

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Implementación del método de Kohn-Sham en un
código diseñado para estudiar átomos confinados
por paredes penetrables**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Química)

Presenta:

Michael Adán Martínez
Sánchez

Bajo la dirección de:

Dr. Jorge Garza Olguín



Jurado calificador

Presidente: Dr. Norberto Aquino Aquino

Secretario: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Vocal: Dr. Robin Preenja Sagar

Departamento de Química

Área de Fisicoquímica Teórica



Ciudad de México, Febrero de 2017

«Los buenos problemas nunca desaparecen, sencillamente son adaptados y la perspectiva cambia, pero la esencia permanece.»

J. P. Connerade y P. Kengkan

Dedicado a Camila y José Ignacio...



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00065

Matrícula: 2151801082

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE KOHN-SHAM EN UN CÓDIGO DISEÑADO PARA ESTUDIAR ÁTOMOS CONFINADOS POR PAREDES PENETRABLES.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 20 del mes de febrero del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. NORBERTO AQUINO AQUINO
DR. ROBIN PREENJA SAGAR
DR. JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III 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.



MICHAEL ADAN MARTINEZ SANCHEZ
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. NORBERTO AQUINO AQUINO

VOCAL

DR. ROBIN PREENJA SAGAR

SECRETARIO

DR. JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ

Agradecimientos

- Le agradezco a Dios por haber sido mi fortaleza en momentos de adversidad y de esa manera permitirme concluir mi formación como maestro en ciencias.
- Le doy gracias a mis padres Luz María Sánchez Arroyo y Adán Martínez Peralta por todo el apoyo incondicional que me brindaron, por los valores que me han inculcado y por enseñarme a tener confianza en mi mismo para lograr todo aquello que me propongo.
- A mi hermana Diana Iris Mtz. Sánchez por todos los momentos maravillosos que pasamos juntos desde nuestra infancia hasta estos días y por ser un ejemplo de perseverancia a seguir.
- A Susana Gonzalez, Angelica Contreras e Isaac de Dios por haber sido como una familia para mi durante mi estancia en el posgrado.
- A Jhoana Gonzalez, Guillermo Kilean y Mariano Rodriguez por su invaluable amistad y a mis compañeros del área de fisicoquímica teórica por todo el apoyo que me han brindado.
- Le agradezco también a mis sinodales, los doctores Jorge Martín del Campo Ramírez, Robin Preenja Sagar y Norberto Aquino Aquino por todas sus observaciones, sugerencias y recomendaciones encausadas en la mejora de mi trabajo.
- Le agradezco también de una manera muy especial a mi asesor, el doctor Jorge Garza Olgún por haberme dado la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por toda la confianza y facilidades que me brindó, por todas sus recomendaciones pero sobre todo por su paciencia a la hora de trabajar conmigo.
- Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado durante mis estudios de posgrado.

Resumen

En el presente trabajo se estudió de manera teórica como es que se ven afectadas las distintas propiedades correspondientes a los átomos de capa cerrada He, Be, Ne, Mg y Ar cuando cada uno de ellos se encuentra restringido espacialmente (confinado). Para lograr ese propósito, el confinamiento fue impuesto centrando al átomo dentro de una esfera de pared penetrable y radio R_c ; en este contexto, el término pared penetrable se refiere a que ni la función de onda ni la densidad electrónica son canceladas en la superficie de confinamiento. Los cálculos de estructura electrónica fueron realizados dentro de la teoría de funcionales de la densidad en su forma más exitosa, conocida como el método de Kohn-Sham implementado en el código MEXICA-C. La función de onda fue construida a partir de un conjunto de funciones de base diseñado dentro del método Hartree-Fock; este conjunto contiene el comportamiento asintótico correcto en la región $r > R_c$.

Los funcionales considerados en este estudio para modelar el intercambio y la correlación son Dirac, PW92 (correspondientes a la aproximación LDA), Becke88 y LYP (correspondientes a la aproximación GGA). Los elementos de matriz inherentes al método de Kohn-Sham debidos al potencial de intercambio y correlación así como las correspondientes energías de intercambio y correlación fueron evaluadas numéricamente a partir de la construcción de una malla radial tipo Froese-Fischer y una interpolación de Lagrange de segundo orden.

Los efectos debidos al confinamiento en la energía orbital y la energía total, así como cada una de sus diferentes contribuciones (energía cinética, energía potencial núcleo-electrón, electrón-electrón y energía de intercambio) son discutidos cuando se utilizan dos funcionales únicamente de intercambio (Dirac y Becke88). Estos resultados fueron contrastados con aquellos obtenidos por el método Hartree-Fock (el cual contiene lo que se denomina el intercambio exacto) con la finalidad de analizar el desempeño que tienen ambos funcionales. Posteriormente, en este estudio es incluida la contribución debida a la correlación electrónica y nuevamente se discuten los efectos provocados por el confinamiento sobre las energías orbital y total.

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	VII
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Modelo de pared impenetrable (potencial infinito)	3
2.2. Modelo de pared penetrable (potencial finito)	7
2.3. Objetivos	9
2.3.1. Objetivo general	9
2.3.2. Objetivos específicos	9
3. Marco teórico	11
3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad	11
3.2. El método de Kohn-Sham	12
3.3. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	14
3.3.1. Aproximación de la Densidad Local	14
3.3.2. Aproximación del Gradiente Generalizado	15
3.4. La aproximación de Roothaan	16
3.5. Funciones de base apropiadas para paredes penetrables	17
4. Resultados	19
4.1. Detalles computacionales	19
4.1.1. Construcción de la malla	20
4.1.2. Método de Interpolación de Lagrange	22
4.2. Energía Total para el caso de átomos libres	24

4.3. Átomos confinados por paredes penetrables: una comparación a nivel únicamente de intercambio	25
4.3.1. Energía Total	26
4.3.2. Energía Cinética	27
4.3.3. Energía Coulómbica electrón-electrón y núcleo electrón	28
4.3.4. Energía de Intercambio	30
4.3.5. Energía Orbital	31
4.3.6. Estructura de Capas	33
4.4. Átomos confinados por paredes penetrables: la inclusión de la correlación electrónica	35
4.4.1. Energía de Intercambio y Correlación	35
5. Conclusiones	37
Bibliografía	39

Índice de figuras

2.1. Energías orbitales 3p (línea sólida), 3d (línea punteada) y 4s (línea discontinua) en función de R_c correspondientes al átomo de calcio.	5
2.2. Función de distribución radial RDF (izquierda) y función de potencial electrostático local promedio ALEPF (derecha) correspondientes al átomo de sodio confinado por un potencial infinito.	5
2.3. Potencial de ionización en función de R_c correspondiente al átomo de kriptón.	6
4.1. Diagrama de flujo correspondiente a la construcción de la malla radial tipo Froese-Fishcher.	21
4.2. Línea continua correspondiente a la función $f(x) = xe^{-x}$, línea discontinua correspondiente a un polinomio interpolador de Lagrange que pasa por los puntos (0,5, 0.3032), (1, 0.3678), (1,5, 0.3346).	22
4.3. Energía total relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha	26
4.4. Energía cinética relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha	27
4.5. Energía coulombica de interacción electrón-electrón relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha	28

4.6. Energía potencial de interacción núcleo-electrón relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha	29
4.7. Energía de intercambio relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha	30
4.8. ϵ_H obtenida a partir de método HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados) en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha	32
4.9. Función de distribución radial (RDF) correspondiente al átomo de magnesio confinado por una esfera de radio $R_c = 2.0$ u.a. (rojo), 3.5 u.a. (verde) y 10.0 u.a. (azul)	34

Índice de cuadros

2.1. Energía total (ET) y energía orbital (HOMO) en función de R_c calculadas a partir de HF y DFT (utilizando el funcional de intercambio de Dirac) correspondientes al átomo de neón.	4
2.2. Energía total correspondiente al átomo de hidrógeno dentro de una caja de radio R_c y $U_0 = 0,0$ u.a.	7
4.1. Energía total en unidades atómicas para átomos libres de capa cerrada calculada usando el paquete computacional NWChem con la base aug-cc-pVQZ.	24
4.2. Energía total en unidades atómicas para átomos libres de capa cerrada calculada usando el código MEXICA-C con la base STO-m	24
4.3. Energía total en unidades atómicas para átomos libres de capa cerrada obtenida usando el paquete computacional NWChem con la base aug-cc-pVQZ y el código MEXICA-C con la base STO-m	25
4.4. Energías de intercambio, correlación e intercambio-correlación reportadas en unidades atómicas correspondientes al átomo de magnesio confinado por dos potenciales finitos $U_0 = 0,0$ y $0,5$ u.a. Estos resultados corresponden al funcional de intercambio-correlación DPW	35
4.5. Energías de intercambio, correlación e intercambio-correlación reportadas en unidades atómicas correspondientes al átomo de magnesio confinado por dos potenciales finitos $U_0 = 0,0$ y $0,5$ u.a. Estos resultados corresponden al funcional de intercambio-correlación BLYP	36

Capítulo 1

Introducción

La estructura electrónica correspondiente a los electrones que conforman un átomo resulta ser fundamental en la comprensión de sus propiedades (tales como el potencial de ionización o la finidad electrónica) y por supuesto de su reactividad, modelar de manera teórica como se ve afectada cuando un átomo se encuentra restringido espacialmente (confinado) resulta ser crucial puesto que, de esta manera se tiene una descripción más precisa del sistema atómico de interés. En la naturaleza lo que pudiera denominarse como átomo libre es ficticio, no existe un átomo completamente aislado que no experimente alguna fuerza o interacción de algún tipo, en lugar de eso, es posible encontrar sistemas sujetos a restricciones espaciales, por ejemplo, cualquiera de los átomos que componen un metal sólido como la plata, oro, cobre, etc.

Otros casos en los que es posible hallar átomos e incluso moléculas restringidos espacialmente es cuando éstos se encuentran inmersos dentro de cavidades formadas por zeolitas (Bedioui, 1995) o rodeados por determinada cantidad de moléculas de agua formando una especie de jaula dando lugar a lo que se denomina un clatrato (Mao y col., 2002). Inclusive en años recientes ha sido posible insertar átomos sintéticamente dentro de una estructura con forma de balón de fútbol compuesta por átomos de carbono denominada fullereno (Saunders y col., 1996).

Todas las situaciones expuestas previamente han sido abordadas utilizando diferentes modelos para imponer de manera aproximada las restricciones espaciales en las que se encuentra sujeto un átomo. Asimismo, distintos modelos teóricos diseñados para modelar el confinamiento también han sido utilizados en el estudio de solutos confinados por solventes continuos (García, Zorrilla y Fernández, 2013) y en el análisis del comportamiento y descripción de átomos sometidos a altas presiones (Gorecki y Byers-Brown,

1988). Es por eso que ya desde hace varios años el estudio de sistemas confinados ha estado recibiendo un enorme interés en ramas tanto de la química como de la física.

Un sistema confinado muy interesante y ampliamente estudiado por su posible extensión y aplicación a la medicina moderna, es aquel donde el átomo de helio está inmerso dentro de un fullereno. Este sistema ha sido modelado usando un potencial esféricamente simétrico y la contribución por parte del fullereno se ha propuesto como (Connerade y col., 1999; Dolmatov, 2009)

$$U_{fullereno}(r) = \begin{cases} -U_0 & a \leq r \leq a + \Delta, \\ 0 & \text{otro.} \end{cases} \quad (1.1)$$

donde a y $a + \Delta$ corresponden al radio interno y externo del fullereno respectivamente, U_0 es un potencial constante y por lo tanto $U_{fullereno}(r)$ tiene forma de cascarón esférico de grosor Δ .

Otra propuesta para modelar el potencial impuesto por el fullereno es la siguiente (Nascimento y col., 2011; Cortes-Santiago, Vargas y Garza, 2012; Baltenkov, Manson y Msezane, 2015):

$$U_{fullereno}(r) = -U_0 e^{-(r-R)^2/d^2}. \quad (1.2)$$

en este caso el potencial tiene la forma de una gaussiana invertida y los parámetros d y R corresponden al grosor medio ($\Delta/2$) y al radio interno del fullereno respectivamente, siendo este último obtenido experimentalmente. De acuerdo con lo anterior, se hace evidente que el mismo potencial puede ser modelado de diferentes maneras, en particular, la ecuación (1.2) es la propuesta más aceptada para modelar al potencial del fullereno (Baltenkov, Manson y Msezane, 2015).

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Modelo de pared impenetrable (potencial infinito)

El modelo de pared impenetrable fue uno de los primeros modelos en intentar describir los efectos debidos al confinamiento en átomos, consiste en centrar a un átomo dentro de una esfera de pared rígida y radio R_c , denominado radio de confinamiento; en este contexto, el término **pared rígida** también denominada **pared impenetrable** hace referencia al uso de un potencial $v(r)$ el cual cumple con la condición de ser $v(r \geq R_c) = \infty$; de esta manera, la función de onda (Ψ) o densidad electrónica es cancelada en la superficie de esta esfera (Groot y Seldam, 1946; Michels, Boer y Bijl, 1937). Existen básicamente dos maneras de obtener la función de onda o la densidad electrónica bajo estas condiciones a la frontera:

1. Utilizar una función de corte en el conjunto de funciones de base para imponer tal confinamiento (Ludeña, 1978; Garza y col., 2012; Young, Vargas y Garza, 2016).
2. Imponer el comportamiento en la función de onda para la solución numérica de la ecuación radial (Garza, Vargas y Vela, 1998; Connerade y Dolmatov, 1998; Young, Vargas y Garza, 2016).

Si bien es cierto que la implementación de paredes rígidas (potencial infinito) ha permitido tener una visión acerca del comportamiento electrónico de átomos bajo restricciones espaciales, vale la pena mencionar que también ha tenido éxito en la descripción cualitativa de ciertas propiedades atómicas como lo son la energía total y la energía orbital en función del radio de confinamiento.

En la Tabla 2.1 se muestran algunos resultados de energía total (ET) y energía orbital; en particular la energía del orbital atómico más alto ocupado (HOMO por sus siglas en

inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*), ambas energías en función del radio de confinamiento correspondientes al átomo de neón, calculadas a partir del método Hartree-Fock (HF) (Ludeña, 1978) y Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) (Garza, Vargas y Vela, 1998). Para el caso de los cálculos DFT se tomó en cuenta únicamente la contribución debida al intercambio utilizando el funcional de Dirac y la corrección a la autointeracción. De acuerdo con estos resultados, es posible

Rc (u.a.)	ET (u.a.)		HOMO (u.a.)	
	HF	DFT	HF	DFT
1	-102.943	-101.512	4.641	4.639
1.5	-123.310	-122.041	0.803	0.802
2	-127.231	-126.079	-0.255	-0.265
2.5	-128.160	-127.076	-0.608	-0.629
3	-128.415	-127.357	-0.739	-0.764
3.5	-128.495	-127.445	-0.792	-0.764
4	-128.523	-127.474	-0.817	-0.837
4.5	-128.547	-127.485	-0.829	-0.845

TABLA 2.1: Energía total (ET) y energía orbital (HOMO) en función de R_c calculadas a partir de HF y DFT (utilizando el funcional de intercambio de Dirac) correspondientes al átomo de neón.

apreciar que tanto HF como DFT predicen que ambas energías aumentan al disminuir el radio de confinamiento; es decir, se hacen cada vez menos profundas. Sin embargo para el caso de la energía total, HF y DFT predicen un aumento muy súbito de esta cantidad en la región de $1 \leq R_c \leq 2$. Merece la pena notar que el funcional de Dirac con la corrección debida a la autointeracción tiende a subestimar la energía total, pues a cualquier radio de confinamiento, este funcional predice una ET siempre por encima de la respuesta generada por el método HF. Curiosamente, a determinados radios de confinamiento, se observa un comportamiento completamente opuesto para el caso de la energía orbital; ya que, ahora la respuesta del funcional sobreestima esta cantidad con respecto a la respuesta del método HF.

Uno de los efectos particulares predicho por el modelo de pared impenetrable en la estructura electrónica del átomo confinado, es el cruzamiento entre diferentes niveles de energía; en consecuencia, el llenado de los orbitales ocupados y desocupados es distinto de aquel observado en átomos libres. Un ejemplo de este comportamiento se puede apreciar en la Figura 2.1 (Guerra y col., 2009). En esta figura se muestran algunas energías orbitales del átomo de calcio en función del radio de confinamiento. Evidentemente a

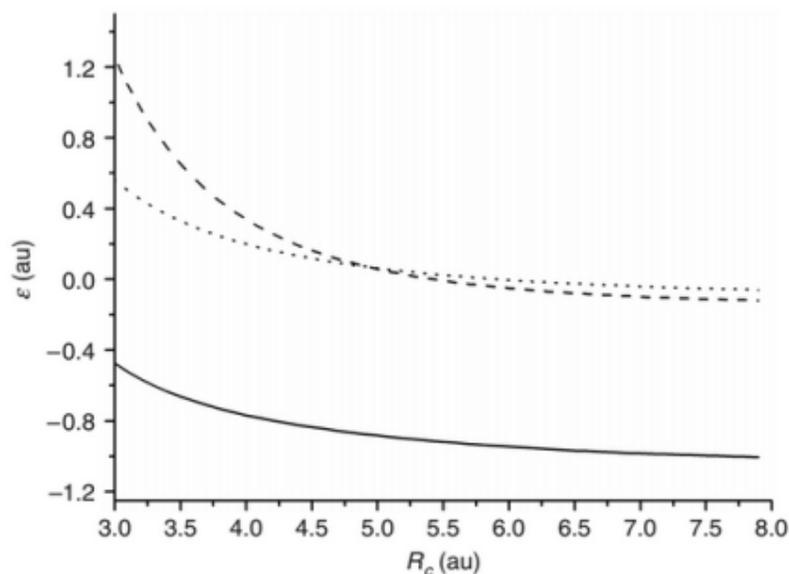


FIGURA 2.1: Energías orbitales 3p (línea sólida), 3d (línea punteada) y 4s (línea discontinua) en función de R_c correspondientes al átomo de calcio.

grandes regiones de confinamiento, el orbital 4s es el orbital más estable; sin embargo, a medida que el radio de confinamiento disminuye hay un cruzamiento entre el orbital 4s y el orbital 3d en el intervalo de 4.5 a 5 u.a. Con este nuevo llenado orbital, este modelo predice una transición electrónica tal que los orbitales **d** son más estables que los orbitales **s** y por lo tanto este átomo empieza a exhibir un comportamiento más característico de un metal de transición que de un metal alcalinoterreo.

Aunado con lo anterior, otro de los efectos presente en este modelo surge al analizar la estructura de capas del átomo confinado ya sea utilizando la función de distribución

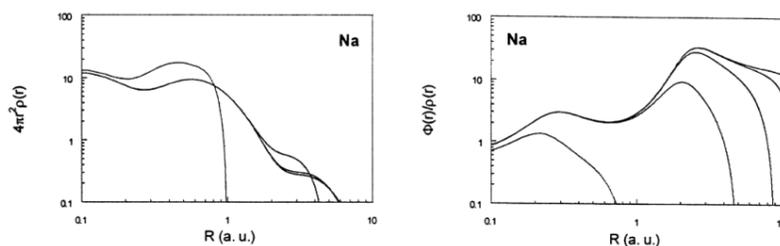


FIGURA 2.2: Función de distribución radial **RDF** (izquierda) y función de potencial electrostático local promedio **ALEPF** (derecha) correspondientes al átomo de sodio confinado por un potencial infinito.

radial (RDF por sus siglas en inglés *Radial Distribution Function*) o la función de potencial electrostático local promedio (ALEPF por sus siglas en inglés *Average Local Electrostatic Potential Function*). En la Figura 2.2 se muestra la estructura de capas el átomo de sodio a

diferentes radios de confinamiento obtenida a partir de cálculos DFT (Garza y col., 2000). En ambos gráficos es posible apreciar como a medida que el radio de confinamiento es reducido, las capas externas colapsan y los correspondientes puntos máximos en ALEPF desaparecen, esto significa que los electrones están enlazados por la caja esférica de pared impenetrable y no por la fuerza coulombica debida a la interacción núcleo-electrón.

En principio, los efectos previamente mencionados deben tener un impacto en la reactividad del átomo confinado, principalmente en sus propiedades químicas como el potencial de ionización o la afinidad electrónica. En la Figura 2.3 se reporta el potencial

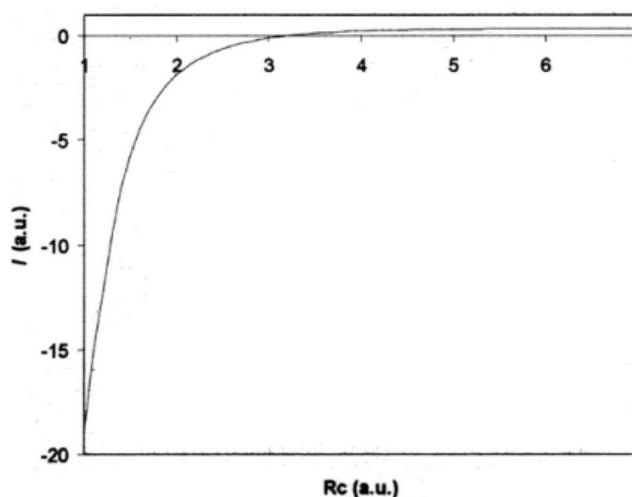


FIGURA 2.3: Potencial de ionización en función de R_c correspondiente al átomo de kriptón.

de ionización del átomo de kriptón en función del radio de confinamiento (Garza y col., 2005). En esta figura se aprecia como a medida que disminuye el radio de confinamiento, el potencial de ionización disminuye también e incluso tiende a valores negativos lo cual indica que el átomo prefiere estar ionizado; sin embargo, se sabe que el proceso de ionización como tal, en principio no puede ocurrir debido a las características del confinamiento.

Desafortunadamente, la descripción cuantitativa predicha por el modelo de pared impenetrable en las propiedades anteriormente expuestas resulta ser poco precisa debido a que este modelo tiende a sobreestimarlas, principalmente a radios pequeños de confinamiento (Gorecki y Byers-Brown, 1988).

2.2. Modelo de pared penetrable (potencial finito)

Una alternativa al modelo de pared impenetrable consiste en el uso de un potencial finito (**pared penetrable**), esta aproximación parece ser más realista ya que el potencial de interacción de un electrón con los átomos de los alrededores esta muy lejos de ser infinito; por lo tanto, se le permite a la función de onda extenderse a través de los átomos circundantes que componen el confinamiento los cuales estan siendo modelados como un promedio utilizando el potencial finito. El potencial modelo más utilizado en la descripción de un átomo confinado dentro de una caja esférica de paredes penetrables consiste en un potencial Coulómbico dentro de la caja y un potencial constante fuera de ella; es decir,

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c, \\ U_0 & r \geq R_c, \end{cases} \quad (2.1)$$

siendo R_c el radio de confinamiento, Z el número atómico y U_0 un potencial constante ($0 \leq U_0 < \infty$). Este potencial modelo ha permitido reproducir valores experimentales del átomo de hidrógeno y del helio sometido a altas presiones (Gorecki y Byers-Brown, 1988). Vale la pena notar que este potencial es una generalización al caso de pared impenetrable; ya que, si $U_0 \rightarrow \infty$ se tiene el caso de pared impenetrable. Algunas de las propiedades atómicas que han sido exploradas con este modelo son la energía total, energía orbital y la polarizabilidad entre otras.

En la Tabla 2.2 se muestra la energía total (ET reportada en Rydbergs) obtenida al

Rc (u.a.)	ET
1.0	-0.2500
1.2592	-0.5102
2.0498	-0.8734
2.5184	-0.9426
3.1541	-0.9803
3.4520	-0.9881
4.0888	-0.9960
5.7782	-0.9998

TABLA 2.2: Energía total correspondiente al átomo de hidrógeno dentro de una caja de radio R_c y $U_0 = 0,0$ u.a.

resolver la ecuación de Schrödinger de manera analítica para el átomo de hidrógeno confinado dentro de una caja esférica de pared penetrable (Ley-Koo y Rubinstein, 1979), es

decir, sujeto al potencial (2.1). Merece la pena notar que la tendencia de la energía total es muy parecida a la tendencia que sigue esta misma propiedad cuando se utiliza el modelo de pared impenetrable; sin embargo, en este caso no se observan cambios tan abruptos de esta cantidad a radios de confinamiento pequeños.

Aunque el modelo de pared penetrable ha tenido éxito en la descripción cuantitativa de ciertas propiedades, su implementación en átomos multielectrónicos no es sencilla, independientemente, del método empleado para la obtención de la función de onda (numérico o utilizando un conjunto de funciones de base), esto se debe principalmente a que, a diferencia del caso de pared impenetrable, la función de onda no es cancelada en la superficie de la caja esférica de confinamiento ni fuera de ella; el potencial $v(r)$ dentro y fuera de la caja es distinto y por ende la función de onda en estas regiones también lo es; además, se sabe que tanto la función de onda como su derivada deben ser continuas; es decir, para este caso la función de onda dentro y fuera de la caja debe ser igual en $r = R_c$.

No obstante, Rodríguez-Bautista y colaboradores (Rodríguez-Bautista y col., 2015) empleando el método Hartree-Fock en el contexto de la aproximación de Roothaan han propuesto un conjunto de funciones de base que permite obtener la estructura electrónica de átomos bajo la influencia del potencial externo definido por la ecuación (2.1). Sin embargo, el método Hartree-Fock no incluye contribuciones debidas a la correlación electrónica y consecuentemente la descripción de átomos multielectrónicos no es completa. Por lo tanto, es preciso utilizar un método que sí incluya contribuciones debidas a la correlación electrónica, como una alternativa se tiene la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Hasta el momento, el estudio de sistemas confinados utilizando DFT ha sido abordado para el caso de pared impenetrable (Garza, Vargas y Vela, 1998; Garza y col., 2005) y en este contexto, no ha sido reportada una metodología para el caso de átomos confinados por paredes penetrables (potenciales finitos).

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivo general

Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el contexto de la aproximación de Roothaan para átomos confinados por paredes penetrables.

2.3.2. Objetivos específicos

- Tomando al átomo libre como referencia, comparar los efectos debidos al confinamiento en propiedades tales como:
 - Energía total
 - Así como cada una de sus diferentes contribuciones
 - Energía cinética
 - Energía coulombica de interacción electrón-electrón y núcleo-electrón
 - Energía de intercambio
 - Energía de correlación
 - Energía orbital
- Analizar el desempeño que tienen las diferentes aproximaciones al funcional de intercambio en la descripción de átomos confinados tomando como referencia el método Hartree-Fock.

Capítulo 3

Marco teórico

3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) establece que la energía del estado fundamental E_0 de un sistema de N electrones interactuando entre sí, sujetos a un potencial externo $v(\mathbf{r})$ es un funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$; es decir,

$$E_0 = E[\rho], \quad (3.1)$$

además, la densidad electrónica debe satisfacer la siguiente relación:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (3.2)$$

Los primeros en proponer una dependencia funcional de la energía del estado fundamental con respecto a la densidad electrónica fueron Thomas y Fermi en el año 1927, para ello estos autores modelaron a los electrones de un átomo como un gas de partículas no interactuantes distribuido de manera uniforme. Aunque esta propuesta era elegante por su sencillez, carecía de precisión en comparación con otros métodos y fue considerada un modelo muy simplificado pero poco relevante; por lo tanto, este modelo en el que la densidad electrónica es la variable fundamental quedó en el olvido.

No obstante, en 1964 la situación cambió con la contribución de Hohenberg y Kohn puesto que establecieron los fundamentos matemáticos necesarios que dieron sustento a la teoría de funcionales de la densidad, mostraron que el modelo de Thomas y Fermi puede ser considerado como una aproximación a esta teoría y demostraron que la densidad electrónica determina N y $v(\mathbf{r})$ y con ello es posible especificar todas las propiedades

del estado fundamental del sistema de interés, de manera que:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho], \quad (3.3)$$

siendo $T[\rho]$ la contribución debida a la energía cinética de los electrones, $V_{ne}[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ corresponden a la interacción de los electrones con el potencial externo (potencial debido a los núcleos) y a la interacción entre los electrones, respectivamente. $V_{ne}[\rho]$ es la única contribución que depende explícitamente del potencial externo y está definida como

$$V_{ne}[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

$T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ al no depender explícitamente de $v(\mathbf{r})$ constituyen el denominado funcional universal de Hohenberg y Kohn $F_{HK}[\rho]$ tal que

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (3.5)$$

por lo tanto la ecuación (3.3) puede ser reescrita de la siguiente manera

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

esta última relación constituye el caballito de batalla de la DFT. En principio esta teoría ofrece la posibilidad de obtener la energía exacta del estado fundamental de cualquier sistema, sin embargo, el gran inconveniente surge debido a que se desconoce la forma exacta de $F_{HK}[\rho]$.

3.2. El método de Kohn-Sham

Kohn y Sham propusieron un método alternativo para aproximar $F_{HK}[\rho]$, primeramente toman como sistema de referencia aquel compuesto de partículas que no interactúan entre sí (independientes) para modelar a los electrones y por tanto su función de onda está representada por un determinante de Slater, las expresiones para la densidad electrónica y la energía cinética asociadas a éste sistema de referencia quedan como sigue:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}), \quad (3.7)$$

$$T_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle, \quad (3.8)$$

donde $\chi_i(\mathbf{x})$ corresponde al i -ésimo orbital de espín y \mathbf{x} representa cuatro coordenadas; tres espaciales $\mathbf{r}(x, y, z)$ y una de espín ω . Cabe señalar que la energía cinética del sistema de referencia T_s no representa a la energía cinética del sistema real $T[\rho]$; es decir, $T_s \neq T[\rho]$ por lo tanto

$$T[\rho] - T_s = \Delta T \neq 0. \quad (3.9)$$

La segunda propuesta en este método consiste en asumir que el $V_{ee}[\rho]$ está compuesto de dos contribuciones, una de tipo coulombico V_{ee}^{coul} debida a la repulsión entre los electrones y otra de carácter no coulombico $V_{ee}^{no-coul}$; es decir,

$$V_{ee}[\rho] = V_{ee}^{coul} + V_{ee}^{no-coul}, \quad (3.10)$$

donde

$$V_{ee}^{coul} = J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.11)$$

Sustituyendo (3.9) y (3.10) en (3.5) se tiene:

$$F_{HK} = \Delta T + T_s + V_{ee}^{coul} + V_{ee}^{no-coul}, \quad (3.12)$$

haciendo $\Delta T + V_{ee}^{no-coul} = E_{xc}[\rho]$, el funcional universal queda

$$F_{HK} = T_s + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.13)$$

siendo $E_{xc}[\rho]$ el funcional de intercambio y correlación. Sustituyendo (3.13) en (3.6) se obtiene una expresión para la energía total del estado fundamental del sistema de interés

$$E_{KS} = T_s + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

Los orbitales de espín que minimizan la ecuación (3.14) deben satisfacer

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}), \quad (3.15)$$

El principal problema de este método radica en que hasta el momento se desconoce la forma exacta del funcional $E_{xc}[\rho]$; sin embargo, se han propuesto diferentes aproximaciones para modelar esta cantidad (Parr y Yang, 1994).

3.3. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

3.3.1. Aproximación de la Densidad Local

Como primera alternativa para la elucidación del funcional de energía de intercambio y correlación surge la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés *Local Density Approximation*) propuesta por Kohn y Sham en 1965. Esta aproximación consiste en tomar como sistema de referencia un gas de electrones homogéneo (el mismo empleado en el modelo de Thomas y Fermi), de modo que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{xc}[\rho]$ está dada por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (3.16)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ corresponde a la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones uniforme; en consecuencia, el potencial de intercambio y correlación llega a ser

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (3.17)$$

La función $\varepsilon_{xc}(\rho)$ se puede dividir en dos contribuciones, una debida exclusivamente al intercambio y la otra debida únicamente a la correlación,

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho), \quad (3.18)$$

siendo $\varepsilon_x(\rho)$ determinada de manera exacta por Dirac para el gas de electrones homogéneo y $\varepsilon_c(\rho)$ obtenida de forma aproximada.

Hasta este punto es evidente que la LDA es aplicable únicamente a sistemas con densidades que varían muy lentamente con la posición; de modo que, en principio se esperaría que su aplicación a sistemas cuya densidad no es homogénea tales como átomos o moléculas resulte ser errónea. Sin embargo, esta aproximación ha prevalecido debido al éxito que ha tenido en su aplicación en átomos y moléculas.

3.3.2. Aproximación del Gradiente Generalizado

Otra de las aproximaciones a la energía de intercambio y correlación consiste en proponer a ε_{xc} como una función que depende no sólo de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ sino también de su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$; en consecuencia el integrando de la ecuación (3.16) queda de la siguiente forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (3.19)$$

Una vez elegida una aproximación al funcional de intercambio y correlación, se tienen todos los elementos necesarios para poner en marcha el método de Kohn-Sham. Definiendo al potencial efectivo de Kohn-Sham como

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

la ecuación (3.15) se puede escribir de una forma más compacta,

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

Para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, los orbitales de espín son propuestos como un producto de una parte espacial $\psi(\mathbf{r})$ y la contribución del espín $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$. Simplificando un poco más la notación, se define un operador $f(\mathbf{r})$ tal que

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

de manera que la ecuación (3.21) toma la forma

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

para el caso de espín restringido esta última relación se convierte en (Parr y Yang, 1994)

$$f(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.24)$$

3.4. La aproximación de Roothaan

Dentro de la aproximación de Roothaan, los orbitales son escritos como una combinación lineal de k funciones de base ϕ_μ (Szabo y Ostlund, 1996)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

donde el conjunto $\{\phi_\mu\}$ representa un conjunto finito de funciones conocidas. Sustituyendo la ecuación (3.25) en la ecuación (3.24) las ecuaciones de Kohn-Sham toman la forma

$$f(\mathbf{r}) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (3.26)$$

aplicando por la izquierda $\int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r})$ a la ecuación anterior se tiene

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (3.27)$$

en general el conjunto de funciones de base $\{\phi_\mu\}$ no es ortogonal, en consecuencia los elementos de matriz

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

y

$$K_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (3.29)$$

forman las matrices \mathbb{S} (matriz de traslape) y \mathbb{K} (matriz de Kohn-Sham) respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones (3.28) y (3.29) en la ecuación (3.27) se tiene:

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} K_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} S_{\mu\nu}, \quad (3.30)$$

estas son las ecuaciones de Roothaan las cuales pueden ser escritas de una manera mas compacta como un problema de valores propios generalizado:

$$\mathbb{K}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\epsilon. \quad (3.31)$$

3.5. Funciones de base apropiadas para paredes penetrables

Para un confinamiento donde el átomo se encuentra restringido por una caja esférica con paredes penetrables; es decir, un potencial finito representado por la ecuación (2.1), la forma apropiada de representar una función dentro del conjunto de funciones de base es:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}) = Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega) f_{\mu}(r), \quad (3.32)$$

donde $Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega)$ es la contribución debida a la parte angular denominada armónico esférico (siendo $l = 0, 1, \dots, n - 1$ el número cuántico secundario o de momento angular, n el número cuántico principal y $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ el número cuántico magnético) y $f_{\mu}(r)$ es la contribución debida a la parte radial. Recientemente, Rodriguez-Bautista y colaboradores han propuesto un conjunto de funciones de base cuya forma es la siguiente (Rodriguez-Bautista y col., 2015)

$$f_{\mu}(r) = \begin{cases} f^{-}(r) = N_{\mu}^{-} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} & r < R_c, \\ f^{+}(r) = N_{\mu}^{+} r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r} & r \geq R_c. \end{cases} \quad (3.33)$$

con $f^{-}(r)$ y $f^{+}(r)$ correspondiendo a las soluciones dentro y fuera de la caja, respectivamente.

Los exponentes ζ y α son parámetros a optimizar para cada pareja de R_c y U_0 , en los que se encuentre confinado el átomo.

La continuidad de las soluciones y su primera derivada en $r = R_c$ es asegurada imponiendo las condiciones:

$$f^-(r = R_c) = f^+(r = R_c), \quad (3.34)$$

$$\frac{1}{f^-} \frac{df^-}{dr} \Big|_{r=R_c} = \frac{1}{f^+} \frac{df^+}{dr} \Big|_{r=R_c}. \quad (3.35)$$

De la primera condición se obtiene una relación entre las constantes de normalización

$$N_\mu^- = N_\mu^+ R_c^{-(l_\mu + n_\mu)} e^{R_c(\zeta_\mu - \alpha_\mu)} \quad (3.36)$$

y de la segunda condición es obtenida una relación entre los exponentes

$$\alpha_\mu = \zeta_\mu - \frac{n_\mu + l_\mu}{R_c} \quad (3.37)$$

de modo que; en principio, es necesario optimizar únicamente un exponente y calcular una constante de normalización por cada función de base.

En este conjunto de funciones de base, es evidente que la forma de las funciones es similar a la de los orbitales tipo Slater (STO por sus siglas en inglés *Slater Type Orbital*), la principal diferencia está presente cuando $r \geq R_c$, donde la función exponencial está pesada por $r^{-l_\mu - 1}$, este factor asegura que el comportamiento asintótico sea el adecuado, por ende, este nuevo conjunto de base será referido como STO-m (Orbital Tipo Slater modificado).

Capítulo 4

Resultados

4.1. Detalles computacionales

En el contexto de el método de Kohn-Sham, los funcionales empleados en este estudio como aproximación a la energía de intercambio y correlación son los siguientes:

- Dirac (Dirac, 1930) (intercambio)
- PW92 (Perdew y Wang, 1992) (correlación)

Dirac + PW92 (DPW) correspondientes a la aproximación LDA y

- Becke88 (Becke, 1988) (intercambio)
- LYP (Lee, Yang y Parr, 1988) (correlación)

Becke88 + LYP (BLYP) correspondientes a la aproximación GGA.

Los elementos de la matriz de Kohn-Sham correspondientes al potencial de intercambio y de correlación fueron evaluados numéricamente sobre una malla radial tipo Froese-Fischer (Fischer, 1977) definida como:

$$r_i = \begin{cases} 0 & i = 0, \\ \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{i-1}{32} - 5\right) & 1 \leq i \leq 450. \end{cases} \quad (4.1)$$

esta malla tiene la característica de ser muy densa en valores de r_i pequeños y en esta tesis fue diseñada para pasar siempre por $r = R_c$ para satisfacer las condiciones a la frontera expuestas previamente.

4.1.1. Construcción de la malla

A modo de ilustrar como se genera la malla, en la Figura 4.1 se presenta un diagrama de flujo que muestra de manera esquemática el procedimiento de construcción.

Primeramente, los datos de entrada son Z y R_c , se asigna el valor de cero a la variable Y y el valor de cero al primer punto de la malla el cual corresponde a $i = 0$; es decir: $r[0] = 0$. A continuación comienza la ejecución de un bucle (ciclo recursivo) donde el primer valor de prueba es $i = 1$, este bucle se ejecutará añadiéndole a i una unidad hasta que i alcance su valor máximo que es 450.

En el cuerpo del bucle se encuentra la ecuación de la malla (4.1), donde se inserta el correspondiente valor de i de prueba y el resultado p_1 es almacenado en un arreglo $r[i]$. También empiezan una serie de sentencias condicionales, la primera es, si se sigue cumpliendo la condición de $Y = 0$, la segunda si $p_1 > R_c$ y la tercera si i de prueba es par. Es con esta serie de sentencias que se asegura que la malla pase exactamente por R_c , la primera se cumple al inicio de la construcción de la malla pues desde el principio se asignó a la variable Y el valor de 0, esto conduce a la segunda sentencia la cual será verdadera hasta que p_1 sea mayor que R_c , justo en ese momento se activa la tercera sentencia donde, si i de prueba es par, a p_1 se le asigna el valor de R_c y este resultado se guarda en el correspondiente arreglo $r[i]$. Si i de prueba es impar, entonces se hace una reasignación, donde a i de prueba se le añade una unidad, esto genera una nueva i de prueba; es decir, $i = i + 1$, seguidamente se le asigna el valor de R_c a $r[i]$, para el caso del punto previo a $r[i - 1]$ se le asigna el valor de $\frac{1}{2}(r[i] + r[i - 2])$. En cualquiera de los dos casos se hace una reasignación de la variable Y , asignándole ahora el valor de 1. Una vez hecho esto, se incrementa i en una unidad generando una nueva i de prueba; sin embargo, ahora la sentencia $Y = 0$ es falsa, de modo que el bucle sigue su curso generando un nuevo valor de p_1 y guardándolo en el arreglo $r[i]$ hasta que i alcanza su valor máximo.

Una vez construida la malla radial, se procedió a llevar a cabo una integración numérica para la obtención de la energía de intercambio y correlación, para ello se utilizó el método de interpolación de Lagrange con un polinomio de segundo orden.

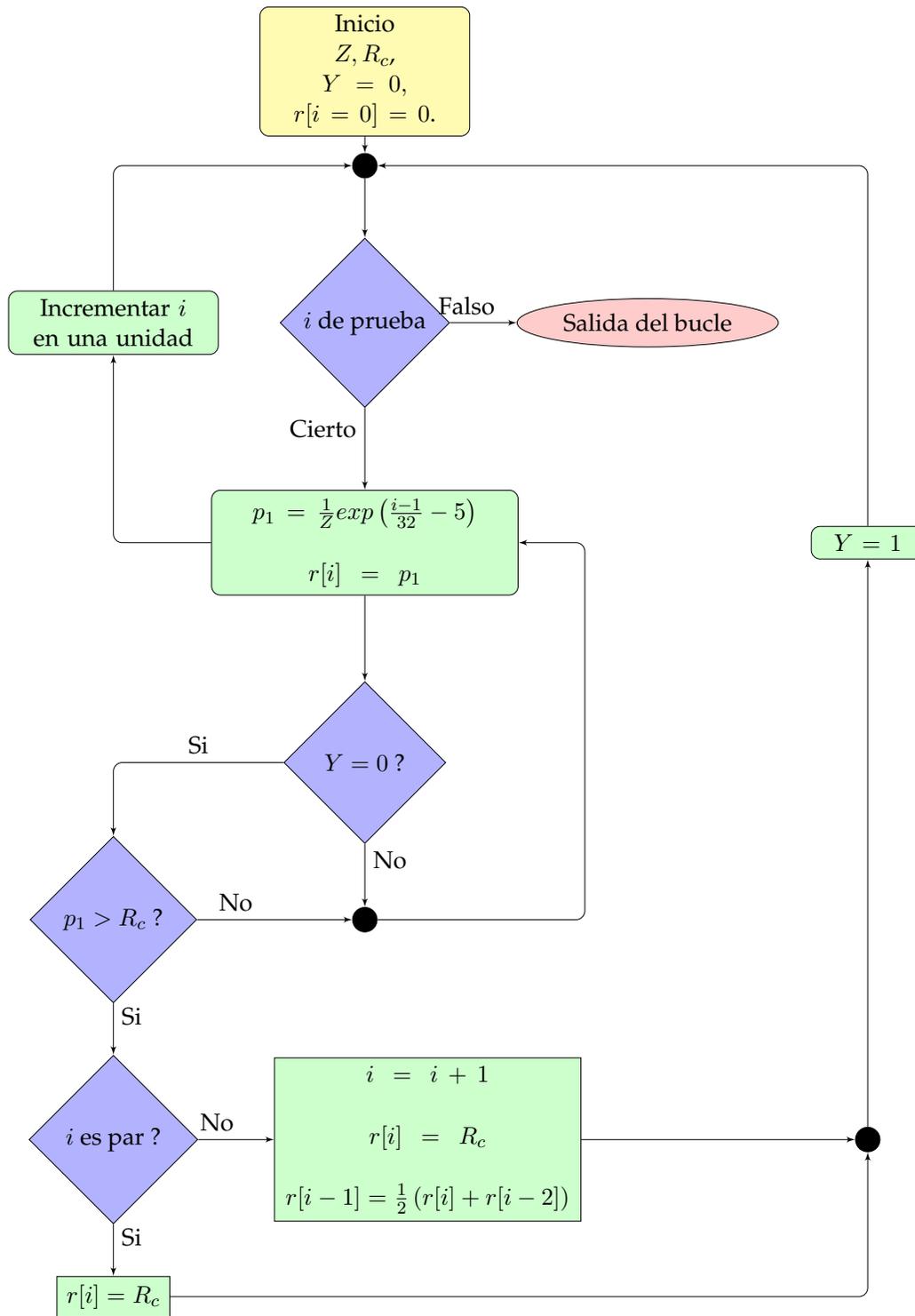


FIGURA 4.1: Diagrama de flujo correspondiente a la construcción de la malla radial tipo Froese-Fishcher.

4.1.2. Método de Interpolación de Lagrange

El método de interpolación de Lagrange consiste en la construcción un polinomio de grado n que pase a través de $n + 1$ puntos $(x_0, f(x_0)), (x_1, f(x_1)), \dots, (x_n, f(x_n))$, con la finalidad de ajustarse a una determinada función $f(x)$ (véase Figura 4.2). Para ello,

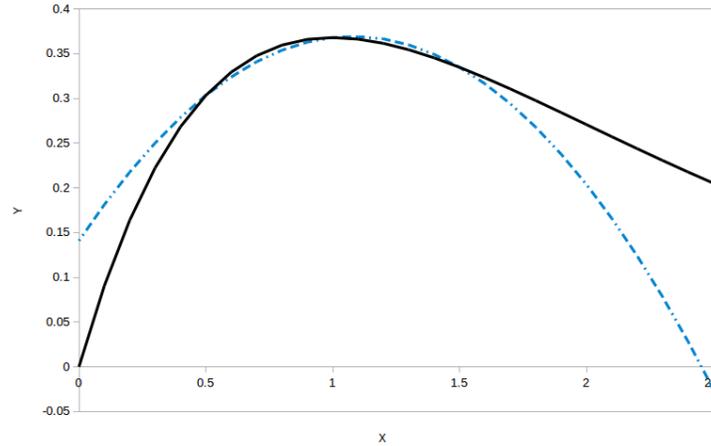


FIGURA 4.2: **Línea continua** correspondiente a la función $f(x) = xe^{-x}$, **línea discontinua** correspondiente a un polinomio interpolador de Lagrange que pasa por los puntos $(0.5, 0.3032)$, $(1, 0.3678)$, $(1.5, 0.3346)$.

primeramente es necesario construir, para cada $k = 0, 1, 2, \dots, n$, un polinomio de grado n , el cual será denotado como $L_{n,k}(x)$, con la propiedad de que $L_{n,k}(x_i) = 0$ cuando $i \neq k$ y $L_{n,k}(x_k) = 1$.

Para satisfacer $L_{n,k}(x_i) = 0$ para cada $i \neq k$, el numerador de $L_{n,k}(x)$ debe contener el término

$$(x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{k-1})(x - x_{k+1}) \dots (x - x_n) \quad (4.2)$$

Para satisfacer $L_{n,k}(x_k) = 1$, el denominador de $L_{n,k}(x)$ debe ser la relación previa evaluada en $x = x_k$. Así

$$L_{n,k}(x) = \frac{(x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{k-1})(x - x_{k+1}) \dots (x - x_n)}{(x_k - x_0)(x_k - x_1) \dots (x_k - x_{k-1})(x_k - x_{k+1}) \dots (x_k - x_n)}, \quad (4.3)$$

por ende, el polinomio de interpolación de Lagrange de grado n esta dado por (Faires y Burden, 2002)

$$P_n(x) = f(x_0)L_{n,0}(x) + \dots + f(x_n)L_{n,n}(x) = \sum_{k=0}^n f(x_k)L_{n,k}(x). \quad (4.4)$$

Para el caso de la construcción de un polinomio de interpolación de Lagrange de grado 2 que pase por los puntos $(x_0, f(x_0)), (x_1, f(x_1)), (x_2, f(x_2))$ se tiene:

$$L_{2,0}(x) = \frac{(x-x_1)(x-x_2)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)}, L_{2,1}(x) = \frac{(x-x_0)(x-x_2)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2)}, L_{2,2}(x) = \frac{(x-x_0)(x-x_1)}{(x_2-x_0)(x_2-x_1)}, \quad (4.5)$$

por lo tanto

$$P_2(x) = \frac{(x-x_1)(x-x_2)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)}f(x_0) + \frac{(x-x_0)(x-x_2)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2)}f(x_1) + \frac{(x-x_0)(x-x_1)}{(x_2-x_0)(x_2-x_1)}f(x_2). \quad (4.6)$$

Debido a que se procederá a integrar este polinomio, resulta adecuado reescribirlo de una manera más conveniente. Es sencillo demostrar que, después de realizar una serie de manipulaciones algebraicas, la ecuación (4.6) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$P_2(x) = ax^2 + bx + c \quad (4.7)$$

donde

$$a = \frac{(x_1-x_2)f(x_0) + (x_2-x_0)f(x_1) + (x_0-x_1)f(x_2)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)(x_1-x_2)}, \quad (4.8)$$

$$b = \frac{x_0^2(f(x_1) - f(x_2)) + x_1^2(f(x_2) - f(x_0)) + x_2^2(f(x_0) - f(x_1))}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)(x_1-x_2)}, \quad (4.9)$$

$$c = \frac{x_0^2(f(x_2)x_1 - f(x_1)x_2) + x_1^2(f(x_0)x_2 - f(x_2)x_0) + x_2^2(f(x_1)x_0 - f(x_0)x_1)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)(x_1-x_2)}, \quad (4.10)$$

con estas definiciones, la integral de $P_2(x)$ queda de la siguiente forma

$$\int_{x=x_0}^{x=x_2} P_2(x)dx = \frac{a}{3}(x_2^3 - x_0^3) + \frac{b}{2}(x_2^2 - x_0^2) + c(x_2 - x_0). \quad (4.11)$$

Merece la pena mencionar que para el caso en el que $x_1 = (x_2 + x_0)/2$, la ecuación (4.11) se reduce a la regla de Simpson (Faires y Burden, 2002), por lo tanto, esta regla puede ser vista como un caso particular del método de interpolación de Lagrange en la que los tres puntos son equidistantes uno de otro. Las ecuaciones (4.8 - 4.11) fueron programadas en el código MEXICA-C para la obtención de la energía de intercambio y correlación.

4.2. Energía Total para el caso de átomos libres

Con la finalidad de verificar que la implementación del método de Kohn-Sham en el código MEXICA-C es adecuada, en la Tabla 4.1 se reporta la energía total correspondiente a cinco átomos de capa cerrada calculada utilizando el paquete computacional NWChem con la base aug-cc-pVQZ y los funcionales de intercambio Dirac y Becke88.

TABLA 4.1: Energía total en unidades atómicas para átomos libres de capa cerrada calculada usando el paquete computacional NWChem con la base aug-cc-pVQZ.

Átomo	aug-cc-pVQZ		
	HF	Dirac	Becke88
He	-2.86154	-2.72350	-2.86323
Be	-14.57298	-14.22323	-14.56630
Ne	-128.54469	-127.48814	-128.58753
Mg	-199.61424	-198.24429	-199.62995
Ar	-526.81692	-524.51367	-526.79722

Asimismo, en la Tabla 4.2 se reporta la misma energía calculada para los mismos átomos a las mismas condiciones utilizando los mismos funcionales generada a partir del código MEXICA-C con la base STO-m.

TABLA 4.2: Energía total en unidades atómicas para átomos libres de capa cerrada calculada usando el código MEXICA-C con la base STO-m

Átomo	STO-m		
	HF	Dirac	Becke88
He	-2.86168	-2.72369	-2.86338
Be	-14.57302	-14.22342	-14.56635
Ne	-128.54710	-127.49135	-128.59007
Mg	-199.61464	-198.24954	-199.63194
Ar	-526.81751	-524.51896	-526.79974

En ambas tablas, los resultados obtenidos con el método Hartree-Fock (HF) también son reportados con el propósito de compararlos con los resultados obtenidos a partir de los funcionales de intercambio Dirac y Becke88. Es evidente que los resultados generados con la base STO-m están en un muy buen acuerdo con respecto a los resultados obtenidos con la base aug-cc-pVQZ; esto, por supuesto da confianza de que la implementación del método de Kohn-Sham hecha en el código MEXICA-C es correcta. En general, tomando

el método Hartree-Fock como referencia, se aprecia que el funcional de Dirac subestima la energía total y el funcional Becke88 la sobreestima.

Merece la pena mencionar que el método Hartree-Fock es variacional y la contribución a la energía total debido al intercambio surge de manera natural en este método; sin embargo, los funcionales al ser una aproximación para modelar el intercambio no satisfacen el principio variacional y por lo tanto, pueden dar energías más profundas que las predichas por Hartree-Fock, este comportamiento es evidente en los resultados predichos por el funcional Becke88. Es de esperarse que este comportamiento para el caso de átomos libres prevalezca también para átomos confinados.

TABLA 4.3: Energía total en unidades atómicas para átomos libres de capa cerrada obtenida usando el paquete computacional NWChem con la base aug-cc-pVQZ y el código MEXICA-C con la base STO-m

Átomo	aug-cc-pVQZ		STO-m	
	DPW92	BLYP	DPW92	BLYP
He	-2.83431	-2.90691	-2.83450	-2.90691
Be	-14.44641	-14.66145	-14.44660	-14.66115
Ne	-128.2273	-128.97044	-128.23053	-128.97159
Mg	-199.13093	-200.09059	-199.13605	-200.09090
Ar	-525.93604	-527.54847	-525.94133	-527.54825

La inclusión de la correlación electrónica en el código MEXICA-C también presentó un muy buen acuerdo con los resultados generados con el paquete computacional NWChem (véase Tabla 4.3). Con estos resultados se pone de manifiesto que la implementación del método de Kohn-Sham en el código MEXICA-C es correcta. A continuación se presentan los resultados para el caso de átomos confinados por paredes penetrables.

4.3. Átomos confinados por paredes penetrables: una comparación a nivel únicamente de intercambio

En esta sección se examinarán los resultados obtenidos a partir de la implementación del método de Kohn-Sham hecha en el código MEXICA-C empleando el conjunto de funciones de base STO-m para el caso de átomos confinados por paredes penetrables. Los funcionales de intercambio utilizados para llevar a cabo la comparación con respecto al método Hartree-Fock (HF) son Dirac y Becke88. Las propiedades a considerar

en esta comparación son la energía total y sus diferentes contribuciones: energía cinética, coulombica electrón-electrón, potencial núcleo-electrón y energía de intercambio; asimismo, se analizará como difiere la energía del orbital atómico más alto ocupado (HOMO por sus siglas en inglés *highest occupied molecular orbital*) a medida que el tamaño de la caja cambia y se visualizará como se ve afectada la estructura de capas utilizando la función de distribución radial (RDF).

4.3.1. Energía Total

A continuación se muestran únicamente los resultados correspondientes al átomo de magnesio, cabe señalar que de las propiedades consideradas en este estudio para cada átomo, todas siguen la misma tendencia.

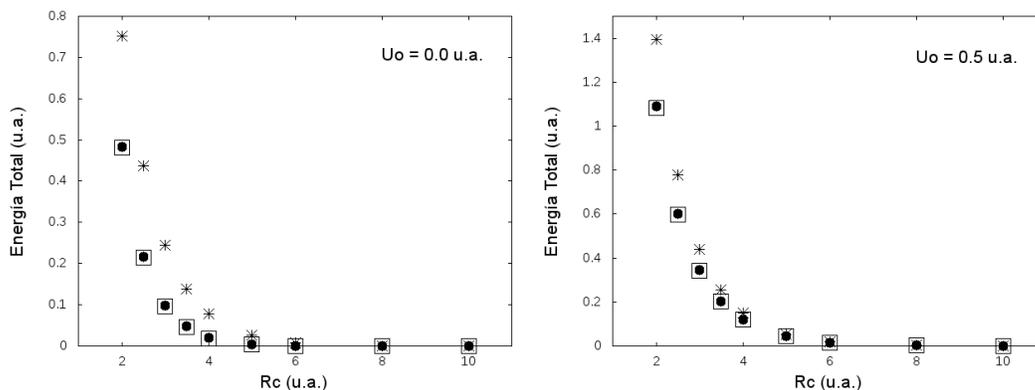


FIGURA 4.3: Energía total relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha

En la Figura 4.3 se muestra el cambio en la energía total del átomo confinado tomando la energía total del átomo libre como referencia en función del radio de confinamiento para dos potenciales finitos distintos. Debido a que se está graficando la diferencia de energía, se observa que a valores de R_c grandes, esta diferencia tiende a ser cero. Sin embargo, contrario a este comportamiento, esta diferencia de energía se ve incrementada cuando el radio de confinamiento es reducido. De estos resultados, merece la pena mencionar que:

- Un comportamiento similar se observa para el caso de átomos confinados por una pared impenetrable.

- Ambos funcionales de intercambio siguen la misma tendencia que HF; no obstante, es evidente que ambos funcionales subestiman la diferencia de energía con respecto a HF, este comportamiento es mas evidente para el caso de potencial $U_0 = 0,0$ u.a.

Con estos resultados, es de esperarse que la tendencia predicha por los funcionales de intercambio en las diferentes contribuciones a la energía total tales como la energía cinética, energía de intercambio, etc. sigan la misma tendencia que la predicha por HF.

4.3.2. Energía Cinética

En la Figura 4.4 se muestra el cambio en la energía cinética electrónica del átomo confinado tomando como referencia la energía cinética del átomo libre en función del radio de confinamiento para dos potenciales finitos distintos.

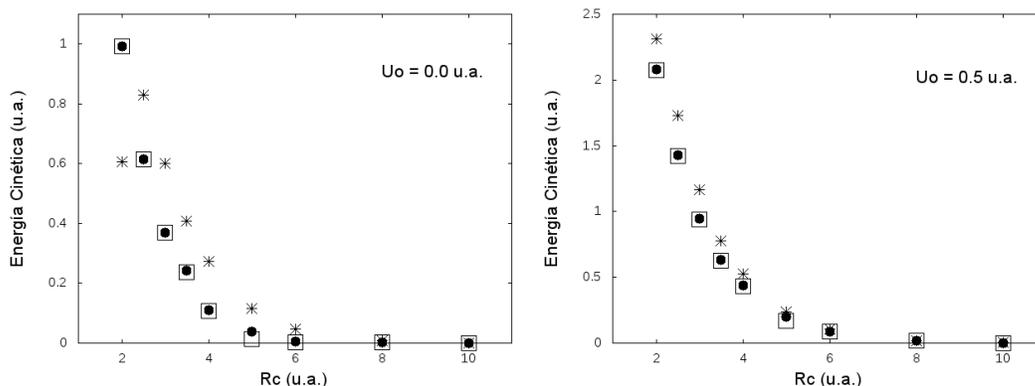


FIGURA 4.4: Energía cinética relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha

Se observa para el caso de $U_0 = 0,0$ u.a. que HF predice un aumento en el cambio de la energía cinética a medida que el radio de confinamiento disminuye; pero, en $R_c = 2,0$ u.a. se aprecia una disminución repentina del cambio de energía cinética; este comportamiento es un tanto inesperado pues la energía cinética obtenida a partir del modelo de pared impenetrable siempre va en aumento a medida que disminuye R_c .

Merece la pena mencionar que otra cantidad utilizada en el estudio de átomos confinados por paredes penetrables que sigue una tendencia muy parecida; es decir, aumenta a medida que R_c disminuye y a regiones de R_c muy pequeñas empieza a disminuir es la entropía de Shannon en el espacio de momentos (Aquino, Flores-Riveros y Rivas-Silva, 2013); sin embargo, el calculo de esta cantidad va más allá de la pendiente de este trabajo.

Contrario al comportamiento mostrado por HF, los funcionales predicen todo el tiempo un aumento en el cambio de la energía cinética a medida que el radio de confinamiento disminuye.

Para el caso de $U_0 = 0,5$ u.a. se aprecia una mejor correspondencia por parte de los funcionales con respecto a HF, tanto los funcionales como HF predicen un aumento en el cambio de la energía cinética a medida que el radio de confinamiento disminuye. En este caso la respuesta que tienen HF y ambos funcionales en la energía cinética sigue una tendencia análoga al comportamiento de la energía cinética obtenida a partir del modelo de pared impenetrable.

4.3.3. Energía Coulómbica electrón-electrón y núcleo electrón

En la Figura 4.5 se reporta el cambio en la energía coulóbica debida a la interacción electrón-electrón (e-e) relativa al átomo libre en función de R_c . Del igual manera, en la Figura 4.6 se muestra el cambio en la energía potencial de interacción núcleo-electrón (n-e) en función de R_c .

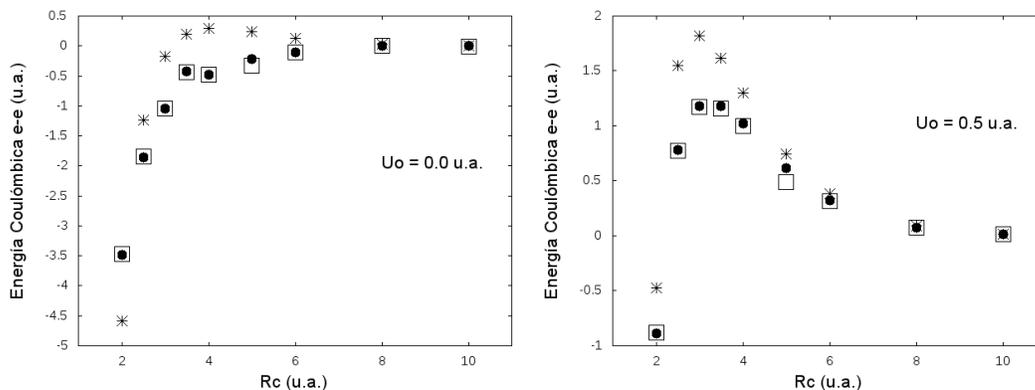


FIGURA 4.5: Energía coulóbica de interacción electrón-electrón relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha

Para el caso de la energía de interacción e-e y el potencial $U_0 = 0,0$ u.a. HF predice un ligero aumento de esta cantidad en la región $4 \leq R_c \leq 10$, contrario a esta tendencia, en esta misma región los funcionales muestran una ligera disminución de esta cantidad; no obstante, en la región $2 \leq R_c \leq 4$, tanto HF como los funcionales predicen una disminución de la energía de interacción e-e a medida que el radio de confinamiento disminuye.

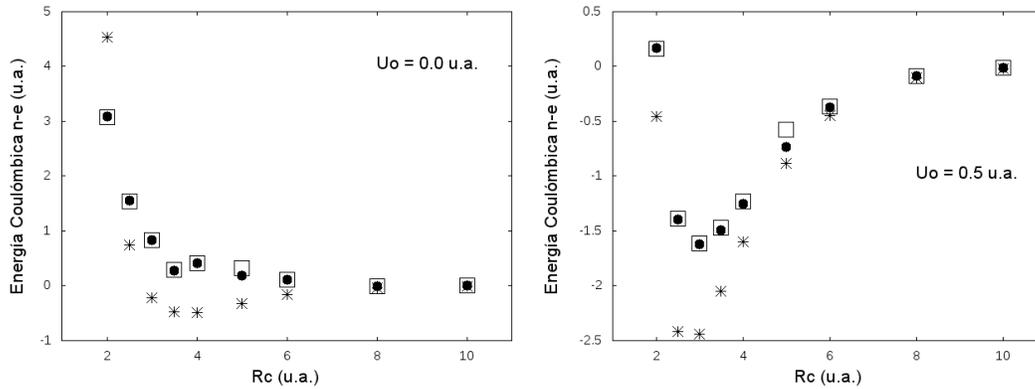


FIGURA 4.6: Energía potencial de interacción núcleo-electrón relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha

Para el caso de la energía de interacción e-e y potencial $U_0 = 0,5$ u.a se observa una mejor correspondencia entre los funcionales con HF, se hace más evidente la presencia de un máximo en $R_c = 3$ u.a. y a partir de este punto, nuevamente se observa una disminución de esta cantidad a medida que R_c decrece también.

Ambos resultados mencionados previamente son muy importantes debido a que nuestro modelo sugiere que para radios de confinamiento pequeños la distribución de carga se ve alterada de tal manera que se reduce la energía de interacción e-e.

Curiosamente hay un efecto muy peculiar el cual se puede apreciar en ambos pares de gráficos, por ejemplo, a barrera de potencial $U_0 = 0,5$ u.a. en $R_c = 3,0$ u.a. se observa un máximo en el cambio de la energía coulombica e-e, mientras que, en ese mismo punto para el caso del cambio en la energía coulombica n-e se observa un mínimo; es decir, exactamente a medida que la energía de interacción e-e aumenta, la energía de interacción n-e disminuye y viceversa, si una de estas dos propiedades disminuye, la otra se ve aumentada.

Este efecto está asociado con el apantallamiento que experimentan los electrones de valencia debido a los electrones de las capas más internas (electrones intermedios); es decir, en la región $3 \leq R_c \leq 10$ a medida que el radio de confinamiento disminuye la distribución de carga por unidad de volumen correspondiente a los electrones intermedios se empieza a hacer más densa y esto genera una atenuación en la energía de interacción

del núcleo con los electrones de valencia, de modo que el cambio en la energía coulombica n-e presenta una disminución. Sin embargo, a medida que el radio de confinamiento continúa decreciendo, el cambio en la energía de interacción e-e disminuye también, esto sugiere que la distribución de carga por unidad de volumen se empieza a hacer menos densa y esto a su vez disminuye el efecto pantalla que experimentan los electrones más externos de modo que el cambio en la energía coulombica n-e aumenta.

4.3.4. Energía de Intercambio

De manera análoga a la energía total, en la Figura 4.7 se ha hecho un gráfico de la diferencia de energía de intercambio del átomo confinado tomando como referencia la energía de intercambio del átomo libre con la finalidad de apreciar la tendencia predicha por HF y los funcionales Dirac y Becke88. La Figura 4.7 muestra el cambio en la energía

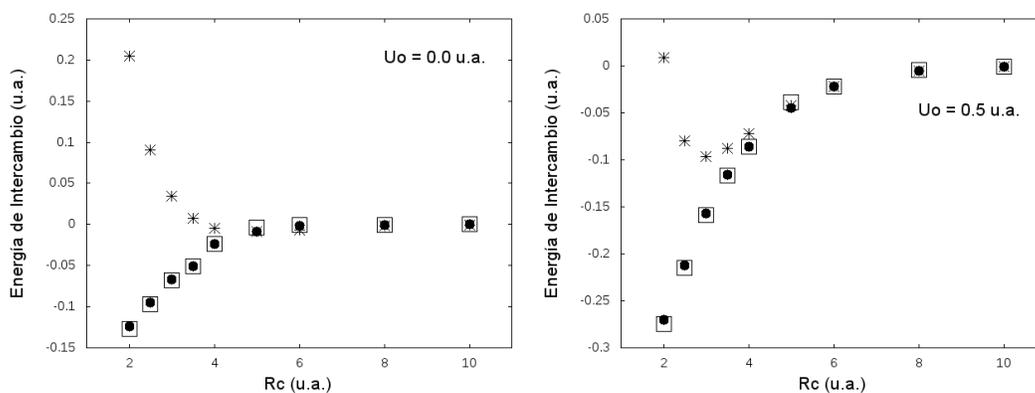


FIGURA 4.7: Energía de intercambio relativa al átomo libre, obtenida utilizando HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadros), en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha

de intercambio en función del radio de confinamiento, para el caso de potencial $U_0 = 0,0$ u.a. Hartree-Fock predice que el cambio en la energía de intercambio permanece casi invariante a medida que se pasa de $R_c = 10$ u.a. (átomo libre) a $R_c = 4$ u.a. pero, en este punto a medida que continúa disminuyendo el radio de confinamiento, el cambio en la energía de intercambio empieza a aumentar. Los funcionales al igual que HF predicen que el cambio en la energía de intercambio permanece casi invariante en el intervalo de $R_c = 10$ u.a. a $R_c = 4$ u.a. pero, en este caso, a medida que continúa disminuyendo el radio de confinamiento; es decir, a partir de $R_c = 4$ u.a. a $R_c = 2$ u.a. el cambio en la energía de intercambio disminuye también, este comportamiento predicho por los funcionales es

completamente inesperado, ya que muestran una tendencia completamente opuesta a la predicha por HF en esta región.

Para el caso de $U_0 = 0,5\text{u.a.}$ HF predice que el cambio en la energía de intercambio permanece casi invariante en la región de $6 \leq R_c \leq 10$, a medida que continúa disminuyendo el radio de confinamiento HF predice que la energía de intercambio disminuye también hasta llegar a un mínimo en $R_c = 3\text{u.a.}$ en este punto, a medida que continúa disminuyendo el radio de confinamiento la energía de intercambio empieza a aumentar. Los funcionales predicen un comportamiento en la energía de intercambio completamente distinto al predicho por HF en la región $2 \leq R_c \leq 5$ puesto que no se observa la presencia de un mínimo y la energía de intercambio disminuye al disminuir el radio de confinamiento.

Vale la pena notar que en ambos casos de barrera de potencial $U_0 = 0,0$ y $0,5\text{u.a.}$ los dos funcionales tienen tendencias muy similares; es decir, su comportamiento casi no cambia pues predicen siempre una disminución de la energía de intercambio a medida que el radio de confinamiento decrece; además, estos resultados muestran que los funcionales de intercambio Dirac y Becke88 son incapaces de reproducir el comportamiento exhibido por el método Haetree-Fock para átomos confinados por potenciales finitos.

4.3.5. Energía Orbital

Es bien sabido que el potencial de intercambio $v_x(\mathbf{r})$ basado en las aproximaciones LDA y GGA exhibe un comportamiento asintótico erróneo, ya que no cumple con la siguiente relación,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_x(\mathbf{r}) \longrightarrow -\frac{1}{r} \quad (4.12)$$

este comportamiento es la principal causa de predecir energías orbitales altas, en particular la energía del orbital más alto ocupado ϵ_H (HOMO por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*). En general para átomos y moléculas libres (no confinados) $\epsilon_H^{LDA,GGA} > \epsilon_H^{HF}$. Sin embargo, en este trabajo, el comportamiento de la energía HOMO es explorado para átomos restringidos espacialmente por un potencial donde la densidad electrónica empieza a ser cancelada en regiones donde el límite asintótico no está necesariamente incluido.

En la Figura 4.8 se reportan los resultados correspondientes a la energía ϵ_H en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por dos potenciales finitos. Para el caso de

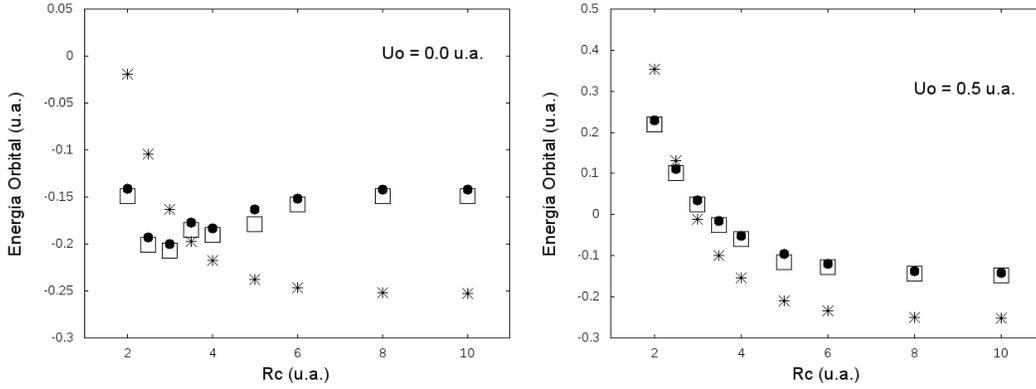


FIGURA 4.8: ϵ_H obtenida a partir de método HF (asterisco) y los funcionales Dirac (puntos) y Becke88 (cuadrados) en función de R_c para el átomo de magnesio confinado por un potencial finito $U_0 = 0,0$ u.a. izquierda y $U_0 = 0,5$ u. a. derecha

barrera de potencial $U_0 = 0,0$ u.a. se aprecia que HF predice un incremento en la energía orbital a medida que disminuye el radio de confinamiento. Los funcionales, como era de esperarse partiendo del átomo libre ($R_c = 10$ u.a.) subestiman la energía orbital con respecto a HF, en la región $4 \leq R_c \leq 10$ se observa como a medida que disminuye el radio de confinamiento la energía orbital disminuye también, curiosamente al pasar de $R_c = 4$ u.a. a $R_c = 3$ u.a. la energía orbital aumenta ligeramente y vuelve a disminuir y de hecho se observa la presencia de un mínimo en $R_c = 3$ u.a. además es posible apreciar una tendencia completamente inesperada por parte de ambos funcionales puesto que en la región $2 \leq R_c \leq 3$ pasan de subestimar la energía ϵ_H a sobreestimarla con respecto a HF; es decir, $\epsilon_H^{HF} > \epsilon_H^{Dirac,Becke}$.

Para el caso de barrera de potencial $U_0 = 0,5$ u.a. la energía ϵ_H predicha por HF mantiene la misma tendencia que el caso previo. De manera sorprendente, en este caso la respuesta de los funcionales en la energía $\epsilon_H^{Dirac,Becke}$ tiene una mejor correspondencia con ϵ_H^{HF} . Sin embargo, en la región $2 \leq R_c \leq 2,5$ nuevamente se observa que $\epsilon_H^{HF} > \epsilon_H^{Dirac,Becke}$.

En $R_c = 2$ u.a. y $U_0 = 0,0$ u.a. HF predice una energía orbital $\epsilon_H = -0,0197$ u.a. (muy próxima al valor de U_0) esto indica que uno de los electrones de la capa más externa aunque sigue ligado se empieza a deslocalizar y con ello la densidad de la distribución de

carga por unidad de volumen disminuye provocando de manera simultánea: una disminución repentina de la energía cinética (véase Figura 4.4 izquierda), una disminución de la energía de interacción coulombica e-e (véase Figura 4.5 izquierda) y un aumento del potencial de interacción n-e. (véase Figura 4.6 izquierda).

4.3.6. Estructura de Capas

A continuación se presenta la respuesta que tiene la estructura de capas del átomo de magnesio cuando se encuentra confinado por una caja esférica de radio R_c y un potencial finito U_0 .

Para visualizar la estructura de capas se utilizó la función de distribución radial (RDF) definida como:

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (4.13)$$

La función de distribución radial es proporcional a la probabilidad de encontrar un electrón en una capa esférica delgada a la distancia r del núcleo.

El conjunto de orbitales correspondientes a un número cuántico principal dado, n , constituye una capa. Las capas $n = 1, 2, 3, \dots$ son las capas K, L, M, ..., respectivamente. Cada máximo corresponde a una de las capas del átomo, por ejemplo, para el átomo de magnesio libre (no confinado) de acuerdo con su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ presenta únicamente 3 capas.

En la figura 4.9 se muestra la estructura de capas del átomo de magnesio obtenida utilizando el método Hartree-Fock y los funcionales de intercambio Dirac y Becke88. Para el caso de barrera de potencial $U_0 = 0,0$ u.a. HF predice el colapso de la capa mas externa cuando el átomo de Mg se encuentra dentro de una caja de radio $R_c = 2$ u.a. esto significa que los electrones de la capa más externa ($3s^2$) están ligados al átomo por la esfera de confinamiento y no por la interacción núcleo-electrón. Contrario a este comportamiento, los funcionales nunca predicen un colapso de la capa mas externa. Sin embargo, para el caso de barrera de potencial $U_0 = 0,5$ u.a. la respuesta de los funcionales en la RDF tiene una mejor correspondencia con la respuesta de HF.

Merece la pena notar que el comportamiento de la estructura de capas utilizando una pared penetrable o una pared impenetrable cambia de manera muy drástica. Para el caso del uso de pared impenetrable, se observa que la RDF decae de manera muy súbita

a medida que r aumenta (véase figura 2.2) además se observa la desaparición de varias capas a medida que el radio de confinamiento disminuye; mientras que, para el caso de pared penetrable, la RDF decae de manera mucho más suave y para el caso expuesto en los resultados previos únicamente se observa la desaparición de una capa, este comportamiento por supuesto se debe a las diferentes condiciones a la frontera impuestas tanto en la función de onda como en la densidad electrónica.

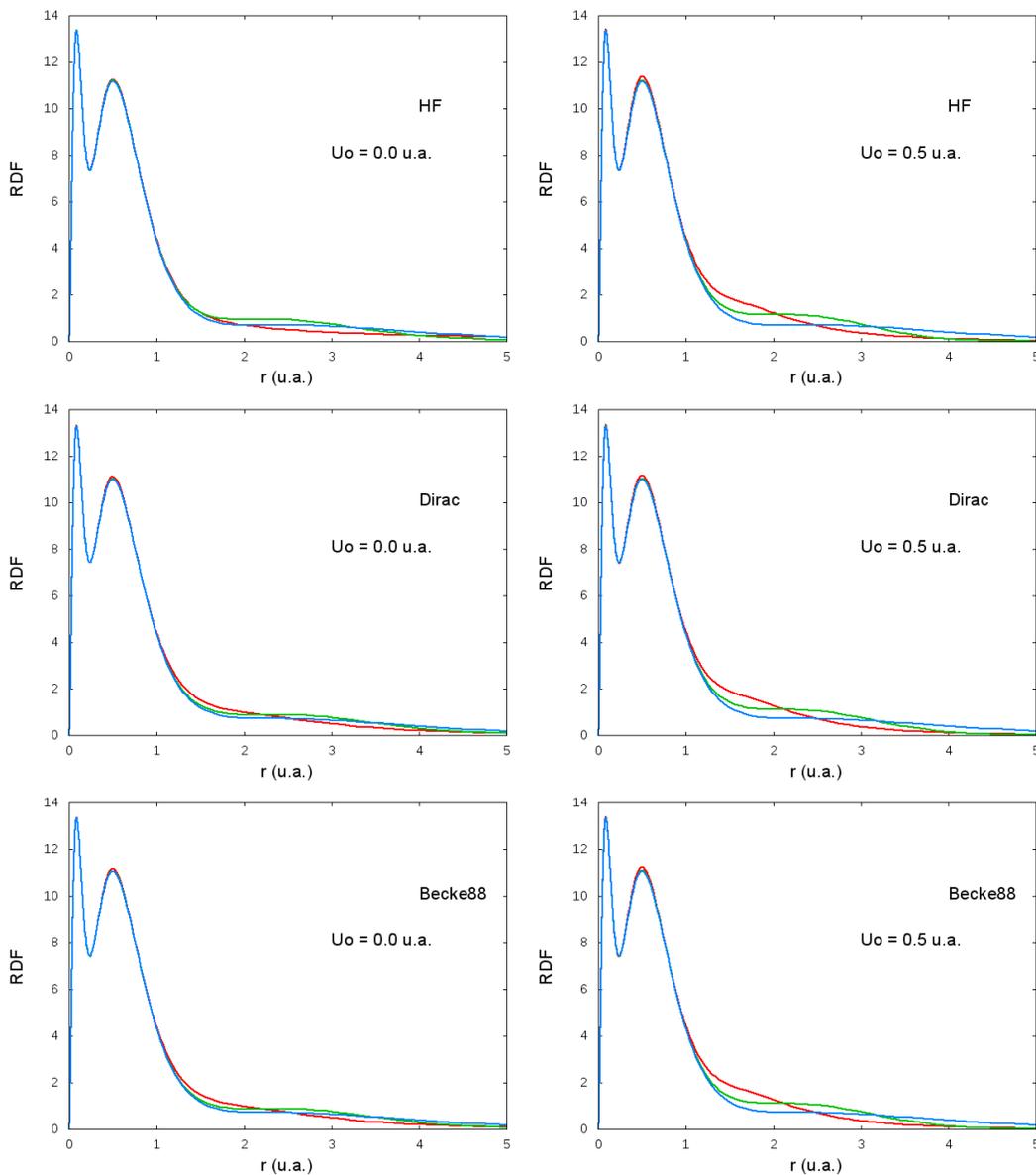


FIGURA 4.9: Función de distribución radial (RDF) correspondiente al átomo de magnesio confinado por una esfera de radio $R_c = 2.0$ u.a. (rojo), 3.5 u.a. (verde) y 10.0 u.a. (azul)

4.4. Átomos confinados por paredes penetrables: la inclusión de la correlación electrónica

Hasta este punto, sólo se ha tomado en cuenta la contribución energética debida al intercambio y ha sido evidente que los funcionales Dirac y Becke88 tienen una respuesta completamente distinta a la obtenida con el método Hartree-Fock. Ahora además del intercambio se incluye la contribución debida a la correlación.

4.4.1. Energía de Intercambio y Correlación

En las Tablas 4.4 y 4.5 se reportan: la energía de intercambio (E_i), energía de correlación (E_c) y energía de intercambio y correlación (E_{ic}) correspondientes al átomo de magnesio dentro de una caja de radio R_c y barrera de potencial U_0 .

TABLA 4.4: Energías de intercambio, correlación e intercambio-correlación reportadas en unidades atómicas correspondientes al átomo de magnesio confinado por dos potenciales finitos $U_0 = 0,0$ y $0,5$ u.a. Estos resultados corresponden al funcional de intercambio-correlación DPW

R_c u.a.	$U_0 = 0,0$ u.a.			$U_0 = 0,5$ u.a.		
	E_i	E_c	E_{ic}	E_i	E_c	E_{ic}
2.0	-14.6963	-0.8958	-15.5922	-14.8315	-0.9072	-15.7388
2.5	-14.6557	-0.8953	-15.5510	-14.7713	-0.9057	-15.6770
3.0	-14.6280	-0.8938	-15.5219	-14.7154	-0.9022	-15.6175
3.5	-14.6101	-0.8925	-15.5025	-14.6743	-0.8990	-15.5733
5.0	-14.5712	-0.8880	-15.4593	-14.6047	-0.8923	-15.4970
6.0	-14.5653	-0.8874	-15.4527	-14.5831	-0.8898	-15.4730
8.0	-14.5647	-0.8873	-15.4521	-14.5682	-0.8879	-15.4561
10.0	-14.5643	-0.8873	-15.4516	-14.5650	-0.8874	-15.4524

De ambas tablas, se puede apreciar que la respuesta en el intercambio predicha por los funcionales DPW y BLYP mantiene la tendencia de disminuir a medida que el radio de confinamiento disminuye también.

Además se observa que la contribución de la correlación electrónica es muy pequeña comparada con la energía de intercambio y también tiende a disminuir conforme el R_c se reduce; sin embargo, los cambios que experimenta la correlación son muy pequeños comparados con el intercambio. Para el caso de la energía de intercambio predicha por el

TABLA 4.5: Energías de intercambio, correlación e intercambio-correlación reportadas en unidades atómicas correspondientes al átomo de magnesio confinado por dos potenciales finitos $U_0 = 0,0$ y $0,5$ u.a. Estos resultados corresponden al funcional de intercambio-correlación BLYP

R_c u.a.	$U_0 = 0,0$ u.a.			$U_0 = 0,5$ u.a.		
	E_i	E_c	E_{ic}	E_i	E_c	E_{ic}
2.0	-16.1188	-0.4673	-16.5861	-16.2582	-0.4752	-16.7333
2.5	-16.0797	-0.4666	-16.5462	-16.1967	-0.4725	-16.6692
3.0	-16.0511	-0.4645	-16.5157	-16.1402	-0.4693	-16.6094
3.5	-16.0337	-0.4629	-16.4965	-16.0981	-0.4667	-16.5648
6.0	-15.9873	-0.4595	-16.4468	-16.0061	-0.4611	-16.4672
8.0	-15.9869	-0.4595	-16.4463	-15.9906	-0.4598	-16.4504
10.0	-15.9863	-0.4594	-16.4458	-15.9872	-0.4595	-16.4467

funcional DPW con barrera de potencial $U_0 = 0,0$ u.a. al pasar de $R_c = 10$ a $R_c = 2$ u.a. esta cantidad ha disminuido 0.13204 u.a. (82.8563 Kcal/mol), mientras que la energía de correlación ha disminuido 0.00853 u.a. (5.3526 Kcal/mol).

Desafortunadamente, hasta estos momentos no hay resultados basados en función de onda con los cuales poder hacer una comparación.

Capítulo 5

Conclusiones

La implementación del método de Kohn-Sham en el código MEXICA-C para el estudio de átomos confinados por paredes penetrables fue examinada utilizando cuatro funcionales, dos de intercambio y dos de intercambio y correlación. Los resultados obtenidos por los funcionales únicamente de intercambio fueron contrastados con aquellos obtenidos por el método Hartree-Fock.

El conjunto de funciones de base utilizado en esta implementación satisface las correspondientes condiciones a la frontera inherentes al modelo de pared penetrable y contienen el comportamiento asintótico correcto en la región $r \geq R_c$.

Dos mallas fueron examinadas para la integración numérica de los elementos de matriz correspondientes a los potenciales de intercambio y correlación, una tipo Froese Fischer y otra igualmente espaciada, el criterio utilizado para la elección de una de las dos se basó en integrar numéricamente a la densidad electrónica de manera que cumpliera con la ecuación (3.2), por supuesto la malla tipo Froese-Fischer mostró un mejor desempeño pues requería 450 puntos para cumplir esta condición mientras que la malla igualmente espaciada requería de al menos 1000 puntos.

Cinco átomos de capa cerrada fueron confinados por dos potenciales finitos distintos; sin embargo, en este trabajo sólo se presentan los resultados correspondientes al átomo de magnesio, pues el resto de los átomos exhibía la misma tendencia en cada una de las propiedades analizadas en este estudio.

De acuerdo con los resultados expuestos en este trabajo, es posible apreciar que el desempeño de los funcionales de intercambio Dirac y Becke88 en la descripción de la energía de intercambio en función del radio de confinamiento es deficiente, debido a que, ambos funcionales generan una respuesta cuya tendencia es completamente distinta de

la mostrada por el método Hartree-Fock a radios de confinamiento pequeños.

La energía del orbital atómico más alto ocupado (HOMO) mostró un comportamiento inesperado, mientras que esta energía orbital en el método HF crece a medida que el radio de confinamiento disminuye, los funcionales de intercambio utilizados en este estudio predicen energías orbitales más profundas en determinadas regiones de confinamiento con respecto al átomo libre, y para radios de confinamiento pequeños esta energía orbital llega a ser menor que la obtenida por HF.

Se concluye que los efectos debidos al confinamiento en las propiedades descritas por el método HF compaginan de manera muy adecuada unos con otros; ya que, para el caso de $U_0 = 0,0$ u.a. a radios pequeños de confinamiento se aprecia una energía orbital muy próxima a U_0 , esto implica que, aunque el electrón este ligado empieza a estar deslocalizado (se empieza a desparramar y a pasar al medio), la densidad de la distribución de carga por unidad de volumen disminuye llevando a una correspondiente disminución de la energía cinética electrónica y la energía de interacción e-e de manera que el apantallamiento experimentado por los electrones más externos disminuye dando lugar a un aumento de la energía de interacción n-e.

La correlación tiene un comportamiento análogo a la energía de intercambio; sin embargo, cambia en menor medida que ésta y su contribución a la energía total es muy pequeña, de manera que la energía de intercambio contribuye en mayor medida a la energía total que la energía de correlación. Desafortunadamente no hay referencias para concluir si el efecto del confinamiento en la correlación está descrito de manera adecuada.

Perspectivas

- Implementar más funcionales de intercambio y correlación en el código MEXICA-C y analizar su desempeño en la descripción de sistemas atómicos confinados.
- Tomando como referencia la densidad electrónica generada por el método Hartree-Fock, implementar el método de Zhao-Morrison-Parr (ZMP) (Zhao, Morrison y Parr, 1994) para la búsqueda del potencial efectivo de Kohn-Sham para átomos confinados por potenciales finitos.

Bibliografía

- Aquino, N., A. Flores-Riveros y J.F. Rivas-Silva (2013). En: *Physics Letters A* 377.34–36, págs. 2062 -2068. ISSN: 0375-9601.
- Baltenkov, A. S., S. T. Manson y A. Z. Msezane (2015). English. En: *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 48. ISSN: 0953-4075.
- Becke, A. D. (1988). En: *Phys. Rev. A* 38, pág. 3098.
- Bedioui, Fethi (1995). En: *Coordination Chemistry Reviews* 144, págs. 39 -68. ISSN: 0010-8545.
- Connerade, J.-P. y V. Dolmatov (1998). En: *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 31, pág. 3557.
- Connerade, JP y col. (1999). English. En: *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 32, L239-L245. ISSN: 0953-4075.
- Cortes-Santiago, Avelino, Rubicelia Vargas y Jorge Garza (2012). English. En: *J. Mex. Chem. Soc.* 56, 270-274. ISSN: 1870-249X.
- Dirac, P.-A.-M. (1930). En: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26, págs. 376-385.
- Dolmatov, V.K. (2009). En: vol. 58. *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press, págs. 13 -68.
- Faires, J. Douglas y Richard L. Burden (2002). Brooks Cole.
- Fischer, Charlotte Froese (1977). New York London Sydney Toronto: A Wiley-Interscience publication.
- García, V., D. Zorrilla y M. Fernández (2013). En: *Int. J. Quantum Chem.* 113.18, págs. 2172-2179. ISSN: 1097-461X.
- Garza, J., R. Vargas y A. Vela (1998). En: *Phys. Rev. E* 58, pág. 3949.
- Garza, J. y col. (2000). En: *J. Mol. Struct.(Theochem)* 501, pág. 183.
- Garza, J. y col. (2005). En: *J. Chem. Sci.* 117, pág. 379.
- Garza, J. y col. (2012). En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 45, pág. 015002.
- Gorecki, J. y W. Byers-Brown (1988). En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 21, págs. 403-410.
- Groot, S. R. de y C. A. ten Seldam (1946). En: *Physica* 12, pág. 669.

- Guerra, Doris y col. (2009). En: *Advances in Quantum Chemistry* 58, págs. 1 -12. ISSN: 0065-3276.
- Lee, Chengteh, Weitao Yang y Robert G. Parr (1988). En: *Phys. Rev. B* 37 (2), págs. 785-789.
- Ley-Koo, E. y S. Rubinstein (1979). En: *J. Chem. Phys.* 71, págs. 351-357.
- Ludeña, E. V. (1978). En: *J. Chem. Phys.* 69, pág. 1770.
- Mao, Wendy L. y col. (2002). En: *Science* 297.5590, págs. 2247-2249. ISSN: 0036-8075.
- Michels, A., J. De Boer y A. Bijl (1937). En: *Physica* 4, pág. 981.
- Nascimento, E. M. y col. (2011). English. En: *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 44. ISSN: 0953-4075.
- Parr, R. G. y W. Yang (1994). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford: Oxford University Press.
- Perdew, John P. y Yue Wang (1992). En: *Phys. Rev. B* 45, págs. 13245-13249.
- Rodriguez-Bautista, Mariano y col. (2015). English. En: *J. Chem. Phys.* 143, 34103. ISSN: 0021-9606.
- Saunders, Martin y col. (1996). En: *Science* 271.5256, págs. 1693-1697. ISSN: 0036-8075.
- Szabo, A. y N. S. Ostlund (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover.
- Young, Toby D., Rubicelia Vargas y Jorge Garza (2016). English. En: *Phys. Lett. A* 380, 712-717. ISSN: 0375-9601.
- Zhao, Qingsheng, Robert C. Morrison y Robert G. Parr (1994). En: *Phys. Rev. A* 50 (3), págs. 2138-2142.

Solution of the Kohn–Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls

Michael-Adán Martínez-Sánchez¹ · Mariano Rodríguez-Bautista¹ · Rubicelia Vargas¹ · Jorge Garza¹ 

Received: 29 April 2016 / Accepted: 22 July 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract The solution of the Kohn–Sham equations in the Roothaan’s context is presented for atoms confined by penetrable walls. A new basis set is employed in this work, which was designed within the Hartree–Fock approach to ensure a correct decay on the electron density. Exchange–correlation functionals from local density and generalized gradient approximation are considered in the implementation of the Kohn–Sham method. The confinement effects on energies (total and orbital) and on the exchange potential are discussed when two exchange-only functionals are compared with the Hartree–Fock method, for closed-shell atoms confined by finite potentials. Clearly, the wrong asymptotic behavior exhibited by the exchange-only Kohn–Sham potentials, considered in this work, has a large impact on orbital energies when several confinements are tested. In fact, such exchange potentials predict orbital energies which are drastically different than those predicted by the Hartree–Fock method. These differences are not restricted just to absolute values, also the trend observed for exchange and orbital energies is quite different than that predicted by Hartree–Fock. Effects of the correlation contribution are also discussed on total and orbital energies, which show same trends than those obtained by exchange-only functionals. Unfortunately, there are no implementations of correlated methods based on the wave-function for

this kind of problems, and consequently our results for correlation energy cannot be compared with a reference. With this implementation there is one possibility to test the performance of approximate exchange–correlation functionals, in addition to the sets commonly used in the design of new functionals.

Keywords Confined atoms · Roothaan’s approach · Penetrable walls · Correct asymptotic behavior

1 Introduction

Effects on the electronic structure of atoms restricted spatially are usually studied by collocating one atom at the center of a sphere, and a potential is imposed on the sphere surface [1–12]. The idea about this model is related to simulate confinement effects on atoms restricted under well-defined boundaries. In principle, this model could be useful to simulate the electronic structure of atoms within cavities as those found in zeolites, fullerenes, quantum dots, clathrates or in the implicit solvent approach [13–19]. By using this model, only the electrons provided by the atom contribute to the electronic structure and the electrons from the cavity are modeled within the external potential. For many-electron atoms, Hartree–Fock, Kohn–Sham or Monte Carlo methods have been carried out mainly by using techniques that cancel the wave-function or the electron density on the sphere surface, which corresponds to the impenetrable walls case [3, 7, 9, 11]. It is evident that such a solution is related to a reduced number of applications where the electron density cannot penetrate to the potential walls. One more realistic model is obtained when a finite potential allows to the electron density explore classically forbidden regions [20, 21].

Published as part of the special collection of articles "Festschrift in honour of A. Vela".

✉ Jorge Garza
jgo@xanum.uam.mx

¹ División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, México City, México

We can mention one report from Gorecki and Byers-Brown where the helium atom is confined by a finite potential defined as [5]

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r < R_c, \\ U_0 & r \geq R_c, \end{cases} \quad (1)$$

where Z represents the nuclear charge and U_0 a constant potential. For this two-electron system, Gorecki and Byers-Brown solved the Hartree–Fock equations in order to estimate the pressure exerted on the helium atom [5]. The results obtained by these authors are impressive, since they reproduced experimental values of the pressure exerted on the helium atom. This report shows that the model of confinement imposed by a finite potential could be useful to study the electronic structure of atoms under pressure. However, the effort on this direction to solve the Hartree–Fock (HF) equations for many-electron atoms was not considered for several years. Recently, Rodriguez-Bautista et al. [22] have proposed a new basis set to incorporate the correct asymptotic behavior on the basis set used to represent Hartree–Fock orbitals. With this new basis set, several important effects have been observed, in particular, the delocalization of the electron density is one important effect when an atom is under pressure [22]. However, the HF method does not include correlation contributions and consequently the description of many-electron atoms is not complete. It is well-known that the Kohn–Sham (KS) approach is one method that provides the ground-state electron density [23]. In addition, the solution of the KS equations requires one computational effort similar to that used by the HF method; in fact, many of the algorithms implemented in the HF method are similar to those used within the KS method. Thus, the aim of this report is the solution of the KS equations by using the Roothaan’s approach with a basis set built with the correct asymptotic behavior to deal with many-electron atoms confined by finite potentials.

One direct application of our code is the estimation of regions where one atom is ionized due to confinement effects. This topic has been addressed in several articles [24–26], but the confinement imposed by impenetrable walls is the model used in such reports. It is well-known that the model of rigid walls does not allow the escape of electrons and consequently the atom cannot be ionized. With the implementation of HF and KS approaches to study confined atoms by penetrable walls, it is possible to explore changes on orbital energies when an atom is under this kind of confinements and compare the performance of some exchange–correlation functionals. For this purpose, we will use as reference the HF theory, where the Koopman’s theorem predicts reasonable ionization potentials [27]. Its results will be contrasted with those obtained by four exchange–correlation functionals, two defined within

the local density approximation (LDA) and two developed in the generalized gradient approximation (GGA) [28, 29].

2 Numerical details

The Kohn–Sham method is based on a reference system built with non-interacting particles [23]. The total energy in this method is obtained from

$$E_{\text{KS}} = T_s + J[\rho] + E_{\text{xc}} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (2)$$

where T_s represents the kinetic energy associated to the reference system

$$T_s = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle, \quad (3)$$

the electrostatic energy provided by the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, is given by

$$J = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4)$$

The exchange–correlation contributions, plus one part of the kinetic energy, are contained in the E_{xc} functional and the electron–external potential, $v(\mathbf{r})$, interaction is represented by the last term of Eq. 2.

The wave-function of the reference system is represented by one Slater determinant, which is built with a set of spin-orbitals, $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$. In this case, \mathbf{x} represents four coordinates; \mathbf{r} (x, y, z) and ω (spin). The spin-orbitals that minimize Eq. 2 must satisfy

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \right) \chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}), \quad (5)$$

and the electron density is written as

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}). \quad (6)$$

For the solution of KS equations, the spin-orbitals are proposed as $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$, with $\sigma = \alpha, \beta$. This report is based on the Roothaan’s approach, where

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu}^i \phi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

with $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ as the basis set, and the coefficients c_{μ} of this linear combination are obtained from the solution of the generalized eigenvalue problem

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (8)$$

The external potential represented in Eq. 1 is spherically symmetric; thus, a natural way for the basis set is

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}) = Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\Omega) f_{\mu}(r). \quad (9)$$

Very recently, Rodriguez-Bautista et al. [22] have proposed the basis set

$$f_{\mu}(r) = \begin{cases} f^{-}(r) = N_{\mu}^{-} r^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r} & r < R_c, \\ f^{+}(r) = N_{\mu}^{+} r^{-l_{\mu}-1} e^{-\alpha_{\mu} r} & r \geq R_c, \end{cases} \quad (10)$$

to solve the Hartree–Fock equations for atoms confined by the potential defined in Eq. 1. This proposal deserves several comments. Clearly, this basis set is quite similar to Slater Type Orbitals (STO), the main difference is present for $r \geq R_c$, where the exponential function is weighted by r^{-l-1} . This factor ensures the correct asymptotic behavior on the basis set in the presence of a finite potential. Thus, we have STOs with the correct asymptotic behavior for atoms confined by finite potentials; this basis set will be referred as STO-CAB (STO with correct asymptotic behavior for confined atoms). The definition of this new basis set requires the restrictions

$$f^{-}(r = R_c) = f^{+}(r = R_c), \quad (11)$$

and

$$\left. \frac{1}{f^{-}} \frac{df^{-}}{dr} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{1}{f^{+}} \frac{df^{+}}{dr} \right|_{r=R_c}. \quad (12)$$

Evidently, these restrictions must be considered in the implementation of the Roothaan's approach. Finally, the exponents, $\{\zeta_i\}$, involved in the STO-CAB have a different meaning than those used in the STO and consequently they must be optimized for each confinement radii, which involves an important computational effort.

We have implemented in the MEXICA-C code [30] the STO-CAB basis set for the HF method [22]. In this work, the KS approach has been hooked in this code, as a natural extension to analyze the electron structure of confined atoms. For this purpose, several exchange–correlation functionals have been considered. Thus, the exchange–correlation energy and the corresponding Fock matrix elements are evaluated numerically over one radial grid defined as

$$r_i = \begin{cases} 0 & i = 0, \\ \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{i-1}{32} - 5\right) & 1 \leq i \leq 450. \end{cases} \quad (13)$$

This grid has the same expression than that used in the Froese-Fisher grid [31], although by comparing with the original one it is clear that in our case we have a dense grid. In addition, for the STO-CAB basis set, the grid defined in Eq. 13 has been designed to touch always $r = R_c$, in order to satisfy the boundary conditions. One Lagrange

interpolation of second order [32] was used to compute numerically the integrals involved in the evaluation of the Fock matrix and for the evaluation of the exchange–correlation energy.

The optimization of the exponents in the basis set is one important issue involved in the Roothaan's approach, mainly for confined atoms where the exponents for many confinement regions differ appreciably from free atoms [30, 33, 34], therefore the basis set exponents used in the STO-CAB basis set must be optimized for each confinement radius, which is an enormous task. In this work we have used the tempered basis set approach to optimize the basis set exponents [35]. Such an approach allows a large number of functions in the basis set avoiding linear dependence problems, as it has been proved for large confinements on the helium atom [34]. In this study, the exponents have been optimized for the HF method and they are used to solve the KS equations by testing four exchange–correlation functionals: Dirac, Becke88, PW92(LDA) and LYP [36–39]. The main idea of this work is the implementation of the KS approach in the MEXICA-C code and check the performance of two exchange-only functionals on confined atoms by penetrable walls and contrasting their results with those obtained by the HF method. For this purpose, we analyze the exchange energy, exchange potential, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy, some density moments and the Fermi hole. Furthermore, we present the impact of the correlation contribution on some properties. For this goal, five closed-shell atoms are considered (He, Be, Ne, Mg and Ar) and two entries for U_0 in Eq. 1; 0.0 and 0.5 a.u.

3 Results

3.1 Total energy

As a test to check the implementation of the exchange–correlation functionals in the MEXICA-C code, the total energy of the atoms considered in this work is reported in Tables 1 and 2, when Dirac, Becke88, Dirac+PW92 (DPW) and Becke88+LYP (BLYP) functionals are used and the atoms are free (non-confined). In this table, the results obtained by the STO-CAB functions are contrasted with those obtained using the aug-cc-pVQZ basis set [40], and the NWChem suite code [41]. HF results are also reported in Table 1, in order to compare these results with those obtained by Dirac and Becke88 exchange functionals.

From Tables 1 and 2, we see that our implementation is in good agreement with regard to results obtained by NWChem with the aug-cc-pVQZ basis set. Naturally, these results give us confidence of the KS implementation done in the MEXICA-C code. In Table 1 there is an important

Table 1 Total energy in atomic units for some closed-shell atoms obtained by using Gaussian functions (aug-cc-pVQZ) and STO-CAB functions

Atom	Aug-cc-pVQZ			STO-CAB		
	HF	Dirac	Becke88	HF	Dirac	Becke88
He	-2.86154	-2.72350	-2.86323	-2.86168	-2.72369	-2.86338
Be	-14.57298	-14.22323	-14.56630	-14.57302	-14.22342	-14.56635
Ne	-128.54469	-127.48814	-128.58753	-128.54710	-127.49135	-128.59007
Mg	-199.61424	-198.24429	-199.62995	-199.61464	-198.24954	-199.63194
Ar	-526.81692	-524.51367	-526.79722	-526.81751	-524.51896	-526.79974

Exchange-only comparison

Table 2 Total energy in atomic units for some closed-shell atoms obtained by using Gaussian functions (aug-cc-pVQZ) and STO-CAB functions

Atom	Aug-cc-pVQZ		STO-CABF	
	DPW	BLYP	DPW	BLYP
He	-2.83431	-2.90691	-2.83450	-2.90691
Be	-14.44641	-14.66145	-14.44660	-14.66115
Ne	-128.2273	-128.97044	-128.23053	-128.97159
Mg	-199.13093	-200.09059	-199.13605	-200.09090
Ar	-525.93604	-527.54847	-525.94133	-527.54825

result that has been pointed out several times; approximated exchange-correlation functionals do not satisfy the variational principle [42–45]. This fact is related to the N-representability problem in density-functional-theory [46], and this is evidenced when Becke88 total energy is compared with those results predicted by the HF theory, which is based on the variational principle. If this behavior is presented for free atoms then we must expect a similar behavior for confined systems.

For atoms confined by penetrable walls, we have found a similar behavior for total energy among the atoms considered in this work. For example, the total energy behavior for He and Be confined by $U_0 = 0.5$ a.u. is depicted in Fig. 1. The energy difference between confined and non-confined atom is plotted in this figure, for that reason when R_c is large, this energy difference goes to zero. Contrary to this behavior, this energy difference is increased when the confinement radius is reduced. It is worth noting that such a behavior is similar in atoms confined by impenetrable walls [3, 7, 30]. One result to be noted in this plot is the response obtained by Dirac and Becke88 exchange functionals, where it is evident that both functionals underestimate the energy difference with respect to HF (see Fig. 1a). In addition, this response is bigger for atoms with high polarizability, like Be and Mg, than for atoms with low polarizability, like He, Ne and Ar. The N-representability problem mentioned for free atoms is also presented for confined atoms. For example, for Mg with $R_c = 3.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u., the total energy from Becke88 is -199.28936 a.u., whereas

that HF predicts -199.17378 a.u. Thus, the Becke88 exchange-only functional gives 3.15 eV below of the HF estimation.

In general, we have found that the inclusion of correlation effects do not change the energy differences behavior as a function of R_c (see Fig. 1b), although total energies between exchange-correlation and exchange-only are different; always the total energy obtained by exchange-correlation functionals is lower than that obtained by using exchange-only functionals for any confinement radius.

3.2 Energy contributions

The exchange energy behavior for the atoms considered in this work present a similar behavior between themselves. As one example, the exchange energy for the helium atom confined by two finite potentials is reported in Table 3. For both penetrable walls, the exchange energy obtained by Dirac and Becke88 functionals is contrasted with the exact exchange obtained with HF orbitals.

The exchange energy (XE) obtained by the HF method exhibits an interesting behavior. When the atom starts to be confined the XE is increased in an important way when the barrier height is bigger, for example, at $R_c = 2.0$ a.u. this quantity presents an increment above of the 4.8 % for $U_0 = 0.5$ a.u. and for $U_0 = 0.0$ a.u. the increment is of 1.2 %, with respect to the free atom. However, for small confinement radii the XE suffers a dramatic decrement. From Table 3, for $R_c = 0.7$ a.u. the XE has been reduced in 24.5 % for $U_0 = 0.5$ a.u. and 38.7 % for $U_0 = 0.0$ a.u. The most important result obtained from this table is that the behavior exhibited by the HF method is not reproduced by Dirac and Becke88 exchange functionals, since for both functionals the exchange energy is increased in regions where HF predicts a different behavior. This result is observed for all atoms considered in this work. The Mg atom is another example where this result is evident, as this is appreciated in Fig. 2. For this atom, clearly Dirac and Becke88 exchange functionals present a failure to reproduce the behavior exhibited by the exact exchange, not only the numerical result since the general trend is also incorrect.

Table 3 Exchange energy, in atomic units, for helium atom confined by two finite potentials, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u.

Atom	$U_0 = 0.0$ a.u.			$U_0 = 0.5$ a.u.		
	HF	Dirac	Becke88	HF	Dirac	Becke88
0.7	-0.6291	-1.0294	-1.2150	-0.7747	-1.1131	-1.3074
0.8	-0.7523	-1.0070	-1.1859	-0.8991	-1.0882	-1.2762
1	-0.9036	-0.9577	-1.1288	-1.0358	-1.0357	-1.2143
2	-1.0386	-0.8596	-1.0224	-1.0752	-0.8999	-1.0638
3	-1.0295	-0.8530	-1.0162	-1.0365	-0.8636	-1.0264
4	-1.0263	-0.8529	-1.0161	-1.0274	-0.8550	-1.0180
5	-1.0258	-0.8528	-1.0161	-1.0260	-0.8532	-1.0164
10	-1.0258	-0.8528	-1.0161	-1.0258	-0.8528	-1.0161

Table 4 Exchange, correlation and exchange-correlation energies, in atomic units, for Mg atom confined by two finite potentials, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u.

R_c	$U_0 = 0.0$ a.u.			$U_0 = 0.5$ a.u.		
	Exchange	Correlation	Ex.-correl.	Exchange	Correlation	Ex.-correl.
2.0	-16.1188	-0.4673	-16.5861	-16.2582	-0.4752	-16.7333
2.5	-16.0797	-0.4666	-16.5462	-16.1967	-0.4725	-16.6692
3.0	-16.0511	-0.4645	-16.5157	-16.1402	-0.4693	-16.6094
3.5	-16.0337	-0.4629	-16.4965	-16.0981	-0.4667	-16.5648
6.0	-15.9873	-0.4595	-16.4468	-16.0061	-0.4611	-16.4672
8.0	-15.9869	-0.4595	-16.4463	-15.9906	-0.4598	-16.4504
10.0	-15.9863	-0.4594	-16.4458	-15.9872	-0.4595	-16.4467

These result correspond to BLYP exchange-correlation functional

The results presented for He and Mg are similar to those presented by all atoms considered in this work. Thus, we conclude that Dirac and Becke88 exchange potentials are unable to reproduce the behavior exhibited by the exact exchange obtained by the HF method for atoms confined by penetrable walls.

With DPW and BLYP exchange-correlation functionals, we explore the correlation contribution. As one example, the exchange-correlation contributions, from BLYP, for Mg atom are presented in Table 4, where we are reporting results obtained for $U_0 = 0.0$ and $U_0 = 0.5$ a.u. For both potentials the exchange energy is increased, as it was discussed above with an exchange-only functional, when R_c is reduced. In addition, the correlation energy predicted by LYP show the same behavior than that observed for the exchange energy, although with different rate. This behavior on exchange and correlation is mapped on the full exchange-correlation results. Same results are observed for the set of atoms considered in this work. Therefore, exchange-correlation functionals predict bigger contributions for confined atoms than for free atoms. This result is quite different with respect to HF method and at this moment we cannot compare with a correlated method based on the wave-function, since there are not reported implementations of these methods for atoms confined by penetrable walls.

3.3 Orbital energies and exchange potentials

The wrong asymptotic behavior is one of the most important issues presented by approximate Kohn–Sham potentials. For LDA and GGA potentials, it is well-known that their asymptotic behavior is the responsible to predict high occupied orbital energies [47–49], in particular, for the highest occupied molecular orbital [50–52]. Usually, for atoms or molecules, the HOMO energy (ϵ_H) exhibits the inequality $\epsilon_H^{\text{LDA,GGA}} > \epsilon_H^{\text{HF}}$. The main reason of this inequality is that

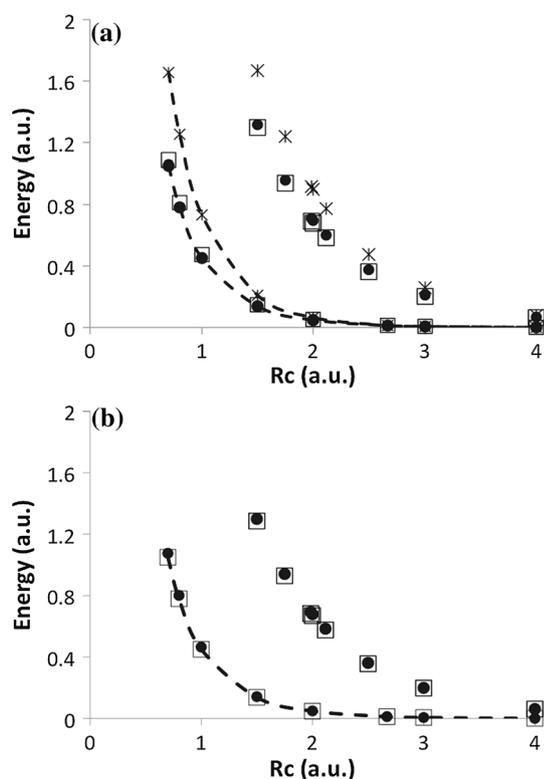
$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_x \rightarrow -\frac{1}{r} \quad (14)$$

is not satisfied for LDA and GGA potentials. We must bear in mind that this conclusion has been pointed out for systems where there are no spatial restrictions. Now, in this work the HOMO energy behavior is explored for atoms spatially restricted by one potential where the electron density starts to be cancelled in regions where the asymptotic limit is not necessarily included.

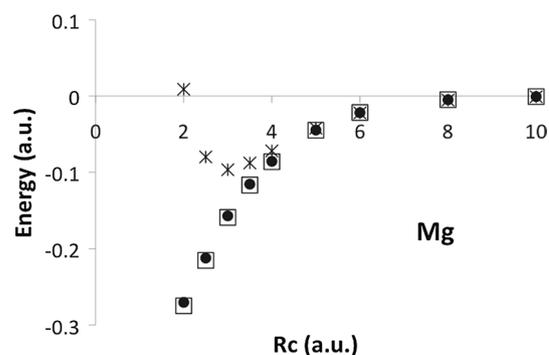
The HOMO energy as a function of R_c , for the Mg atom confined by two finite potentials is reported in Table 5. Let us discuss exchange-only results. From this table, it is evident that for $R_c = 10.0$ a.u., $\epsilon_H^{\text{HF}} < \epsilon_H^{\text{Becke88}} < \epsilon_H^{\text{Dirac}}$, as it has been observed for free atoms. For impenetrable and penetrable walls, it is recognized that always ϵ_H^{HF} goes up

Table 5 HOMO energy, in atomic units, for Mg atom confined by two finite potentials, $U_0 = 0.0$ a.u. and $U_0 = 0.5$ a.u.

R_c	$U_0 = 0.0$ a.u.					$U_0 = 0.5$ a.u.				
	HF	Dirac	Becke88	PWLS	BLYP	HF	Dirac	Becke88	PWLS	BLYP
1.5	0.0021	-0.0541	-0.0632	-0.0935	-0.0868	0.5024	-0.4834	-0.4804	-0.4736	-0.4740
2.0	-0.0197	-0.1412	-0.1487	-0.1787	-0.1716	-0.3527	-0.2288	-0.2198	-0.1856	-0.1922
2.5	-0.1041	-0.1934	-0.2010	-0.2314	-0.2236	-0.1308	-0.1103	-0.1001	-0.0669	-0.0738
3.0	-0.1631	-0.1997	-0.2073	-0.2360	-0.2285	-0.0114	-0.0343	-0.0244	-0.0085	-0.0013
3.5	-0.1972	-0.1770	-0.1855	-0.2151	-0.2072	-0.0985	-0.0153	-0.0251	-0.0571	-0.0504
6.0	-0.2467	-0.1515	-0.1582	-0.1832	-0.1759	-0.2344	-0.1199	-0.1273	-0.1571	-0.1484
8.0	-0.2520	-0.1420	-0.1487	-0.1756	-0.1677	-0.2495	-0.1370	-0.1439	-0.1719	-0.1637
10.0	-0.2529	-0.1421	-0.1489	-0.1755	-0.1677	-0.2524	-0.1410	-0.1478	-0.1749	-0.1669

**Fig. 1** Total energy difference, in atomic units, obtained using Hartree–Fock (*asterisk*), LDA (*black points*) and GGA (*blank squares*) methods, as a function of the confinement radius R_c for He (*connected points*) and Be (*non-connected points*) atoms confined by a finite potential with $U_0 = 0.5$ a.u. The free atom is the reference used in this energy difference. **a** Exchange-only calculations. **b** Exchange-correlation calculations

when the confinement radius is reduced [3, 22, 25, 30]. For atoms and barrier heights considered in this study, this behavior is also obtained for Dirac and Becke88 potentials, as this is corroborated in Table 5. However, the increments observed for ϵ_H show different rates between HF and Dirac or Becke88 potentials. In fact, for some confinement radii,

**Fig. 2** Exchange energy change, in atomic units, obtained using Hartree–Fock (*asterisk*), Dirac (*black points*) and Becke (*blank squares*) methods, as a function of the confinement radius R_c for Mg atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.5$ a.u. The free atom is the reference in this energy difference

$\epsilon_H^{\text{Becke}} < \epsilon_H^{\text{Dirac}} < \epsilon_H^{\text{HF}}$, for both values of U_0 . This result has important implications on the ionization potential (I) exhibited by atomic systems. It is well-known that Koopmans' theorem gives reasonable estimations of ionization potentials through the relation $I = -\epsilon_H$ [27]. From Table 5, it is observed that in the region $R_c \in [1.5, 2.0]$ a.u. the HOMO energy is not bound anymore since $U_0 = 0.0$ a.u. This result suggests that the confinement induces the ionization on this atom. From the same table, clearly within this region Dirac and Becke88 potentials provide $\epsilon_H < 0$. Thus, contrary to the HF response, Dirac and Becke88 potentials predict a neutral Mg atom for such confinements instead of a cation. For $U_0 = 0.5$ a.u., when $R_c < 2.5$ a.u. all methods considered in this study predict $\epsilon_H > 0$, for this region the corresponding electron is still trapped by the external potential and the atom is neutral, except for HF with $R_c = 1.5$ a.u. From this table, there is no a doubt that $\epsilon_H^{\text{Becke}} < \epsilon_H^{\text{Dirac}} < \epsilon_H^{\text{HF}}$. Therefore, the confinement imposed by a finite potential induces, for some confinement radii, deeper ϵ_H^{KS} than ϵ_H^{HF} .

When a correlation potential is included in the KS equations, the orbital energy ϵ_{H} , for small confinement radii, exhibits lower values with regard to exchange-only potentials and consequently a bigger deviation is observed when they are contrasted with respect to HF. Evidently, correlation methods based on the wave-function are required for confined atoms in order to check the performance of exchange-correlation functionals.

The Fermi hole is another quantity used in this work to show the differences between HF and KS exchange-only functionals. In this article, the Fermi hole is evaluated for closed-shell systems from the definition [53]

$$\Delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{2}{\rho(\mathbf{r}_2)} \left[\sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_i(\mathbf{r}_2)|^2 + \sum_{i,j;i \neq j}^{N/2} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2)^* \psi_j(\mathbf{r}_1)^* \psi_j(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (15)$$

In Fig. 3, $\Delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ is presented for the Be atom under two confinement radii, $R_c = 30.0$ and $R_c = 1.985$ a.u. The first one represents the free atom, and the second one is related to the confinement where $\epsilon_{\text{H}}^{\text{HF}} \approx 0$. In these plots, just HF and Becke88 methods are compared since Dirac results are quite similar to those obtained by Becke88. For large confinement radii, there are small differences between $\Delta_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ and the corresponding Fermi hole obtained from KS. However, for confinements imposed by a small R_c , the differences are enhanced for large values of $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Thus, for these regions the non-locality exhibited by $\Delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ is not recovered by the exchange-only functionals tested in this work.

In this work, an exchange-only comparison is made between HF and KS. By using HF as reference, Dirac and Becke88 functionals predict a different behavior for exchange and orbital energies, indicating that these functionals fail to predict correctly the electron structure of atoms confined by penetrable walls. It is important to mention that such discrepancies cannot be detected in free atoms.

The behavior presented by HF or KS orbitals is commanded by the corresponding exchange potential. Dirac exchange potential obtained for $R_c = 0.7183$ a.u. and $R_c = \infty$ with $U_0 = 0.0$ a.u. is depicted in Fig. 4 for Ne. For this atom, small confinement radii are necessary to obtain an important response on total and orbital energies. For $R_c = 0.7183$ a.u. the exchange potential shows deviations with respect to the free atom, mainly for $r < 10.0$ a.u., as this is appreciated from Fig. 4. The biggest differences observed in this comparison deserve special attention since for a small confinement radius (solid line) the Dirac potential is deeper than that observed for the free atom. In

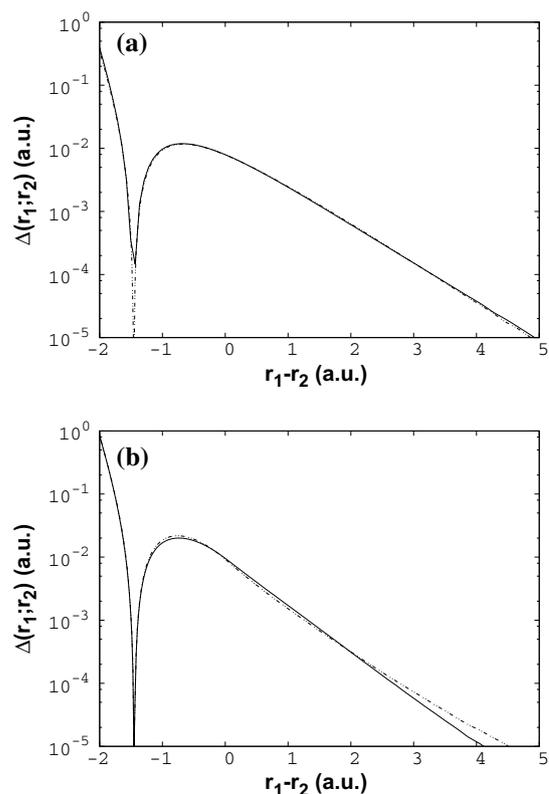


Fig. 3 Fermi hole, in atomic units, obtained using Hartree-Fock (dotted line) and Becke88 exchange-only functional (solid line), for Be atom. **a** $R_c = 30.0$ a.u., **b** $R_c = 1.985$ a.u. In both cases $U = 0.0$ a.u. and $|\mathbf{r}_1| = 2.0$ a.u.

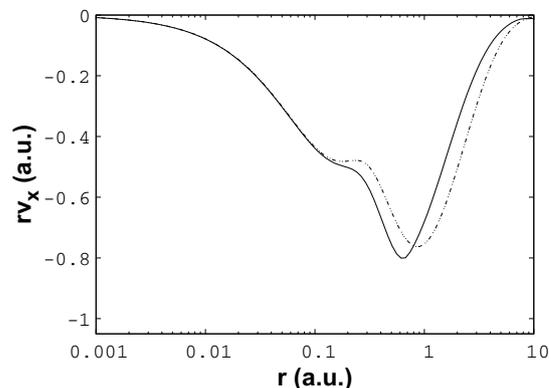


Fig. 4 Exchange potential, in atomic units, obtained using Dirac functional for two confinement radii ($R_c = 0.7183$ a.u., solid line and $R_c = 30.0$ a.u., dashed line) for Ne atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ a.u.

addition, the structure (maxima and minima) of the Dirac potential in a free atom is changed when the atom is submitted to small confinements. In Fig. 5, the Dirac exchange potential is reported for the Ar atom, where the small confinement radius produces a deeper potential, like in Fig. 4.

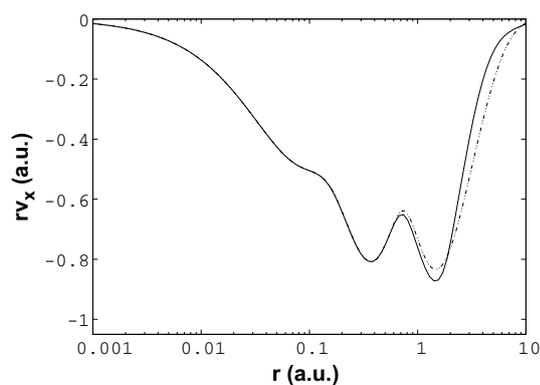


Fig. 5 Exchange potential, in atomic units, obtained using Dirac functional for two confinement radii ($R_c = 2.0$ a.u., *solid line* and $R_c = 60.0$ a.u., *dashed line*) for Ar atom confined by a finite potential with $U_0 = 0.0$ a.u.

The results obtained for ϵ_H between KS and HF suggest that the potential obtained by Dirac or Becke88 functionals is wrong since such potentials must give higher ϵ_H for small confinement radii. Thus, plots in Figs. 4 and 5 must be modified when the correct exchange potential is considered. Inclusion of the correlation contribution does not affect in an important way to the KS potential, with respect to an exchange-only potential. We conclude that essential exchange-only deficiencies observed for LDA and GGA, in confined atoms, cannot be corrected by LDA or GGA correlation functionals.

3.4 Moments of the electron density

From the previous section, clearly $\epsilon_H^{\text{Dirac,Becke}} < \epsilon_H^{\text{HF}}$ for small confinement radii or $\epsilon_H^{\text{Dirac,Becke}} > \epsilon_H^{\text{HF}}$ for large R_c , and consequently this result should be mapped on some moments of the electron density, for this reason $\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r \rangle$ and $\langle r^2 \rangle$ have been evaluated for each confinement radii. Dirac and Becke88 exchange functionals give similar results between themselves for $\langle r^{-1} \rangle$ and $\langle r \rangle$. However, for $\langle r^2 \rangle$, these exchange functionals give values with important differences. For this reason, we report results only related to this moment of the density.

Two systems are considered to show the difference between $\langle r^2 \rangle_{\text{KS}}$ and $\langle r^2 \rangle_{\text{HF}}$, one compact atom (Ar) and one polarizable (Mg). In Fig. 6, this difference is presented for several confinement radii, with $U_0 = 0.0$ a.u., for the mentioned atoms. As we expected, a large response was obtained for Mg, and for Ar the response was small when these atoms are submitted under confinement. The result to be mentioned is that Dirac and Becke88 functionals predict $\langle r^2 \rangle$ quite similar between themselves and they differ from HF for some confinement regions. For free atoms, KS overestimates this quantity for Ar, and it gives an

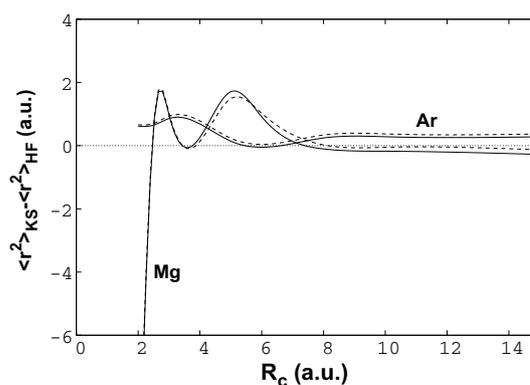


Fig. 6 $\langle r^2 \rangle_{\text{KS}} - \langle r^2 \rangle_{\text{HF}}$ as a function of the confinement radius, R_c , for Ar and Mg atoms confined by a finite potential ($U_0 = 0.0$ a.u.). Two exchange-only functionals are used; Dirac (*dashed line*) and Becke88 (*solid line*)

underestimation for Mg, with respect to HF results, independently if Dirac or Becke88 functionals is used. With respect to confinement effects on $\langle r^2 \rangle$, for both atoms of Fig. 6 it is clear that the differences, with respect to HF, are more evident for small confinement radii. In particular, when Mg is almost ionized there are large differences between HF and KS, since in this region HF predicts large values for $\langle r^2 \rangle$. Such a result has sense because the HOMO is delocalized. However, contrary to this behavior, KS predicts a localized HOMO and consequently $\langle r^2 \rangle_{\text{KS}} < \langle r^2 \rangle_{\text{HF}}$. This effect was observed also for Be.

The discrepancies between LDA and GGA exchange-only functionals with HF results are not alleviated if correlation functionals are considered in the solution of the KS equations. We found differences among exchange-only and exchange-correlation results for $\langle r^2 \rangle$ around 1 %, with smaller values for this quantity when the correlation contribution is included in the KS potential.

4 Conclusions

The implementation of the Kohn–Sham approach on the MEXICA-C code, to study atoms confined by penetrable walls, was tested with four exchange–correlation functionals. Results from exchange-only functionals were contrasted with those obtained by the Hartree–Fock method. The basis set used in this implementation satisfies the corresponding boundary conditions and contains the correct asymptotic behavior. In order to check this implementation, the results obtained for free atoms coincide with those obtained by widely used codes as NWChem with a large basis set. Five closed-shell atoms were confined by two different finite potentials and the performance exhibited by Dirac and Becke exchange functionals is totally

wrong with respect to Hartree–Fock results. In particular, the exchange energy behavior differs appreciably from the exact exchange for small confinement radii. In addition, the highest occupied molecular orbital shows an unexpected behavior, whereas this orbital energy in the Hartree–Fock model grows up when the atom is confined, the exchange functionals tested in this work predict for some confinement regions deeper orbital energies with respect to the free atom, and for small R_c this orbital energy is lower than that obtained from Hartree–Fock. The correlation contribution to the total energy and KS potential gives same trends than those observed for exchange-only functionals. Unfortunately, there are no references to conclude if the results obtained for this small piece of the total energy is correctly described for confined atoms by correlation functionals.

Evidently, additional exchange and correlation functionals must be implemented in the MEXICA-C code in order to check their performance for atoms confined by this kind of spatial restrictions and to carry out a systematic study of exchange and correlation contributions under these circumstances. This effort is priority in our group and soon we will present results on this direction. In our opinion, this type of confinement opens one possibility to test exchange–correlation functionals, in addition to the sets of atoms and molecules considered in the design of new functionals.

Acknowledgments The authors thank the facilities provided by the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. M.-A. Martínez-Sánchez and M. Rodríguez-Bautista thank CONACYT, México, by the scholarships 574390 and 283261, respectively. This manuscript is dedicated to Professor Alberto Vela who induced to R. Vargas and J. Garza to the world of confined atoms.

References

1. Michels A, De Boer J, Bijl A (1937) Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica* 4:981–994
2. Sommerfeld A, Welker H (1938) Artificial limiting conditions in the kepler problem. *Ann Phys* 32:56–65
3. Ludeña EV (1978) SCF Hartree–Fock calculations of ground-state wavefunctions of compressed atoms. *J Chem Phys* 69:1770–1775
4. Ley-Koo E, Rubinstein S (1979) The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls. *J Chem Phys* 71:351–357
5. Gorecki J, Byers-Brown W (1988) Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 21:403–410
6. Marin JL, Cruz SA (1992) Use of the direct variational method for the study of one- and two-electron atomic systems confined by spherical penetrable boxes. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 25:4365
7. Garza J, Vargas R, Vela A (1998) Numerical self-consistent-field method to solve the Kohn–Sham equations in confined many-electron atoms. *Phys Rev E* 58:3949–3954
8. Connerade JP, Dolmatov V (1998) Controlling orbital collapse from inside and outside a transition element. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 31:3557–3564
9. Connerade JP, Dolmatov V, Lakshmi PA (2000) The filling of shells in compressed atoms. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 33:251–264
10. Connerade JP, Kengkanb P, Semaoune R (2001) Confined atoms in clusters bubbles dots and fullerenes. *J Chin Chem Soc* 48:265–274
11. Sarsa A, Le Sech C (2011) Variational Monte Carlo method with dirichlet boundary conditions: application to the study of confined systems by impenetrable surfaces with different symmetries. *J Chem Theory Comput* 7:2786–2794
12. Sarsa A, Buendía E, Gálvez FJ (2014) Study of confined many electron atoms by means of the POEP method. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 47:185002
13. Scelta D, Ceppatelli M, Santoro M, Bini R, Gorelli FA, Perucchi A, Mezouar M, van der Lee A, Haines J (2014) High pressure polymerization in a confined space: conjugated chain/zeolite nanocomposites. *Chem Mat* 26:2249–2255
14. Sabirov DS, Tukhbatullina AA, Bulgakov RG (2015) Compression of methane endofullerene CH₄@C-60 as a potential route to endohedral covalent fullerene derivatives: a DFT study. *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct* 23:835–842
15. Nascimento EM, Prudente FV, Guimaraes MN, Maniero AM (2011) A study of the electron structure of endohedrally confined atoms using a model potential. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 44:015003
16. Cortés-Santiago A, Vargas R, Garza J (2012) Noble gases engaged by the C-60 increase their chemical reactivity. *J Mex Chem Soc* 56:270–274
17. Baltenkov AS, Manson ST, Msezane AZ (2015) Jellium model potentials for the C-60 molecule and the photoionization of endohedral atoms, A@C-60. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 48:185103
18. García V, Zorrilla D, Fernández M (2013) Electronic confinement effects on the reaction field type calculations of solvent effects. *Int J Quantum Chem* 113:2172–2179
19. García V, Zorrilla D, Sánchez-Márquez J, Fernández-Núñez M (2016) Simplified box orbitals (SBO) for H To Ar atoms: exact expressions, SBO-3G approximations, and relations with the ZDO approximation. *Int J Quantum Chem* 116:1303–1312. doi:10.1002/qua.25178
20. Cruz SA (2009) Thomas–Fermi–Dirac–Weizsacker density functional formalism applied to the study of many-electron atom confinement by open and closed boundaries. *Adv Quantum Chem* 57:255–283
21. Díaz-García C, Cruz SA (2008) Many-electron atom confinement by a penetrable spherical box. *Int J Quantum Chem* 108:1572–1588
22. Rodríguez-Bautista M, Díaz-García C, Navarrete-López AM, Vargas R, Garza J (2015) Roothaan’s approach to solve the Hartree–Fock equations for atoms confined by soft walls: basis set with correct asymptotic behavior. *J Chem Phys* 143:34103
23. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 140:A1133–A1138
24. Sen KD, Garza J, Vargas R, Vela A (2000) Atomic ionization radii using Janak’s theorem. *Chem Phys Lett* 325:29–32
25. García-Hernández E, Díaz-García C, Vargas R, Garza J (2014) Implementation of the electron propagator to second order on GPUs to estimate the ionization potentials of confined atoms. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 47:185007
26. García-Hernández E, Díaz-García C, Vargas R, Garza J (2013) Four-index integral transformation in many-body perturbation theory and electron propagator to second order on GPUs for confined atoms. *AIP Conf Proc* 1558:1528

27. Koopmans T (1933) The classification of wave functions and eigen-values to the single electrons of an atom. *Physica* 1:104–113
28. Perdew JP, Schmidt K (2001) Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf Proc* 577:1–20
29. Mattsson AE (2002) In pursuit of the divine functional. *Science* 298:759–760
30. Garza J, Hernández-Pérez JM, Ramírez JZ, Vargas R (2012) Basis set effects on the Hartree-Fock description of confined many-electron atoms. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 45:015002
31. Froese-Fischer C (1977) *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach*. A Wiley-Interscience publication, New York
32. Jeffrey A, Dai HH (2008) *Handbook of mathematical formulas and integrals*, 4th edn. Academic Press, New York
33. Garza J, Vargas R (2009) Comparative study between the Hartree-Fock and Kohn-Sham models for the lowest singlet and triplet states of the confined helium atom. *Adv Quantum Chem* 57:241–254
34. Young TD, Vargas R, Garza J (2016) A Hartree-Fock study of the confined helium atom: local and global basis set approaches. *Phys Lett A* 380:712–717
35. Raffanetti RC (1973) Even-tempered atomic orbitals. 2. Atomic SCF wavefunctions in terms of even-tempered exponential bases. *J Chem Phys* 59:5936–5949
36. Dirac PAM (1930) Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc Camb Phil Soc* 26:376–385
37. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100
38. Perdew JP, Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. *Phys Rev B* 45:13244–13249
39. Lee CT, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys Rev B* 37:785–789
40. Woon DE, Dunning TH (1994) Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. 4. Calculation of static electrical response properties. *J Chem Phys* 100:2975–2988
41. Valiev M, Bylaska EJ, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, Van Dam HJJ, Wang D, Nieplocha J, Apra E, Windus TL, de Jong W (2010) NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comp Phys Comm* 181:1477–1489
42. Kryachko ES, Ludeña EV (1991) Formulation of N-representable and epsilon-representable density-functional theory. 1. Ground-states. *Phys Rev A* 43:2179–2193
43. Ludeña EV (2004) Is the Hohenberg-Kohn-Sham version of DFT a semi-empirical theory? *Theochem J Mol Struct* 709:25–29
44. Ludeña EV, Lopezboada R, Maldonado JE, Valderrama E, Kryachko E, Koga T, Hinze J (1995) Local-scaling transformation version of density-functional theory. *Int J Quantum Chem* 56:285–301
45. Kryachko ES, Ludeña EV (2014) Density functional theory: foundations reviewed. *Phys Rep Rev Sec Phys Lett* 544:123–239
46. Ayers PW, Liu S (2007) Necessary and sufficient conditions for the N-representability of density functionals. *Phys Rev A* 75(2):022514
47. Cencek W, Szalewicz K (2013) On asymptotic behavior of density functional theory. *J Chem Phys* 139:24104
48. Baer R, Neuhauser D (2005) Density functional theory with correct long-range asymptotic behavior. *Phys Rev Lett* 94:043002
49. Carmona-Espíndola J, Gázquez JL, Vela A, Trickey SB (2015) Generalized gradient approximation exchange energy functional with correct asymptotic behavior of the corresponding potential. *J Chem Phys* 142:54105
50. Lembarki A, Rogemond F, Chermette H (1995) Gradient-corrected exchange potential with the correct asymptotic-behavior and the corresponding exchange-energy functional obtained from the virial theorem. *Phys Rev A* 52:3704–3710
51. Garza J, Nichols JA, Dixon DA (2000) The optimized effective potential and the self-interaction correction in density functional theory: application to molecules. *J Chem Phys* 112:7880–7890
52. Garza J, Nichols JA, Dixon DA (2000) The Hartree product and the description of local and global quantities in atomic systems: a study within Kohn-Sham theory. *J Chem Phys* 112:1150–1157
53. Luken WL, Beratan DN (1982) Localized orbitals and the Fermi hole. *Theor Chim Acta* 61:265–281