0$ and when $s \rightarrow \infty$, through an interpolation function that resembles PW91 $F_X^{GGA}(s)$ in the interval around $0.2 < s < 3$, which, as mentioned before, is where the analytical fit of PW91 lies very close to the numerical GGA of the exchange energy. The motivation behind this analysis comes from the assumption that the similarity between the kinetic and the exchange enhancement factors established in the conjointness conjecture could occur mainly in the interval around $0.2 < s < 3$, which is in between the $s \rightarrow 0$ and $s \rightarrow \infty$ limits. Therefore, this way, one may consider that the effects of the real space cutoffs introduced in the exchange energy functional to satisfy Eqs. (8) and (9) are reflected in the KE functional through an

interpolation function based on the form of the GGA exchange enhancement factor.

In order to analyze the performance of the KE functional obtained by substituting Eq. (25) into Eq. (3), we have considered three different test sets. The first one corresponds to the first eighteen atoms of the periodic table (called A18) to study the behavior of systems with a relatively small number of electrons, and the second is composed of the noble gas atoms, from He to Rn (called NG), to compare the results of systems with a small, medium, and large number of electrons, while the third one corresponds to a group of 30 molecules (called M30) that covers different types of chemical bonding and also a wide range in the number of electrons.

All the calculations reported in this work were done with a modified version of NWChem 6.5.¹²⁷ The Hartree–Fock energies and densities were determined using the universal Gaussian basis set¹²⁸ in the case of the atomic systems and the def2-TZVPP basis set^{129,130} for the molecular systems. In the case of the atomization energies, the atoms present in each molecule were also calculated with the def2-TZVPP basis set for consistency. The Hartree–Fock densities thus obtained were used in all the calculations.

In Table I, we present the results obtained for the total kinetic energy T_s^{WPBEK} for the test set formed by the noble gas atoms and compare it with other GGA functionals and with KE functionals that also include a dependence on the Laplacian of the density (GEA4⁶³ and PC⁸⁸), while in Table II, we present the mean absolute deviation (MAD) with respect to the Hartree–Fock KE for the three test sets for a larger group of functionals. In the case of the A18 test set, we include the results obtained with one and two-point KE functionals based on the weighted density approximation.³⁵ One can see that the non-empirical GGA functional proposed in this work is the one that provides the best description of the KE in the three test sets. Particularly, the results obtained in the NG set show that the functional WPBEK is also appropriately normed. In the supplementary material, one can see the values for all the individual systems that conform the three test sets, for all the functionals reported.

Additionally, we have determined the kinetic energy contribution to the atomization energies of the G3 set¹³¹ (223 molecules) for the same list of functionals considered in Table I. The results are given in Table III, where one can see that present day approximations are still rather far from the chemical accuracy required to study this property. However, one can note that the functional WPBEK is

TABLE I. Non-interacting kinetic energy of the noble gas atoms for several functionals calculated with Hartree–Fock electronic densities (a.u.).

NG	HF	GEA2 ⁶²	GEA4 ⁶³	LC94 ⁴³	PC ⁸⁸	APBEK ⁵⁰	WPBEK
He	2.862	2.878	2.9622	2.8683	2.9931	2.8659	2.9137
Ne	128.547	127.829	129.7581	128.5486	129.3132	128.7259	128.4247
Ar	526.818	524.223	530.4233	527.9850	530.6598	528.6283	527.5483
Kr	2752.055	2733.064	2757.0756	2753.9753	2761.2507	2756.0790	2752.2036
Xe	7232.138	7183.789	7237.4623	7237.2947	7249.6999	7240.8511	7232.6655
Rn	21866.768	21725.448	21859.1300	21877.3026	21896.1013	21882.2970	21863.0648
MAD		35.331	3.817	3.131	10.138	5.043	0.881

TABLE II. MAD with respect to Hartree–Fock kinetic energy for several functionals for the three test sets considered in this work (a.u.).

Functionals	A18	GN	M30
GGA			
GEA2 ⁶²	0.781	35.331	1.830
PW86K ⁴⁴	0.323	11.831	0.787
PBEK ⁴⁷	0.316	2.079	0.779
APBEK ⁵⁰	0.551	5.043	1.382
LC94 ⁴³	0.363	3.131	0.915
E ⁴⁵	0.514	22.829	1.530
WPBEK	0.246	0.881	0.598
GGA + Laplacian			
GEA4 ⁶³	1.527	3.817	4.062
TFLreg ⁸⁵	0.569	56.866	1.607
GEA4reg ⁸⁸	1.774	5.950	4.902
PCreg ⁸⁸	1.216	10.138	3.792
WDA			
1-point ³⁵	5.446		
2-point ³⁵	1.387		

the one that leads to the lowest MAD for the total molecular KE and for the KE contribution to the atomization energy.

Thus, we have seen that the total KE can be reasonably determined through this functional when it is combined with the Hartree–Fock density, and one should also analyze other quantities to assess its performance for the description of the KE density,

$$t_S^{WPBEK}(\mathbf{r}) = t_{TF}(\mathbf{r})F_T^{WPBEK}(s). \quad (26)$$

In this direction, in the present work, we have considered three indicators. One of them is related to the total KE,^{83,84} namely,

$$\sigma = \frac{\int d\mathbf{r} |t_S^{orb}(\mathbf{r}) - t_S^{approx}(\mathbf{r})|}{T_S}, \quad (27)$$

TABLE III. MAD with respect to Hartree–Fock kinetic energy (KE) and kinetic energy contribution to the atomization energy (KE-AE) for several functionals for the G3 set of 223 molecules (a.u.).

Functionals	KE	KE-AE
GEA2	1.596	0.171
GEA4	4.052	0.347
LC94	0.702	0.179
PC	3.247	0.534
APBEK	1.086	0.213
WPBEK	0.523	0.152

while the other one is related to the $\alpha(\mathbf{r})$ function, which is used in the development of meta-GGA exchange–correlation energy functionals in Kohn–Sham. This function is given by¹³²

$$\alpha^{orb}(\mathbf{r}) = \frac{t_S^{orb}(\mathbf{r}) - t_W(\mathbf{r})}{t_{TF}(\mathbf{r})}, \quad (28)$$

and the quality measure based on this quantity is expressed as^{84,85}

$$\begin{aligned} \Delta_\alpha &= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left| \alpha^{orb}(\mathbf{r}) - \alpha^{approx}(\mathbf{r}) \right| \\ &= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{|t_S^{orb}(\mathbf{r}) - t_S^{approx}(\mathbf{r})|}{t_{TF}(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (29)$$

where N is the number of electrons in the system.

However, since σ tends to over emphasize the core region where t_S takes the largest values and α tends to over emphasize the asymptotic region where $\alpha \rightarrow \infty$, Mejia-Rodriguez and Trickey proposed a third indicator⁸⁴ in which the radial integration in the previous equation is restricted to a small sphere with a radius of 4 bohrs that surrounds the system, leading to

$$\Delta_\alpha^{near} = \frac{4\pi}{N^{near}} \int_0^4 dr r^2 \rho(\mathbf{r}) \left| \alpha^{orb}(\mathbf{r}) - \alpha^{approx}(\mathbf{r}) \right|, \quad (30)$$

where N^{near} is the number of electrons inside the sphere. Clearly, the lower the values of σ , Δ_α , and Δ_α^{near} , the better the agreement with $t_S^{orb}(\mathbf{r})$ of the kinetic energy density $t_S^{approx}(\mathbf{r})$.

In Table IV, one can see the average values of σ , Δ_α , and Δ_α^{near} , for each test set, for the group of functionals considered. It is observed that in the cases corresponding to GGA functionals, the values are larger than those for the functionals that include a contribution of the Laplacian of the electronic density. It is important to recall that in the gradient expansion of the kinetic energy for slowly varying densities, the second order term of the enhancement factor, which corresponds to Eq. (19), has the additional term^{8,9} $b_T q$, where q corresponds to the reduced density Laplacian, $q = \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) / [4(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r})]$, and the coefficient b_T may also be fixed through the GEA, leading to a value of $b_T^{GEA} = 20/9$, or through other procedures.^{85,90,133,134} In this context, the enhancement factor goes beyond the GGA because it becomes a function of the reduced density gradient and of the reduced density Laplacian, $F_T(s, q)$. Note that when this Laplacian term, $b_T q$, is multiplied by the local Thomas–Fermi kinetic energy given in Eq. (4), its integral over the whole space, for finite systems, is equal to 0 so that its addition to the enhancement factor does not contribute to the total KE nor to the KE potential.⁸⁵ Nevertheless, its presence is important for the description of the local KE. However, the Laplacian of the density diverges at the nuclei and has very large negative values in the regions close to the nuclei, which leads to negative values of the KE density, in contradiction with the properties of $t_S^{orb}(\mathbf{r})$, which according to Eq. (1) must be positive and finite everywhere. Thus, in order to fulfill these requirements, one can regularize the functional by enforcing the Weizsacker lower bound, that is, $F_T^{reg}(s, q) = \max(F_T(s, q), F_W(s))$, at every point.^{88,135} All the functionals presented in Table IV with the Laplacian term have been regularized. In addition, in TFLopt and in

TABLE IV. Average σ , Δ_α , and Δ_α^{near} values for several kinetic energy functionals for the three test sets considered in this work (a.u.).

Functionals	σ			Δ_α			Δ_α^{near}		
	A18	GN	M30	A18	GN	M30	A18	GN	M30
GGA									
APBEK ⁵⁰	0.533	0.432	0.527	1.778	1.839	1.733	1.080	1.348	1.012
LC94 ⁴³	0.532	0.432	0.527	1.763	1.824	1.723	1.071	1.335	1.009
WPBEK	0.530	0.429	0.527	0.924	0.956	1.158	0.843	0.925	0.983
GGA + Laplacian									
TFLreg ⁸⁵	0.075	0.073	0.085	0.173	0.186	0.230	0.111	0.132	0.186
TFLopt ⁸⁴	0.043	0.047	0.057	0.165	0.171	0.211	0.089	0.104	0.158
GEA4reg ⁸⁸	0.201	0.167	0.195	0.390	0.429	0.357	0.230	0.342	0.225
PCreg ⁸⁸	0.060	0.073	0.069	0.189	0.310	0.177	0.365	0.397	0.389
PCopt ⁸⁴	0.047	0.068	0.051	0.330	0.367	0.294	0.170	0.280	0.164

PCopt, the coefficients of the s^2 and q terms have been optimized⁸⁴ to minimize the value of $(\Delta_\alpha + \Delta_\alpha^{near})$. One can see that indeed there is a significant reduction in the values of σ , Δ_α , and Δ_α^{near} so that the presence of the Laplacian leads to a substantial improvement of the KE density. However, this regularization has two important consequences. On the one hand, the functional becomes system dependent because the values at the points where $F_T(s, q)$ is replaced by $F_W(s)$ are specific for each particular system. On the other hand, the integral of the Laplacian over the region that is left after the regularization is not equal to 0 so that the presence of this additional term in the KE density leads, in this case, to a different value of the total KE than the one obtained when the Laplacian term is absent. The analysis of Tables II and IV indicates that the presence of the regularized Laplacian term improves the KE density, but, at least for the functionals reported, it does not lead to a good description of the KE.

Therefore, if we add the term $b_T q$ in Eq. (25), there is a reduction in the value of σ , but the local kinetic energy becomes negative near the nuclei, and if one carries out the regularization to eliminate the negative values, one loses the level of accuracy achieved for the total KE with Eq. (25), for the test sets reported in Table II.

III. PAULI KINETIC ENERGY

As it was previously mentioned, the KE density is not uniquely defined. In fact, there are two commonly used expressions in terms of the KS orbitals, the one given by Eq. (1) and

$$T_S[\rho] = \int d\mathbf{r} t_S^{orbL}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Although both KE densities integrate to the same value, they are different at the local level,⁸

$$t_S^{orb}(\mathbf{r}) = t_S^{orbL}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (32)$$

It is important to mention that due to the positive definite nature of $t_S^{orb}(\mathbf{r})$, in contrast with $t_S^{orbL}(\mathbf{r})$, which can be negative, it is usually preferred to describe the local KE.^{90,134}

From the perspective of the development of the KE functional of electronic density, this positive definite behavior at the local level has been related to the description of $T_S[\rho]$ in terms of two contributions,¹³⁶

$$T_S[\rho] = \int d\mathbf{r} t_S(\mathbf{r}) = T_W[\rho] + T_\theta[\rho] = \int d\mathbf{r} (t_W(\mathbf{r}) + t_\theta(\mathbf{r})), \quad (33)$$

where $T_W[\rho]$ is the Weizsacker term already defined in Eqs. (17) and (18) and $T_\theta[\rho]$ is the Pauli kinetic energy. The presence of the Weizsacker term is very important because it is equal to the exact $T_S[\rho]$ for one-electron and for two-electron singlets, and its functional derivative with respect to $\rho(\mathbf{r})$ leads to an Euler equation that together with the Pauli potential,^{70,136,137} which is given by $v_\theta(\mathbf{r}) = \delta T_\theta[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})$, and the Kohn-Sham exchange-correlation, Coulombic, and external potentials is an exact equation for the square root of the electronic density. Additionally, from the local viewpoint, $t_W(\mathbf{r})$, by itself, provides a very good description of $t_S^{orb}(\mathbf{r})$ in the regions close to the atomic nuclei,¹³⁸ and the presence of $\delta T_W[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})$ leads to the correct behavior of $\rho(\mathbf{r})$ at large distances from the nuclei.⁷⁰

On the other hand, the Pauli kinetic energy contains all the effects of the antisymmetry requirement. Since the Weizsacker contribution is a lower bound to the total KS kinetic energy, then $T_\theta[\rho] \geq 0$. Furthermore, it can be shown that¹³⁶

$$t_\theta(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{r}, \quad (34)$$

$$t_\theta(\mathbf{r}) \xrightarrow{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} 0, \quad (35)$$

and

$$v_\theta(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_\theta[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \geq 0 \quad \forall \mathbf{r}. \quad (36)$$

Thus, because $t_W(\mathbf{r}) \geq 0$ for all values of \mathbf{r} , the total KE density related to Eq. (33) satisfies the condition

$$t_S(\mathbf{r}) = t_W(\mathbf{r}) + t_\theta(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{r} \quad (37)$$

in agreement with the positive definite nature of $t_S^{orb}(\mathbf{r})$ defined in Eq. (1).

In order to satisfy the constraints given by Eqs. (34) and (35) when the Pauli KE is expressed through the GGA expression, namely,

$$T_\theta^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} t_{TF}(\mathbf{r}) F_\theta^{GGA}(s), \quad (38)$$

the enhancement factor, $F_\theta^{GGA}(s)$, must fulfill the following conditions:⁹⁰

$$F_\theta^{GGA}(s) \geq 0 \quad \forall s \quad (39)$$

and

$$F_\theta^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 0. \quad (40)$$

In addition, from the integrands in the right-hand side of Eq. (3), in the third equality of Eq. (33), and in Eq. (38), combined with Eqs. (37) and (19), one finds that

$$F_\theta^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + (\mu_T - 5/3)s^2. \quad (41)$$

According to Eqs. (33) and (37), the enhancement factors of the total and the Pauli kinetic energies are related by

$$F_T^{GGA}(s) = \frac{5}{3}s^2 + F_\theta^{GGA}(s). \quad (42)$$

However, if one considers that the enhancement factor of the Pauli KE could be obtained, according to this relationship, by making use of the approximation of the total KE enhancement factor given in Eq. (25), $F_T^{WPBEK}(s)$, one would be led to an expression for $F_\theta^{GGA}(s)$ that does not fulfill the positivity condition indicated in Eq. (39); see Fig. 2. Thus, although the approximate $F_T^{WPBEK}(s)$ satisfies several important constraints and, as we have seen, leads to a reasonable description of the total KE, when used in combination with Hartree–Fock densities, it does not mean that the KE energy density that generates could properly describe the local features that characterize the Weizsacker and the Pauli KE densities separately. That is, the Weizsacker term by itself is a very important local component to obtain a rather good description of the KE density near to the nuclei and far away, when $r \rightarrow \infty$. On the other hand, the positivity of the Pauli term by itself is also important because it guarantees that when used through the decomposition of the total KE density given by Eq. (37), the latter will be positive or equal to 0 at every point of space.

In this context, it seems that an alternative approach could be based on directly performing an interpolation between the limits given by Eqs. (41) and (40), making use of a function of the reduced density gradient that fulfills the positivity condition given by

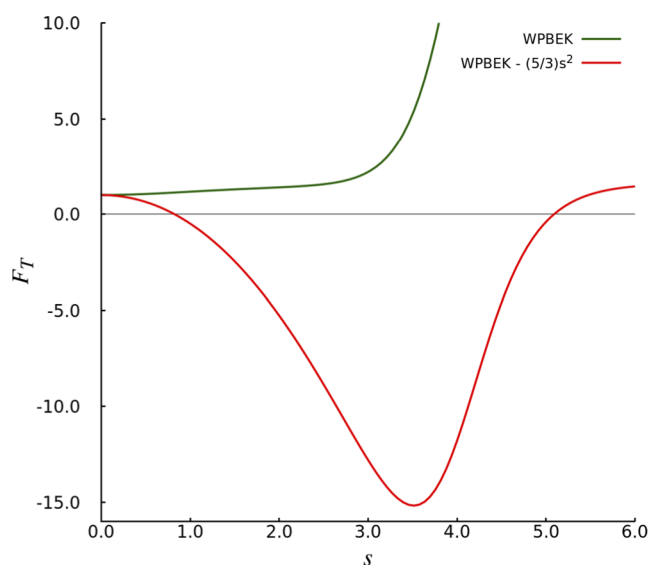


FIG. 2. Plot of the enhancement factor as a function of the reduced density gradient. The green curve corresponds to $F_T^{WPBEK}(s)$ given by Eq. (25), and the red curve corresponds to $[F_T^{WPBEK}(s) - (5/3)s^2]$.

Eq. (39). However, in order to retain the same accuracy in the total KE calculated with Hartree–Fock densities than the one obtained with Eq. (25), one can propose an expression for the Pauli enhancement factor that satisfies Eq. (39) and that reduces to the values expressed by Eqs. (41) and (40) in the limits $s \rightarrow 0$ and $s \rightarrow \infty$, respectively, with an additional parameter that is fixed so that the Pauli KE obtained through this expression, plus the Weizsacker contribution, leads to the same values as those obtained through $F_T^{WPBEK}(s)$. This way, the local behavior of the KE density is improved making use of the global information contained in the parameter.

A simple expression that may be used to achieve these objectives may be constructed as follows. Through the analysis of the Pauli KE for the atoms of the first row of the periodic table, Li to Ne, and the noble gases atoms, Ne to Rn, obtained by subtracting from the Hartree–Fock KE the Weizsacker contribution, one finds that in order to satisfy Eqs. (41) and (40), the Pauli enhancement factor for the light atoms must decay to 0 very fast, while as one advances from Ne to Rn, it must decay gradually more slowly. Thus, to cover both regimes, one may consider the combination of two functions, which satisfy both Eqs. (41) and (40), namely,

$$F_{\theta 1}(s) = \frac{e^{\alpha s^2}}{(1 + b_1 s^4)^2} \text{ and } F_{\theta 2}(s) = \frac{e^{\alpha s^2}}{(1 + b_2 s^4)^2}, \quad (43)$$

where $\alpha = \mu_T - 5/3$ and the parameters b_1 and b_2 are fixed so that $F_{\theta 1}(s)$ and $F_{\theta 2}(s)$ decay to 0 fast and slowly, respectively, as the reduced density gradient increases from 0 to infinity. This way, the Pauli enhancement factor may be written in the form

$$F_\theta^{WPBEK}(s) = A_\theta F_{\theta 1} + (1 - A_\theta) F_{\theta 2}, \quad (44)$$

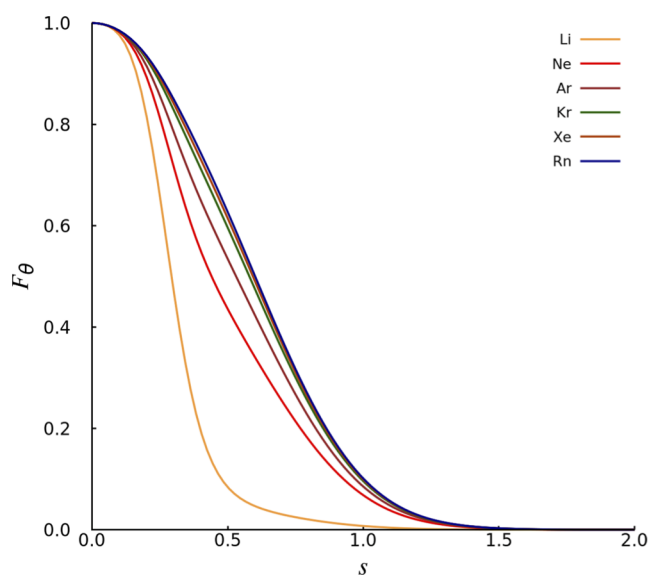


FIG. 3. Plot of the Pauli enhancement factor $F_{\theta}^{\text{WPBEK}}$ given by Eq. (44) as a function of the reduced density gradient for several atoms.

where A_{θ} and its complement $(1 - A_{\theta})$ represent the fraction of the fast and slow decay functions, respectively. Accordingly, if one defines the quantities

$$I_1 = \int d\mathbf{r} t_{TF}(\mathbf{r}) F_{\theta 1}(s) \text{ and } I_2 = \int d\mathbf{r} t_{TF}(\mathbf{r}) F_{\theta 2}(s), \quad (45)$$

one can set the values of b_1 and b_2 so that I_1 and I_2 are smaller and greater than the Pauli KE of the Li and the Rn atoms, respectively. Through this procedure, one finds that one can set $b_1 = 50$ and $b_2 = 0.5$.

Once $F_{\theta 1}(s)$ and $F_{\theta 2}(s)$ are known, one can make use of the Pauli KE associated with the enhancement factor proposed in this work, namely,

$$T_{\theta}^{\text{WPBEK}} = T_S^{\text{WPBEK}} - T_W, \quad (46)$$

where the quantity T_S^{WPBEK} is obtained by substituting Eq. (25) into Eq. (3) to determine the value of A_{θ} making use of Eqs. (38) and (43)–(46) through the following expression:

$$A_{\theta} = \frac{I_2 - T_{\theta}^{\text{WPBEK}}}{I_2 - I_1}. \quad (47)$$

Since by construction, $T_{\theta}^{\text{WPBEK}} < I_2$ and $I_1 < I_2$, then $0 < A_{\theta} < 1$, as expected. This way, as in the case of regularized Laplacian dependent functionals, the value of A_{θ} and, therefore, the enhancement factor expressed in Eq. (44) are system dependent. Note that through this procedure, the local KE

$$t_{S,\theta}^{\text{WPBEK}}(\mathbf{r}) = t_W(\mathbf{r}) + t_{\theta}^{\text{WPBEK}}(\mathbf{r}) = t_W(\mathbf{r}) + t_{TF}(\mathbf{r}) F_{\theta}^{\text{WPBEK}}(s) \quad (48)$$

is different, at the local level, from $t_S^{\text{WPBEK}}(\mathbf{r})$, Eq. (26), although, by construction, both local functions integrate to the same total KE, that is, if the integral over $t_{S,\theta}^{\text{WPBEK}}(\mathbf{r})$ is denoted as $T_{S,\theta}^{\text{WPBEK}}$, then $T_S^{\text{WPBEK}} = T_{S,\theta}^{\text{WPBEK}}$.

In Fig. 3, we present a plot of the Pauli enhancement factor for Li and the noble gases Ne through Rn. One can observe that the KE criterion imposed seems to indicate that the relevant region for $F_{\theta}^{\text{GGA}}(s)$ occurs in the interval $0 \leq s \leq 1.5$, and although it seems that the changes are small as the number of electrons increases, the total KE is very sensible with respect to these changes.

In Table V, we report the average values of σ , Δ_{α} , and $\Delta_{\alpha}^{\text{near}}$, for each test set, for the functional corresponding to the local KE given by Eq. (48) and compare it with other GGA Pauli KE functionals. In first instance, one can see that there is an improvement with respect to the values obtained through $t_S^{\text{WPBEK}}(\mathbf{r})$, Eq. (26), indicating that while retaining the performance in the description of total KE energies, through the present procedure, one can improve the local behavior by imposing the constraints associated with the Pauli KE. The present Pauli functional also gives a slightly better description in comparison with other GGA Pauli KE functionals and gets closer to the performance of functionals that include a contribution of the Laplacian of the electronic density. However, the latter lead to significantly larger errors in the total KE. Again, in the [supplementary material](#), one can see the values of all the individual systems that conform the three test sets for all the functionals reported in this section.

In Fig. 4, we present a plot of $F_T(\mathbf{r}) = t_S(\mathbf{r})/t_{TF}(\mathbf{r})$ as a function of the distance from the nucleus in the Ne atom when $t_S(\mathbf{r})$

TABLE V. Average σ , Δ_{α} , and $\Delta_{\alpha}^{\text{near}}$ values for several GGA Pauli kinetic energy functionals for the three test sets considered in this work (a.u.).

Functionals	σ			Δ_{α}			$\Delta_{\alpha}^{\text{near}}$		
	A18	GN	M30	A18	GN	M30	A18	GN	M30
VT84K ⁵³	0.726	0.558	0.716	0.463	0.499	0.674	0.458	0.487	0.631
LKT ⁶⁰	0.579	0.477	0.578	0.394	0.440	0.612	0.389	0.428	0.570
PGS ⁹⁶	0.466	0.400	0.478	0.357	0.417	0.608	0.351	0.404	0.566
WPBEK- θ	0.274	0.297	0.337	0.307	0.384	0.611	0.300	0.371	0.570

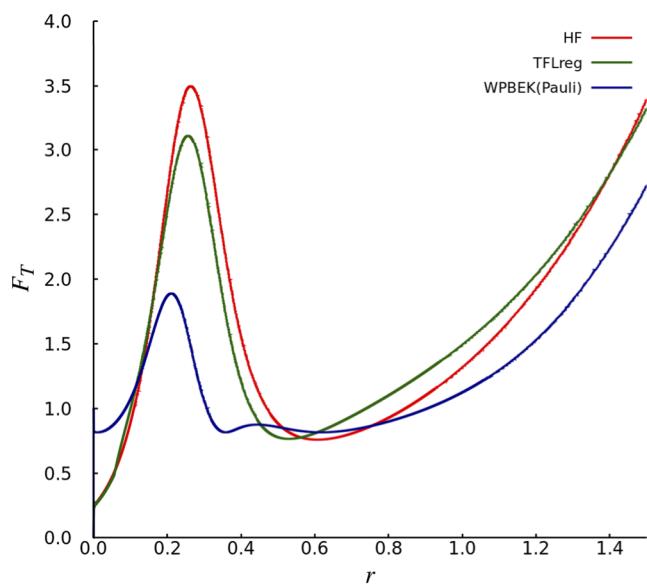


FIG. 4. Plot of the enhancement factor $F_T(r)$ as a function of the distance from the nucleus for the Ne atom. In the case of HF, $F_T(r) = t_S^{orb}(r)/t_{TF}(r)$, for WPBEK (Pauli), $F_T(r) = (5/3)s^2(r) + F_\theta(r)$, with $F_\theta(r)$ given by Eq. (44), and for TFLreg, $F_T(r) = 1 + (20/9)q(r)$ with regularization.

is the exact one determined with the Hartree–Fock orbitals, when $t_S(\mathbf{r})$ is replaced by^{84,85} $t_S^{TFLreg}(\mathbf{r}) = t_{TF}(\mathbf{r})[1 + (20/9)q]$, and when it is replaced by $t_{S,\theta}^{WPBEK}(\mathbf{r})$. One can see that the latter, despite not including the Laplacian term, reproduces the shape of the exact function reasonably well.

Finally, it is important to mention that we have determined the Pauli potential, $v_\theta(\mathbf{r}) = \delta T_\theta[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})$, through the enhancement factor given in Eq. (44), for the noble gas atoms Ne to Rn, to confirm that it is a non-negative function, in agreement with Eq. (36).

IV. CONCLUDING REMARKS

In the present work, we have analyzed the total and the local KE in the generalized gradient approximation. For the case of the total KE, we have found that the enhancement factor may be developed by imposing the correct behavior in the limits when $s \rightarrow 0$ and when $s \rightarrow \infty$ and making use of the conjoint conjecture for the interpolation between these two limits since following this procedure in which all the parameters are fixed non-empirically either through the satisfaction of some of the known KE constraints or, in the intermediate region, through constraints that are associated with the exchange energy functional, we have derived an enhancement factor that leads to a rather good description of the KE when Hartree–Fock densities are used.

However, it has been found that through this procedure, one does not arrive at a good description of the KE density, unless one goes beyond the GGA level, by incorporating terms that depend on the Laplacian of the density. Thus, one can see that at the GGA level, it is more convenient to express the total KE density as the

sum of the Weizsacker and the Pauli KE densities. In this context, the enhancement factor of the latter can also be developed by imposing the correct behavior in the limits when $s \rightarrow 0$ and when $s \rightarrow \infty$, together with the positivity condition, but by making use, in this case, of the information contained in the total KE for the interpolation between these two limits. This way, one improves the KE density without losing the accuracy achieved in the total KE formulation.

Finally, it is important to note that in the present work, we have restricted the development of the total and the Pauli KE functionals to the GGA level. However, one could follow the same procedure with functionals that depend on the reduced density gradient and Laplacian in order to improve, particularly, the local behavior of the KE density.

It is important to mention that the ultimate goal in orbital-free DFT should be to develop a KE functional that provides a good description of the KE and the KE density and that, at the same time, entails a functional derivative that leads to an Euler–Lagrange equation able to produce an accurate electronic density. In this context, the approach adopted in this work may be considered as a useful intermediate step in that direction. That is, we have derived in a first step a KE functional that when used in combination with densities of Hartree–Fock or orbital Kohn–Sham quality leads to a reasonable description of the KE. Then, in a second step, the KE thus obtained has been used to derive a KE density that is given by the explicit sum of the Weizsacker and the Pauli terms. Thus, while the latter is approximated, the former is a fundamental component whose functional derivative in the Euler–Lagrange equation is the key to obtain an accurate electronic density close to and far away from the nuclei. Therefore, it seems that future development could be oriented by imposing more constraints associated with the KE functional derivative¹³⁹ and its relationship with the KE energy through the virial theorem^{140,141} in the second step, together with the improvement of the KE functional derived in the first step.

SUPPLEMENTAL MATERIAL

See the [supplementary material](#) for the values of all the individual systems that conform the three test sets for all the functionals and quantities reported in the Tables.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Laboratorio de Supercómputo y Visualización of Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa and the Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) for the use of their facilities. H.I.F. was supported, in part, by the CONACYT through a doctoral fellowship. J.L.G. thanks the CONACYT for the grant (Grant No. 237045).

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available within the article and its [supplementary material](#).

REFERENCES

- ¹L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542–548 (1927).
- ²E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo," *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602–607 (1927).
- ³E. Fermi, "Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente," *Z. Phys.* **48**, 73–79 (1928).
- ⁴P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376–385 (1930).
- ⁵C. F. von Weizsacker, "Zur theorie der kernmassen," *Z. Phys.* **96**, 431–458 (1935).
- ⁶P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* **136**, B864–B871 (1964).
- ⁷W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- ⁸R. G. Parr and W. T. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- ⁹R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990).
- ¹⁰J. P. Perdew and S. Kurth, in *A Primer in Density Functional Theory*, edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques (Springer, Berlin, 2003), pp. 1–55.
- ¹¹J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and G. I. Csonka, "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits," *J. Chem. Phys.* **123**, 062201 (2005).
- ¹²G. E. Scuseria and V. N. Staroverov, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, edited by C. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria (Elsevier, Amsterdam, 2005), pp. 669–724.
- ¹³E. Engel and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 2011).
- ¹⁴K. Burke, "Perspective on density functional theory," *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012).
- ¹⁵A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. T. Yang, "Challenges for density functional theory," *Chem. Rev.* **112**, 289–320 (2012).
- ¹⁶A. D. Becke, "Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics," *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- ¹⁷F. Della Sala, E. Fabiano, and L. A. Constantin, "Kinetic-energy-density dependent semilocal exchange-correlation functionals," *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 1641–1694 (2016).
- ¹⁸V. V. Karasiev and S. B. Trickey, "Issues and challenges in orbital-free density functional calculations," *Comput. Phys. Commun.* **183**, 2519–2527 (2012).
- ¹⁹V. V. Karasiev, D. Chakraborty, and S. B. Trickey, in *Many-Electron Approaches in Physics, Chemistry and Mathematics: A Multidisciplinary View*, edited by L. Delle Site and V. Bach (Springer, Heidelberg, 2014), pp. 113–134.
- ²⁰V. V. Karasiev and S. B. Trickey, "Frank discussion of the status of ground-state orbital-free DFT," *Adv. Quantum Chem.* **71**, 221–245 (2015).
- ²¹W. C. Witt, B. G. del Rio, J. M. Dieterich, and E. A. Carter, "Orbital-free density functional theory for materials research," *J. Mater. Res.* **33**, 777–795 (2018).
- ²²J. A. Alonso and L. A. Girifalco, "Nonlocal approximation to the exchange potential and kinetic energy of an inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* **17**, 3735–3743 (1978).
- ²³E. Chacón, J. E. Alvarillos, and P. Tarazona, "Nonlocal kinetic energy functional for nonhomogeneous electron systems," *Phys. Rev. B* **32**, 7868–7877 (1985).
- ²⁴L.-W. Wang and M. P. Teter, "Kinetic energy functional of the electron density," *Phys. Rev. B* **45**, 13196–13220 (1992).
- ²⁵E. Smargiassi and P. A. Madden, "Orbital free kinetic energy functionals for first-principles molecular dynamics," *Phys. Rev. B* **49**, 5220–5226 (1994).
- ²⁶P. García-González, J. E. Alvarillos, and E. Chacón, "Nonlocal kinetic-energy-density functionals," *Phys. Rev. B* **53**, 9509–9512 (1996).
- ²⁷Y. A. Wang, N. Govind, and E. A. Carter, "Orbital-free kinetic-energy functionals for the nearly free electron gas," *Phys. Rev. B* **58**, 13465–13471 (1998).
- ²⁸Y. A. Wang, N. Govind, and E. A. Carter, "Orbital-free kinetic-energy density functionals with a density-dependent kernel," *Phys. Rev. B* **60**, 16350–16358 (1999).
- ²⁹D. García-Aldea and J. E. Alvarillos, "Approach to kinetic energy density functionals: Nonlocal terms with the structure of the von Weizsacker functional," *Phys. Rev. A* **77**, 022502 (2008).
- ³⁰D. García-Aldea and J. E. Alvarillos, "Fully nonlocal kinetic energy density functionals: A proposal and a general assessment for atomic systems," *J. Chem. Phys.* **129**, 074103 (2008).
- ³¹G. S. Ho, V. L. Ligneres, and E. A. Carter, "Analytic form for a nonlocal kinetic energy functional with a density-dependent kernel for orbital-free density functional theory under periodic and Dirichlet boundary conditions," *Phys. Rev. B* **78**, 045105 (2008).
- ³²C. Huang and E. A. Carter, "Nonlocal orbital-free kinetic energy density functional for semiconductors," *Phys. Rev. B* **81**, 045206 (2010).
- ³³I. Shin and E. A. Carter, "Enhanced von Weizsacker Wang-Govind-Carter kinetic energy density functional for semiconductors," *J. Chem. Phys.* **140**, 18A531 (2014).
- ³⁴E. X. Salazar, P. F. Guarderas, E. V. Ludeña, M. H. Cornejo, and V. V. Karasiev, "Study of some simple approximations to the non-interacting kinetic energy functional," *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 1313–1321 (2016).
- ³⁵D. Chakraborty, R. Cuevas-Saavedra, and P. W. Ayers, "Two-point weighted density approximations for the kinetic energy density functional," *Theor. Chem. Acc.* **136**, 113 (2017).
- ³⁶L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, "Nonlocal kinetic energy functional from the jellium-with-gap model: Applications to orbital-free density functional theory," *Phys. Rev. B* **97**, 205137 (2018).
- ³⁷E. V. Ludeña, E. X. Salazar, M. H. Cornejo, D. E. Arroyo, and V. V. Karasiev, "The Liu-Parr power series expansion of the Pauli kinetic energy functional with the incorporation of shell-inducing traits: Atoms," *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25601 (2018).
- ³⁸W. H. Mi, A. Genova, and M. Pavanello, "Nonlocal kinetic energy functionals by functional integration," *J. Chem. Phys.* **148**, 184107 (2018).
- ³⁹H. Lee, C. T. Lee, and R. G. Parr, "Conjoint gradient correction to the Hartree-Fock kinetic energy and exchange energy density functionals," *Phys. Rev. A* **44**, 768–771 (1991).
- ⁴⁰O. Y. Hui and M. Levy, "Approximate noninteracting kinetic energy functionals from a nonuniform scaling requirement," *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 379–388 (1991).
- ⁴¹J. P. Perdew, "Generalized gradient approximation for the fermion kinetic-energy as a functional of the density," *Phys. Lett. A* **165**, 79–82 (1992).
- ⁴²A. J. Thakkar, "Comparison of kinetic energy density functionals," *Phys. Rev. A* **46**, 6920–6924 (1992).
- ⁴³A. Lembarki and H. Chermette, "Obtaining a gradient corrected kinetic energy functional from the Perdew-Wang exchange functional," *Phys. Rev. A* **50**, 5328–5331 (1994).
- ⁴⁴P. Fuentealba and O. Reyes, "Further evidence of the conjoint correction to the local kinetic and exchange energy density functionals," *Chem. Phys. Lett.* **232**, 31–34 (1995).
- ⁴⁵M. Ernzerhof, "The role of the kinetic energy density in approximations to the exchange energy," *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **501-502**, 59–64 (2000).
- ⁴⁶L. Vitos, B. Johansson, J. Kollar, and H. L. Skriver, "Local kinetic-energy density of the Airy gas," *Phys. Rev. A* **61**, 052511 (2000).
- ⁴⁷F. Tran and T. A. Wesolowski, "Link between the kinetic- and exchange-energy functionals in the generalized gradient approximation," *Int. J. Quantum Chem.* **89**, 441–446 (2002).
- ⁴⁸L. A. Constantin and A. Ruzsinszky, "Kinetic energy density functionals from the Airy gas with an application to the atomization kinetic energies of molecules," *Phys. Rev. B* **79**, 115117 (2009).
- ⁴⁹E. Fabiano, L. A. Constantin, and F. Della Sala, "Generalized gradient approximation bridging the rapidly and slowly varying density regimes: A PBE-like functional for hybrid interfaces," *Phys. Rev. B* **82**, 113104 (2010).
- ⁵⁰L. A. Constantin, E. Fabiano, S. Laricchia, and F. Della Sala, "Semiclassical neutral atom as a reference system in density functional theory," *Phys. Rev. Lett.* **106**, 186406 (2011).

- ⁵¹S. Laricchia, E. Fabiano, L. A. Constantin, and F. Della Sala, "Generalized gradient approximations of the noninteracting kinetic energy from the semiclassical atom theory: Rationalization of the accuracy of the frozen density embedding theory for nonbonded interactions," *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2439–2451 (2011).
- ⁵²A. Borgoo and D. J. Tozer, "Density scaling of noninteracting kinetic energy functionals," *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2250–2255 (2013).
- ⁵³V. V. Karasiev, D. Chakraborty, O. A. Shukruto, and S. B. Trickey, "Nonempirical generalized gradient approximation free-energy functional for orbital-free simulations," *Phys. Rev. B* **88**, 161108 (2013).
- ⁵⁴A. Lindmaa, A. E. Mattsson, and R. Armiento, "Quantum oscillations in the kinetic energy density: Gradient corrections from the Airy gas," *Phys. Rev. B* **90**, 075139 (2014).
- ⁵⁵J. C. Xia and E. A. Carter, "Single-point kinetic energy density functionals: A pointwise kinetic energy density analysis and numerical convergence investigation," *Phys. Rev. B* **91**, 045124 (2015).
- ⁵⁶S. B. Trickey, V. V. Karasiev, and D. Chakraborty, "Comment on 'Single-point kinetic energy density functionals: A pointwise kinetic energy density analysis and numerical convergence investigation,'" *Phys. Rev. B* **92**, 117101 (2015).
- ⁵⁷J. C. Xia and E. A. Carter, "Reply to 'Comment on 'Single-point kinetic energy density functionals: A pointwise kinetic energy density analysis and numerical convergence investigation,'" *Phys. Rev. B* **92**, 117102 (2015).
- ⁵⁸L. A. Constantin, E. Fabiano, S. Smiga, and F. Della Sala, "Jellium-with-gap model applied to semilocal kinetic functionals," *Phys. Rev. B* **95**, 115153 (2017).
- ⁵⁹K. Finzel, "About the compatibility between ansatzes and constraints for a local formulation of orbital-free density functional theory," *Int. J. Quantum Chem.* **117**, e25329 (2017).
- ⁶⁰K. Luo, V. V. Karasiev, and S. B. Trickey, "A simple generalized gradient approximation for the noninteracting kinetic energy density functional," *Phys. Rev. B* **98**, 041111 (2018).
- ⁶¹L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, "Performance of semilocal kinetic energy functionals for orbital-free density functional theory," *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 3044–3055 (2019).
- ⁶²D. A. Kirzhnits, "Quantum corrections to the Thomas-Fermi equation," *Sov. Phys. JETP* **5**, 64–71 (1957).
- ⁶³C. H. Hodges, "Quantum corrections to Thomas-Fermi approximation: Kirzhnits method," *Can. J. Phys.* **51**, 1428–1437 (1973).
- ⁶⁴M. Brack, B. K. Jennings, and Y. H. Chu, "Extended Thomas-Fermi approximation to kinetic energy density," *Phys. Lett. B* **65**, 1–4 (1976).
- ⁶⁵D. R. Murphy, "Sixth-order term of the gradient expansion of the kinetic energy density functional," *Phys. Rev. A* **24**, 1682–1688 (1981).
- ⁶⁶C. Schweitzer and R. M. Dreizler, "Gradient expansion of the kinetic energy including nonlocal exchange contributions," *Z. Phys. A: At. Nucl.* **321**, 557–561 (1985).
- ⁶⁷M. M. Morrell, R. G. Parr, and M. Levy, "Calculation of ionization potentials from density matrices and natural functions, and long-range behavior of natural orbitals and electron density," *J. Chem. Phys.* **62**, 549–554 (1975).
- ⁶⁸M. Hoffmann-Ostenhof and T. Hoffmann-Ostenhof, "Schrodinger inequalities and asymptotic behavior of electron density of atoms and molecules," *Phys. Rev. A* **16**, 1782–1785 (1977).
- ⁶⁹Y. Tal, "Asymptotic behavior of ground state charge density in atoms," *Phys. Rev. A* **18**, 1781–1783 (1978).
- ⁷⁰M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, "Exact differential equation for the density and ionization energy of a many particle system," *Phys. Rev. A* **30**, 2745–2748 (1984).
- ⁷¹Y. Tal and R. F. W. Bader, "Studies of the energy density functional approach. I. Kinetic energy," *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 153–168 (1978).
- ⁷²F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. B. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* **22**, 807–811 (1969).
- ⁷³F. Herman, I. B. Ortenburger, and J. P. Vandyke, "A method for improving the physical realism of first-principles band structure calculations," *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 827–846 (1970).
- ⁷⁴E. K. U. Gross and R. M. Dreizler, "Gradient expansion of the Coulomb exchange energy," *Z. Phys. A: At. Nucl.* **302**, 103–106 (1981).
- ⁷⁵P. R. Antoniewicz and L. Kleinman, "Kohn-Sham exchange potential exact to first order in $\rho(K\rightarrow)/\rho_0$," *Phys. Rev. B* **31**, 6779–6781 (1985).
- ⁷⁶L. Kleinman and S. B. Lee, "Gradient expansion of the exchange energy density functional: Effect of taking limits in the wrong order," *Phys. Rev. B* **37**, 4634–4636 (1988).
- ⁷⁷P. S. Svendsen and U. von Barth, "Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory," *Phys. Rev. B* **54**, 17402–17413 (1996).
- ⁷⁸J. P. Perdew, "Accurate density functional for the energy: Real space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole," *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665–1668 (1985).
- ⁷⁹J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B* **33**, 8800–8802 (1986).
- ⁸⁰J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids'91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie, Berlin, 1991), pp. 11–20.
- ⁸¹J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Phys. Rev. B* **54**, 16533–16539 (1996).
- ⁸²K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory*, edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Springer, New York, 1998), pp. 81–111.
- ⁸³D. Garcia-Aldea and J. E. Alvarellos, "Kinetic energy density study of some representative semilocal kinetic energy functionals," *J. Chem. Phys.* **127**, 144109 (2007).
- ⁸⁴D. Mejia-Rodriguez and S. B. Trickey, "Deorbitalization strategies for meta-generalized-gradient-approximation exchange-correlation functionals," *Phys. Rev. A* **96**, 052512 (2017).
- ⁸⁵S. Smiga, E. Fabiano, L. A. Constantin, and F. Della Sala, "Laplacian-dependent models of the kinetic energy density: Applications in subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation functionals," *J. Chem. Phys.* **146**, 064105 (2017).
- ⁸⁶S. Y. Liu, D. B. Zhao, C. Y. Rong, T. Lu, and S. B. Liu, "Using Pauli energy to appraise the quality of approximate semilocal non-interacting kinetic energy density functionals," *J. Chem. Phys.* **150**, 204106 (2019).
- ⁸⁷V. V. Karasiev, S. B. Trickey, and F. E. Harris, "Born-Oppenheimer interatomic forces from simple, local kinetic energy density functionals," *J. Comput.-Aided Mater. Des.* **13**, 111–129 (2006).
- ⁸⁸J. P. Perdew and L. A. Constantin, "Laplacian-level density functionals for the kinetic energy density and exchange-correlation energy," *Phys. Rev. B* **75**, 155109 (2007).
- ⁸⁹V. V. Karasiev, R. S. Jones, S. B. Trickey, and F. E. Harris, "Properties of constraint-based single-point approximate kinetic energy functionals," *Phys. Rev. B* **80**, 245120 (2009).
- ⁹⁰S. B. Trickey, V. V. Karasiev, and R. S. Jones, "Conditions on the Kohn-Sham kinetic energy and associated density," *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2943–2952 (2009).
- ⁹¹S. Laricchia, L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, "Laplacian-level kinetic energy approximations based on the fourth-order gradient expansion: Global assessment and application to the subsystem formulation of density functional theory," *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 164–179 (2014).
- ⁹²S. Smiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A. Constantin, and F. Della Sala, "Subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals," *J. Chem. Phys.* **142**, 154121 (2015).
- ⁹³A. C. Cancio, D. Stewart, and A. Kuna, "Visualization and analysis of the Kohn-Sham kinetic energy density and its orbital-free description in molecules," *J. Chem. Phys.* **144**, 084107 (2016).
- ⁹⁴A. C. Cancio and J. J. Redd, "Visualisation and orbital-free parametrisation of the large-Z scaling of the kinetic energy density of atoms," *Mol. Phys.* **115**, 618–635 (2017).
- ⁹⁵L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, "Modified fourth-order kinetic energy gradient expansion with Hartree potential-dependent coefficients," *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 4228–4239 (2017).
- ⁹⁶L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, "Semilocal Pauli-Gaussian kinetic functionals for orbital-free density functional theory calculations of solids," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4385–4390 (2018).

- ⁹⁷D. Mejia-Rodriguez and S. B. Trickey, "Deorbitalized meta-GGA exchange-correlation functionals in solids," *Phys. Rev. B* **98**, 115161 (2018).
- ⁹⁸F. Tran, P. Kovács, L. Kalantari, G. K. H. Madsen, and P. Blaha, "Orbital-free approximations to the kinetic-energy density in exchange-correlation MGGA functionals: Tests on solids," *J. Chem. Phys.* **149**, 144105 (2018).
- ⁹⁹B. Patra, S. Jana, L. A. Constantin, and P. Samal, "Relevance of the Pauli kinetic energy density for semilocal functionals," *Phys. Rev. B* **100**, 155140 (2019).
- ¹⁰⁰S. Smiga, L. A. Constantin, F. Della Sala, and E. Fabiano, "The role of the reduced Laplacian renormalization in the kinetic energy functional development," *Computation* **7**, 65 (2019).
- ¹⁰¹W. C. Witt and E. A. Carter, "Kinetic energy density of nearly free electrons. II. Response functionals of the electron density," *Phys. Rev. B* **100**, 125107 (2019).
- ¹⁰²D. Mejia-Rodriguez and S. B. Trickey, "Meta-GGA performance in solids at almost GGA cost," *Phys. Rev. B* **102**, 121109 (2020).
- ¹⁰³L. J. Sham, in *Computational Methods in Band Theory*, edited by P. M. Marcus, J. F. Janak, and A. R. Williams (Plenum, New York, 1971), pp. 458–468.
- ¹⁰⁴É. D. Murray, K. Lee, and D. C. Langreth, "Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules," *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2754–2762 (2009).
- ¹⁰⁵A. Zupan, K. Burke, M. Ernzerhof, and J. P. Perdew, "Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections," *J. Chem. Phys.* **106**, 10184–10193 (1997).
- ¹⁰⁶A. Zupan, J. P. Perdew, K. Burke, and M. Causà, "Density-gradient analysis for density functional theory: Application to atoms," *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 835–845 (1997).
- ¹⁰⁷J. M. del Campo, J. L. Gázquez, R. J. Alvarez-Mendez, and A. Vela, "The reduced density gradient in atoms," *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 3594–3598 (2012).
- ¹⁰⁸E. H. Lieb and S. Oxford, "Improved lower bound on the indirect Coulomb energy," *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427–439 (1981).
- ¹⁰⁹M. Levy and J. P. Perdew, "Tight bound and convexity constraint on the exchange-correlation energy functional in the low density limit, and other formal tests of generalized gradient approximations," *Phys. Rev. B* **48**, 11638–11645 (1993).
- ¹¹⁰J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- ¹¹¹J. L. Gázquez, J. M. del Campo, S. B. Trickey, R. J. Alvarez-Mendez, and A. Vela, in *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, edited by S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj (CRC Press, Boca Raton, 2013), pp. 295–311.
- ¹¹²J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, and S. B. Trickey, "Generalized gradient approximation exchange energy functional with correct asymptotic behavior of the corresponding potential," *J. Chem. Phys.* **142**, 054105 (2015).
- ¹¹³J. C. Pacheco-Kato, J. M. del Campo, J. L. Gázquez, S. B. Trickey, and A. Vela, "A PW91-like exchange with a simple analytical form," *Chem. Phys. Lett.* **651**, 268–273 (2016).
- ¹¹⁴J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, and S. B. Trickey, "Generalized gradient approximation exchange energy functional with near-best semilocal performance," *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 303–310 (2019).
- ¹¹⁵A. D. Becke, "Hartree-Fock exchange energy of an inhomogeneous electron gas," *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 1915–1922 (1983).
- ¹¹⁶P. Elliott and K. Burke, "Non-empirical derivation of the parameter in the B88 exchange functional," *Can. J. Chem.* **87**, 1485–1491 (2009).
- ¹¹⁷D. Lee, L. A. Constantin, J. P. Perdew, and K. Burke, "Condition on the Kohn-Sham kinetic energy and modern parametrization of the Thomas-Fermi density," *J. Chem. Phys.* **130**, 034107 (2009).
- ¹¹⁸N. H. March, "N-representability of electron density and first order density matrix," *Phys. Rev. A* **26**, 1845–1847 (1982).
- ¹¹⁹J. A. Alonso and N. H. March, "Equivalence of ionization potential and magnitude of chemical potential in Hartree-Fock theory of atoms," *J. Chem. Phys.* **78**, 1382–1383 (1983).
- ¹²⁰Z.-Z. Yang, S. B. Liu, and Y. A. Wang, "Uniqueness and asymptotic behavior of the local kinetic energy," *Chem. Phys. Lett.* **258**, 30–36 (1996).
- ¹²¹O. Y. Hui and M. Levy, "Nonuniform coordinate scaling requirements in density functional theory," *Phys. Rev. A* **42**, 155–160 (1990).
- ¹²²E. Engel, J. A. Chevary, L. D. Macdonald, and S. H. Vosko, "Asymptotic properties of the exchange energy density and the exchange potential of finite systems: Relevance for generalized gradient approximations," *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **23**, 7–14 (1992).
- ¹²³R. Armiento and S. Kummel, "Orbital localization, charge transfer, and band gaps in semilocal density-functional theory," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 036402 (2013).
- ¹²⁴S. H. L. Li and D. G. Truhlar, "Improving Rydberg excitations within time-dependent density functional theory with generalized gradient approximations: The exchange-enhancement-for-large-gradient scheme," *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 3123–3130 (2015).
- ¹²⁵D. J. Lacks and R. G. Gordon, "Tests of nonlocal kinetic energy functionals," *J. Chem. Phys.* **100**, 4446–4452 (1994).
- ¹²⁶A. W. Götz, S. M. Beyhan, and L. Visscher, "Performance of kinetic energy functionals for interaction energies in a subsystem formulation of density functional theory," *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 3161–3174 (2009).
- ¹²⁷M. 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. A. de Jong, "NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations," *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477–1489 (2010).
- ¹²⁸E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, "Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the periodic table," *J. Chem. Phys.* **108**, 5225–5229 (1998).
- ¹²⁹A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.* **97**, 2571–2577 (1992).
- ¹³⁰A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.* **100**, 5829–5835 (1994).
- ¹³¹L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, "Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set," *J. Chem. Phys.* **112**, 7374–7383 (2000).
- ¹³²J. W. Sun, B. Xiao, Y. Fang, R. Haunschild, P. Hao, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, G. E. Scuseria, and J. P. Perdew, "Density functionals that recognize covalent, metallic, and weak bonds," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106401 (2013).
- ¹³³W. T. Yang, "Gradient correction in Thomas-Fermi theory," *Phys. Rev. A* **34**, 4575–4585 (1986).
- ¹³⁴P. W. Ayers, R. G. Parr, and A. Nagy, "Local kinetic energy and local temperature in the density-functional theory of electronic structure," *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 309–326 (2002).
- ¹³⁵W. T. Yang, R. G. Parr, and C. T. Lee, "Various functionals for the kinetic energy density of an atom or a molecule," *Phys. Rev. A* **34**, 4586–4590 (1986).
- ¹³⁶M. Levy and H. Ouyang, "Exact properties of the Pauli potential for the square root of the electron density and the kinetic energy functional," *Phys. Rev. A* **38**, 625–629 (1988).
- ¹³⁷N. H. March, "The local potential determining the square root of the ground-state electron density of atoms and molecules from the Schrödinger equation," *Phys. Lett. A* **113**, 476–478 (1986).
- ¹³⁸L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, "Kinetic and exchange energy densities near the nucleus," *Computation* **4**, 19 (2016).
- ¹³⁹S. B. Liu and P. W. Ayers, "Functional derivative of noninteracting kinetic energy density functional," *Phys. Rev. A* **70**, 022501 (2004).
- ¹⁴⁰S. K. Ghosh and R. G. Parr, "Density-determined orthonormal orbital approach to atomic-energy functionals," *J. Chem. Phys.* **82**, 3307–3315 (1985).
- ¹⁴¹M. Levy and J. P. Perdew, "Hellmann-Feynman, virial, and scaling requirements for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms," *Phys. Rev. A* **32**, 2010–2021 (1985).



Aproximaciones al funcional de energía cinética en términos de la densidad electrónica.



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 15:00 horas del día 24 del mes de febrero del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

- DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA
- DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ
- DR. ROBIN PREENJA SAGAR
- DR. JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ
- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: HECTOR ISAI FRANCISCO RODRIGUEZ

HECTOR ISAI FRANCISCO RODRIGUEZ

ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA

VOCAL

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

VOCAL

DR. ROBIN PREENJA SAGAR

VOCAL

DR. JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ

SECRETARIO

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA