



Universidad de los Andes.

Aplicación de Redes Neuronales Artificiales para la Localización de las Capas Atómicas del C, Si, Ge, y Sn.

www.bdigital.ula.ve

Adolfo David Barrios De La Ossa

Universidad de los Andes.
Ciencias Básicas, Posgrado de Física de la Materia Condensada.
Mérida, Venezuela.
2023

Aplicación de Redes Neuronales Artificiales para la Localización de las Capas Atómicas del C, Si, Ge, y Sn.

Adolfo David Barrios De La Ossa

Tesis de grado presentada como requisito para optar al título de:
Doctor en Física de la Materia Condensada.

www.bdigital.ula.ve

Director:
Ph.D. Luis Rincón

Línea de Investigación:
Grupo de Química Teórica y Computacional.

Universidad de los Andes.
Ciencias básicas, Posgrado de Física de la Materia Condensada.
Mérida, Venezuela.
2023.

Dedico esta tesis a mi amada esposa, Angely, quien me apoyó y motivaba a continuar en los momentos en los que flaqueé.

A mis hijas, Victoria y Angelita, a quienes he privado de algunos momentos de mi compañía y asistencia por estar absorto en mi tesis.

A mis padres, José y Luisa, que me alentaron en todo momento pidiendo resultados.

A mis suegros, Moisés y Carmen, quienes siempre estuvieron pendientes del término de mi tesis.

A mis hermanitas; Luisa, Julia, Patricia y Betsy, por creer en mis capacidades y siempre pensar que culminaría esta investigación.

A mis hermanos, Alde y Jose, quienes con admiración aplauden mis logros.

A mis cuñados; César, Alex, Javier y Harold, quienes ciegamente creen en que alcanzo lo que me propongo.

A mis queridos sobrinos y sobrinas, quienes me ven con especial admiración.

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

Agradezco a mi Tutor por dedicarme el tiempo y la paciencia para lograr culminar este trabajo, a mis Jurados por cada uno de sus aportes que en todo momento me ayudaron a mejorar, al coordinador del posgrado Dr. Alfonso Rodríguez quien fue clave en todo este proceso, al profe Dr. Jesús Marquina quien en un principio fue clave en este proceso y a la Universidad de los Andes por permitirme realizar mis estudios de doctorado.

www.bdigital.ula.ve

Resumen

Se presenta un funcional de densidad de energía cinética semilocal basado en una red neuronal artificial para predecir la estructura de capas de cada uno de los átomos estudiados. La densidad electrónica y su gradiente se emplean como variables explicativas para la red neuronal y la densidad de energía cinética como variable de respuesta. Se construyó una base de datos propia con el programa Gaussian haciendo un cálculo Hartree Fock para cada átomo estudiado, se obtuvo un archivo de datos con el cual se obtuvo la densidad electrónica para luego calcular su gradiente, el programa arrojó la función de onda y con ésta se calculó la densidad electrónica. Algunos trabajos previos a éste han adoptado las densidades electrónicas y sus gradientes hasta el tercer orden como variables explicativas en la red neuronal artificial y la densidad de energía cinética de Kohn-Sham como variable de respuesta en átomos y moléculas, donde la inclusión de los gradientes de orden superior reduce la desviación de las energías cinéticas totales de los cálculos de Kohn-Sham de forma escalonada. También se ha calculado la densidad de carga electrónica alrededor de átomos, donde el modelo utilizado se formula como un mensaje neural que pasa por un grafo, que consta de vértices de átomos que interactúan y vértices de puntos de consulta especial para los que se predice la densidad de carga. Los resultados obtenidos en nuestro trabajo describieron de forma satisfactoria lo esperado para predecir la estructura del Carbono, Silicio, Germanio y Estaño.

Palabras claves: Densidad Electrónica, Red Neuronal, Estructura de Capas, Tensor Flow, Gaussian, Hartree Fock.

Abstract

A semilocal kinetic energy density functional based on an artificial neural network is presented to predict the shell structure of each of the studied atoms. The electron density and its gradient are used as explanatory variables for the neural network and the kinetic energy density as the response variable. An own database was built with the Gaussian program, making a Hartree Fock calculation for each atom studied, a data file was obtained with which the electron density was obtained and then its gradient was calculated, the program yielded the wave function and with this was calculated as the electron density. Some works prior to this one have adopted the electron densities and their gradients up to the third order as explanatory variables in the artificial neural network and the Kohn-Sham kinetic energy density as a response variable in atoms and molecules, where the inclusion of the gradients of higher order reduces the deviation of the total kinetic energies from the Kohn-Sham calculations in a stepwise fashion. The electronic charge density around atoms has also been calculated, where the model used is formulated as a neural message passing through a graph, consisting of vertices of interacting atoms and vertices of special query points for which the density is predicted. charge density. The results obtained in our work satisfactorily described what was expected to predict the structure of Carbon, Silicon, Germanium and Tin.

Keywords: Electron Density, Layer Structure, Tensor Flow, Gaussian, Neural Network, Hartree Fock.

Contenido

Agradecimientos	IV
Resumen	v
Abstract	VI
1. Introducción	2
1.1. Planteamiento del Problema	4
1.2. Justificación	4
1.3. Objetivos	5
1.3.1. Objetivo General	5
1.3.2. Objetivos Específicos	5
2. Marco Teórico	6
2.1. Redes Neuronales Artificiales	6
2.1.1. Neurona Artificial	6
2.1.2. Red Neuronal Artificial	7
2.1.3. Estructura de una Red Neuronal Artificial	7
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	10
2.2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn.	11
2.2.2. Teorema Variacional de Hohenberg-Kohn	13
2.2.3. Método de Kohn-Sham	13
2.2.4. Aproximación de la Densidad Local (LDA)	16

2.2.5. Energía Total del Sistema	17
3. Metodología	19
3.1. Construcción del Funcional de Densidad de Energía Cinética (KEDF)	19
3.2. Red Neuronal Artificial Utilizada.	20
3.3. Recursos Computacionales	21
4. Resultados	23
4.1. Funcionales Probados	23
4.1.1. Aproximaciones de Expansión de Gradiente (Locales)	25
4.1.1.1. GEA0	25
4.1.1.2. GEA2	25
4.1.1.3. GEA4	25
4.1.1.4. GEA6	25
4.1.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)(Semilocales)	26
4.1.2.1. TF λ W	26
4.1.2.2. TF-N	27
4.1.2.3. ABSP	27
4.1.2.4. GR	27
4.1.2.5. Pearson	27
4.1.2.6. DK	28
4.1.2.7. VSK	28
4.1.2.8. Ernzerhof	28
4.1.2.9. LLP	29
4.1.2.10. OL1 y OL2	29
4.1.2.11. Thakkar	29
4.1.2.12. B86A, B86B, DK87, PW86, PW91	30
4.1.2.13. LG	30
4.1.2.14. FR-B88 y FR-PW86	30
4.1.2.15. PBE-TW, APBEK y revPBE	31
4.1.2.16. PBE2,PBE3,PBE4 y exp4	31

4.1.2.17. VT84F	32
4.1.2.18. LKT	32
4.1.2.19. PG	32
4.1.2.20. WPBEK	32
4.1.2.21. $CR\beta$	33
4.1.3. Aproximaciones meta-GGA.	33
4.1.3.1. MGGA	33
4.1.3.2. modAPBEz y modAPBEq	34
4.1.3.3. PGSL β	35
4.1.3.4. θ	35
4.1.3.5. mGEA4	35
4.2. Densidad Electrónica	36
4.2.1. Carbono	38
4.2.2. Silicio	38
4.2.3. Germanio	38
4.2.4. Estaño	39
4.3. Gradiente de la Densidad Electrónica	39
4.3.1. Carbono	40
4.3.2. Silicio	40
4.3.3. Germanio	41
4.3.4. Estaño	41
5. Conclusiones	42
Bibliografía	44

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad el método más utilizado para calcular los estados electrónicos en átomos, moléculas y sólidos es la teoría del Funcional de la densidad (DFT). Los Teoremas Hohenberg y Kohn demostraron[1], que para un sistema con muchos electrones bajo un potencial externo basta con conocer la densidad electrónica para describir su estado fundamental, ésta es la base del DFT. Es decir, la energía total de los electrones puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica. La versión DFT de Kohn-Sham (KS) supone que la energía total está compuesta por cuatro contribuciones: la energía cinética (KE), la energía de interacción de los electrones con el potencial externo, la repulsión clásica coulombiana entre electrones y la energía de intercambio y correlación (XC). Donde, la segunda y tercera contribuciones se conoce la función exacta de la densidad electrónica; mientras que las otras dos son calculadas por aproximaciones, dado que no existen fórmulas exactas[2]. Los funcionales para el cálculo aproximado de la cuarta contribución han sido desarrollados con éxito[3]. Para la primera contribución, la energía cinética, se utiliza generalmente la expresión de KS[4], que contiene un conjunto de orbitales en lugar de un funcional específico. Resolver la ecuación KS tiene un costo computacional que depende del número de orbitales elevado al cubo, la escala computacional se origina a partir de la diagonalización del valor propio de la ecuación KS, esto hace que los cálculos obtenidos por el DFT de KS (DFT-KS) sean los esperados en términos computacionales y de exactitud. El costo computacional del cálculo del Funcional de Densidad de Energía Cinética (KEDF) es menor en el DFT de orbitales libres (OF-

DFT)[5–12]. Esto hace atractivo al método de los OF-DFT para cálculos moleculares a gran escala. Pero, la construcción de un KEDF no ha sido fácil.

Para la construcción del KEDF existen tres caminos: Local, Semilocal y No local. En el local se emplea el funcional Thomas-Fermi (TF) [13, 14], que es exacto cuando la densidad electrónica es constante[15]. Sólo se necesita información local de la densidad electrónica. El semilocal, además de emplear el funcional TF emplea los términos basados en la información del gradiente reducido de la de la densidad electrónica; el no local se basa en dos puntos [16–19], que contienen la densidad electrónica en dos posiciones.

Actualmente se ha aplicado a la construcción del KEDF las Redes Neuronales Artificiales (RNA), éstas relacionan variables explicativas como entradas y variables de respuesta basándose en datos de alta dimensión.

De esta manera se genera una KE no local con densidades electrónicas en dos posiciones[20]. los resultados demuestran que el KEDF construido con la RNA da información del comportamiento de la ruptura de enlace de una molécula diatómica en cálculo de OF-DFT[2]. Con este trabajo de investigación pretendemos predecir de forma precisa la estructura de capas y la energía a partir de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y el gradiente de la de la densidad electrónica $\nabla\rho(\mathbf{r})$ de los átomos de C, Si, Ge y Sn. Problema que hasta el momento está abierto a la investigación y no ha podido ser resuelto por otros investigadores. Para lograr este fin utilizaremos una Red Neuronal Artificial (RNA) multicapa.

Algunos trabajos previos a éste, han calculado la densidad electrónica utilizando las RNAs. Construyendo un funcional de densidad de energía cinética semilocal. Adoptando las densidades electrónicas y sus gradientes hasta el tercer orden como variables explicativas en la RNA y la densidad de energía cinética de Kohn-Sham (KS) como variable de respuesta en átomos y moléculas, donde la inclusión de gradientes de orden superior redujo la desviación de las energías cinéticas totales de los cálculos de KS de forma escalonada[2]. Se ha obtenido también la densidad de carga electrónica alrededor de átomos, donde el modelo utilizado se formuló como un mensaje neural que pasa por un grafo, que consta de vértices de átomos que interactúan y vértices de puntos de consulta especial para los que se predice la densidad de carga. Demostrando la precisión y escalabilidad de un modelo para moléculas, sólidos y líqui-

dos. El modelo entrenado logró errores de predicción promedio más bajos que las variaciones observadas en la densidad de carga obtenidas de las simulaciones de la teoría del funcional de la densidad utilizando diferentes funciones de correlación de intercambio[21]. Otro trabajo basado en grafos para el cálculo de la densidad electrónica, se probó en moléculas y electrolitos. Para las moléculas estudiadas, la precisión del modelo superó la variabilidad típica en la densidad electrónica obtenida de DFT realizada con diferentes funciones de intercambio y correlación[22].

1.1. Planteamiento del Problema

Reproducir la localización de las capas atómicas no es tarea fácil, ha sido todo un reto por los altos costos computacionales; en este trabajo se pretende resolver tal inconveniente sin la necesidad de una super computadora localizando las capas atómicas del Carbono (C), Silicio (Si), Germanio (Ge) y Estaño (Sn), en tiempos muy cortos utilizando un software que calcule la función de onda y así obtener la densidad electrónica para cada uno de los átomos estudiados.

1.2. Justificación

Recientemente en los trabajos de investigación se utilizan las Redes Neuronales Artificiales (RNAs) para acelerar el desarrollo de cálculos que requieren de procesos computacionales y análisis de datos, gracias a la implementación de estas redes se hace más factible el estudio de átomos, moléculas y cristales en el ámbito de la Física del Estado Sólido área del conocimiento donde muy poco se ha puesto a prueba las RNAs. Las RNAs juegan un papel importante en el campo de la Inteligencia Artificial, modelando el comportamiento del cerebro humano, en lo referente a las neuronas y sus conexiones, tratando de crear de manera artificial modelos que solucionen problemas complejos, difíciles de resolver mediante algoritmos convencionales. En este sentido la implementación de las Redes Neuronales facilitaría el manejo de datos y la obtención de los resultados que pretende éste y futuros trabajos en el campo de la Física

de la Materia Condensada.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

- Diseñar e implementar una red neuronal para reproducir la localización de las capas en átomos.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Obtener la función de onda con un cálculo Hartree Fock o de Teoría del Funcional de la Densidad.
- Calcular a partir de la función de onda la densidad electrónica de átomos.
- Implementar una red neuronal en Tensor Flow.
- Entrenar una red neuronal a partir de las densidades electrónicas de átomos y sus derivadas.
- Estimar la exactitud de los funcionales locales, semilocales y no locales usados en el presente trabajo.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Redes Neuronales Artificiales

2.1.1. Neurona Artificial

Una neurona artificial (NA) es una unidad procesadora que recibe una serie de señales o estímulos x , lo que hace las veces de sinapsis en una neurona biológica, estas señales pueden venir de otra neurona o del exterior, cada señal de entrada tiene un peso asociado w , la neurona procesa esta información y proporciona una respuesta de salida y , lo que sería el axón en una red neuronal biológica. La primera idea de una neurona artificial fue propuesta en 1943 por W. McCulloch y W. Pitts en la Universidad de Chicago[23], un esquema de esta neurona se muestra en la figura 2.1.

Esta neurona presenta dos estados un estado activo o uno inactivo. Este estado es actualizado periódicamente: calculando la suma S de cada una de sus entradas multiplicadas por el peso w correspondiente, luego suma un valor prefijado b llamado sesgo o bia; introduce este valor resultante a la función h , llamada función de activación. Es ésta función de activación quien toma la decisión de activar o no la neurona[24]. La escogencia de esta función dependerá de lo que el entrenador de la red desee como respuesta. Por ejemplo, una función de activación no

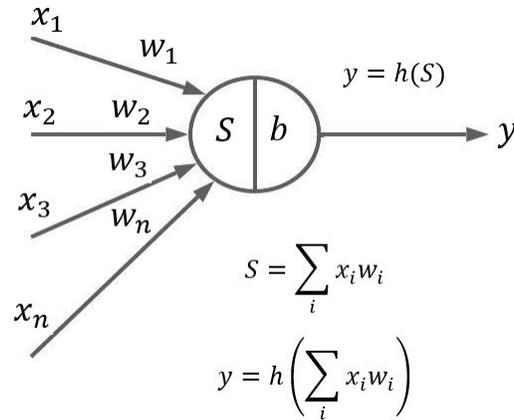


Figura 2.1: Esquema de una Neuronal Artificial (NA)

lineal ayuda a normalizar el valor de la suma S y así dar una respuesta y en un rango preestablecido e independiente de S . Si se escogiera la función Tangente Hiperbólica obtendríamos un rango de valores entre -1 y 1 , si utilizáramos la función Sigmoide los valores obtenidos variarían entre 0 y 1 [25].

2.1.2. Red Neuronal Artificial

Un conjunto de Neuronas Artificiales (NAs) conectadas entre sí conforman una Red Neuronal Artificial (RNA), se puede concebir una Red Neuronal Artificial como una serie de procesadores interconectados[23].

Una RNA está compuesta de capas, cada capa formada a su vez por una serie de neuronas, la capa más simple está formada por una sola capa. La figura 2.2 muestra un esquema de una red neuronal de una sola capa, llamada también Red Monocapa[26].

2.1.3. Estructura de una Red Neuronal Artificial

La unidad fundamental de una (RNA) es la Neurona Artificial (NA). En ella, la suma de las n entradas x_j de la neurona i , multiplicada con sus pesos w_{ij} correspondientes, genera la entrada de la neurona i . Luego, se aplica una función de activación h a la suma entre $\sum_i x_j w_{ij}$ y el sesgo b_i , para obtener una única salida y_i de la neurona. Donde $y_i = h(\sum_{j=1}^n x_j w_{ij} + b_i)$ [27].

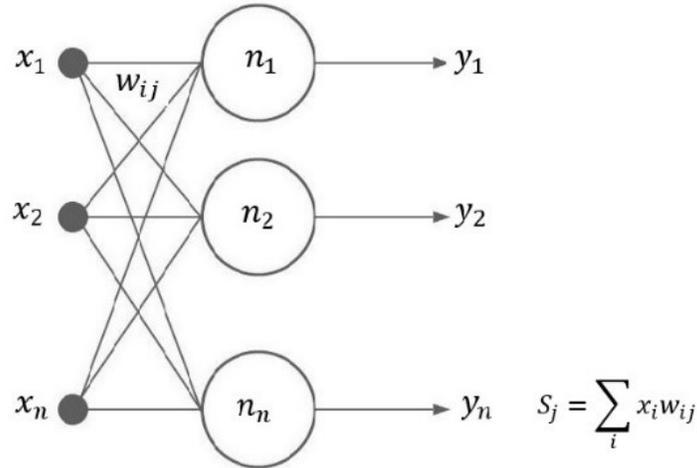


Figura 2.2: La RNA monocapa, red neuronal de una sola capa. (RNA)

Como vemos las RNAs están constituidas por capas y cada capa por un conjunto de NA enlazando cada neurona con la siguiente con un peso determinado, las neuronas de una misma capa pueden estar conectadas o no estarlo. De esta manera varias capas interconectadas pueden dar lugar a redes complejas con capas: de entrada, capas ocultas o intermedias y capa de salida[28].

Una RNA puede ser representada por una matriz con todos los pesos. Si $w_{ji} > 0$, indica una excitación entre las neuronas relacionadas, dicho de otro modo, si neurona i está activada, la neurona j se activará por la señal recibida. Ahora sí $w_{ji} < 0$, no habrá excitación. Es decir, si i está activada; enviará una señal de desactivación a la neurona j . En el caso de que $w_{ji} = 0$ indicaría una desconexión entre dichas neuronas[29].

Dependiendo del número de capas las RNAs, pueden clasificarse en redes Monocapa y redes Multicapa.

Una Red Monocapa, es una red que consta de una sola capa (capa de entrada) y una capa de salida, es la más simple de las RNAs. La figura 3.1 es un ejemplo de una Red Monocapa. La Red Multicapa, es una RNA compuesta por una capa de entrada y una de salida como la monocapa; pero, además contiene unas capas ocultas entre la capa de entrada y la capa de salida. La figura 2.3 muestra el esquema de una Red Multicapa[30].

Las redes neuronales artificiales necesitan ser entrenadas, es decir, existe una forma de apren-

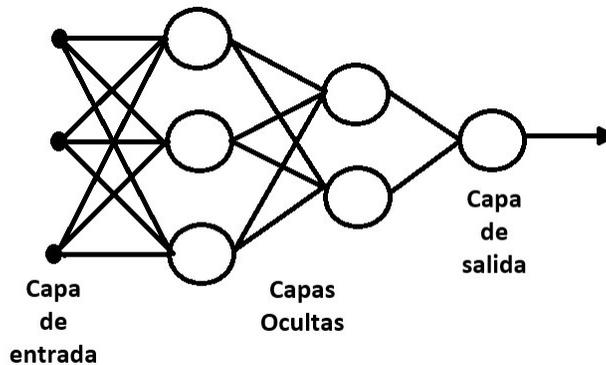


Figura 2.3: Esquema de una Red Neuronal Artificial Multicapa

dizaje para ellas. Consiste en la modificación de la respuesta producida por la interacción con el medio para así dar una nueva respuesta que se adapte a un estímulo externo. En el cerebro esta cualidad se instala en las sinapsis y en el caso de las RNA, en los pesos. El aprendizaje de una RNA necesita de modificaciones en sus pesos, dos formas de estas modificaciones son el Modelado de la Sinapsis y Creando o Destruyendo Neuronas[31].

El Modelado de la Sinapsis, consiste en modificar los pesos a partir de cierta regla, esta se construye desde la optimización de una función de error, que mide la eficiencia de la operación de la red en un determinado momento de iteración t . Si $w_{ji}(t)$ es el peso que conecta la neurona presináptica j con la postsináptica i en la iteración t ; el algoritmo de aprendizaje, en función de las señales que en el instante t llegan del entorno, proporcionará el valor $\Delta w_{ji}(t)$ que da la variación que se debe agregar a dicho peso, el cual se actualizará como: $\Delta w_{ji}(t+1) = w_{ji}(t) + \Delta w_{ji}(t)$ [27].

El aprendizaje de la red es repetitivo, actualizando en cada repetición los pesos como se detalló anteriormente, hasta que la RNA alcance el resultado esperado. La otra modificación es Creando o Destruyendo Neuronas que consiste en una modificación de la propia RNA[23]. En este caso existen algunos casos de aprendizaje sobresalientes, Aprendizaje supervisado, Aprendizaje No Supervisado o Autoorganizado, Aprendizaje Híbrido y el Aprendizaje Reforzado[32].

El Aprendizaje Supervisado. En el que se presenta a la red un conjunto de variables, y un resultado o salida esperada, de manera cíclica la RNA calibra los pesos hasta que la salida

sea la más deseada, empleando la información del error que se da en cada ciclo. Así, la red por si sola estima relaciones entre la entrada y la salida. Si la función $E[w]$ indica el error esperado del funcionamiento de la red, en función de los pesos w , se desea calcular una función $f : R^m \rightarrow R^n$ a partir de parejas ordenadas o muestras (x, y) tomadas al azar por medio de la minimización repetitiva de $E[w]$ por aproximación aleatoria[25].

Aprendizaje No Supervisado o Autoorganizado. El que se puede describir como la estimación de la función densidad de probabilidad $p(x)$ la cual describe la distribución de patrones $x \in R^n$ (espacio de entrada). Presentando a la red multitud de patrones sin adjuntar la respuesta deseada. Por la regla de aprendizaje la RNA, estima $p(x)$, pudiendo reconocer regularidades entre las entradas, extrayendo rasgos o agrupando patrones según su similitud[24].

Aprendizaje Híbrido. En este aprendizaje existen en una RNA los dos tipos de aprendizaje básicos, el supervisado y el autoorganizado.

Aprendizaje Reforzado. Este se encuentra entre el aprendizaje supervisado y el autoorganizado, es decir, se utiliza el error como información; pero esta señal de error es única, representando un comportamiento general de la RNA. Y como en el autoorganizado, no se suministra la salida deseada[32].

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Según W. Kohn, la información de la estructura electrónica de la materia en un sistema de muchos electrones, se encuentra en la ecuación de Schrödinger no relativista para una función de onda $\Psi[1]$.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - E \right\} \Psi = 0 \quad (2.1)$$

Donde, los \mathbf{r}_j son los vectores posición de los electrones, y \mathbf{R}_l y Z_l son el vector posición y el número atómico de los núcleos respectivamente; \hbar , m , y y e^2 son constantes fundamentales conocidas y E es la energía. La función de onda de un sistema de N electrones depende

de $3N$ coordenadas espaciales y N coordenadas de spin[33]. Debido a que el hamiltoniano contiene términos espaciales de un electrón y de dos electrones, la energía del sistema se puede expresar en términos de solo seis coordenadas. En este sentido, la función de onda del sistema de N -electrones contiene más variables de las necesarias. Esto condujo a la búsqueda de funciones de onda con la menor cantidad posible de variables que pudieran usarse para calcular las energías del estado fundamental y otras propiedades del sistema[34].

2.2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn.

En su artículo de 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn[1], probaron que, para sistemas electrónicos con un estado fundamental no degenerado, la función de onda, la energía del estado fundamental y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas únicamente por la densidad de carga electrónica del estado fundamental $\rho_0 = \rho_0(x, y, z)$, una función de solamente tres variables y en la que el subíndice cero indica el estado fundamental. En este sentido se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional[33].

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) intenta calcular la energía E_0 y otras propiedades electrónicas del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental[1]. Así, la función de onda electrónica del estado fundamental $\psi_0(\mathbf{r})$ de un sistema de N electrones, es función propia de un Hamiltoniano puramente electrónico. Este Hamiltoniano que escrito en unidades de energía atómica ($\hbar^2 = m = e^2 = 1$) se expresa como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Donde $v(\mathbf{r})$, es la energía potencial de interacción electrón-núcleo, que depende de las coordenadas espaciales del electrón i y de las coordenadas nucleares. Y se expresa como

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.3)$$

Como la ecuación de Schrödinger se resuelve para núcleos fijos, las coordenadas de las posiciones de los núcleos no representan variables para esta ecuación. De tal manera que, $v(\mathbf{r}_i)$ en la ecuación de Schrödinger es función sólo de las coordenadas espaciales. En el DFT, $v(\mathbf{r})$ se denomina potencial externo que actúa sobre los electrones, debido a que es producido cargas externas al sistema de electrones[35].

El Hamiltoniano incluido en la ecuación 2.1, representa la suma de la de energía cinética de los electrones, la atracción coulombiana electrón-núcleo y la repulsión coulombiana electrón-electrón. A partir del valor promedio de la ecuación 2.2 con respecto a ψ_0 que es la función de onda para el estado fundamental, se obtiene E_0 del estado fundamental, que es un funcional de $\rho_0 = \rho_0(\mathbf{r})$ [34], y que está dada por

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{NE}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.4)$$

En la que el segundo término al lado derecho de la ecuación anterior, está dado por

$$\bar{V}_{Ne}[\rho] = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r \quad (2.5)$$

En la ecuación 2.5, se resalta que E_0 depende de $v(\mathbf{r})$, que es la función de energía potencial de atracción del núcleo y el electrón en el punto \mathbf{r} y que es diferente para cada molécula. Si consideramos el funcional $F[\rho_0]$ que no dependa del potencial externo, definiéndolo como $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$, la ecuación 2.4 se transforma en

$$E_0 = E_v[\rho_0] = F[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r \quad (2.6)$$

Esta nueva expresión no permite de forma práctica calcular la energía E_0 a partir de ρ_0 dado que el funcional $F[\rho_0]$ se desconoce.

2.2.2. Teorema Variacional de Hohenberg-Kohn

Pero podemos transformar la ecuación 2.6 de modo que sea una expresión útil, y esto es posible al Teorema de Hohenberg y Kohn[1]. Según el Principio Variacional: $\langle \hat{H} \rangle \geq E_0$, que implica que para toda función de densidad electrónica de prueba $\rho_p(\mathbf{r})$, que satisfaga la condición

$$\int \rho_p(\mathbf{r}) d^3 r = \int \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha p}(\mathbf{r})|^2 d^3 r = N \quad (2.7)$$

Con una densidad de prueba $\rho_p(\mathbf{r}) \geq 0$ para todo \mathbf{r} , se cumple la desigualdad

$$E_v[\rho_p] = \langle \psi_p | \hat{T} + \hat{V}_{ee} \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}) | \psi_p \rangle \geq E_0 \quad (2.8)$$

Los funcionales expresados por las ecuaciones 2.5 y 2.6 también son válidos para una función de onda de prueba, así que podemos transformar la ecuación 2.8 en

$$E_v[\rho] = F[\rho_p] + \int \rho_p(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r \geq E_0 \quad (2.9)$$

Esto lleva a que, solo la densidad electrónica del estado fundamental convierta a 2.9 en una igualdad, lo que se conoce como el Teorema Generalizado de Hohenberg- Kohn[34]. Debido a esto solo la correcta densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de energía $E_v[\rho_p]$, así como la correcta función de onda normalizada del estado fundamental, minimiza la Integral Variacional. Hohenberg y Kohn solo demostraron el teorema para estados fundamentales no degenerados, mientras que más tarde se demostró la validez del teorema para estados fundamentales degenerados[35].

2.2.3. Método de Kohn-Sham

W. Kohn y L. J. Sham, en un artículo publicado en 1965, desarrollaron un método práctico para obtener ρ_0 y E_0 [4]. Un método que en principio puede dar resultados precisos. Sin embargo, la formulación de Kohn-Sham de la DFT da resultados aproximados porque las

ecuaciones de Kohn-Sham (KS) contienen funciones desconocidas que deben aproximarse. Este método consiste en escribir la función $F[\rho]$ en la Ecuación 2.9 en tres partes distintas, como se muestra a continuación.

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.10)$$

Donde, el término $T[\rho]$ de la ecuación anterior es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes y $U[\rho]$ es la energía potencial clásica de interacción de coulombiana de los electrones, y que está dada por

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3 r \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (2.11)$$

El término, $E_{xc}[\rho]$ en la ecuación 2.10 , es la energía potencial de intercambio y correlación para el sistema de electrones. Ya que la densidad electrónica depende de los orbitales ortogonales $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ con número cuántico α , tenemos que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

La energía cinética $T[\rho]$ en la ecuación 2.10, para un sistema de electrones no interactuantes, podemos escribirla como sigue

$$T[\rho] = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{\alpha} \rangle \quad (2.13)$$

Ahora según Janak[36], la minimización de todo el término de la izquierda en la ecuación 2.9, hará posible la igualdad en esta ecuación, sólo si la siguiente expresión

$$\tilde{E} = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3 r \quad (2.14)$$

se minimiza con respecto a los orbitales $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ sujetos a la restricción de normalización, esto lleva a resolver la ecuación del valor extremo de Euler–Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha(\mathbf{r})} \left(\tilde{E} - \sum_\alpha \epsilon_\alpha \int |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 d^3r \right) = 0 \quad (2.15)$$

Donde, ϵ_α es un multiplicador de Lagrange; la solución de la ecuación anterior para hallar el valor extremo, nos lleva a la ecuación diferencial

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Donde, la ecuación 2.16 se conoce como la ecuación auto-consistente de Kohn-Sham para un electrón interactuante con un potencial efectivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ [37]; que se expresa como

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc} \quad (2.17)$$

Donde, $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo dado por la interacción del electrón con los núcleos. El segundo término en el segundo miembro de la ecuación 2.17 es el potencial de interacción clásico coulombiano y el tercer término es el potencial de intercambio y correlación del electrón, y se define como

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

La teoría del funcional de la densidad (DFT) puede proporcionar resultados precisos siempre que se conozcan y utilicen en los cálculos las funciones de correlación e intercambio de energía. Pero no lo es. En la práctica, la mayoría de los cálculos en la teoría del funcional de densidad se realizan utilizando la aproximación de densidad local LDA[38].

2.2.4. Aproximación de la Densidad Local (LDA)

Según Hohenberg y Kohn[1], como la densidad electrónica ρ depende de la posición, la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$, se expresa como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d^3r \quad (2.19)$$

En la expresión anterior $\varepsilon_{xc}(\rho)$, indica la contribución de la energía de intercambio más la energía de correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo (gas conocido como Jellium) con densidad electrónica ρ . El Jellium[39], es un hipotético sistema que representa a un gas homogéneo que además de ser neutro eléctricamente tiene un volumen infinito, cuyo volumen está formado por un infinito número de electrones que se mueven en un espacio en donde la carga positiva, conformada por los núcleos, está distribuida de forma uniforme; la cantidad de electrones por volumen ρ tiene un valor constante diferente de cero. Después de derivar el funcional indicado en la expresión 2.18 y además tomado como en cuenta la veracidad de la expresión 2.19, y después de realizar algunos cálculos algebraicos resulta la siguiente ecuación

$$v_{xc}^{LDA} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(r)\frac{\partial\varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial\rho} \quad (2.20)$$

El emplear la expresión 2.19 como aproximación a la energía de intercambio y correlación en la ecuación 2.14, y la ecuación 2.20 como aproximación al potencial de correlación y de intercambio v_{xc} en la ecuación 2.18, planteadas por Kohn y Sham, es un artificio que es conocido como aproximación de la densidad local (LDA)[40]. Es posible demostrar que el funcional de la energía de intercambio y de correlación es la suma de dos términos: la contribución de intercambio más la contribución de correlación, y se escribe como $\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]$ [37]. El término del intercambio que es conocido como el funcional de energía de intercambio de Dirac[41], es representado en la siguiente ecuación

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (2.21)$$

De las ecuaciones anteriores y despues de algunos calculos algebraicos rigurosos se obtiene la expresión que se conoce como el potencial local de intercambio y que se expresa como

$$v_x(\rho) = - \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.22)$$

Así la que energía potencial de intercambio local, puede escribirse como sigue

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (2.23)$$

El término que describe la correlación $\varepsilon_c(\rho)$, es significativamente de menor magnitud que la parte de intercambio, esta parte es bien aproximada por J. M. MacLaren[42], y no se detallará en este trabajo.

www.bdigital.ula.ve

2.2.5. Energía Total del Sistema

Con las soluciones de la ecuación auto-consistente 2.16 de Kohn-Sham que son las funciones de onda $\psi_\alpha(\mathbf{r})$, se encuentra la correcta y verdadera densidad electrónica del estado fundamental representada por la ecuación 2.12, con la que se puede calcular para un sistema de N electrones la energía total del estado fundamental, ecuación 2.14[37], energía que podemos escribir como

$$E = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r \quad (2.24)$$

Determinar la energía total del estado fundamental no es una tarea facil, esto se debe a que la dependencia funcional de la energía cinética respecto de la densidad de carga electrónica no se conoce. Pero es posible solucionar tal impase, utilizando el siguiente procedimiento: multiplicamos la ecuación auto-consistente de Kohn-Sham, ecuación 2.16 con los orbitales

$\psi_a(\mathbf{r})$ por la izquierda, resolviendo después la sumatoria sobre todos los orbitales ocupados, de donde obtenemos la expresión

$$\sum_a^{oc} \langle \psi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) | \psi_a \rangle = \sum_a^{oc} \epsilon_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle \quad (2.25)$$

La orto-normalidad es una condición válida para las funciones de onda, esta condición nos permite escribir $\langle \psi_a | \psi_a \rangle = 1$, y evaluando la ecuación 2.25 podemos expresar la energía cinética como

$$\sum_a^{oc} \langle \psi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_a \rangle = \sum_a^{oc} \epsilon_a - \sum_a^{oc} \langle \psi_a | V_{ef}(\mathbf{r}) | \psi_a \rangle \quad (2.26)$$

Validada la ecuación 2.17, $V_{ef}(\mathbf{r})$ puede ser evaluado en la ecuación 2.26 y, después de algunos cálculos algebraicos rigurosos, se obtiene la expresión para la contribución de la energía cinética de los electrones a la energía total del sistema, y que escribimos como

$$\sum_a^{oc} \langle \psi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_a \rangle = \sum_a^{oc} \epsilon_a - \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r - \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + v_{xc} d^3r \quad (2.27)$$

Dada la ecuación 2.27, ya puede ser reemplazado en la ecuación 2.24 el término para la energía cinética de los electrones, ecuación que describe la energía total del sistema. Luego de hacer dicha sustitución en la ecuación 2.24 y de realizar algunos cálculos matemáticos rigurosos, se obtiene la ecuación de W. Kohn; que es una ecuación completa para la energía total[43], y que es útil para calcular la energía total del estado fundamental de un sistema de N electrones y, que se expresa como

$$E = \sum_a^{oc} \epsilon_a - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' d^3r + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.28)$$

Esta ecuación es más fácil resolver, debido a que los auto-valores ϵ_a se determinan completamente al solucionar la ecuación 2.16.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Construcción del Funcional de Densidad de Energía Cinética (KEDF)

La construcción de un funcional de densidad de energía cinética KEDF con precisión práctica no es una tarea fácil. Se espera que la RNA sea capaz de generar una función implícita por regresión usando un número enorme de puntos de datos. El presente estudio propone un esquema para la construcción de un KEDF semilocal por RNA. La forma general del KEDF semilocal se expresa como

$$\tau(\mathbf{r}) = f(\rho(\mathbf{r}), \nabla(\mathbf{r}), \dots; \{\mathbf{p}\}) \quad (3.1)$$

Donde f es una función y $\{\mathbf{p}\}$ es un conjunto de parámetros[2]. Note que los formalismos de f y $\{\mathbf{p}\}$ en la KEDF semilocal son independiente de \mathbf{r} aunque f y/o $\{\mathbf{p}\}$ son cambiados por \mathbf{r} en el KEDF no local. El presente esquema adopta una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en cada punto de la rejilla \mathbf{r}_k como las variables explicativas para la RNA, que se evalúan utilizando los orbitales KS. La densidad electrónica y su gradiente están definidos respectivamente por

$$\rho(\mathbf{r}_k) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r}_k)|^2 \quad (3.2)$$

$$\nabla_r \rho(\mathbf{r}_k) = 2 \sum_i^N (\nabla_r \varphi_i^*(\mathbf{r}_k) \varphi_i(\mathbf{r}_k)) \quad (3.3)$$

3.2. Red Neuronal Artificial Utilizada.

Para determinar f y $\{\mathbf{p}\}$, se emplea una red neuronal (RNA) multicapa.

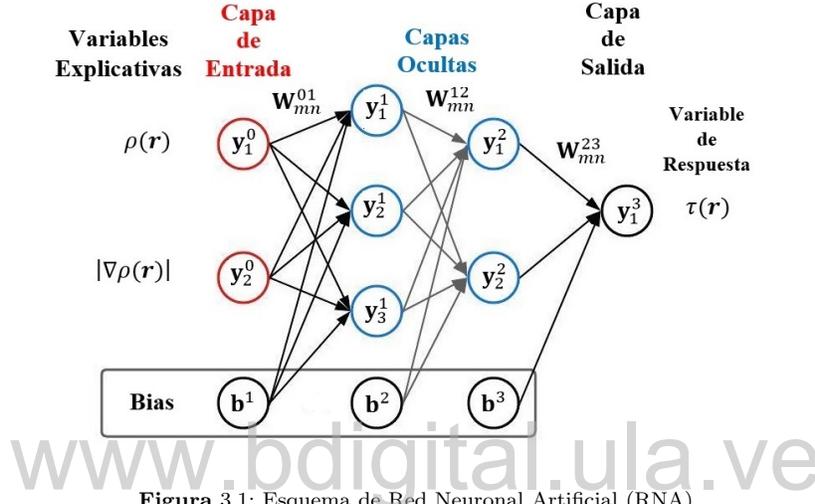


Figura 3.1: Esquema de Red Neuronal Artificial (RNA)

La Figura 3.1, muestra la arquitectura de la RNA con las variables a utilizar. La RNA consta de tres partes: capas de entrada, ocultas y de salida. Cada capa con un superíndice i se compone de un número de neuronas con subíndices m , con $i = 0$ en la capa de entrada, y_n^0 es la densidad electrónica o el gradiente de la densidad electrónica en un punto de la rejilla. El valor y^3 en la capa de salida es un valor de la densidad de energía cinética de Kohn-Sham KED-KS en un punto de la cuadrícula correspondiente. En las capas ocultas y de salida, cada neurona y_n^i se calcula usando las neuronas en la capa anterior como

$$y_n^i = h \left(b^i + \sum_m w_{mn}^{(i-1)i} y_m^{i-1} \right) \quad (3.4)$$

Donde h es la función de activación, b es el sesgo y w es el peso. La estructura total de RNA y varios de los parámetros corresponden a f y $\{\mathbf{p}\}$, respectivamente. Estos parámetros se optimizan utilizando enormes cantidades de datos en muchos puntos de la rejilla.

Se evaluó la precisión del KEDF-RNA semilocal basado en la RNA empleada. Se construyó el funcional RNA: con la densidad electrónica y el gradiente de la densidad electrónica como variables explicativas ML1, ML1 utiliza ρ y $|\nabla\rho|$. En la RNA se adoptó una arquitectura de cinco capas. La capa de entrada contiene dos neuronas, que corresponde al número de variables explicativas. Las capas ocultas constan de tres capas; cada capa oculta contiene 15 neuronas. La capa de salida contiene una neurona, que corresponde a la KED como variable de respuesta. Para el error entre el KE-KS predicho y el de referencia, se utilizó la función error porcentual absoluto promedio. En el paso de aprendizaje, la RNA obtuvo la mejor f y $\{\mathbf{p}\}$ minimizando el valor de la función de error con la técnica de Backpropagation. Como funciones de activación, se emplearon la Unidad Lineal Rectificada (RELU) para las capas ocultas y la función Tangente Hiperbólica para la capa de salida. Se estableció como epoch máxima, que corresponde al número máximo de ciclos en la RNA, y se fijó en 25 000[44]. Para el algoritmo de Backpropagation, se adoptó el algoritmo Adam. Todos los cálculos de la RNA se realizaron utilizando Tensor Flow. Para este trabajo se construyó una base de datos con el programa Gaussian haciendo un cálculo Hartree Fock para el C, Si, Ge y Sn; con este programa obtuvimos un archivo de datos con el cual obtuvimos la Densidad Electrónica para luego a partir de esta obtener su gradiente, el programa nos da la función de onda y con esta se calcula la densidad electrónica; se eligen varios puntos medidos desde el núcleo para cada átomo por separado, estos puntos aparecen en la primera columna de datos arrojados por Gaussian y nos arroja como resultado los orbitales para cada átomo, luego se obtiene la densidad sumando todos los orbitales y elevándolos al cuadrado. Al finalizar el programa arrojó para el Carbono(C) 50 000 datos o puntos para el cálculo de la densidad electrónica y su gradiente, 68 261 para el Silicio(Si), 92 027 para el Germanio(Ge) y 76 765 para el Estaño(Sn).

3.3. Recursos Computacionales

El trabajo se hizo con las siguientes especificaciones de hardware y software:

Dispositivo: HP HP Laptop-15-da2xxx

Memoria: 4.0 GB

Procesador: Intel(R) *Core*TM i5-10210U CPU @1.60GHZ x 8

Gráficos: Mesa Intel(R)UHD Graphics (GML GT2)

Capacidad del Disco: 256,1 GB

Sistema Operativo: Ubuntu 22.04.2 LTS - Python 3.10.6

Tipo de Sistema Operativo: 64 bits

Versión de GNOME: 42.5

Todos los códigos utilizados, pueden consultarse en el link:

<https://github.com/lrincon66/KED>

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 4

Resultados

4.1. Funcionales Probados

Realizamos un extenso estudio sobre la precisión de los funcionales de energía cinética en una base de datos atómica y molecular. Este estudio nos permite comparar las redes neuronales con los mejores funcionales. La comparación se restringe al desempeño de la energía cinética, excluyendo la comparación de la densidad de energía cinética para evitar la libertad impuesta por el hecho de que no existe una definición única sobre la densidad de energía cinética local. El conjunto de datos atómicos contiene 18 átomos que se pueden representar adecuadamente usando una configuración única de capa cerrada restringida (Be, Ne, Mg, Ar, Ca, Zn, Kr, Sr, Cd, Xe) o una función de onda de capa abierta restringida (Li, N, Na, P, K, As, Rb, Sb). Por lo tanto, todas las propiedades atómicas se calculan a nivel RHF o ROHF utilizando el conjunto de bases DGDZVP [45, 46]. Para la prueba molecular usamos el conjunto de datos QM-9 completo [47, 48]. Este conjunto de datos corresponde a la geometría de equilibrio de 133885 estructuras con hasta nueve átomos pesados (átomos CONF) del universo químico GDB-17 de 166 mil millones de moléculas orgánicas. Todas las propiedades de este conjunto de datos moleculares se calcularon en el nivel teórico B3LYP/6-31G(2df,p). Estos datos proporcionan un espacio químico completo de pequeñas moléculas orgánicas. Todas las funciones de onda se obtuvieron utilizando el conjunto de programas gaussian [49]. Las expresiones presentadas

a continuación para los funcionales de energía cinética T_s que no interactúan se darán para el caso de espín no polarizado ($n^\alpha = n^\beta$). Para el caso de espín polarizado, la expresión correspondiente se puede obtener fácilmente aplicando la fórmula de Oliver y Perdew [50],

$$T_s[n^\alpha, n^\beta] = \frac{1}{2}(T_s[2n^\alpha] + T_s[2n^\beta]) \quad (4.1)$$

Por conveniencia, siempre que sea posible, las expresiones se escribirán utilizando la expresión utilizada en la aproximación de gradiente generalizada (GGA),

$$T_s[n] = \int d\mathbf{r} \tau_s(n) = C_{TF} \int d\mathbf{r} n^{\frac{5}{3}} F_s(s^2, p, \dots) \quad (4.2)$$

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

$$C_{TF} = \left(\frac{3}{10}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \simeq 2.8712 \quad (4.3)$$

y F_s es el denominado factor de mejora que depende del gradiente de densidad reducida adimensional y del laplaciano de densidad reducida,

$$s = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}} \quad (4.4)$$

$$p = \frac{|\nabla^2 n|}{4(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}}} \quad (4.5)$$

4.1.1. Aproximaciones de Expansión de Gradiente (Locales)

4.1.1.1. GEA0

GEA0 [51, 52]: corresponde a la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi, y es exacta para el gas homogéneo de electrones,

$$F_s^{GEA0} = 1 \quad (4.6)$$

4.1.1.2. GEA2

GEA2 [53, 54]: corresponde al Thomas-Fermi (GEA0) más 1/9 de la densidad de energía cinética de von Weizsäcker [55]. El Weizsäcker es exacto para sistemas de un electrón (o sistemas de capa cerrada de 2 electrones).

$$F_s^{GEA2} = 1 + \frac{5}{27}s^2 \quad (4.7)$$

4.1.1.3. GEA4

GEA4: la corrección de cuarto orden fue derivada por Hodges [56],

$$F_s^{GEA4} = F_s^{GEA2} + \frac{8}{81}(p^2 + \frac{9}{8}s^2p + \frac{1}{3}s^4) \quad (4.8)$$

4.1.1.4. GEA6

GEA6: La corrección de sexto orden fue derivada por Murphy [57],

$$F_s^{GEA6} = F_s^{GEA4} + \frac{8}{1701}(13h_2 + \frac{2575}{144}p^3 + \frac{249}{16}s^2q_2 + \frac{1499}{18}s^2p^2 - \frac{1307}{36}s^2q_1 + \frac{343}{18}h_1 + \frac{8341}{72}s^4p - \frac{1600495}{144}p^3) \quad (4.9)$$

Además de s^2 y p , GEA6 dependen de las siguientes derivadas reducidas de cuarto y sexto orden de la densidad,

$$q_1 = \frac{\nabla n \cdot \nabla \nabla^2 n}{16(3\pi^2)^{\frac{4}{3}} n^{\frac{10}{3}}} \quad (4.10)$$

$$q_2 = \frac{\nabla^4 n}{16(3\pi^2)^{\frac{4}{3}} n^{\frac{7}{3}}} \quad (4.11)$$

$$h_1 = \frac{|\nabla n \cdot \nabla \nabla n|^2}{64(3\pi^2)^2 n^6} \quad (4.12)$$

$$h_2 = \frac{|\nabla \nabla^2 n|^2}{64(3\pi^2)^2 n^4} \quad (4.13)$$

GEA6 tiene una densidad de energía cinética que diverge en la cola de la densidad de un sistema finito. En consecuencia, esta corrección diverge para átomos y moléculas.

www.bdigital.ula.ve

4.1.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)(Semilocales)

Los GGA son funcionales en los que el factor de mejora sólo depende del número de electrones y del gradiente de densidad reducido. Es importante notar que el gradiente de densidad reducido tiene una clara interpretación física porque controla la variación de la densidad de electrones en el espacio. Muchos de los factores de mejora en esta sección (no todos) están motivados por la llamada conjetura de conjunción que dice que el factor de mejora en el intercambio GGA puede usarse para la energía cinética, por supuesto, con diferentes parámetros [58].

4.1.2.1. TF λ W

TF λ W: Una modificación del GEA2 con la introducción de un parámetro empírico en el Weizsäcker,

$$F_s^{TF\lambda W} = 1 + \lambda \frac{5}{27} s^2, \quad (4.14)$$

Aquí usamos el valor $\lambda = 1.067$ [59]. Ver ref. [60] para una compilación de los diferentes valores de λ propuestos en la literatura.

4.1.2.2. TF-N

TF-N: El funcional de Thomas-Fermi dependiente de N . Al incluir en el funcional TF un prefactor que depende de las potencias de la raíz cúbica del número de electrones N debido a Thakkar y Pedersen [61],

$$F_s^{TF-N} = \left(1 + \frac{0.313}{N^{\frac{1}{3}}} - \frac{0.187}{N^{\frac{2}{3}}}\right) \quad (4.15)$$

4.1.2.3. ABSP

ABSP: Acharya, Bartolotti, Sears y Parr [62]. Este funcional incluye el Weizsäcker completo y una contribución TF con un prefactor dependiendo de la raíz cúbica del número de electrones N ,

$$F_s^{ABSP} = \left(1 - \frac{0.313}{N^{\frac{1}{3}}}\right) + \frac{5}{3}s^2 \quad (4.16)$$

4.1.2.4. GR

GR: Gázquez y Robles [63]. Este funcional es similar al ABSP,

$$F_s^{GR} = \left(1 - \frac{2}{N}\right) + \left(1 - \frac{1.303}{N^{\frac{1}{3}}} + \frac{0.029}{N^{\frac{2}{3}}}\right) + \frac{5}{3}s^2 \quad (4.17)$$

4.1.2.5. Pearson

Pearson: Pearson funcional [64]. Este funcional, es una modificación del GEA2. Está construido de tal manera que la corrección del gradiente solo tiene en cuenta las regiones del

espacio donde la densidad varía lentamente.

$$F_s^{Pearson} = 1 + \frac{5}{27} \frac{s^2}{1 + (\frac{s}{\zeta})^6} \quad (4.18)$$

En este trabajo $\zeta=1$.

4.1.2.6. DK

DK:Funcional DePristo-Kress [65]. Este funcional es una aproximación tipo Pade,

$$F_s^{DK} = \frac{1 + 0.95x + 14.28111x^2 - 19.5762x^3 + 26.64765x^4}{1 - 0.05x + 9.99802x^2 + 2.96085x^3} \quad (4.19)$$

donde

$$x = \frac{5}{27}s^2 \quad (4.20)$$

Este funcional es equivalente a GEA2 para densidades de variación lenta y equivalente al Weizsäcker para densidades de variación rápida.

4.1.2.7. VSK

VSK: Vitos, Skriver y Kollár [66]. Como el funcional DK, este funcional es una aproximación tipo Pade,

$$F_s^{VSK} = \frac{1 + 0.95x + 3.564x^3}{1 - 0.05x + 0.396x^2} \quad (4.21)$$

La x está definida como en la ecuación 4.20

4.1.2.8. Ernzerhof

Ernzerhof [67]: Otra aproximación tipo Pade debida a Ernzerhof,

$$F_s^{Ernzerhof} = \frac{135 + 28s^2 + 5s^4}{135 + 3s^2} \quad (4.22)$$

4.1.2.9. LLP

LLP: Lee, Lee y Parr [58]. Este funcional es el primero basado en la conjetura de conjunción. Este es el factor de mejora del funcional de intercambio Becke 88 (B88)[68] reacondicionado para la energía cinética,

$$F_s^{LLP} = 1 + \frac{0.0044188(b^2)(s^2)}{1 + 0.0253(b)(s)\operatorname{arcsinh}(s)} \quad (4.23)$$

donde $b = 2(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}$

4.1.2.10. OL1 y OL2

OL1 y OL2: Ou-Yang y Levy [69]. Siguiendo el requisito de escalado de coordenadas no uniformes para el funcional de densidad de energía cinética, estos autores propusieron dos formas funcionales,

$$F_s^{OL1} = F_s^{GEA2} + 0.00677 \frac{20}{3} (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} s \quad (4.24)$$

$$F_s^{OL2} = F_s^{GEA2} + 0.030893 \frac{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} s}{1 + 8(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} s} \quad (4.25)$$

4.1.2.11. Thakkar

Funcional Thakkar: Thakkar [59]. En una revisión de muchos funcionales semilocales, Thakkar propuso uno conjunto usando la expresión de los funcionales de intercambio más exitosos,

$$F_s^{Thakkar} = 1 + \frac{0.0055(b^2)(s^2)}{1 + 0.0253(b)(s)\operatorname{arcsinh}(bs)} - \frac{0.072(b)(s)}{1 + 2^{\frac{5}{3}}(b)(s)} \quad (4.26)$$

donde b es el mismo factor de escala utilizado en el funcional LLP.

4.1.2.12. B86A, B86B, DK87, PW86, PW91

B86A, B86B, DK87, PW86, PW91: Los siguientes cinco funcionales fueron propuestos por Lacks y Gordon [70] basados en Becke 86A [71] y 86B [72], DePristo-Kress 87 [73] y Perdew-Wang 86 [74] y 91 [75] intercambian funcionales,

$$F_s^{B86A} = 1 + 0.00387 \frac{b^2 s^2}{1 + 0.004b^2 s^2} \quad (4.27)$$

$$F_s^{B86B} = 1 + 0.00403 \frac{b^2 s^2}{(1 + 0.007b^2 s^2)^{\frac{4}{3}}} \quad (4.28)$$

$$F_s^{DK87} = 1 + \left(\frac{7b^2 s^2}{324(36\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right) \left(\frac{1 + 0.861504bs}{1 + 0.044286b^2 s^2} \right) \quad (4.29)$$

$$F_s^{PW86} = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{\frac{1}{15}} \quad (4.30)$$

$$F_s^{PW91} = \frac{1 + 0.19645(s) \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645(s) \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (4.31)$$

www.bdigital.ula.ve

4.1.2.13. LG

LG: Funcionales Lacks y Gordon [70]. En su extenso estudio de los funcionales de densidad de energía cinética usando hipótesis conjuntas, Lacks y Gordon hicieron su propia contribución con la formulación de una nueva,

$$F_s^{LG} = \frac{\left(1 + \frac{0.1234+10^{-8}}{0.024974} s^2 + 29.790s^4 + 22.417s^6 + 12.119s^8 + 1570.1s^{10} + 55.944s^4 \right)^{0.024974}}{1 + 10^{-8}s^2} \quad (4.32)$$

4.1.2.14. FR-B88 y FR-PW86

FR-B88, FR-PW86: Becke 88 y Perdew y Wang 86 intercambian funcionales reacondicionados para la energía cinética por Fuentealba y Reyes [76],

$$F_s^{FR-B88} = 1 + \frac{0.004596b^2 s^2}{1 + 0.02774(b)(s) \operatorname{arcsinh}(s)} \quad (4.33)$$

$$F_s^{FR-PW86} = (1 + 2.208s^2 + 9.27s^4 + 0.2s^6)^{\frac{1}{15}} \quad (4.34)$$

4.1.2.15. PBE-TW, APBEK y revPBE

PBE-TW, APBEK, revPBE: los siguientes tres factores de mejora se basan en el intercambio funcional de PBE [77] reacondicionado para energía cinética,

$$F_s^{PBE} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2} \quad (4.35)$$

En el PBE de Tran y Wesolowski (PBE-TW) los parámetros son $\kappa = 0.8438$ y $\mu = 0.2319$ [78].

Constantin, Fabiano, Lariccia y Della Salla utilizaron el PBE con $\mu = 0,23899$. En APBEK, $\kappa = 0.804$ se obtiene por análisis numérico de átomos pesados y coincide con el intercambio PBE. En revPBE, se obtuvo $\kappa = 1.245$ en analogía con el intercambio revPBE [79].

4.1.2.16. PBE2,PBE3,PBE4 y exp4

PBE2,PBE3,PBE4, exp4: Karasiev, Trickey y Harris introducen cuatro funcionales [80]. Tres de ellos utilizan el factor de mejora del funcional de intercambio mPBE de Adamo y Barone [81] reacondicionado para la energía cinética a la positividad forzada del potencial de Pauli,

$$F_s^{PBE^n} = 1 + \sum_{i=1}^{n-2} c_i^n \left(\frac{s^2}{1 + a_1 s} \right)^i \quad (4.36)$$

PBE2 es idéntico al PBE de la ecuación 4.34. El factor de mejora *exp4* viene dado por,

$$F_s^{exp4} = c_1(1 - e^{-a_1 s^2}) + c_2(1 - e^{-a_2 s^4}) \quad (4.37)$$

Los coeficientes c_i y a_i se dan en la Tabla 4.1.

Funcional	c_1	a_1	c_2	a_2	a_3
PBE2	2.0309	0.2942			
PBE3	-3.7425	4.1355	50.258		
PBE4	-7.2333	1.7107	61.645		-93.683
exp4	0.8524	199.81	1.2264	4.3476	

Tabla 4.1: Coeficientes del factor de mejora de PBE_n y exp4

4.1.2.17. VT84F

VT84F: Este es el factor de mejora de Karasiev, Chakraborty, Shukutro y Trickey [11] que impuso una restricción en el potencial de Pauli,

$$F_s^{VT84F} = 1 - \frac{2.778s^2 e^{-1.2965s^2}}{1 + 2.778s^2} + (1 - e^{1.2965s^4})(s^{-2} - 1) + \frac{5s^2}{3} \quad (4.38)$$

4.1.2.18. LKT

LKT: Luo, Karasiev and Trickey [82],

$$F_s^{LKT} = \frac{1}{\cosh(1.3s)} + \frac{5s^2}{3} \quad (4.39)$$

4.1.2.19. PG

PG: El factor de mejora gaussiano de Pauli de Constantin, Fabiano y Della Salla[83],

$$F_s^{PG} = e^{-s^2} \quad (4.40)$$

4.1.2.20. WPBEK

WPBEK: Francisco, Carmona-Espindola y Gazquez [84] introducen un factor de mejora que tiene la forma PBE con un término adicional que conduce asintóticamente al Weizsäcker,

$$F_s^{WPBEK} = \left(\kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2} \right) + \left(\frac{1}{1 + e^{A(s-s_0)}} \right) \frac{5s^2}{3} \quad (4.41)$$

donde $\kappa = 0.641$, $\mu = 0.23889$, $A = 3.0$ y $S_0 = 4.0$

4.1.2.21. $CR\beta$

$CR\beta$: Constantin y Ruzsinszky [85] introducen la siguiente familia de funcionales,

$$F_s^{CR} = \frac{1 + \left(a_1 + \frac{5}{27}\right) s^2 + a_2 s^4 + a_3 s^6 - a_4 s^8}{1 + a_1 s^2 + a_5 s^4 + \frac{3}{40\beta-5} a_4 s^6} \quad (4.42)$$

β es igual a $1/5$, $1/6$ y 0.185 . Los coeficientes a_i se dan en la Tabla 4.2

β	1/5	1/6	0.185
a_1	1.122609	1.301786	1.293576
a_2	0.900085	3.715282	2.161116
a_3	-0.227373	0.343244	-0.144896
a_4	0.014177	0.032663	0.025505
a_5	0.731298	2.393929	1.444659

Tabla 4.2: Coeficientes del factor de mejora de $CR\beta$

www.bdigital.ula.ve

4.1.3. Aproximaciones meta-GGA.

Esta sección contiene expansión de gradiente que incluye el Laplaciano de la densidad electrónica.

4.1.3.1. MGGA

MGGA: Expansión de gradiente de cuarto orden modificada de Perdew y Constantin [86]. Este funcional es una interpolación entre un GEA4 modificado y el Weizsäcker,

$$F_s^{MGGA} = \frac{5s^2}{3} + \left(F_s^{MGEA4} - \frac{5s^2}{3}\right) \times f_{ab} \left(F_s^{MGEA4} - \frac{5s^2}{3}\right) \quad (4.43)$$

donde la expansión del gradiente de cuarto orden modificada es,

$$F_s^{MGEA4} = \frac{F_s^{GEA4}}{\sqrt{1 + \left(\frac{F_s^{GEA4} - F_s^{GEA2}}{F_s^{GEA2}}\right)^2}} \quad (4.44)$$

y la función de interpolación suave se define como,

$$f_{ab}(z) = \begin{cases} 0 & \text{para } z \leq 0 \\ \left(\frac{1+e^{\alpha/(\alpha-z)}}{e^{\alpha/2}+e^{\alpha/(\alpha-z)}} \right)^b & \text{para } 0 \leq |z| \leq \alpha \\ 1 & \text{para } z \leq \alpha \end{cases} \quad (4.45)$$

Se utilizan los siguientes parámetros $\alpha = 0.5389$ y $b = 3$.

4.1.3.2. modAPBEz y modAPBEq

modAPBEz, modAPBEq: Smiga, Constantin, Della Sala y Fabiano [87],

$$F_s^{modAPBEa} = 1 \frac{3\mu(z)\tilde{z}}{\sqrt{1 + \eta \frac{3\mu_0}{\kappa} \tilde{z} + \left(\frac{3\mu_0}{\kappa} \tilde{z}\right)^2}} \quad (4.46)$$

que dependen de la variable de hibridación renormalizada,

$$\tilde{z} = z \left[1 - \exp\left(\frac{C\kappa}{3\mu_0 z}\right) H(-z) \right] \quad (4.47)$$

donde $H(x)$ es la función de Heaviside y,

$$z = (s^2, p^2) = a^2 + bp, \quad (4.48)$$

con $a = 8/30$ y $b = 0.2$. Este funcional, también usó un μ_0 renormalizado,

$$\mu(z) = \mu_0 \left[1 - A \exp\left(\frac{C\kappa}{3\mu_0 z}\right) H(-z) \right] \quad (4.49)$$

donde se selecciona μ_0 para recuperar la expansión del gradiente de segundo orden, $\mu_0 = 0.233889/0.8$. Los otros parámetros son $\eta = 3$, $C = 0.2689$, $\kappa = 4.0147$ y $A = 0.634054$. En el funcional modAPBEq, en lugar de realizar una renormalización de todo el z , se renormaliza el laplaciano según,

$$p_r = \frac{1}{2}(p + \sqrt{1 + p^2} - 1), \quad (4.50)$$

y

$$z = as^2 + bp_r \quad (4.51)$$

El resto de los parámetros se mantienen similares, y $\kappa = 3.216$.

4.1.3.3. PGSL β

PGSL β : Pauli-Gaussian de Constantin, Fabiano y Della Sala [83],

$$F_s^{PGSL\beta} = \exp\left(\frac{40}{27}s^2\right) + \beta p^2 \quad (4.52)$$

El parámetro β es 0.1 y 0.25.

4.1.3.4. θ

θ [88]: Este funcional expande el PGSL β hasta la expansión del gradiente de cuarto orden,

$$F_s^\theta = F_s^{PGSL\beta} - \lambda - \lambda s^2 p + \sigma s^4 \quad (4.53)$$

donde $\beta = 0.25$, $\lambda = 0.4$ y $\sigma = 0.2$.

4.1.3.5. mGEA4

mGEA4: Allan, West, Cooper, Grout y March [89] introducen un GEA4 modificado,

$$T_s^{mGEA4} = \frac{F_s^{GEA2} + F_s^{GEA4}}{2} \quad (4.54)$$

La Tabla 4.3 muestra las desviaciones estadísticas de los valores de energía cinética en los 44 funcionales GEA, GGA y meta-GGA para el conjunto de datos atómicos y moleculares. Se muestra el error porcentual absoluto medio (MAPE).

Funcional	MAPE(Átomo)	MAPE(QM9)	Funcional	MAPE(Átomo)	MAPE(QM9)
GEA0(TF)	7.273	9.227	FR-B88	1.621	2.967
GEA2	0.734	0.407	FR-PW86	0.216	0.096
GEA4	0.534	1.382	PBE-TW	0.160	0.089
TF λ W	0.450	0.184	APBEK	0.181	0.074
TF-N	1.265	32.291	revPBE	0.464	0.686
ABSP	0.991	38.388	PBE2	54.634	69.925
GR	0.482	39.220	PBE3	36.413	48.341
Pearson	1.940	3.316	PBE4	23.824	35.107
DK	0.392	0.874	exp4	26.265	37.289
VSK	1.625	3.686	VT84F	45.943	61.678
Ernzerhof	0.546	0.856	LKT	30.061	43.428
LLP	2.460	3.706	PG	34.645	42.929
OL1	0.286	0.310	WPBEK	0.208	0.261
OL2	0.234	0.239	CR0.200	3.584	5.849
Thakkar	3.201	3.470	CR0.166	5.951	8.232
B86A	2.407	2.875	CR0.185	0.949	0.472
B86B	2.383	2.897	MGGA	1.607	0.881
DK87	1.220	1.335	modAPBEz	0.592	0.910
PW86	0.456	0.448	modAPBEq	0.945	1.601
Pw91	0.210	0.153	PGSL0.10	42.335	50.640
LG	0.314	0.255	PGSL0.25	40.534	47.251
mGEA4	0.393	0.488	θ	39.015	45.428

Tabla 4.3: Error porcentual absoluto medio (MAPE) de la energía cinética para 18 átomos y el conjunto completo de datos moleculares QM9 (133885 moléculas)

www.bdigital.ula.ve

4.2. Densidad Electrónica

La figura 4.1, muestra la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en función de la distancia r medida desde el núcleo de cada uno de los átomos estudiados: Carbono(C), Silicio(Si), Germanio(Ge) y Estaño(Sn). Donde la gráfica (a) representa la densidad electrónica contra la distancia para el C, (b) representa el gradiente de la densidad electrónica contra la distancia para el C, (c) representa la densidad electrónica contra la distancia para el Si, (d) representa el gradiente de la densidad electrónica contra la distancia para el Si, (e) representa la densidad electrónica contra la distancia para el Ge, (f) representa el gradiente de la densidad electrónica contra la distancia para el Ge, (g) representa la densidad electrónica contra la distancia para el Sn y (h) representa el gradiente de la densidad electrónica contra la distancia para el Sn.

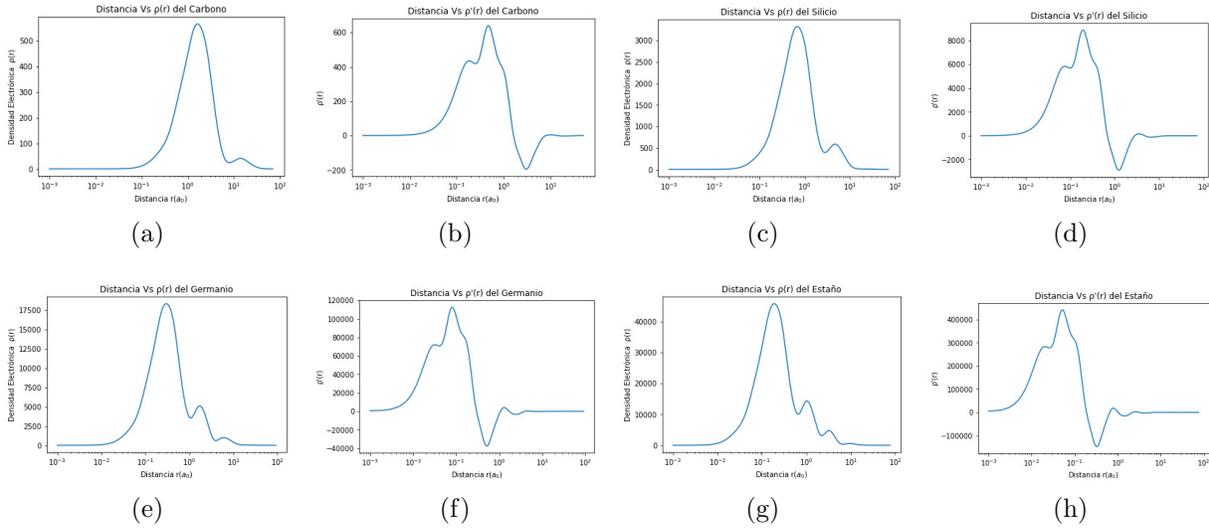


Figura 4.1: Densidad electrónica contra la distancia medida desde cada uno de los núcleos para cada uno de los átomos estudiados: (a) Carbono, (c) Silicio, (e) Germanio y (g) Estaño. Gradiente de la Densidad Electrónica contra la distancia medida desde cada uno de los núcleos para cada uno de los átomos: (b) Carbono, (d) Silicio, (f) Germanio y (h) Estaño.

En la tabla 4.4, se muestran los valores máximo y mínimo de la densidad electrónica para los átomos estudiados en esta investigación: C, Si, Ge y Sn, después de haber sido analizada la información en los puntos críticos en cada una de las curvas mostradas en la figura 4.1. La densidad electrónica está dada en número de electrones por unidad de volumen. La distancia r medida desde el núcleo del átomo dada en Radios de Bohr (a_0) = $0.52A^\circ$, por lo tanto el volumen está dado en $(a_0)^3$.

Densidad Electrónica $\rho(r)$ Vs Distancia r								
Puntos Críticos	Átomos							
	Carbono(C)		Silicio(Si)		Germanio(Ge)		Estaño(Sn)	
	$r(a_0)$	$\rho(r)$	$r(a_0)$	$\rho(r)$	$r(a_0)$	$\rho(r)$	$r(a_0)$	$\rho(r)$
Máximos	1.6481	562	0.7009	3309	0.3034	1.8×10^4	0.1954	4.6×10^4
	14.1777	39	4.8413	578	1.7344	5.1×10^3	1.0375	1.1×10^4
					6.1647	9.5×10^2	3.2745	4.5×10^3
Mínimos	7.8303	26	2.8069	380	3.8738	5.5×10^2	0.6487	9.9×10^3
					1.0898	3.5×10^3	2.2224	3.1×10^3
							6.4638	3.2×10^2

Tabla 4.4: Densidades electrónicas dadas en número de electrones por unidad de Volumen para cada uno de los átomos estudiados, determinadas para cada una de las distancias dadas en Radios de Bohr (a_0) = $0.52A^\circ$ medidas desde cada núcleo.

4.2.1. Carbono

En el Carbono se aprecian dos máximos y un mínimo indicando la separación de dos capas atómicas. El primer máximo se encuentra a una distancia de $1.6481 a_0$ medida desde el núcleo donde encontramos una densidad electrónica de 562 electrones por unidad de volumen; el segundo máximo se encuentra a $14.1777 a_0$ donde encontramos 39 electrones por unidad de volumen. El mínimo que separa las dos capas se encuentra a $7.8303 a_0$ con 26 electrones por unidad de volumen. Notemos que los dos máximos nos indican las dos capas del átomo de Carbono y el mínimo indica la separación de éstas.

4.2.2. Silicio

En el Silicio se aprecian dos máximos y un mínimo indicando la separación de dos capas atómicas. El primer máximo se encuentra a una distancia de $0.7009 a_0$ medida desde el núcleo donde encontramos una densidad electrónica de 3309 electrones por unidad de volumen; el segundo máximo se encuentra a $4.8413 a_0$ donde encontramos 578 electrones por unidad de volumen. El mínimo que separa las dos capas se encuentra a $2.8068 a_0$ con 380 electrones por unidad de volumen. Notemos que los dos máximos nos indican las dos capas del átomo de Silicio y el mínimo indica la separación de éstas.

4.2.3. Germanio

En el Germanio se aprecian tres máximos y dos mínimos indicando la separación de tres capas atómicas. El primer máximo se encuentra a una distancia de $0.3034 a_0$ medida desde el núcleo donde encontramos una densidad electrónica de 1.8×10^4 electrones por unidad de volumen, el segundo máximo se encuentra a $1.7344 a_0$ donde encontramos 5.1×10^3 electrones por unidad de volumen y el tercer máximo se encuentra a $6.1647 a_0$ donde encontramos 9.5×10^2 electrones por unidad de volumen. El primer mínimo se encuentra a $3.8738 a_0$ con 5.5×10^2 electrones por unidad de volumen y el segundo mínimo se encuentra a $1.0898 a_0$ donde se encuentran 3.5×10^3 electrones por unidad de volumen. Notemos que los tres máximos nos

indican las tres capas del átomo de Germanio y los dos mínimos indican las dos separaciones de estas tres capas.

4.2.4. Estaño

En el Estaño se aprecian cuatro máximos y sus tres mínimos indicando la separación de cuatro capas atómicas. El primer máximo se encuentra a una distancia de $0.1954 a_0$ medida desde el núcleo donde encontramos una densidad electrónica de 4.6×10^4 electrones por unidad de volumen, el segundo máximo se encuentra a $1.0375 a_0$ donde encontramos 1.1×10^4 electrones por unidad de volumen, el tercer máximo se encuentra a $3.2745 a_0$ donde encontramos 4.5×10^3 electrones por unidad de volumen y el cuarto máximo lo encontramos a $9.8140 a_0$ con 5.2×10^2 electrones por unidad de volumen. El primer mínimo se encuentra a $0.6487 a_0$ con 9.9×10^3 electrones por unidad de volumen, el segundo mínimo se encuentra a $2.2224 a_0$ donde se encuentran 3.1×10^3 electrones por unidad de volumen y el tercer mínimo a $6.4638 a_0$ con 3.2×10^2 electrones por unidad de volumen. Como se esperaba, notemos que los cuatro máximos nos indican cuatro capas del átomo de Estaño y los tres mínimos indican las tres separaciones de estas cuatro capas. Como se esperaba a medida que la distancia desde el núcleo crece disminuye la densidad electrónica.

4.3. Gradiente de la Densidad Electrónica

En la tabla 4.5, se muestran los máximo y mínimos en las curvas obtenidas para el Gradiente de la densidad electrónica para los átomos estudiados: C, Si, Ge y Sn, después de haber sido analizada la información en los puntos críticos en cada una de las curvas mostradas en la figura 2. La densidad electrónica está dada en número de electrones por volumen al cuadrado $\frac{N}{V^2}$.

Gradiente de la Densidad Electrónica $\nabla\rho(r)$ Vs Distancia r								
Puntos Críticos	Átomos							
	Carbono(C)		Silicio(Si)		Germanio(Ge)		Estaño(Sn)	
	$r(a_0)$	$\nabla\rho(r)$	$r(a_0)$	$\nabla\rho(r)$	$r(a_0)$	$\nabla\rho(r)$	$r(a_0)$	$\nabla\rho(r)$
Máximos	0.1845	432	0.0752	5.8×10^3	0.0810	1.1×10^5	0.0201	3.1×10^5
	0.4819	638	0.1959	8.8×10^3	0.3159	7.2×10^4	0.0522	4.4×10^5
	9.2205	1	3.5471	1.5×10^2	1.3157	3.9×10^3	0.7906	1.7×10^4
					4.2832	-4	2.5891	1.2×10^3
Mínimos	0.2582	414	0.1022	5.6×10^3	0.0411	7.1×10^4	0.0281	2.8×10^5
	3.0576	-198	1.2497	-2.9×10^3	0.5196	-3.8×10^4	0.3247	-1.5×10^5
					2.5597	-3.9×10^3	1.4307	-1.6×10^4

Tabla 4.5: Gradientes de las Densidades electrónicas para cada uno de los átomos estudiados, determinados para cada una de las distancias indicadas medidas desde cada núcleo.

Recordemos que el gradiente nos indica el sentido en el que crece o decrece la densidad electrónica, el signo *negativo* sólo indica que la densidad electrónica decrece y en lo siguiente no debemos darle otra interpretación matemática.

4.3.1. Carbono

Notamos en la curva del Carbono tres máximos y dos mínimos. El primer máximo se encuentra a una distancia medida desde el núcleo de $0.1845 a_0$ donde se aprecian 432 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el segundo máximo se encuentra a $0.4819 a_0$ con 638 electrones por unidad de volumen al cuadrado y el tercer máximo a $9.2205 a_0$ donde solo se contabiliza 1 electrón por unidad de volumen al cuadrado. El primer mínimo se encuentra a $0.2582 a_0$ con 414 electrones por unidad de volumen al cuadrado y el segundo mínimo lo ubicamos en $3.0576 a_0$ donde encontramos -1.98 electrones por unidad de volumen al cuadrado.

4.3.2. Silicio

En la curva del Silicio se aprecian tres máximos y dos mínimos. El primer máximo se encuentra a una distancia medida desde el núcleo de $0.0752 a_0$ donde se aprecian 5.8×10^3 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el segundo máximo se encuentra a $0.1959 a_0$ con 8.8×10^3 electrones por unidad de volumen al cuadrado y el tercer máximo a $3.5471 a_0$ donde solo

se contabiliza 1.5×10^2 electrón por unidad de volumen al cuadrado. El primer mínimo se encuentra a $0.1022 a_0$ con 5.6×10^3 electrones por unidad de volumen al cuadrado y el segundo mínimo lo ubicamos en $1.2497 a_0$ donde encontramos -2.9×10^3 electrones por unidad de volumen al cuadrado.

4.3.3. Germanio

En la curva del Germanio se aprecian cuatro máximos y tres mínimos. El primer máximo se encuentra a una distancia medida desde el núcleo de $0.0810 a_0$ donde se aprecian 1.1×10^5 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el segundo máximo se encuentra a $0.3159 a_0$ con 7.2×10^4 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el tercer máximo a $1.3157 a_0$ donde solo se contabiliza 3.9×10^3 electrón por unidad de volumen al cuadrado y el cuarto máximo a $4.2832 a_0$ con -4 electrones por unidad de volumen al cuadrado. El primer mínimo se encuentra a $0.0411 a_0$ con 7.1×10^4 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el segundo mínimo lo ubicamos en $0.5196 a_0$ donde encontramos -3.8×10^4 electrones por unidad de volumen al cuadrado y el tercer mínimo se encuentra a $2.5597 a_0$ con -3.9×10^3 electrones por unidad de volumen al cuadrado.

4.3.4. Estaño

En el del Estaño se aprecian cuatro máximos y tres mínimos. El primer máximo se encuentra a una distancia medida desde el núcleo de $0.0201 a_0$ donde se aprecian 2.8×10^5 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el segundo máximo se encuentra a $0.0522 a_0$ con 4.4×10^5 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el tercer máximo a $0.7906 a_0$ donde solo se contabiliza 1.7×10^4 electrón por unidad de volumen al cuadrado y el cuarto máximo a $2.5891 a_0$ con 1.2×10^3 electrones por unidad de volumen al cuadrado. El primer mínimo se encuentra a $0.0271 a_0$ con 2.8×10^5 electrones por unidad de volumen al cuadrado, el segundo mínimo lo ubicamos en $0.3247 a_0$ donde encontramos -1.5×10^5 electrones por unidad de volumen al cuadrado y el tercer mínimo se encuentra a $1.4307 a_0$ con -1.6×10^4 electrones por unidad de volumen al cuadrado.

Capítulo 5

Conclusiones

Al finalizar este trabajo de investigación, se obtuvieron los orbitales con un cálculo Hartree Fock o de Teoría del Funcional de la Densidad, a partir de estos orbitales se pudo calcular la densidad de energía cinética de los átomos estudiados y se implementó una Red Neuronal para reproducir la estructura de capas de los átomos de Carbono, Silicio, Germanio y Estaño a partir de la densidad electrónica y su gradiente. Los resultados mejoran mucho cuando se incluye el gradiente de la densidad electrónica. La red neuronal artificial predijo de forma satisfactoria los resultados esperados. Los resultados de este trabajo podrían ser usados en cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para obtener la densidad electrónica, de esta forma se ahorraría mucho del costo computacional asociado a los programas actuales.

Se probaron 44 funcionales semilocales mostrados en la Tabla 4.3, donde el valor promedio de error de estos funcionales es de 9,544 % en átomos y de 14,776 % para un conjunto de moléculas (MAPE (QM9)). El mejor error lo presenta el funcional PBE-TW con un valor de tan sólo 0.160 % en átomos y 0.089 % en moléculas y el error más alto lo presenta el funcional PBE2 con 54.634 % en átomos y 69.925 en moléculas.

Para finalizar, a partir de los datos de esta tesis podríamos estimar la densidad electrónica de un sistema sólo conociendo las posiciones atómicas, partiendo de la obtención de una densidad electrónica promolecular, es decir, de átomos aislados y luego usando las redes neuronales que fueron ajustadas en este trabajo.

Glosario

- **Cálculo Hartree Fock:** En la física y química computacional es un método de aproximación para la determinación de la función de onda y la energía de un sistema cuántico de muchos cuerpos en estado estacionario.
- **Tensor Flow:** Es una biblioteca de Inteligencia Artificial (IA) de código abierto que utiliza gráficos de flujo de datos para construir modelos que permiten crear redes neuronales.
- **Gaussian:** Es un conjunto de paquetes o softwares que están diseñados para el cálculo de funciones de onda en diferentes niveles de aproximación.
- **Backpropagation:** Es un mecanismo para actualizar los pesos de las redes neuronales utilizando el descenso del gradiente.
- **Gradiente Reducido:** Es un algoritmo que estima numéricamente donde la función genera sus valores más bajos.
- **Adam:** Es un algoritmo que se basa en gradientes de primer orden, es utilizado en modelos de aprendizaje profundo para solucionar problemas.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical review*, 1964, **136**, B864.
- [2] J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Iwabata and H. Nakai, *The Journal of chemical physics*, 2018, **148**, 241705.
- [3] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez and W. Yang, *Chemical reviews*, 2012, **112**, 289–320.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical review*, 1965, **140**, A1133.
- [5] S. C. Watson and E. A. Carter, *Computer Physics Communications*, 2000, **128**, 67–92.
- [6] B. Zhou, V. L. Lignères and E. A. Carter, *The Journal of chemical physics*, 2005, **122**, 044103.
- [7] T. A. Wesolowski*, *Molecular Physics*, 2005, **103**, 1165–1167.
- [8] G. S. Ho, V. L. Lignères and E. A. Carter, *Computer physics communications*, 2008, **179**, 839–854.
- [9] L. Hung, C. Huang, I. Shin, G. S. Ho, V. L. Lignères and E. A. Carter, *Computer Physics Communications*, 2010, **181**, 2208–2209.
- [10] V. V. Karasiev and S. B. Trickey, *Computer Physics Communications*, 2012, **183**, 2519–2527.
- [11] V. V. Karasiev, D. Chakraborty, O. A. Shukruto and S. Trickey, *Physical Review B*, 2013, **88**, 161108.
- [12] J. Lehtomäki, I. Makkonen, M. A. Caro, A. Harju and O. Lopez-Acevedo, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**, 234102.
- [13] L. H. Thomas, *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 1927, pp. 542–548.
- [14] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, **6**, 5.
- [15] E. H. Lieb, *Reviews of Modern Physics*, 1981, **53**, 603.
- [16] E. Chacón, J. Alvarellos and P. Tarazona, *Physical Review B*, 1985, **32**, 7868.

- [17] L.-W. Wang and M. P. Teter, *Physical Review B*, 1992, **45**, 13196.
- [18] V. V. Karasiev, X. López, J. M. Ugalde and E. V. Ludena, *International Journal of Modern Physics B*, 2010, **24**, 5139–5151.
- [19] D. García-Aldea, J. Alvarellos and A. Roy, *Theoretical and Computational Developments in Modern Density Functional Theory*, 2012.
- [20] J. C. Snyder, M. Rupp, K. Hansen, L. Blooston, K.-R. Müller and K. Burke, *The Journal of chemical physics*, 2013, **139**, 224104.
- [21] P. B. Jørgensen and A. Bhowmik, *arXiv preprint arXiv:2011.03346*, 2020.
- [22] P. B. Jørgensen and A. Bhowmik, *npj Computational Materials*, 2022, **8**, 183.
- [23] F. J. G. Quesada, M. A. F. Graciani, M. T. L. Bonal and M. A. Díaz-Mata, *Ensayos: Revista de la Facultad de Educación de Albacete*, 1994, 169–180.
- [24] G. A. Carpenter and S. Grossberg, *Computer vision, graphics, and image processing*, 1987, **37**, 54–115.
- [25] K. Fukushima, *Biological cybernetics*, 1980, **36**, 193–202.
- [26] J. J. Hopfield, *Proceedings of the national academy of sciences*, 1982, **79**, 2554–2558.
- [27] T. Kohonen, *Applied optics*, 1987, **26**, 4910–4918.
- [28] B. Kosko, *IEEE Transactions on Systems, man, and Cybernetics*, 1988, **18**, 49–60.
- [29] T. Poggio and F. Girosi, *Proceedings of the IEEE*, 1990, **78**, 1481–1497.
- [30] T. J. Sejnowski and C. R. Rosenberg, *Complex systems*, 1987, **1**, 145–168.
- [31] B. Widrow and M. A. Lehr, *Proceedings of the IEEE*, 1990, **78**, 1415–1442.
- [32] A. Nacelle and E. Mizraji, *Núcleo de ingeniería biomédica–Universidad de la Republica Uruguay*, 2009.
- [33] I. N. Levine, *Química cuántica*, Pearson educación, 2001.
- [34] C. Cabrera Arista, 2019.
- [35] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy and J. L. Balduz Jr, *Physical Review Letters*, 1982, **49**, 1691.
- [36] J. Janak, *Physical Review B*, 1977, **16**, 255.
- [37] R. G. Parr and W. Yang, *Annual review of physical chemistry*, 1995, **46**, 701–728.
- [38] W. Yang, R. G. Parr and R. Pucci, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, **81**, 2862–2863.

- [39] E. N. Economou and E. N. Economou, *The Physics of Solids: Essentials and Beyond*, 2010, 83–111.
- [40] J. P. Perdew and S. Kurth, *LECTURE NOTES IN PHYSICS-NEW YORK THEN BERLIN-*, 2003, 1–55.
- [41] J. C. Bolívar Fernández *et al.*, 2019.
- [42] J. MacLaren, D. Clougherty, M. McHenry and M. Donovan, *Computer physics communications*, 1991, **66**, 383–391.
- [43] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, 1999, **71**, 1253–1266.
- [44] S. Tokui, K. Oono, S. Hido and J. Clayton, Proceedings of workshop on machine learning systems (LearningSys) in the twenty-ninth annual conference on neural information processing systems (NIPS), 2015, pp. 1–6.
- [45] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm and E. Wimmer, *Canadian Journal of Chemistry*, 1992, **70**, 560–571.
- [46] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs and D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 6630–6636.
- [47] *970 millones de moléculas pequeñas parecidas a fármacos para la detección virtual en la base de datos del universo químico GDB-13*.
- [48] M. Rupp, A. Tkatchenko, K.-R. Müller and O. A. Von Lilienfeld, *Physical review letters*, 2012, **108**, 058301.
- [49] R. A. Gaussian09, *Inc.*, Wallingford CT, 2009, **121**, 150–166.
- [50] G. Oliver and J. Perdew, *Physical Review A*, 1979, **20**, 397.
- [51] Procedimientos matemáticos de la sociedad filosófica de Cambridge.
- [52] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, 1928, **48**, 73–79.
- [53] A. Kompaneets and E. Pavlovskii, *Sov. Phys. JETP*, 1957, **4**, 328–336.
- [54] D. Kirzhnits, *Soviet Phys. JETP*, 1957, **5**, year.
- [55] C. v. Weizsäcker, *Zeitschrift für Physik*, 1935, **96**, 431–458.
- [56] C. Hodges, *Canadian Journal of Physics*, 1973, **51**, 1428–1437.
- [57] D. Murphy, *Physical Review A*, 1981, **24**, 1682.
- [58] H. Lee, C. Lee and R. G. Parr, *Physical Review A*, 1991, **44**, 768.
- [59] A. J. Thakkar, *Physical Review A*, 1992, **46**, 6920.

- [60] E. V. Ludeña and V. V. Karasiev, *Reviews of Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert G Parr (In 2 Volumes)*, 2002, 612–665.
- [61] A. J. Thakkar and W. A. Pedersen, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1990, **38**, 327–338.
- [62] P. K. Acharya, L. J. Bartolotti, S. B. Sears and R. G. Parr, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1980, **77**, 6978–6982.
- [63] J. Gázquez and J. Robles, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **76**, 1467–1472.
- [64] E. W. Pearson and R. G. Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, **82**, 881–889.
- [65] A. E. DePristo and J. D. Kress, *Physical Review A*, 1987, **35**, 438.
- [66] L. Vitos, H. L. Skriver and J. Kollár, *Physical Review B*, 1998, **57**, 12611.
- [67] M. Ernzerhof, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2000, **501**, 59–64.
- [68] A. D. Becke, *Physical review A*, 1988, **38**, 3098.
- [69] H. Ou-Yang and M. Levy, *International journal of quantum chemistry*, 1991, **40**, 379–388.
- [70] D. J. Lacks and R. G. Gordon, *The Journal of chemical physics*, 1994, **100**, 4446–4452.
- [71] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, 1986, **84**, 4524–4529.
- [72] A. Becke, *The Journal of chemical physics*, 1986, **85**, 7184–7187.
- [73] A. E. DePristo and J. D. Kress, *The Journal of chemical physics*, 1987, **86**, 1425–1428.
- [74] J. P. Perdew and W. Yue, *Physical review B*, 1986, **33**, 8800.
- [75] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Physical review B*, 1992, **46**, 6671.
- [76] P. Fuentealba and O. Reyes, *Chemical physics letters*, 1995, **232**, 31–34.
- [77] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 1996, **77**, 3865.
- [78] F. Tran and T. A. Wesolowski, *International journal of quantum chemistry*, 2002, **89**, 441–446.
- [79] L. A. Constantin, E. Fabiano, S. Laricchia and F. Della Sala, *Physical review letters*, 2011, **106**, 186406.
- [80] V. Karasiev, S. Trickey and F. E. Harris, *Journal of computer-aided materials design*, 2006, **13**, 111–129.
- [81] *La revista de física química*.

- [82] K. Luo, V. V. Karasiev and S. Trickey, *Physical Review B*, 2018, **98**, 041111.
- [83] L. A. Constantin, E. Fabiano and F. Della Sala, *The journal of physical chemistry letters*, 2018, **9**, 4385–4390.
- [84] H. I. Francisco, J. Carmona-Espíndola and J. L. Gázquez, *The Journal of Chemical Physics*, 2021, **154**, year.
- [85] L. A. Constantin and A. Ruzsinszky, *Physical Review B*, 2009, **79**, 115117.
- [86] J. P. Perdew and L. A. Constantin, *Physical Review B*, 2007, **75**, 155109.
- [87] S. Śmiga, L. A. Constantin, F. Della Sala and E. Fabiano, *Computation*, 2019, **7**, 65.
- [88] L. A. Constantin, E. Fabiano and F. Della Sala, *Journal of chemical theory and computation*, 2019, **15**, 3044–3055.
- [89] N. Allan, C. West, D. Cooper, P. Grout and N. March, *The Journal of chemical physics*, 1985, **83**, 4562–4564.

www.bdigital.ula.ve