



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**Validación de nuevos funcionales de la densidad
electrónica en sólidos cristalinos**

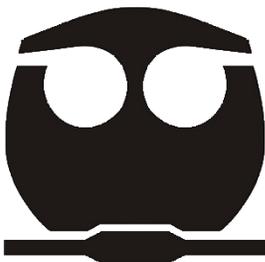
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Emilio Pradal Velázquez



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	J. Jesús Hernández Trujillo
VOCAL	Luis Emilio Orgaz Baqué
SECRETARIO	Elizabeth Hernández Marin
1^{er} SUPLENTE	Rodrigo Chávez Calvillo
2^{do} SUPLENTE	Jorge Martín del Campo Ramírez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Física y Química Teórica, Edificio B, Posgrado, Facultad de Química de la UNAM.

ASESOR DEL TEMA

Dr. Emilio Orgaz Baqué

SUSTENTANTE

Emilio Pradal Velázquez

La presente investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM. Proyecto: “Estudio de las propiedades electrónicas, magnéticas y de absorción de hidrógeno de nanopartículas bimetalicas”, clave IN112413. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Índice general

1. Introducción	2
2. Antecedentes	4
2.1. Teoría de funcionales de la densidad	5
2.1.1. DFT de Thomas-Fermi	5
2.1.2. Intercambio de Slater	10
2.1.3. DFT moderna	11
2.2. Electrones en sólidos y Teoría de bandas	14
2.3. Método LAPW	17
2.4. Ecuación de Birch-Murnaghan	19
2.5. Los funcionales de intercambio y correlación	19
3. Metodología	25
4. Resultados	28
5. Conclusiones	50

Capítulo 1

Introducción

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es una de las formas más populares de resolver problemas cuánticos de interés físico y químico como: el diseño y la comprensión de procesos catalíticos, el transporte de electrones, el aprovechamiento de energía solar y el diseño de fármacos, entre otros [1]. Esta utilidad se origina del buen balance entre la precisión y tiempo de los cálculos que la teoría provee. DFT se ha vuelto la forma preferida para realizar cálculos de estructura electrónica y propiedades de los sistemas químicos grandes, cómo sólidos [2] e incluso sistemas biológicos [3].

Desde la aparición de la teoría de funcionales de la densidad de Kohn-Sham, las aproximaciones LSDA (Local Spin Density Approximation) y GGA (Generalized Gradient Approximation) se han aplicado ampliamente a problemas del estado sólido [4]. Estas aproximaciones son los métodos de estructura electrónica más utilizados en ciencia de materiales, ciencia de superficies, Física y Química del estado sólido [5].

Como se discutirá más adelante, la DFT es exacta a excepción de las contribuciones de intercambio y correlación. El funcional de intercambio y correlación debe tratarse de manera aproximada. Actualmente los funcionales de intercambio y correlación que generan buenos resultados en sistemas moleculares exhiben un pobre desempeño en la descripción de cristales, y viceversa. Aquellos funcionales que permiten una buena descripción de cristales generan resultados insatisfactorios para moléculas. Esta situación impide realizar con una precisión adecuada estudios químico-cuánticos, particularmente de las interacciones molécula-superficie, que son problemas de amplio interés tecnológico por la gran variedad de procesos importantes en los que están involucrados.

Hoy en día se proponen una gran cantidad de funcionales nuevos que pretenden generar mejores resultados en la mayor cantidad posible de sistemas. Por ello es necesario realizar validaciones extensivas de los nuevos funcionales para identificar aquellos que generen resultados satisfactorios y las características con que lo logran. Dichas validaciones son valiosas cuando se realizan sobre una gran cantidad de sistemas, de propiedades muy distintas, contrastando las propiedades calculadas, sean características o de interés, contra resultados experimentales.

Es frecuente y completamente natural que al publicar un nuevo funcional, éste venga acompañado de una serie de pruebas sobre él, que lo validan para los sistemas y propiedades para los que fue construido. Sin embargo, ya que en general se construye un funcional para moléculas o sólidos, rara vez se encuentra que esté validado para ambas situaciones.

Este trabajo consiste en la validación de diecisiete funcionales GGA, estudiando su desempeño en sesenta sólidos cristalinos representativos. El objetivo consiste en realizar la validación de nuevos funcionales de la densidad electrónica para su aplicación en el estudio de sólidos cristalinos, determinando para qué tipos de sistemas y qué propiedades, es apropiado o no utilizar estos funcionales.

En el capítulo 2 se describe el marco teórico para la realización del trabajo. El capítulo 3 detalla la metodología que se siguió para generar los resultados que se presentan y discuten en el capítulo 4. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas a partir de los resultados.

Capítulo 2

Antecedentes

Este capítulo provee el marco teórico necesario para realizar el trabajo que se presenta. Se exponen los puntos centrales de la teoría de funcionales de la densidad y su desarrollo, la teoría de bandas para el estudio de la estructura electrónica de sólidos, una descripción del método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW), la ecuación de estado de Birch-Murnaghan y las características de los funcionales de intercambio y correlación.

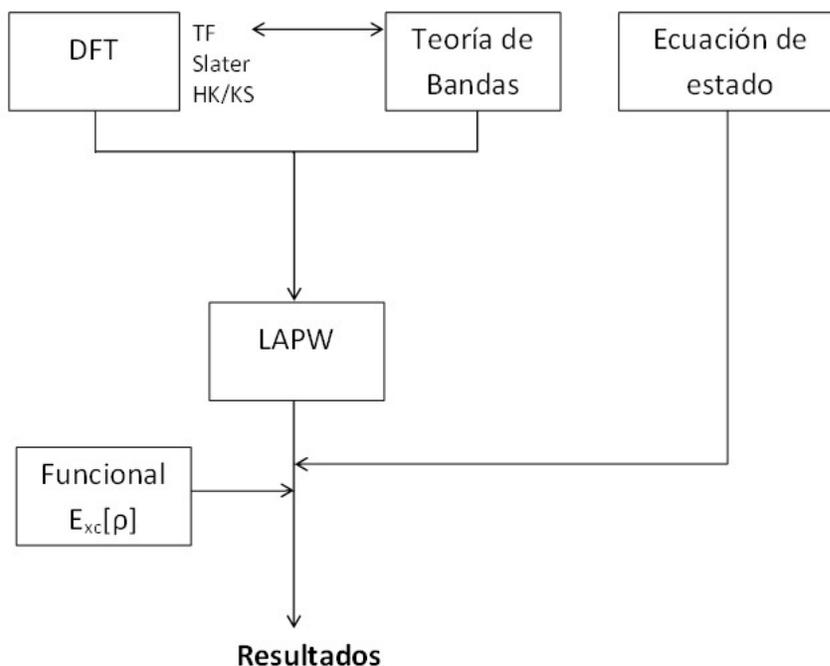


Figura 2.1: Cuadro sinóptico

En la figura 2.1 se ilustran las relaciones entre los temas abordados en el capítulo. Sobre la teoría de funcionales de la densidad se describen el modelo de Thomas-Fermi y el modelo χ_α de Slater como antecedentes a la forma moderna de la teoría, la cual se basa en los trabajos de Hohenberg-Kohn y de Kohn-Sham. El modelo de Thomas-Fermi también ha sido fundamental para el desarrollo de la teoría de bandas, que es básica para la descripción de electrones en sólidos cristalinos. Una forma conveniente de hacer cálculos teóricos de cristales en el marco de la DFT y de la teoría de bandas es el método LAPW. Trabajar con la DFT de Kohn-Sham requiere de la elección de un funcional de intercambio y correlación para poder generar resultados. Finalmente, los resultados generados corresponden a geometrías optimizadas, para lo que se recurre a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

2.1. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es una forma de estudiar la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos. Es de gran utilidad para la solución cuántica de problemas de mucho interés químico gracias al buen balance de precisión y tiempo de cálculo que la caracterizan.

2.1.1. DFT de Thomas-Fermi

La primera forma de DFT se encuentra en el modelo de Thomas-Fermi del gas de electrones [6], también llamado *jellium*. El *jellium* es un sistema ficticio que consiste de una distribución homogénea de electrones no interactuantes en un volumen infinito.

Las funciones de onda que describen a electrones libres, como los considerados en el modelo de Thomas-Fermi, son ondas planas. Considérese que un gas de N_{e^-} electrones independientes se encuentra en un cubo de arista L y volumen macroscópico V . La función de onda es:

$$\Psi_k(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \quad (2.1)$$

Con la energía:

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \quad (2.2)$$

En la expresión de la onda plana \vec{k} es el vector de onda, su magnitud es inversamente proporcional a la longitud de onda y, para el caso de electrones libres también es directamente proporcional al momento de un electrón.

La función de onda debe ser continua para cualquier punto en la frontera de la caja. Para el eje x :

$$\Psi_k(0, y, z) = \Psi_k(L, y, z) \quad (2.3)$$

Entonces,

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x 0 + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x L + k_y y + k_z z)} \quad (2.4)$$

Reescribiendo,

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_x L} e^{i(k_y y + k_z z)} \quad (2.5)$$

Claramente,

$$e^{ik_x L} = 1 \quad (2.6)$$

Por lo tanto:

$$k_x L = 2\pi n_x \quad (2.7)$$

Donde n_x es un entero. Del mismo modo, siendo n_y y n_z enteros:

$$k_y L = 2\pi n_y \quad (2.8)$$

$$k_z L = 2\pi n_z \quad (2.9)$$

El vector \vec{k} y su módulo quedan:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (2.10)$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \quad (2.11)$$

El espacio generado por k_x , k_y y k_z se denomina espacio recíproco. Es importante notar que cada componente del vector \vec{k} está cuantizado. También cabe destacar que hay degeneración, y siendo que la energía depende de la magnitud del vector \vec{k} en el espacio recíproco, los puntos sobre una esfera de radio $k = |\vec{k}|$ corresponden a estados de la misma energía. Estas superficies de energía constante son esféricas únicamente si se considera que no hay interacciones.

En el cubo con N_{e^-} electrones se requieren $N_{e^-}/2$ estados, cada estado tiene asociado un vector \vec{k} , para el estado ocupado de la energía más alta, llamada energía de Fermi ε_F , hay un vector \vec{k}_F , que define la llamada superficie de Fermi en el espacio recíproco.

El cubo en el espacio real tiene asociado un volumen Ω en el espacio recíproco:

$$\Omega = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V} \left[\frac{\text{Volumen en el espacio } k}{k} \right] \quad (2.12)$$

Su inverso corresponde al número de puntos k por unidad de volumen del espacio recíproco.

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{V}{8\pi^3} \left[\frac{\#\text{puntos } k}{\text{Volumen en el espacio } k} \right] \quad (2.13)$$

Se puede determinar cuántos puntos k , y por ende cuántos estados hay hasta la energía ε . En el espacio recíproco la energía ε corresponde a una esfera de radio k , cuyo volumen es $\frac{4}{3}\pi k^3$, y siendo que el inverso de Ω indica el número de puntos k por unidad de volumen en el espacio recíproco, el número de puntos k (igual al número de estados) hasta la energía ε es:

$$\#k = N(k) = \frac{4}{3}\pi k^3 \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) \quad (2.14)$$

Despejando k de 2.2 para $E = \varepsilon$:

$$k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon\right)^{1/2} \quad (2.15)$$

Entonces, el número de estados:

$$N(\varepsilon) = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) \quad (2.16)$$

El número de electrones N_{e^-} que puede haber hasta la energía ε es:

$$N_{e^-}(\varepsilon) = 2N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \quad (2.17)$$

Como la densidad electrónica es el cociente del número de electrones entre el volumen, se puede reescribir la ecuación anterior en términos de la densidad electrónica:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2\right)^{2/3} \rho^{2/3} \quad (2.18)$$

En la expresión 2.17, siendo que se trata de un volumen macroscópico, $N_{e^-}(\varepsilon)$ será un número muy grande en un pequeño intervalo de energía, por lo que se puede definir la densidad de estados $n(\varepsilon)$:

$$n(\varepsilon) = \frac{dN_{e^-}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (2.19)$$

La densidad de estados $n(\varepsilon)d\varepsilon$ es el número de estados energéticos permitidos en el sólido, en el rango de energía de ε a $\varepsilon + d\varepsilon$.

Para un gas de electrones no interactuantes la energía total es solamente cinética. Considerando la ecuación 2.2 se puede escribir:

$$T^{TF} = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \quad (2.20)$$

En una muestra macroscópica la densidad de estados entre el estado basal y el nivel de Fermi es tan elevada que se puede considerar como un semicontinuo, permitiendo escribir la suma mostrada como una integral de volumen en el espacio recíproco, considerando el determinante jacobiano pertinente por la transformación a coordenadas esféricas. Habiendo ya integrado sobre los ángulos:

$$T^{TF} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\Omega} 4\pi \int_0^{k_F} k^2 (k^2 dk) \quad (2.21)$$

Ω es el volumen en el espacio recíproco expresado en la ecuación 2.12. Integrando:

$$T^{TF} = \frac{V\hbar^2}{10\pi^2 m} k_F^5 \quad (2.22)$$

Considerando las expresiones en 2.15 y 2.18 para el nivel de Fermi con energía ε_F , la k_F queda:

$$k_F = (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (2.23)$$

Y entonces la energía cinética del sistema es:

$$T^{TF} = \frac{V\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2)^{5/3} \rho^{5/3} \quad (2.24)$$

Esta última expresión es exacta para la energía cinética del gas de electrones de densidad constante. Si la densidad no es homogénea, la energía cinética puede aproximarse mediante la integral sobre todo el volumen de $\frac{T}{V}$:

$$T^{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int_V \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

Se ha mostrado que la energía cinética de los electrones en el *jellium* se puede escribir como un funcional de la densidad electrónica.

Adicionalmente se pueden introducir las energías potenciales clásicas de las interacciones

coulómbicas entre los mismos electrones y de la densidad electrónica con un potencial externo, que en un sistema químico está dado por los núcleos atómicos:

$$V_{ne}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_k^{N_n} \int \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.26)$$

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.27)$$

La energía total queda como la suma de las tres contribuciones ya mostradas:

$$E^{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_k^{N_n} \int \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.28)$$

Mediante un tratamiento variacional se busca la densidad que minimiza la energía del sistema, sujeta a la restricción de conservar el número de partículas:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.29)$$

Este sencillo modelo permite calcular la energía de un sistema químico sin necesidad de recurrir a la función de onda. Desafortunadamente, los errores que típicamente se obtienen son de un 10 % a un 15 %, demasiado grandes para que el modelo tenga verdadera utilidad en Química [7]. Por ejemplo, subestima tan severamente los enlaces químicos, que con la DFT de Thomas-Fermi todas las moléculas tienden a disociarse.

Modelo de Thomas-Fermi-Dirac

Este modelo parte del de Thomas-Fermi, adicionando al término de interacción interelectrónica la forma del intercambio desarrollada por Dirac para el gas uniforme de electrones. Para obtener el intercambio de Dirac se parte del intercambio de Hartree-Fock en términos de las densidades electrónicas.

$$K[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho_1(\vec{r}_2, \vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.30)$$

Con la matriz de densidad:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2 \sum_i^{N/2} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)^* \quad (2.31)$$

siendo ϕ_i un orbital espacial doblemente ocupado. Si se utilizan los orbitales mostrados en 2.1 y se considera que, al tratarse de un volumen macroscópico, la densidad de estados es tan alta que es válido reemplazar la suma por una integral, se encuentra [8]:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 3\rho(\vec{r}) \left[\frac{\text{sen}(k_F(\vec{r})s) - k_F(\vec{r})s \cdot \text{cos}(k_F(\vec{r})s)}{(k_F(\vec{r})s)^3} \right] \quad (2.32)$$

Donde $\vec{r} = (1/2)(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$ y $s = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

Sustituyendo en 2.30 se obtiene el intercambio de Dirac:

$$K^D[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{4} \int \int \frac{[\rho_1(\vec{r}, s)]^2}{s} d\vec{r} ds = C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

Con $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

Entonces la energía total en el modelo de Thomas-Fermi-Dirac queda (ver la ecuación 2.28):

$$E^{TFD}[\rho(\vec{r})] = E^{TF}[\rho(\vec{r})] + C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.34)$$

Aunque conceptualmente el modelo de Thomas-Fermi-Dirac representa una mejoría sobre el de Thomas-Fermi al incluir el intercambio, su implementación para el estudio de sistemas reales no lleva a ninguna mejora significativa.

2.1.2. Intercambio de Slater

Slater propuso una simplificación del método de Hartree-Fock [9] que se denomina método χ_α . En este método se recurre al modelo del gas uniforme de electrones para aproximar al operador de Fock, resultando en la ecuación χ_α , también llamada ecuación de Hartree-Fock-Slater que, en unidades atómicas, se escribe:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ne}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{x\alpha}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.35)$$

$v_{ne}(\vec{r})$ es el potencial que los núcleos generan y $v_{x\alpha}$ es el potencial local χ_α :

$$v_{x\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3} \quad (2.36)$$

En la construcción original Slater determinó el valor de α igual a uno. Kohn y Sham notaron que la ecuación χ_α corresponde a su aproximación de densidad local si se ignora la correlación y a α le corresponde un valor de 2/3.

$$v_x^{LDA}(\vec{r}) = -\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3} \quad (2.37)$$

Lo cual es equivalente a utilizar el intercambio de Dirac (2.33):

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] |_{\alpha=2/3} = -K^D[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.38)$$

Los distintos valores de α provienen de que la aproximación al gas homogéneo de electrones se realiza en sitios distintos. Slater la aplica en el potencial de intercambio, mientras que Kohn y Sham lo hacen en la energía de intercambio. La primera va sobre la ecuación mono-electrónica y la segunda sobre la energía total. En muchos cálculos χ_α se utiliza α como un parámetro ajustable; actualmente se sabe que un valor de $\alpha \sim 0.75$ es más apropiado para átomos y moléculas.

Se puede considerar al método χ_α como un método de funcionales de la densidad en el que se ignora la correlación y el intercambio se aproxima como:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.39)$$

El método χ_α difiere del modelo de TFD únicamente en el funcional de energía cinética, pero esto hace una gran diferencia. χ_α es una forma relativamente eficiente de calcular la estructura electrónica de sólidos y moléculas, además de poderse implementar más fácilmente que el método de Hartree-Fock, en especial para sistemas grandes.

2.1.3. DFT moderna

Hohenberg y Kohn demostraron que la energía de un sistema de N partículas sometidas a un potencial externo está determinada unívocamente por su densidad [10]. De este modo la ecuación de Schrödinger se puede escribir en términos de la densidad electrónica. La energía total de un sistema químico y cada uno de sus componentes son un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.40)$$

donde T representa la energía cinética, E_{ee} la energía de las interacciones interelectrónicas y v_{ne} representa al potencial de interacción entre los núcleos atómicos y los electrones.

Con la energía como funcional único de la densidad electrónica, el problema cambia de encontrar la función de onda que depende de las coordenadas de cada partícula del sistema,

a un problema que se resuelve con la densidad electrónica, que es una función de las coordenadas espaciales. Esto es una valiosa simplificación tanto conceptual como operativa.

Además de demostrar que la energía es un funcional único de la densidad, Hohenberg y Kohn generaron un teorema variacional. El teorema variacional de Hohenberg y Kohn muestra que la energía como funcional de la densidad está sujeta al principio variacional.

Sea ρ_t consistente con $\int \rho_t d\vec{r} = N$. ρ_t da lugar a una energía E_t . Entonces,

$$E_0 \leq E_t[\rho_t] = \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle \quad (2.41)$$

La teoría de Hohenberg y Kohn muestra que la densidad de un sistema define a su Hamiltoniano y permite determinar su energía, pero no indica cómo. Dentro de la teoría no hay ninguna indicación de cómo es que la energía total y cada uno de sus componentes dependen de la densidad. Sin alguna ecuación variacional que lleve la densidad como argumento, la teoría no puede utilizarse directamente para calcular la energía y requeriría pasar por la función de onda.

Kohn y Sham desarrollaron un método autoconsistente [11], basado en los teoremas de Hohenberg y Kohn, que permite calcular la energía de un sistema al mapear el sistema real de electrones interactuantes en un sistema ficticio de electrones no-interactuantes de la misma densidad electrónica, mediante la introducción de orbitales (que no tienen el significado físico de los orbitales de Hartree-Fock). Ello hace que las ecuaciones a resolver sean ecuaciones de Schrödinger de un solo electrón, permitiendo que sistemas grandes (decenas de miles e incluso más de un millón de átomos con algunas implementaciones [12][13]) se calculen con la buena relación entre precisión y tiempo de cálculo que caracteriza a DFT [2]. La energía total se escribe:

$$E_{tot}[\rho(\vec{r})] = T_{ni}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{nn} + \Delta T[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.42)$$

donde T_{ni} es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes, los siguientes tres términos son interacciones coulómbicas electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, el término V_{ee} corresponde únicamente a la contribución clásica de la interacción interelectrónica. Los últimos dos términos son la corrección a la energía cinética por la interacción de los electrones y todas las correcciones no clásicas a la repulsión interelectrónica, estos últimos dos términos se agrupan en uno solo llamado energía de intercambio y correla-

ción E_{xc} .

$$E_{tot} [\rho(\vec{r})] = T_{ni} [\rho(\vec{r})] + V_{ne} [\rho(\vec{r})] + V_{ee} [\rho(\vec{r})] + V_{nn} + E_{xc} [\rho(\vec{r})] \quad (2.43)$$

Al expresar la densidad en términos de orbitales, la ecuación anterior queda (en unidades atómicas):

$$E_{tot} [\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' | \chi_i \rangle + V_{nn} + E_{xc} [\rho(\vec{r})] \quad (2.44)$$

Ésta es una ecuación de Kohn y Sham. La densidad se expresó como:

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\chi_i\rangle \langle \chi_i| \quad (2.45)$$

En el método autoconsistente de Kohn y Sham se realiza una minimización de la energía en dos etapas, ambas sujetas a la restricción de conservación del número de partículas, en un esquema doble variacional. Primero se trata al funcional que incluye los términos de energía cinética y de interacción interelectrónica, sin el potencial externo, buscando los orbitales que minimizan dicho funcional.

$$F [\rho(\vec{r})] = \min \left(\langle \Psi | \hat{T}_{ni} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right) \quad (2.46)$$

En la segunda etapa se toma la densidad que resulta de los orbitales óptimos de la minimización anterior y se utiliza para minimizar la suma del funcional ya mencionado y la interacción de la densidad electrónica con el potencial externo.

$$E [\rho(\vec{r})] = \min \left(F [\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{ne} d\vec{r} \right) \quad (2.47)$$

Bajo la aproximación Born-Oppenheimer el término correspondiente a la interacción entre los núcleos es una constante aditiva que se considera al final del procedimiento, y únicamente falta considerar la contribución de la energía de intercambio y correlación.

A pesar de que el método de Kohn y Sham se plantea de manera variacional, la aproximación al funcional de intercambio y correlación provoca que el cálculo pueda predecir energías menores a la exacta [14]. Sin embargo la diferencia es pequeña, debido a que la energía de intercambio y correlación es una fracción muy pequeña (y aun así importante) de la energía total.

Un contraste importante entre DFT y Hartree-Fock es que HF es una teoría que se construye de manera aproximada para poder resolver de manera exacta las ecuaciones relevantes, mientras que DFT es una teoría exacta cuyas ecuaciones deben tratarse de manera aproximada, ya que se desconoce la forma de un operador clave [7]. Otra diferencia importante entre DFT y los métodos basados en Hartree-Fock es que las energías en estos últimos se pueden mejorar sistemáticamente, pero en DFT la precisión depende del funcional de intercambio y correlación, para el que no se conoce forma sistemática de mejorar.

2.2. Electrones en sólidos y Teoría de bandas

Uno de los conceptos más útiles en el estudio de la estructura electrónica de sólidos es el concepto de bandas. Este concepto se puede desarrollar cualitativamente a partir de la teoría de orbitales moleculares. En la teoría de orbitales moleculares se considera que los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares que determinan la estructura electrónica de la molécula formada. El número de orbitales moleculares que se forman es siempre igual al número de orbitales atómicos que se combinan para formarlos. Conforme se tratan moléculas más grandes se observa que los orbitales moleculares no quedan distribuidos uniformemente sobre todos los valores de energía. Existen regiones en las que no hay estados accesibles al sistema, e incluso en las regiones en que sí los hay se aprecia que tiende a haber regiones con una mayor concentración de estados.

Si se considera que en un cristal los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales deslocalizados sobre todo el sólido, y se considera que un cristal está formado por una gran cantidad de átomos es evidente que habrá una enorme cantidad de combinaciones resultantes. Es tan elevada la cantidad de orbitales que las diferencias de energía entre ellos se vuelven despreciables y se puede considerar que se han formado bandas continuas de estados energéticos.

Como ya se mencionó, la distribución de los orbitales no es uniforme, por lo que se vuelve importante el concepto de densidad de estados $n(\varepsilon)$ (Ver la ecuación 2.19). Para un cristal, las regiones en que la densidad de estados vale cero, es decir no hay estados accesibles, se denominan bandas prohibidas. Dentro de las bandas de estados permitidos la densidad de estados permite distinguir qué tan elevada es la concentración de estados en cada región.

Un sólido cristalino posee una estructura atómica con un arreglo periódico que presenta orden a largo alcance. Estudiar la estructura electrónica de un cristal requiere, naturalmente, considerar la periodicidad de éste. Un cristal se considera como una red sobre la que se distribuye un motivo que consiste de átomos o iones. Una red es una colección de puntos, ordenados en un patrón periódico de tal modo que los alrededores de cada punto de la red son idénticos. Para cada red se puede definir una celda unitaria, que es la menor subdivisión de la red que sigue conservando las características generales de toda la red, de modo que al trasladar la celda unitaria se puede generar la red completa.

Una de las primeras formas exitosas desarrolladas para el estudio de la estructura electrónica de cristales se basó en el gas de electrones de Thomas-Fermi, donde ya aparecen conceptos frecuentemente utilizados en el estudio teórico de sólidos, como son: la energía, la superficie y el nivel de Fermi, el espacio recíproco con los puntos k y la densidad de estados. El modelo de Thomas-Fermi se puede aplicar de manera satisfactoria a algunos sistemas reales, como los metales alcalinos, en los que los electrones de valencia se comportan prácticamente como electrones libres.

Para el caso general de aplicación a un cristal considérese que el gas de electrones libres, correspondiente a los electrones de valencia, se encuentra sujeto a la periodicidad del cristal o incluso sometido al potencial que generan los iones en la red.

En el estudio teórico de los sólidos cristalinos es fundamental el teorema de Bloch. A continuación se realiza un desarrollo para mostrar este teorema. Un sólido cristalino se caracteriza por el conjunto de vectores primitivos $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ que generan una red:

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.48)$$

donde n_1, n_2 y n_3 son enteros. Existen únicamente catorce redes que llenan el espacio tridimensional, las llamadas redes de Bravais.

La periodicidad de un sólido cristalino implica que el operador Hamiltoniano que lo describe conmuta con el operador de traslación. Para poder aplicar la operación traslación a la función de onda, se define el operador de traslación $\hat{T}_{\vec{R}_n}$:

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.49)$$

Como el operador de traslación conmuta con el Hamiltoniano, las funciones propias de uno son también funciones propias del otro:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{R}_n} f(\vec{r}) &= T_{\vec{R}_n} f(\vec{r}) \\ H f(\vec{r}) &= E f(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Al aplicar las condiciones periódicas de Born-von Karman se obtiene que:

$$T_{\vec{R}_n} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (2.51)$$

con $\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$. Los vectores \vec{b}_j son la base del espacio recíproco, se eligen según la red de Bravais y deben cumplir:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.52)$$

El conjunto de vectores base del espacio recíproco induce una red en dicho espacio:

$$\vec{G}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.53)$$

El teorema de Bloch establece que la forma general de una función de onda en un sistema con simetría traslacional es el producto de una onda plana por una función $U_k(\vec{r})$ que posee la periodicidad de la red, dada por el potencial del sistema.

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_k(\vec{r}) \quad (2.54)$$

El teorema se puede demostrar ya que la forma general que indica es función propia del operador de traslación. Se recurre a las expresiones mostradas en 2.51 y 2.54.

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{R}_n} \psi_k(\vec{r}) &= \hat{T}_{\vec{R}_n} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_k(\vec{r}) \right) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} U_k(\vec{r} + \vec{R}_n) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_k(\vec{r}) \\ &= T_{\vec{R}_n} \psi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Se observa que la onda plana genera el valor propio del operador de traslación, entonces las características físicas y químicas del problema quedan determinadas por la función $U_k(\vec{r})$, que para el caso de electrones libres es igual a uno.

Existe un corolario al teorema de Bloch que indica que dos funciones de Bloch que difieren únicamente en una traslación sobre su vector \vec{k} poseen el mismo valor propio.

Sea $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_m$, y sean $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ y $\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})$ funciones de Bloch, entonces:

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

y

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \quad (2.56)$$

Este corolario muestra que todas las traslaciones son degeneradas:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{G}_m) \quad (2.57)$$

En consecuencia no es necesario explorar todo el espacio recíproco, basta con describir el comportamiento de la función en una zona delimitada para lograr establecer cómo se comporta en toda la red recíproca. La zona que permite esta descripción se conoce como Zona de Brillouin. De cualquier punto fuera de la zona de Brillouin se puede llegar mediante traslación a un punto equivalente en la zona de Brillouin. Si se estudia el espectro de valores propios en la zona de Brillouin, se está efectivamente estudiando a todo el cristal.

2.3. Método LAPW

En principio las ecuaciones de Kohn y Sham se pueden resolver directamente de manera numérica, pero en la práctica lo más frecuente es expandir los orbitales χ_i de Kohn-Sham (ver 2.44) en términos de una base.

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.58)$$

La expresión mostrada para χ_i se vuelve exacta en el límite de base infinita. Por supuesto las aplicaciones prácticas requieren truncar la expresión. El tipo de funciones base elegidas afecta fuertemente el tamaño de la base necesario para lograr una buena representación de los orbitales de Kohn y Sham.

En un sistema periódico, como son los cristales, los orbitales de Kohn y Sham deben construirse de acuerdo con el teorema de Bloch. Para lograr esto, elegir ondas planas como base resulta natural. Desafortunadamente, las ondas planas como base presentan un inconveniente; se requiere una gran cantidad de ondas planas en la expansión, ya que para los electrones de

core la función de onda oscila de manera muy marcada, mientras que para los electrones de valencia las funciones de onda son más suaves. Una manera de lidiar con este problema es recurrir al uso de pseudopotenciales.

Si se desea incluir a todos los electrones, una de las maneras más eficientes de abordar el problema es partir al espacio real en regiones donde los orbitales KS se expanden de manera distinta, como se plantea en el método de ondas planas aumentadas (APW). El método APW [19], formulado por Slater, considera al espacio real partido en dos regiones. La primera son esferas no traslapantes de radio arbitrario R cuyo centro coincide con los núcleos atómicos. La segunda región es el espacio intersticial que queda entre las esferas, donde el potencial varía muy lentamente. Dentro de las esferas la base consiste en funciones localizadas similares a orbitales atómicos, y en la región intersticial la base es una combinación de ondas planas.

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}}^{APW}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l(r_\alpha, \varepsilon) Y_{lm}(\hat{r}_\alpha) & r < R \end{cases} \quad (2.59)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria, A_{lm} un coeficiente que asegura la continuidad de la función en la frontera de la esfera, α es el contador de las esferas, \vec{r}_α es el vector de posición local de la esfera, u_l es la parte radial de un orbital atómico y Y_{lm} un armónico esférico, \hat{r}_α denota la parte angular del vector \vec{r}_α .

La función de aumento $u_l(r_\alpha, \varepsilon)$ es la función propia con valor propio ε . Debido a esta dependencia de la función con el valor propio de energía, el problema depende no linealmente de la energía, implicando que debe resolverse de manera iterativa, lo cual es indeseable ya que se vuelve muy costoso computacionalmente.

Se han desarrollado versiones linealizadas del método APW [20] [21]. Estos métodos linealizados involucran fijar el valor de ε a ε_1 y modificar las funciones base para hacerlas más flexibles. La forma más frecuente de hacer esta linealización es incluir, para el interior de las esferas, una dependencia de las funciones base con $\dot{u}_l(r, \varepsilon_1)$ la derivada respecto a la energía de $u_l(r, \varepsilon_1)$. Esto es el método LAPW [22].

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}}^{LAPW}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l(r_\alpha, \varepsilon_1) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l(r_\alpha, \varepsilon_1) \right] Y_{lm}(\hat{r}_\alpha) & r < R \end{cases} \quad (2.60)$$

2.4. Ecuación de Birch-Murnaghan

Basado en el trabajo de Murnaghan [23], Birch estableció una relación entre el volumen de un cristal cúbico y la presión a la que está sometido [24]. Mediante la integración de la presión se obtiene una relación entre la energía interna y el volumen del sólido.

$$E = E_0 + \frac{9}{16}BV_0 \left[(\eta^2 - 1)^3 B' + (\eta^2 - 1)^2 \cdot (6 - 4\eta^2) \right] \quad (2.61)$$

$$\eta = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{(1/3)}$$

B es la compresibilidad, B' su derivada respecto a la presión. V es el volumen y E la energía, el subíndice cero indica que corresponden a la situación de equilibrio.

2.5. Los funcionales de intercambio y correlación

Formalmente DFT es exacta, es decir, no se requiere ninguna aproximación en el planteamiento ni en la construcción de la teoría. Los términos de la energía total T_{ni} , V_{ne} , V_{ee} y V_{nn} se conocen de manera exacta en cuanto se define el sistema a estudiar. Falta únicamente determinar la energía de intercambio y correlación, de la cual no se conoce una forma funcional exacta, por lo que para aplicar la teoría debe recurrirse a alguna aproximación del funcional de la densidad electrónica que representa a la energía de intercambio y correlación [7].

El funcional de intercambio y correlación incluye la diferencia entre la energía cinética del sistema ficticio no interactuante y el sistema real, y la diferencia entre las repulsiones interelectrónicas clásica y cuántica. En los cálculos que se realizan con las ecuaciones de Kohn-Sham, considerando todos los electrones del sistema, sin aproximar el potencial que generan los núcleos y usando una base grande y flexible, la calidad de los resultados depende únicamente de la aproximación que se realice de $E_{xc}[\rho]$ [2]. La energía de intercambio y correlación se puede separar en un término de intercambio E_x y en un término de correlación E_c . En el marco de la teoría de Hartree-Fock, sí se conoce la forma exacta de E_x , pero no es la misma que la que corresponde a Kohn-Sham, por la inclusión de la corrección a la energía cinética en el término de intercambio, por lo que E_x se trata de manera aproximada. Adicionalmente existe el problema de la “autointeracción”. En la teoría de Hartree-Fock, al tratarse cada electrón individualmente, el intercambio se puede evaluar como una suma discreta. Mediante el índice de la suma es posible excluir los términos repetidos y correspondientes a una misma partícula, evitando las denominadas “autointeracciones”. En cambio en la DFT

de Kohn-Sham, esto corresponde a una integral de las densidades, de la que no se pueden excluir las autointeracciones.

$$\sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \neq \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1 \rho_2}{4\pi |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.62)$$

La búsqueda de un funcional de intercambio y correlación completamente satisfactorio es el mayor reto en DFT [8]. Aunque su forma explícita no se conozca, de algunos problemas con solución exacta se conoce mucho de las condiciones que cumple el funcional $E_{xc}[\rho]$ exacto [1]. Se pueden desarrollar aproximaciones sencillas, que al cumplir algunas de esas condiciones conocidas generan resultados satisfactorios para varios sistemas.

La aproximación más sencilla al funcional de intercambio y correlación se denomina LDA (Local Density Approximation), en la cual el funcional depende únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio tridimensional. El término de intercambio LDA se escribe:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{1} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) \quad (2.63)$$

Esta es una aproximación razonable en sistemas donde la densidad electrónica varía muy lentamente [25] (por ejemplo en metales) pero falla fuertemente en sistemas donde los cambios de la densidad electrónica están muy marcados (como son las moléculas y los sistemas pequeños). LDA se puede mejorar ligeramente para los sistemas con un número impar de electrones, simplemente al considerar por separado las densidades electrónicas de espín alfa y espín beta; lo que constituye la aproximación LSDA, que es la extensión de LDA para casos con polarización de espín.

LSDA logra predecir geometrías razonables para una gran cantidad de sistemas, pero presenta fuertes fallas en el cálculo de la energía total, llevando a descripciones muy insatisfactorias de la reactividad por lo que no es útil para estudios químicos, ya que éstos involucran cambios importantes en la densidad electrónica.

El siguiente paso consiste en incluir también la dependencia del gradiente de la densidad electrónica, generando los funcionales GGA (Generalized Gradient Approximation). Se conservan los aspectos correctos de LSDA y se mejoran las energías, llegando a descripciones correctas de la reactividad. La inclusión de la dependencia del gradiente se realiza mediante

la llamada “función de amplificación”. F_x es la función de amplificación de intercambio.

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = c_x \int d\vec{r} \rho^{4/3}(\vec{r}) F_x(s) \quad (2.64)$$

La función de amplificación depende de una variable denominada “gradiente adimensional”.

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{[2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}]} \quad (2.65)$$

En la introducción del gradiente intervienen parámetros cuyos valores se eligen de dos formas; fijándolos para satisfacer condiciones conocidas del funcional exacto o de manera semiempírica, ajustando los parámetros para acercarse lo más posible a valores experimentales o de cálculos *ab initio* de alta calidad de grupos de ciertos sistemas con alguna característica de interés.

A continuación se muestran las formas funcionales y parámetros de las funciones de amplificación de intercambio para los diecisiete funcionales validados en este trabajo. En la tabla 2.1 se encuentran los parámetros de los dieciséis funcionales tipo “PBE”. La validación también incluye a PW91 como referencia, ya que es un funcional ampliamente utilizado en todo tipo de cálculos cuánticos.

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (2.66)$$

$$F_X^{PBELS}(s) = F_X^{PBE}(s) - (\kappa + 1)(1 - e^{-\alpha s^2}) \quad (2.67)$$

$$F_X^{VMT}(s) = 1 + \mu s^2 e^{-\alpha s^2} / (1 + \mu s^2) \quad (2.68)$$

$$F_X^{VT84}(s) = F_X^{VMT}(s) + (1 - e^{-\alpha s^4})(s^{-2} - 1) \quad (2.69)$$

$$F_X^{RPBE}(s) = 1 + \kappa(1 - e^{-\mu s^2/\kappa}) \quad (2.70)$$

$$F_X^{RPBELS}(s) = F_X^{RPBE}(s) - (\kappa + 1)(1 - e^{-\alpha s^2}) \quad (2.71)$$

$$F_X^{PW91}(s) = \frac{bs^2 - (b - \beta)s^2 e^{-cs^2} - 10^{-6}s^d}{1 + 6b \sinh^{-1}(s) - \frac{10^{-6}s^d}{A_s}} [27] \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} b &= 0.0042 & \beta &= 5(36\pi)^{-5/3} \\ c &= 1.6455 & A_s &= -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \\ d &= 4.00 \end{aligned}$$

Tabla 2.1: Parámetros de los funcionales tipo “PBE”. El parámetro β corresponde al valor empleado en la correlación

Nombre	Forma Funcional	β	μ	κ	α
PBE [28]	F_X^{PBE}	0.067	0.21951	0.804	-
PBEsol [29]	F_X^{PBE}	0.046	0.12346	0.804	-
PBEsol_JR [30]	F_X^{PBE}	0.038	0.12346	0.804	-
APBE [31]	F_X^{PBE}	0.079	0.26	0.804	-
PBEKato_JR	F_X^{PBE}	0.038	0.12346	7.75	-
PBEKato_JS	F_X^{PBE}	0.046	0.12346	7.75	-
PBELS [32]	F_X^{PBELS}	0.079	0.26151	0.94	0.00078
PBELS_PW91	F_X^{PBELS}	0.079	0.28059	1.181	0.00944
VMT_GEA [33]	F_X^{VMT}	0.046	0.12346	-	0.00155
VMT_PBE [33]	F_X^{VMT}	0.067	0.21951	-	0.00276
VMT_PW91	F_X^{VMT}	0.046	0.12346	-	0.00155
VT84_GEA [34]	F_X^{VT84}	0.046	0.12346	-	0.000023
VT84_PBE [34]	F_X^{VT84}	0.067	0.21951	-	0.000074
RPBEKato_JR	F_X^{RPBE}	0.038	0.12346	4.375	-
RPBEKato_JS	F_X^{RPBE}	0.046	0.12346	4.375	-
RPBELS	F_X^{RPBELS}	0.067	0.21951	0.804	0.00644

La energía de correlación GGA se puede escribir de la siguiente forma [28]:

$$E_c^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (2.73)$$

donde r_s es el radio de Wigner-Seitz dado por $\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$, ζ es la polarización de espín relativa $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho$, $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s \rho$ es un gradiente adimensional, para el que $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ es un factor de escalamiento de espín, y $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ es el apantallamiento de Thomas-Fermi, con $a_0 = \hbar^2/m_e^2$. $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)$ corresponde al gas uniforme de electrones, y $H(r_s, \zeta, t)$ es la contribución del gradiente.

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.74)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ \frac{-\varepsilon_c^{unif}}{\gamma \phi^3 e^2 / a_0} \right\} - 1 \right]^{-1} \quad (2.75)$$

En el diseño de funcionales también es práctica común incluir un cierto porcentaje de intercambio de Hartree-Fock (también llamado “intercambio exacto”). Con lo que se construyen funcionales híbridos, que hoy en día son la elección estándar para sistemas moleculares [26]. Así se han alcanzado resultados bastante satisfactorios, desafortunadamente el incremento en el tiempo de cálculo que se requiere para evaluar el intercambio de HF lo vuelve muy limitado para la aplicación en sólidos [2].

Se han construido los funcionales meta-GGA, en los que además del gradiente de la densidad electrónica se incluyen términos con la densidad de energía cinética o el Laplaciano de la densidad electrónica.

LDA alcanzó a ser una herramienta estándar en la Física del estado sólido, ya que predice muy buenos parámetros de red, pero no es muy útil en Química ya que típicamente sobreestima cada enlace en el sistema por aproximadamente 1eV. Los funcionales GGA, en general, reducen este error a alrededor de 0.3eV/enlace, y los funcionales híbridos lo mejoran a 0.15eV/enlace [6].

Un reto importante para DFT es mantener la simplicidad que ha originado el amplio uso que se le da. Si los funcionales se vuelven demasiado complicados, la teoría perderá una de sus características más llamativas, especialmente desde el punto de vista computacional [1].

Capítulo 3

Metodología

En este trabajo, para cada caso (un sólido con un funcional determinado) se calculan: su parámetro de red optimizado, su compresibilidad, su energía de cohesión, la magnitud de su banda prohibida y su densidad de estados al nivel de Fermi. Las primeras tres propiedades se comparan contra valores experimentales mientras que los otros dos se comparan contra una referencia interna arbitraria.

Mediante el uso del código WIEN2k [22], que utiliza el método LAPW, se realizaron cálculos DFT de sesenta sólidos cristalinos de celda cúbica para cada uno de los diecisiete funcionales probados. Como parámetros del cálculo LAPW se utilizaron RK_{max} de 7.00 y G_{max} de 12.0, valores típicos para conseguir una convergencia de los cálculos. RK_{max} determina el tamaño de la base, consiste en el producto de R_{MT} y K_{max} . R_{MT} es el radio de la esfera atómica más pequeña, valor que se elige arbitrariamente cuando se define el sistema. K_{max} da el límite superior de la suma de ondas planas. G_{max} es la magnitud del mayor vector \vec{G} , que define el tamaño de la malla en el espacio recíproco para el desarrollo del potencial, lo cual determina la calidad de la densidad electrónica que se calcula.

Con todos los casos se realizó primero una optimización de geometría, para la cual se calculó la energía a varios valores del parámetro de celda. Posteriormente se realizó un ajuste de los puntos calculados a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. A través de este ajuste se obtiene un volumen de equilibrio que indica el parámetro de celda optimizado. Adicionalmente, como parte de los parámetros utilizados en el ajuste a la ecuación de Birch-Murnaghan se obtuvo el valor de la compresibilidad del sólido.

El siguiente paso fue determinar la energía de cohesión del sólido, que corresponde a la energía, por celda, que debe administrarse al sólido para atomizarlo. Determinar las energías de cohesión requiere realizar cálculos de los átomos aislados, utilizando el mismo método. Para estos cálculos se consideró una red en la cual cada “celda” contiene un átomo del elemento en cuestión. Se elige un parámetro de celda lo suficientemente grande para evitar interacciones entre el átomo de una “celda” y sus vecinos.

Se cuenta con los valores experimentales del parámetro de celda y la compresibilidad de los sesenta sólidos, pero únicamente en 15 casos se tiene el valor experimental de la energía de cohesión. Para estas tres propiedades se calcularon las medias de: los errores (ME), los errores relativos (MRE), los errores absolutos (MAE) y los errores absolutos relativos (MARE). Estos parámetros estadísticos se usaron para juzgar el desempeño de los funcionales.

Adicionalmente, con el parámetro de celda optimizado, se calculó la densidad de estados en el sólido, con lo que se estimaron el valor de la densidad de estados al nivel de Fermi y la magnitud de la banda prohibida. Es bien sabido que DFT subestima las bandas prohibidas y las diferencias de energía HOMO-LUMO [35][36][37], por lo que cualquier funcional con el que se haya estimado una banda prohibida de magnitud mayor que con un funcional de referencia, PBE o PW91, está desempeñándose mejor en ese aspecto.

La tabla 3.1 muestra los valores experimentales [38] para los parámetros de celda, las compresibilidades y las energías de cohesión.

Tabla 3.1: Sesenta sólidos cúbicos y los valores experimentales de sus parámetros de celda (a), compresibilidad (B) y energía de cohesión (E_c). Entre paréntesis están símbolos Strukturbericht que indican la estructura cristalina: A1-fcc, A2-bcc, A4-Diamante, B1-Halita, B2-Cloruro de Cesio, B3-Blanda de Zinc y C1-Fluorita.

Sólido	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$E_c(\text{eV})$	Sólido	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$E_c(\text{eV})$
Li (A2)	3.451	13.0	1.668	NaF (B1)	4.576	51.4	
Na (A2)	4.209	7.5	1.132	NaCl (B1)	5.565	26.6	3.341
K (A2)	5.212	3.7		MgO (B1)	4.186	165.0	5.271
Rb (A2)	5.577	3.1		MgS (B1)	5.182	78.9	
Ca (A1)	5.556	18.4	1.860	CaO (B1)	4.787	114.0	
Sr (A1)	6.040	12.3	1.734	TiC (B1)	4.317	233.0	
Ba (A2)	5.002	9.3	1.911	TiN (B1)	4.228	277.0	
V (A2)	3.024	162.0		ZrC (B1)	4.688	230.0	
Nb (A2)	3.294	170.0		ZrN (B1)	4.574	215.0	
Ta (A2)	3.299	194.0		HfC (B1)	4.627	200.0	
Mo (A2)	3.141	272.0		HfN (B1)	4.512	306.0	
W (A2)	3.160	296.0		VC (B1)	4.148	303.0	
Fe (A2)	2.853	168.0		VN (B1)	4.126	233.0	
Rh (A1)	3.793	269.0		NbC (B1)	4.462	315.0	
Ir (A1)	3.831	355.0		NbN (B1)	4.383	292.0	
Ni (A1)	3.508	186.0		FeAl (B2)	2.882	136.0	
Pd (A1)	3.876	195.0	3.918	CoAl (B2)	2.855	162.0	
Pt (A1)	3.913	277.0		NiAl (B2)	2.882	156.0	
Cu (A1)	3.596	142.0	3.518	BN (B3)	3.585	373.0	
Ag (A1)	4.062	109.0	2.970	BP (B3)	4.520	152.0	
Au (A1)	4.062	167.0		BAs (B3)	4.760	138.0	
Al (A1)	4.019	79.4	3.437	AlP (B3)	5.445	86.0	
C (A4)	3.544	443.0		AlAs (B3)	5.646	74.0	
Si (A4)	5.415	99.2	4.681	GaN (B3)	4.520	190.0	
Ge (A4)	5.639	75.8	3.886	GaP (B3)	5.435	87.4	
Sn (A4)	6.474	53.0		GaAs (B3)	5.637	75.6	
Pb (A1)	4.912	43.0		InP (B3)	5.856	71.0	
Th (A1)	5.071	54.3		InAs (B3)	6.044	58.0	
LiF (B1)	3.960	69.8		SiC (B3)	4.340	225.0	7.450
LiCl (B1)	5.072	35.4	3.591	CeO ₂ (C1)	5.393	220.0	

Capítulo 4

Resultados

Para cada caso se calcularon el parámetro de celda, la compresibilidad y la energía de cohesión. Estos resultados fueron comparados contra los valores experimentales, mediante la determinación del error, el error absoluto, el error relativo y el error absoluto relativo. En la siguiente página la tabla 4.1 muestra las medias de estos errores sobre los sesenta sólidos con cada uno de los funcionales.

Tabla 4.1: Medias de los errores para los parámetros de celda optimizados (a_0), las compresibilidades (B) y las energías de cohesión (Ec). (ME: Media de los errores; MAE: Media de los errores absolutos; MRE: Media de los errores relativos; MARE: Media de los errores absolutos relativos.)

	a_0 (Å)				B(GPa)				Ec(eV)			
	ME	MAE	MRE	MARE	ME	MAE	MRE	MARE	ME	MAE	MRE	MARE
PBE	0.042	0.049	0.820	1.053	3.519	15.293	-0.965	10.965	0.178	0.252	4.927	7.676
PBEsol	-0.013	0.033	-0.374	0.793	18.150	21.748	8.108	12.706	0.496	0.496	14.804	14.804
PBELS	0.077	0.080	1.575	1.702	-3.571	16.447	-5.515	12.651	-0.016	0.247	-1.085	7.857
APBE	0.061	0.066	1.243	1.406	-1.132	15.772	-3.645	11.734	0.081	0.242	2.027	7.584
PBEsol-JR	-0.008	0.031	-0.259	0.719	15.836	19.630	7.303	11.506	0.448	0.448	13.112	13.112
PW91	0.040	0.048	0.786	1.044	3.436	14.704	-1.206	10.793	0.185	0.252	4.965	7.517
VMT-GEA	-0.004	0.032	-0.195	0.743	16.834	21.044	6.835	12.656	0.435	0.435	12.794	12.794
VMT-PBE	0.060	0.065	1.212	1.374	0.136	15.730	-3.755	12.236	0.063	0.241	1.260	7.528
VT84-GEA	-0.004	0.032	-0.181	0.741	16.368	20.308	7.186	12.360	0.430	0.430	12.635	12.635
VT84-pbe	0.062	0.067	1.253	1.411	-0.174	15.323	-3.717	11.980	0.054	0.242	0.949	7.561
PBELS-PW91	0.081	0.085	1.672	1.793	-4.867	16.588	-6.045	12.666	-0.020	0.249	-1.176	7.971
RPBELS	0.073	0.077	1.476	1.618	-1.523	16.185	-4.802	12.771	0.018	0.250	-0.074	7.844
VMT-PW91	-0.006	0.032	-0.238	0.763	19.143	22.317	8.271	13.512	0.479	0.479	14.645	14.645
PBEK-JR	0.052	0.063	0.995	1.346	6.678	17.498	-2.453	14.984	-0.051	0.265	-3.285	8.346
PBEK-JS	0.048	0.062	0.903	1.337	8.483	18.567	-1.479	15.537	-0.005	0.261	-1.653	7.822
RPBEK-JR	0.053	0.064	1.013	1.363	7.028	18.577	-2.617	15.509	-0.045	0.264	-3.094	8.249
RPBEK-JS	0.049	0.063	0.924	1.352	8.539	18.785	-1.438	15.765	0.001	0.259	-1.459	7.722

Para facilitar la búsqueda de tendencias en el comportamiento de cada funcional y permitir un análisis más completo se separaron los sólidos estudiados por grupos:

- G1 Metales alcalinos y alcalinotérreos.
- G2 Metales p y d.
- G3 Compuestos intermetálicos.
- G4 Semiconductores p.
- G5 Óxidos, sulfuros y halogenuros.
- G6 Sólidos covalentes binarios (nitruros, carburos, fosfuros y arseniuros).

Tabla 4.2: Clasificación de los sólidos.

G1	G2		G3	G4	G5	G6		
Li	Cu	Pb	CoAl	C	MgO	BAs	ZrC	TiC
Na	Fe	Pd	FeAl	Si	MgS	BN	ZrN	TiN
K	Ag	Pt	NiAl	Ge	CaO	BP	HfC	SiC
Rb	Al	V		Sn	NaCl	GaAs	HfN	AlAs
Sr	Au	Ir			NaF	GaN	InAs	AlP
Ca	Mo	Ta			LiCl	GaP	InP	
Ba	Nb	Rh			LiF	VC	NbC	
	Ni	W				VN	NbN	

Las tablas 4.5 a 4.10 muestran medias de los errores absolutos y absolutos relativos para los parámetros de celdas, las compresibilidades y las energías de cohesión en cada grupo.

Adicionalmente se determinaron la magnitud de la banda prohibida en eV y la densidad de estados al nivel de Fermi en $[estados/eV \cdot celda]$. Si la magnitud de la banda prohibida es cero, se trata de un conductor; y si la magnitud de la banda prohibida es mayor a cero se tiene un aislante o semiconductor. En el caso de los conductores interesa su densidad de estados al nivel de Fermi, para los aislantes y semiconductores interesa la magnitud de la banda prohibida. Para estos parámetros se muestran dos histogramas (Figuras 4.1 a 4.14) en los que se compara el valor obtenido en cada caso contra una referencia arbitraria. Los histogramas se muestran por cada grupo, primero utilizando el valor obtenido con PBE como referencia y en el segundo con PW91.

Análisis de resultados

El análisis de los resultados para los parámetros de celda, las compresibilidades y las energías de cohesión se resumen en las tablas 4.3 y 4.4.

Parámetro de celda

Considerando los sesenta sólidos, los funcionales que generan los menores errores absolutos relativos para el parámetro de celda son, en orden creciente del error: PBEsol_JR, VT84_GEA, VMT_GEA y VMT_PW91. Con estos cinco funcionales la media de los errores absolutos relativos está entre 0.719 % y 0.793 %, en todos ellos el parámetro de celda queda subestimado. Los que presentan el peor desempeño en el parámetro de celda son: VMT_PBE, APBE, RPBELS, PBELS y PBELS_PW91, este último presenta un MARE de 1.793 %.

Para el grupo de metales alcalinos y alcalinotérreos los funcionales PBE, PW91, VT84_GEA, VMT_PW91, VMT_GEA y PBEsol son los que generan los mejores resultados, destacan los primeros dos, en los que los MARE son de 0.653 % y 0.711 %, para los otros cuatro el MARE queda entre 0.95 % y 1 %. Los mayores errores en este grupo se obtienen con PBEEK_JR, RPBEK_JR, PBEK_JS y RPBEK_JS, para estos cuatro funcionales el MARE es mayor al 3 %.

En el grupo de los metales p y d el mejor desempeño es de los funcionales RPBEK_JR, RPBEK_JS, PBEK_JR y PBEK_JS, los cuales generan valores de MARE que van de 0.702 % a 0.719 %. Los mayores errores en este grupo corresponden a valores de MARE entre 1.2 % y 1.7 % para los funcionales VT84_PBE, RPBELS, APBE, PBELS y PBELS_PW91.

Los errores en el parámetro de red en el grupo de los compuestos intermetálicos son menores con los funcionales APBE, VT84_PBE, VMT_PBE, RPBELS y PBELS, con valores de MARE que van de 0.309 % a 0.366 %. Los mayores errores suceden para VT84_GEA, VMT_GEA, VMT_PW91, PBEsol_JR y PBEsol, con valores de MARE que quedan entre 1.196 % y 1.329 %.

En el grupo de los semiconductores p los valores más bajos de MARE, entre 0.466 % y 0.629 %, se obtienen con los funcionales VMT_PW91, PBEsol, VMT_GEA y VT84_GEA. Los funcionales que generan los mayores errores son APBE, RPBELS, PBELS, PBELS_PW91 y RPBEK_JR, estos funcionales generan valores de MARE desde 2.011 % hasta 3.641 %.

El grupo de los sólidos con fuerte transferencia de carga (óxidos, sulfuros y halogenuros) presenta los menores errores con PBEsol, PBEsol_JR, VMT_GEA, VT84_GEA y

VMT_PW91, estos funcionales generan para este grupo valores de MARE entre 0.672 % y 0.998 %. En contraste, con valores de MARE mayores al 3 % y hasta 3.641 % los funcionales que peor se desempeñan en este grupo son PBELS_PW91, RPBELS, PBEK_JS, PBEK_JR, RPBEK_JS y RPBEK_JR.

Finalmente, en el grupo de los sólidos covalentes binarios, el mejor desempeño lo muestran VMT_PW91, PBEsol_JR, VT84_GEA y VMT_GEA con valores de MARE que van de 0.396 % a 0.421 %. Con valores de MARE entre 1.191 % y 1.577 %, los funcionales menos apropiados para los parámetros de celda de este grupo son VT84_PBE, APBE, RPBELS, PBELS y PBELS_PW91.

Compresibilidad

Para las compresibilidades, los funcionales que predicen los mejores resultados para todos los sólidos son PW91, PBE, PBEsol_JR, APBE y VT84_PBE, los cuales presentan valores de MARE desde 10.793 % hasta 11.980 %. Los funcionales con mayores valores de MARE, entre 13.512 % y 15.765 %, son VMT_PW91, PBEK_JR, RPBEK_JR, PBEK_JS y RPBEK_JS.

En el primer grupo, los funcionales con el mejor desempeño son PBEsol_JR, VT84_GEA, VMT_PW91, PBE y PBEsol, sus valores de MARE están entre 4.197 % y 8.289 %. Los funcionales con mayores errores son los que también generaron los mayores errores para el parámetro de celda, PBEK_JR, RPBEK_JR, PBEK_JS y RPBEK_JS, con valores de MARE superiores al 24 %, llegando hasta 25.460 %.

Con los metales p y d los funcionales PW91, VT84_PBE, PBE, PBEK_JR y VMT_PBE generan los MARE de menor valor, desde 10.697 % hasta 11.618 %. Los mayores valores de MARE, entre 16.833 % y 21.616 % se obtienen con PBEsol_JR, VT84_GEA, VMT_GEA, PBEsol y VMT_PW91.

El grupo de los compuestos intermetálicos obtiene los mejores resultados para la compresibilidad al utilizar los funcionales PBELS_PW91, PBELS, VMT_PBE, VT84_PBE y APBE que muestran valores de MARE entre 13.324 % y 16.183 %. Los valores de MARE más elevados, que van de 25.518 % a 28.857 % suceden con PBEsol, VMT_GEA, VT84_GEA, VMT_PW91 y PBEsol_JR.

Para el grupo de los semiconductores p, los mejores funcionales son PBEsol_JR, VMT_PW91, PBEsol, VMT_GEA y VT84_GEA, con valores de MARE desde 7.742 % hasta 10.017 %. Entre 18.202 % y 26.991 % se encuentran los valores de MARE más elevados para este grupo que se obtienen con los funcionales APBE, RPBELS, PBELS, PBELS_PW91 y RPBEK_JR.

En el quinto grupo los mejores valores de compresibilidad se obtienen con PBEsol_JR, PBEsol, VMT_GEA, VT84_GEA y VMT_PW91, los valores de MARE que generan estos funcionales quedan entre 3.430 % y 6.107 %. Los que presentan el peor desempeño son RPBELS, PBEK_JR, RPBEK_JS, RPBEK_JR y PBEK_JS, sus valores de MARE están entre 16.245 % y 27.003 %.

Con los sólidos binarios covalentes las mejores compresibilidades se obtienen con VT84_GEA, PW91, PBEK_JS, VMT_GEA, RPBEK_JS, RPBEK_JR, PBEsol_JR y PBEK_JR, sus valores de MARE van de 9.732 % a 9.968 %. Los que dan los mayores valores de MARE, entre 10.542 % y 11.726 %, son VT84_GEA, APBE, VMT_PBE, RPBELS, PBELS y PBELS_PW91.

Energía de cohesión

Para las energías de cohesión, el mejor desempeño en general corresponde a los funcionales PW91, VMT_PBE, VT84_PBE, APBE y PBE con valores de MARE que van de 7.517 % a 7.676 %. Los MARES de mayor valor, desde 12.635 % a 14.804 %, se obtienen con VT84_GEA, VMT_GEA, PBEsol_JR, VMT_PW91 y PBEsol; estos son justamente los funcionales que mejor se desempeñaron para los parámetros de red.

Para el grupo de los compuestos intermetálicos no se conocen valores experimentales de la energía de cohesión, y para los sólidos covalentes binarios únicamente se tiene un dato experimental, por lo que en estos dos grupos no hay medias de errores.

Las mejores energías de cohesión para el grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos se obtienen con RPBEK_JS, PBEK_JS, VMT_PBE, VT84_PBE y RPBELS, estos funcionales generan valores de MARE entre 6.430 % y 8.514 %. Las energías de cohesión con ma-

yores errores corresponden a los funcionales VT84_GEA, VMT_GEA, PBEsol_JR, PBEsol y VMT_PW91.

En el segundo grupo los menores valores de MARE, que se encuentran entre 6.430 % y 8.514 %, se obtienen con los funcionales PW91, PBE, APBE, RPBEK_JR y PBEK_JR. Los errores mayores suceden con VT84_GEA, VMT_GEA, PBEsol_JR, VMT_PW91 y PBEsol, los valores de MARE para estos funcionales van de 15.410 % a 18.254 %.

Para las energías de cohesión de los semiconductores p los funcionales más adecuados son RPBEK_JR, PBEsol_JR, PBELS_PW91, PBELS y PBEK_JR, que presentan valores de MARE entre 7.132 % y 11.256 %. Los que peor se desempeñan en este grupo son PW91, VT84_GEA, VMT_GEA, VMT_PW91 y PBEsol, cuyos valores de MARE van de 16.155 % a 24.917 %.

Finalmente, con los sólidos de fuerte transferencia de carga las mejores energías de cohesión corresponden a los funcionales PBELS_PW91, PBELS, RPBELS, VT84_PBE y VMT_PBE, sus valores de MARE se encuentran entre 3.317 % y 3.736 %. Con valores de MARE desde 7.417 % hasta 9.472 % los peores funcionales para las energías de cohesión de este grupo son PBEK_JS, VT84_GEA, VMT_GEA, PBEsol y PBEsol_JR.

Magnitud de la banda prohibida y densidad de estados al nivel de Fermi

En el primer grupo (Figuras 4.1 y 4.2) llama la atención lo grandes que son las desviaciones entre funcionales para el Sr, son más de diez veces las observadas en otros elementos del grupo. Esto se debe a que alrededor del nivel de Fermi la densidad de estados del Sr tiene variaciones importantes, por lo que los cambios que hay de un funcional a otro resultan en desviaciones marcadas. En el resto del grupo los funcionales tienden a ser más consistentes. Para los metales alcalinos los comportamientos son muy similares, solo cambia la magnitud de las diferencias. En los cuatro metales alcalinos considerados resalta que los funcionales PBEK_JR, PBEK_JS, RPBEK_JR y RPBEK_JS son los que más se desvían, con densidades de estados de hasta casi 110 % del valor de referencia, mientras que los demás funcionales tienen desviaciones mucho menores al 1 % del valor de referencia.

Tabla 4.3: Funcionales de mayores y menores MARE para a_0 , B y E_c .

Grupo	a_0			B			E_c		
	Mejores 5	Peores 5		Mejores 5	Peores 5		Mejores 5	Peores 5	
Todos	PBEsol_JR	VMT_PBE		PW91	VMT_PW91		PW91	VT84_GEA	
	VT84_GEA	APBE		PBE	PBEK_JR		VMT_PBE	VMT_GEA	
	VMT_GEA	RPBELS		PBEsol_JR	RPBEK_JR		VT84_PBE	PBEsol_JR	
	VMT_PW91	PBELS		APBE	PBEK_JS		APBE	VMT_PW91	
	PBEsol	PBELS_PW91		VT84_PBE	RPBEK_JS		PBE	PBEsol	
G1	PBE	RPBELS		PBEsol_JR	VMT_PBE		RPBEK_JS	VT84_GEA	
	PW91	PBEK_JR		VT84_GEA	PBEK_JR		PBEK_JS	VMT_GEA	
	VT84_GEA	RPBEK_JR		VMT_PW91	RPBEK_JR		VMT_PBE	PBEsol_JR	
	VMT_PW91	PBEK_JS		PBE	PBEK_JS		VT84_PBE	PBEsol	
	VMT_GEA	RPBEK_JS		PBEsol	RPBEK_JS		RPBELS	VMT_PW91	
G2	RPBEK_JR	VT84_PBE		PW91	PBEsol_JR		PW91	VT84_GEA	
	RPBEK_JS	RPBELS		VT84_PBE	VT84_GEA		PBE	VMT_GEA	
	PBEK_JR	APBE		PBE	VMT_GEA		APBE	PBEsol_JR	
	PBEK_JS	PBELS		PBEK_JR	PBEsol		RPBEK_JR	VMT_PW91	
	PBEsol_JR	PBELS_PW91		VMT_PBE	VMT_PW91		PBEK_JR	PBEsol	
G3	APBE	VT84_GEA		PBELS_PW91	PBEsol		*	*	
	VT84_PBE	VMT_GEA		PBELS	VMT_GEA		*	*	
	VMT_PBE	VMT_PW91		VMT_PBE	VT84_GEA		*	*	
	RPBELS	PBEsol_JR		VT84_PBE	VMT_PW91		*	*	
	PBELS	PBEsol		APBE	PBEsol_JR		*	*	

*No calculado.

Tabla 4.4: Funcionales de mayores y menores MARE para a_0 , B y E_c .

Grupo	a_0			B			E_c		
	Mejores 5	Peores 5	Peores 5	Mejores 5	Peores 5	Peores 5	Mejores 5	Peores 5	Peores 5
G4	VMT_PW91	APBE	APBE	PBEsol_JR	APBE	APBE	RPBEK_JR	PW91	
	PBEsol	RPBELS	RPBELS	VMT_PW91	RPBELS	RPBELS	PBEsol_JR	VT84_GEA	
	VMT_GEA	PBELS	PBELS	PBEsol	PBELS	PBELS	PBELS_PW91	VMT_GEA	
	VT84_GEA	PBELS_PW91	PBELS_PW91	VMT_GEA	PBELS_PW91	PBELS_PW91	PBELS	VMT_PW91	
	PBEK_JS	RPBEK_JR	RPBEK_JR	VT84_GEA	RPBEK_JR	RPBEK_JR	RPBEK_JR	PBEsol	
G5	PBEsol	RPBELS	RPBELS	PBEsol_JR	RPBELS	RPBELS	PBELS_PW91	PBEK_JS	
	PBEsol_JR	PBEK_JS	PBEK_JS	PBEsol	PBEK_JR	PBEK_JR	PBELS	VT84_GEA	
	VMT_GEA	PBEK_JR	PBEK_JR	VMT_GEA	RPBEK_JS	RPBEK_JS	RPBELS	VMT_GEA	
	VT84_GEA	RPBEK_JS	RPBEK_JS	VT84_GEA	RPBEK_JR	RPBEK_JR	VT84_PBE	PBEsol	
	VMT_PW91	RPBEK_JR	RPBEK_JR	VMT_PW91	PBEK_JS	PBEK_JS	VMT_PBE	PBEsol_JR	
G6	VMT_PW91	VT84_PBE	VT84_PBE	VT84_GEA	APBE	APBE	*	*	
	PBEsol_JR	APBE	APBE	PW91	VMT_PBE	VMT_PBE	*	*	
	VT84_GEA	RPBELS	RPBELS	PBEK_JS	RPBELS	RPBELS	*	*	
	VMT_GEA	PBELS	PBELS	VMT_GEA	PBELS	PBELS	*	*	
	PBEK_JS	PBELS_PW91	PBELS_PW91	RPBEK_JS	PBELS_PW91	PBELS_PW91	*	*	

*No calculado.

Para el grupo 2 (Figuras 4.3 y 4.4), Fe, Ni y Pd presentan las desviaciones más fuertes. En todos los elementos del grupo, salvo el W, se observan tendencias parecidas en el comportamiento de los funcionales. En el W muchos de los funcionales que en otros metales dan los menores valores, en él dan los mayores, y viceversa. Hay algunos casos (Ag, Al, Cu, Mo y Pb) en los que las desviaciones son muy pequeñas.

Con el grupo de los compuestos intermetálicos (Figuras 4.5 y 4.6), similarmente a los dos grupos anteriores, se observa casi la misma tendencia entre los sólidos del grupo, únicamente con desviaciones de distintas magnitudes. Para FeAl las desviaciones son mayores que para los otros dos compuestos, pero ningún funcional se desvía de la referencia por más de 0.15 estados/eV·celda.

Dada la marcada tendencia de DFT a subestimar las diferencias de energía HOMO-LUMO y las magnitudes de la banda prohibida, los funcionales que predigan una banda prohibida mayor a la de un funcional de referencia estarán generando un mejor resultado en ese aspecto.

En el grupo de los semiconductores p (Figuras 4.7 y 4.8) el desempeño de los funcionales para la magnitud de la banda prohibida es similar en C y Si. En Ge casi se tiene la tendencia invertida, los funcionales de peor desempeño en C y Si son los mejores para Ge y viceversa. En ambos casos PW91 se desempeña mejor que PBE. Para C el peor desempeño lo muestran VMT_PW91, PBEK_JS y RPBEK_JS; los que predicen mejores resultados son APBE, PW91, PBELS_PW91, PBELS y PBE. En Si los mejores resultados se obtienen con PBELS_PW91, PBELS, APBE, RPBELS y VMT_PBE; los que más subestiman la banda prohibida son VMT_GEA, VT84_GEA, PBEsol y VMT_PW91. Con el Ge PBE se desempeña mejor que PW91, de hecho APBE y PW91 predicen las menores bandas prohibidas para este sólido, seguidos de PBELS_PW91 y PBE; los que predicen las mayores bandas prohibidas se obtienen con VMT_PW91, RPBEK_JR, PBEsol_JR y PBEK_JR.

En el grupo 5 (Figuras 4.9 y 4.10) se observa que los halogenuros de un mismo catión presentan tendencias similares en el comportamiento de los funcionales. LiCl y LiF muestran tendencias similares, los mejores funcionales son PBEsol, PBEsol_JR, VMT_GEA, VMT_PW91 y VT84_GEA; las menores bandas prohibidas provienen de los funcionales PBEK_JR, PBEK_JS y de aquellos con las formas funcionales RPBEK, PBELS y RPBELS.

NaCl y NaF también muestran comportamientos similares entre sí, porque los mejores resultados son generados por RPBEK_JR, RPBEK_JS, PBEK_JR y PBEK_JS. Para NaF, PBEsol y PBEsol_JR también generan resultados notablemente buenos. Tanto para los halogenuros de sodio como los de litio las diferencias de un funcional a otro son mucho más marcadas para el fluoruro que para el cloruro. En los dos compuestos de Mg el comportamiento de los funcionales cambia marcadamente según el anión. MgO recibe los mejores resultados de PBEsol, PBEsol_JR, VMT_GEA y VT84_GEA; el peor desempeño para este compuesto sucede con VT84_PBE, VMT_PBE, PBELS, PBELS_PW91 y RPBELS. En MgS los mejores resultados se obtienen con PBEK_JR, PBEK_JS, RPBEK_JR y RPBEK_JS; los peores provienen de PBEsol, PBEsol_JR y APBE. Para CaO los mejores resultados se obtienen con PBELS_PW91, RPBELS, PBELS, VT84_PBE y VMT_PBE; los valores más bajos provienen de VMT_GEA, PBEsol_JR, VT84_GEA, PBEsol y VMT_PW91.

Como ha sido el caso con las densidades de estados para los otros grupos de sólidos conductores, en el grupo 6a (Figuras 4.11 y 4.12) se observan tendencias muy parecidas en todos los sistemas, salvo en HfC, que tiene la mayor consistencia entre los funcionales, pero con el que los funcionales que dan mayores valores son los que dan los menores para el resto del grupo y viceversa.

Entre los sólidos covalentes binarios con una banda prohibida mayor a cero (Figuras 4.13 y 4.14), BAs, BN y BP presentan un comportamiento similar; para los tres casos se obtienen los mejores resultados con APBE, PBELS, PBELS_PW91 y PW91, mientras que los valores más bajos provienen de PBEsol, PBEK_JS, VMT_GEA, VMT_PW91, VT84_GEA y RPBEK_JS. AIA y AIP exhiben tendencias muy parecidas, para ambos los mejores resultados corresponden a PBELS_PW91, PBELS, APBE y RPBELS; los funcionales que peor predicen las bandas prohibidas de estos dos compuestos son VMT_PW91, VT84_GEA, PBEsol, VMT_GEA y PBEsol_JR. GaAs y GaN muestran tendencias con varias similitudes, en ambos casos PBEsol, PBEsol_JR, VMT_GEA, VMT_PW91 y VT84_GEA son de los funcionales que mejores resultados generan; los que más subestiman la banda prohibida son APBE, PBELS, PBELS_PW91 y RPBELS. Con GaP los mejores funcionales son PBEK_JR, RPBEK_JR, VMT_PW91, RPBELS y PBE; los peores son VT84_GEA, VMT_GEA, PBELS_PW91, PBEsol y VMT_PW91. Para InAs las variaciones de un funcional a otro son sutiles (menores a 0.05eV), los que dan mayores valores son PW91, RPBEK_JR, PBEsol, VMT_PBE, PBEK_JR y VT84_PBE; los menores valores se obtienen con VT84_GEA, VMT_GEA, RP-

BEK_JS, PBEsol_JR y PBEK_JS. Los funcionales que predicen mayores bandas prohibidas en InP son VMT_PW91, PBEsol, VMT_GEA, PBEK_JS, RPBEK_JS y VT84_GEA; los valores más pequeños corresponden a VT84_PBE, VMT_PBE, PW91, APBE, PBELS_PW91 y PBELS. Con SiC casi se observa la tendencia inversa a la de InP, los mejores funcionales son PBELS_PW91, PBELS, APBE y PW91; los que menores valores generan son PBEsol, PBEK_JS, RPBEK_JS, VT84_GEA, VMT_GEA y VMT_PW91.

Tabla 4.5: Medias de los errores para a_0 , B y E_c en G1.

G1	a(Å)		B(GPa)		E(eV)	
	MAE	MARE	MAE	MARE	MAE	MARE
PBE	0.033	0.653	0.637	8.096	0.134	8.973
PBEsol	0.050	0.990	0.687	8.289	0.198	13.121
PBELS	0.096	1.823	0.754	10.375	0.168	10.224
APBE	0.061	1.166	0.704	8.874	0.154	9.854
PBEsol-JR	0.054	1.066	0.385	4.197	0.158	10.719
PW91	0.037	0.711	0.651	9.636	0.130	8.630
VMT-GEA	0.053	0.983	0.777	9.006	0.165	10.626
VMT-PBE	0.071	1.347	0.992	12.065	0.129	7.982
VT84-GEA	0.051	0.954	0.481	5.465	0.162	10.442
VT84-PBE	0.079	1.491	0.936	10.982	0.132	8.089
PBELS-PW91	0.093	1.754	0.862	8.542	0.157	9.411
RPBELS	0.113	2.152	0.824	11.427	0.139	8.415
VMT-PW91	0.052	0.958	0.610	7.925	0.228	14.364
PBEK-JR	0.153	3.117	1.931	24.550	0.158	8.893
PBEK-JS	0.166	3.380	1.938	25.034	0.116	6.421
RPBEK-JR	0.156	3.187	1.945	24.565	0.153	8.618
RPBEK-JS	0.171	3.472	1.987	25.460	0.111	6.158

Tabla 4.6: Medias de los errores para a_0 , B y E_c en G2.

G2	a(Å)		B(GPa)		E(eV)	
	MAE	MARE	MAE	MARE	MAE	MARE
PBE	0.037	1.010	19.299	11.070	0.258	7.363
PBEsol	0.031	0.954	39.420	20.819	0.629	18.254
PBELS	0.060	1.571	20.545	12.461	0.325	9.385
APBE	0.052	1.387	20.935	12.693	0.292	8.388
PBEsol-JR	0.027	0.841	31.998	16.833	0.547	15.889
PW91	0.038	1.046	18.407	10.697	0.226	6.430
VMT-GEA	0.029	0.882	38.120	19.977	0.538	15.605
VMT-PBE	0.044	1.183	19.516	11.618	0.298	8.587
VT84-GEA	0.029	0.890	34.733	18.758	0.531	15.410
VT84-PBE	0.045	1.199	18.322	10.824	0.302	8.713
PBELS-PW91	0.063	1.666	20.494	12.635	0.334	9.661
RPBELS	0.049	1.290	19.124	12.186	0.333	9.642
VMT-PW91	0.034	1.015	40.481	21.616	0.612	17.743
PBEK-JR	0.024	0.709	22.551	11.540	0.296	8.514
PBEK-JS	0.024	0.719	26.108	13.334	0.312	8.988
RPBEK-JR	0.024	0.702	26.869	14.043	0.295	8.502
RPBEK-JS	0.024	0.707	26.531	13.814	0.311	8.973

Tabla 4.7: Medias de los errores para a_0 y B en G3.

G3	a(Å)		B(GPa)	
	MAE	MARE	MAE	MARE
PBE	0.012	0.423	25.451	17.594
PBEsol	0.038	1.329	37.489	25.518
PBELS	0.011	0.366	19.630	13.731
APBE	0.009	0.309	23.171	16.183
PBEsol-JR	0.036	1.244	42.115	28.857
PW91	0.013	0.446	23.415	16.209
VMT-GEA	0.035	1.213	37.517	25.598
VMT-PBE	0.010	0.338	21.480	14.935
VT84-GEA	0.034	1.196	39.698	27.131
VT84-PBE	0.009	0.322	22.592	15.774
PBELS-PW91	0.011	0.399	19.063	13.324
RPBELS	0.010	0.352	24.388	16.857
VMT-PW91	0.035	1.216	41.036	28.001
PBEK-JR	0.016	0.567	28.666	19.808
PBEK-JS	0.018	0.634	30.013	20.704
RPBEK-JR	0.016	0.556	30.331	20.902
RPBEK-JS	0.018	0.623	30.733	21.156

Tabla 4.8: Medias de los errores para a_0 , B y E_c en G4.

G4	a(Å)		B(GPa)		E(eV)	
	MAE	MARE	MAE	MARE	MAE	MARE
PBE	0.092	1.626	12.832	15.832	0.683	16.003
PBEsol	0.029	0.524	7.829	9.394	1.058	24.917
PBELS	0.128	2.257	17.691	19.790	0.457	10.636
APBE	0.114	2.011	15.544	18.345	0.562	13.122
PBEsol-JR	0.096	1.737	1.425	7.742	0.168	9.049
PW91	0.088	1.562	12.645	15.613	0.689	16.155
VMT-GEA	0.035	0.628	7.682	9.881	0.995	23.423
VMT-PBE	0.107	1.902	15.262	17.674	0.561	13.109
VT84-GEA	0.035	0.629	7.658	10.017	0.990	23.300
VT84-PBE	0.108	1.921	15.858	18.202	0.551	12.878
PBELS-PW91	0.135	2.374	18.549	20.437	0.451	10.483
RPBELS	0.117	2.080	16.843	18.864	0.518	12.084
VMT-PW91	0.026	0.466	7.587	8.607	1.048	24.626
PBEK-JR	0.072	1.295	11.860	14.174	0.479	11.256
PBEK-JS	0.062	1.123	10.202	12.747	0.539	12.659
RPBEK-JR	0.174	3.641	15.715	26.991	0.287	7.132
RPBEK-JS	0.062	1.131	10.364	12.852	0.546	12.820

Tabla 4.9: Medias de los errores para a_0 , B y E_c en G5.

G5	a(Å)		B(GPa)		E(eV)	
	MAE	MARE	MAE	MARE	MAE	MARE
PBE	0.092	1.953	7.508	10.333	0.255	5.197
PBEsol	0.030	0.672	2.678	4.095	0.431	9.312
PBELS	0.139	2.935	10.752	15.226	0.172	3.502
APBE	0.111	2.351	8.026	10.949	0.204	4.025
PBEsol-JR	0.031	0.680	2.534	3.430	0.437	9.472
PW91	0.087	1.848	7.065	9.824	0.295	6.133
VMT-GEA	0.044	0.954	2.912	4.546	0.376	7.955
VMT-PBE	0.125	2.654	10.308	14.834	0.188	3.736
VT84-GEA	0.045	0.968	3.654	5.706	0.372	7.832
VT84-PBE	0.128	2.714	10.044	14.582	0.185	3.662
PBELS-PW91	0.142	3.012	10.710	14.790	0.166	3.317
RPBELS	0.148	3.121	11.406	16.245	0.177	3.602
VMT-PW91	0.046	0.998	3.554	6.107	0.343	7.113
PBEK-JR	0.171	3.576	15.275	26.266	0.288	7.222
PBEK-JS	0.171	3.566	15.590	27.003	0.295	7.417
RPBEK-JR	0.174	3.641	15.715	26.991	0.287	7.132
RPBEK-JS	0.173	3.620	15.546	26.894	0.293	7.297

Tabla 4.10: Medias de los errores para a_0 y B en G6.

G6	a(Å)		B(GPa)	
	MAE	MARE	MAE	MARE
PBE	0.047	0.931	18.213	10.164
PBEsol	0.027	0.575	23.029	10.223
PBELS	0.074	1.484	18.937	11.369
APBE	0.063	1.273	17.734	10.543
PBEsol-JR	0.020	0.405	21.690	9.958
PW91	0.045	0.894	17.719	9.823
VMT-GEA	0.020	0.421	21.790	9.889
VMT-PBE	0.058	1.165	18.227	10.599
VT84-GEA	0.020	0.419	21.297	9.732
VT84-PBE	0.059	1.191	17.690	10.542
PBELS-PW91	0.078	1.577	19.170	11.726
RPBELS	0.065	1.309	18.684	10.966
VMT-PW91	0.018	0.396	22.634	10.037
PBEK-JR	0.033	0.662	18.622	9.968
PBEK-JS	0.028	0.560	19.078	9.845
RPBEK-JR	0.034	0.668	18.408	9.915
RPBEK-JS	0.028	0.565	19.218	9.913

Figura 4.1: Grupo 1: Metales alcalinos y alcalinotérreos. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PBE.

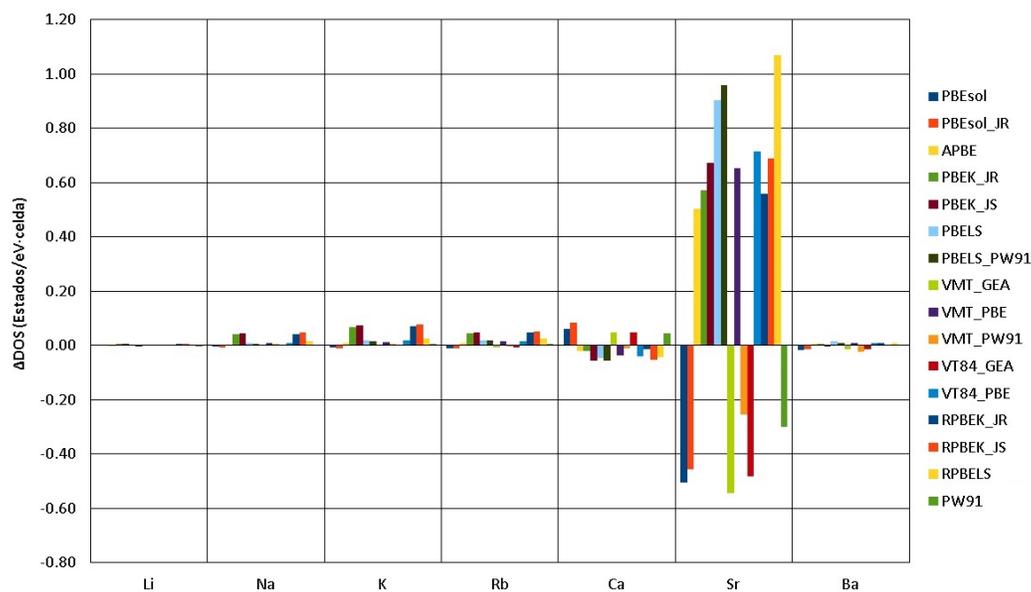


Figura 4.2: Grupo 1: Metales alcalinos y alcalinotérreos. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PW91.

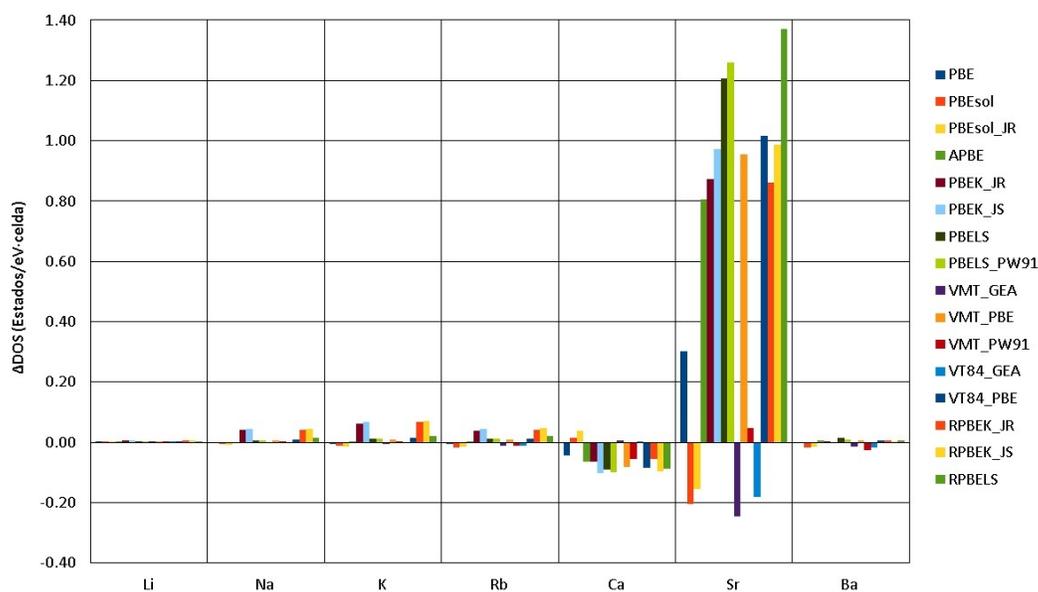


Figura 4.3: Grupo 2: Metales p y d. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PBE.

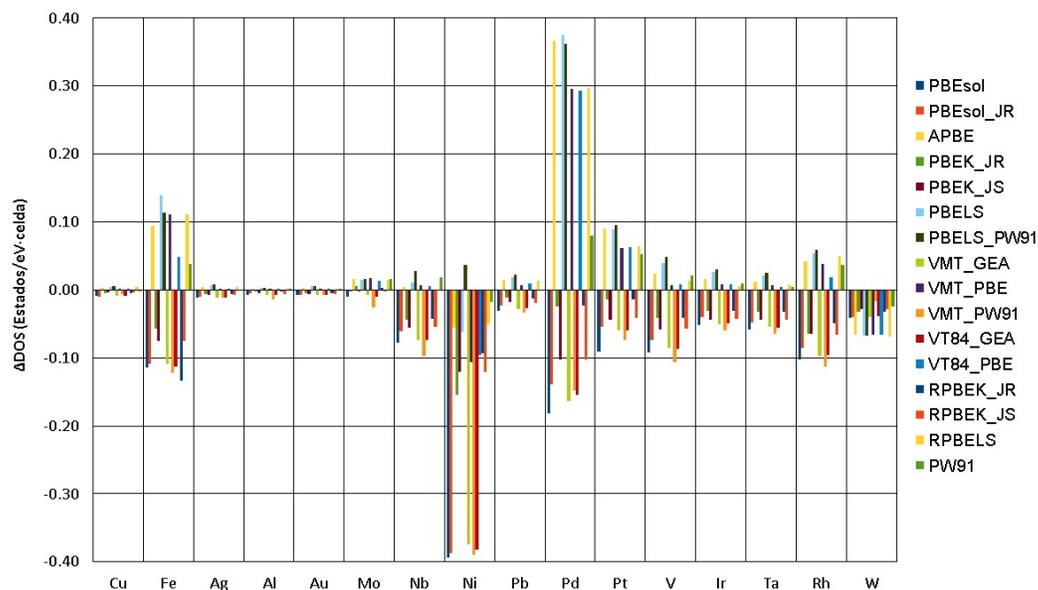


Figura 4.4: Grupo 2: Metales p y d. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PW91.

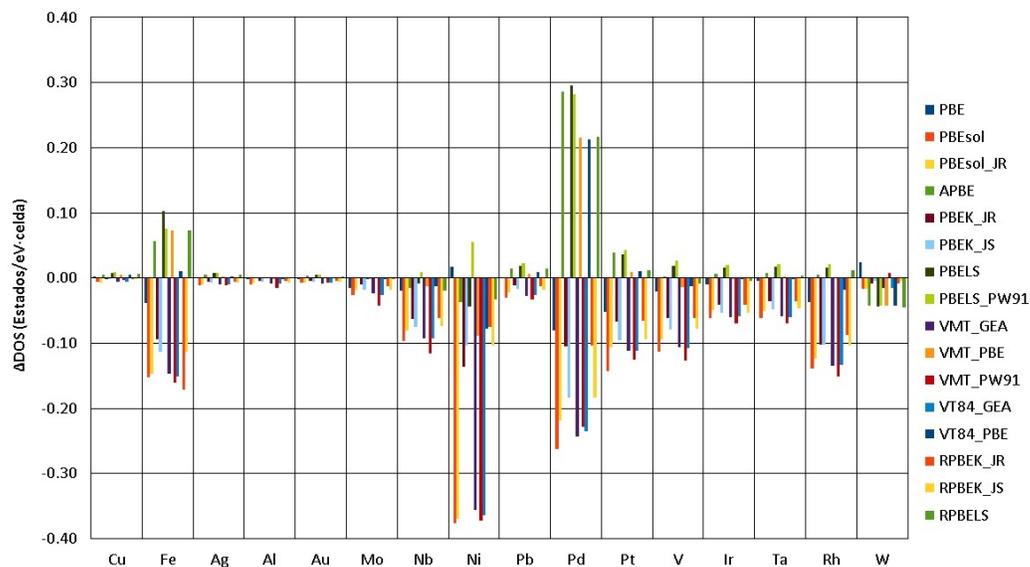


Figura 4.5: Grupo 3: Compuestos intermetálicos. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PBE.

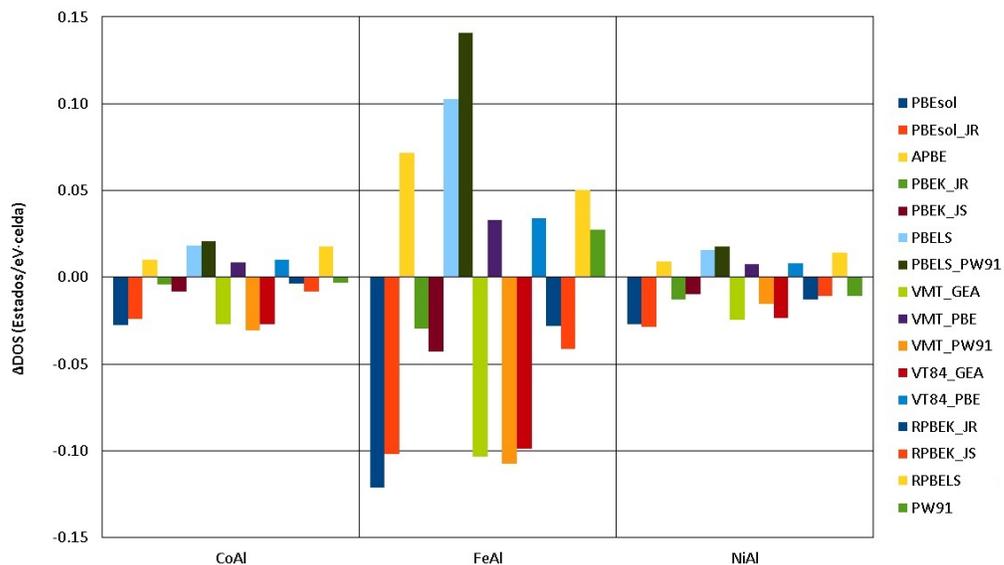


Figura 4.6: Grupo 3: Compuestos intermetálicos. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PW91.

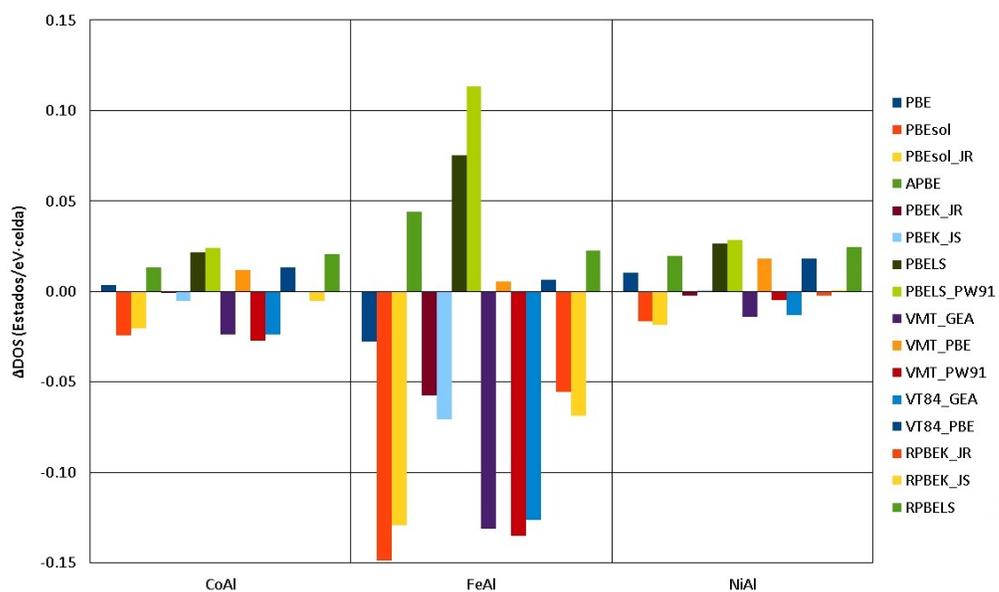


Figura 4.7: Grupo 4: Semiconductores p. (C, Si, Ge). Magnitud de la banda prohibida respecto a PBE.

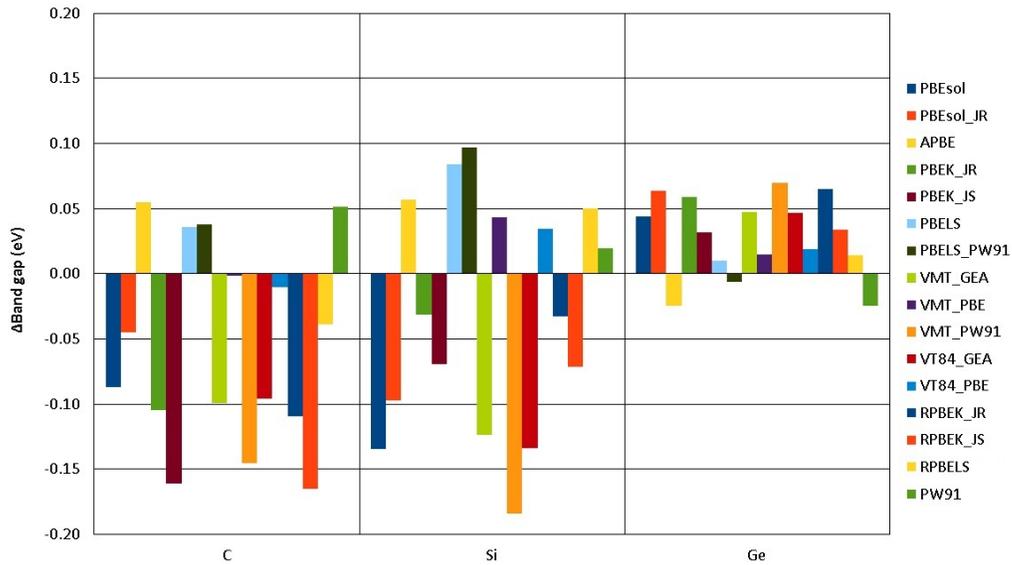


Figura 4.8: Grupo 4: Semiconductores p. (C, Si, Ge). Magnitud de la banda prohibida respecto a PW91.

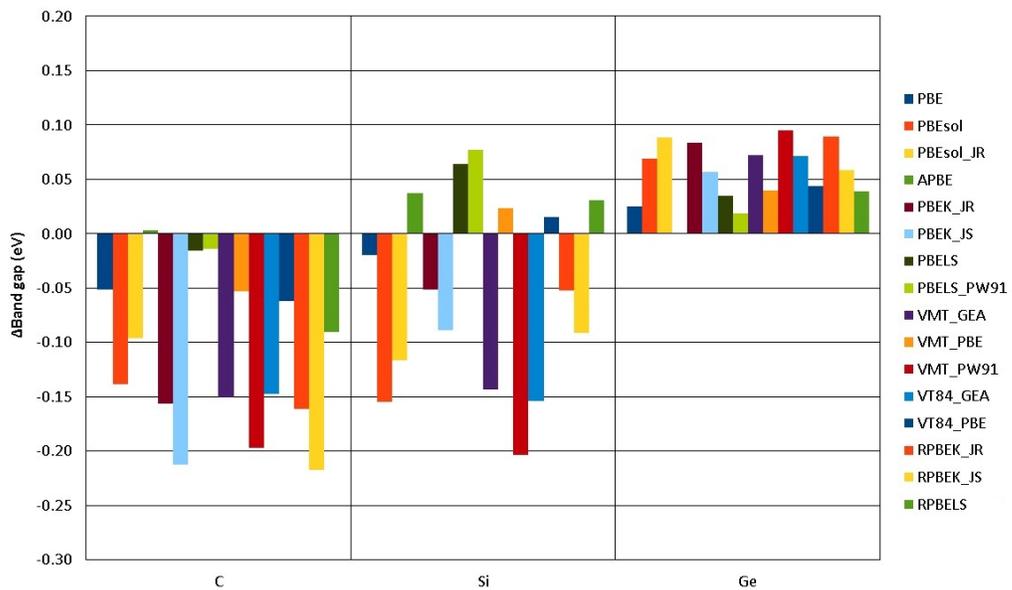


Figura 4.9: Grupo 5: Óxidos, sulfuros y halogenuros. Magnitud de la banda prohibida respecto a PBE.

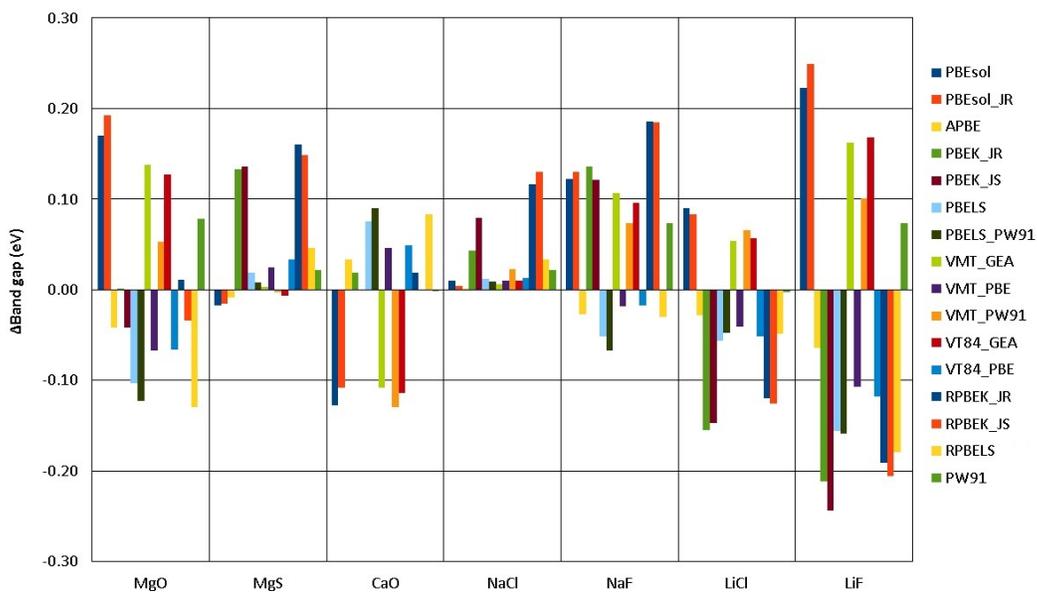


Figura 4.10: Grupo 5: Óxidos, sulfuros y halogenuros. Magnitud de la banda prohibida respecto a PW91.

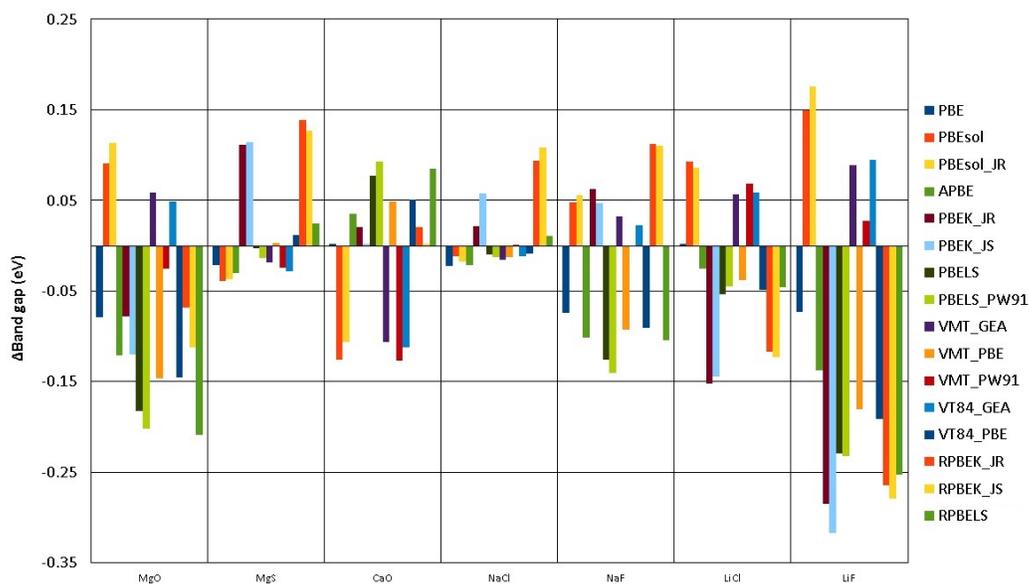


Figura 4.11: Grupo 6a: Sólidos covalentes binarios conductores. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PBE.

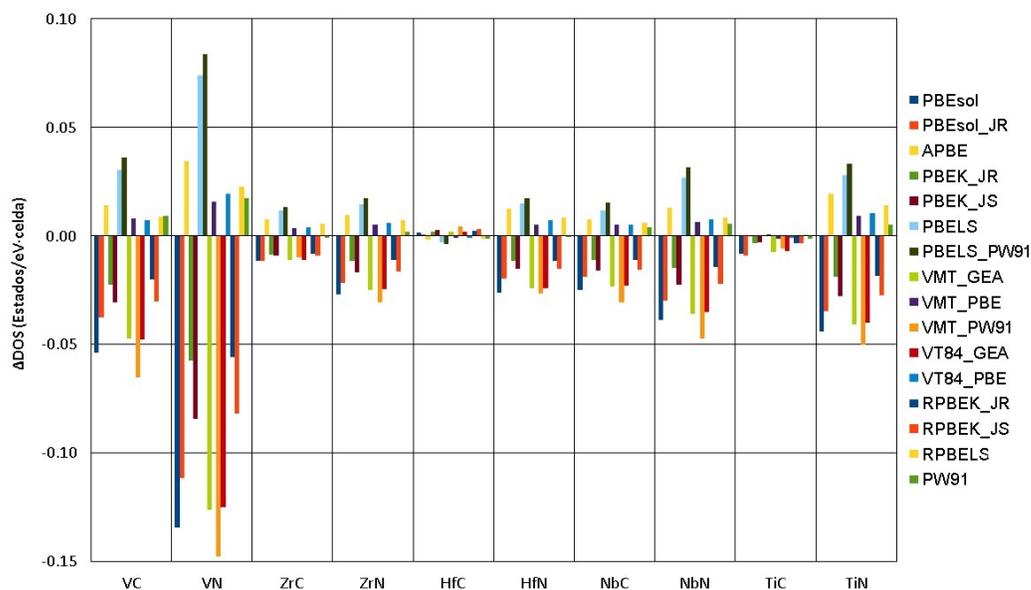


Figura 4.12: Grupo 6a: Sólidos covalentes binarios conductores. Densidad de estados al nivel de Fermi respecto a PW91.

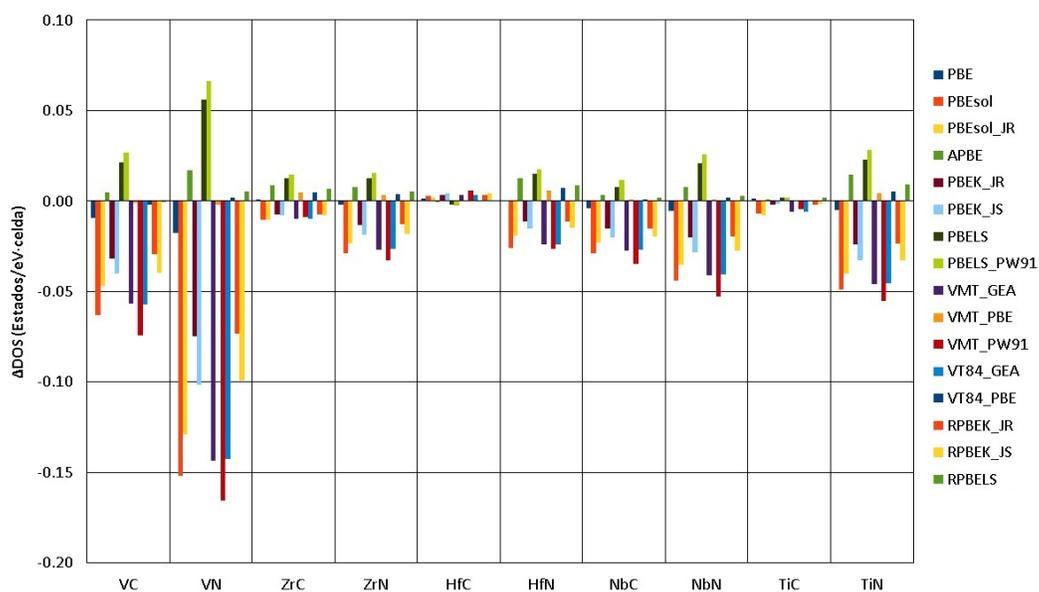


Figura 4.13: Grupo 6b: Sólidos covalentes binarios aislantes y semiconductores. Magnitud de la banda prohibida respecto a PBE.

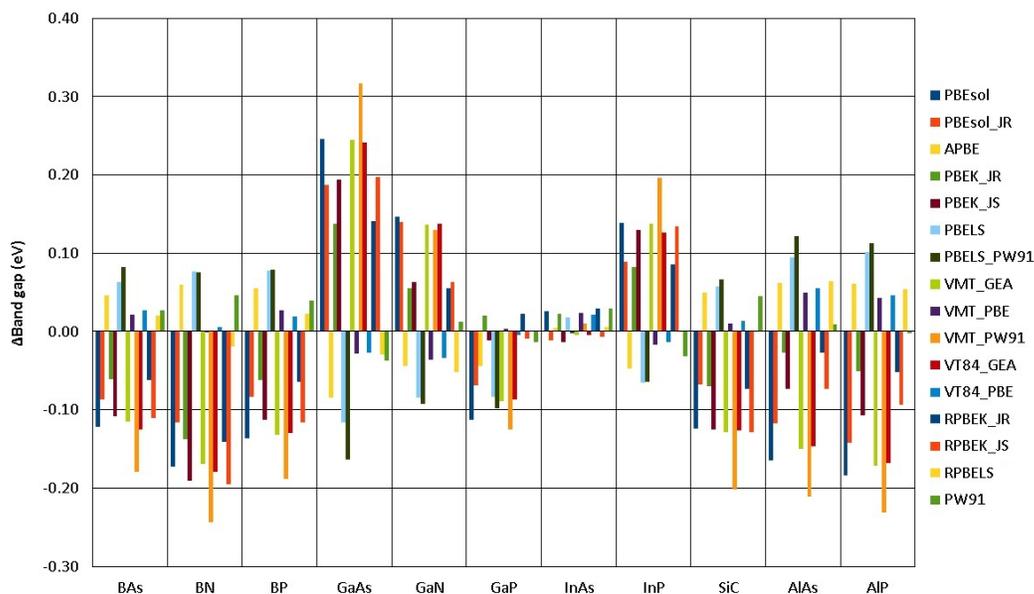
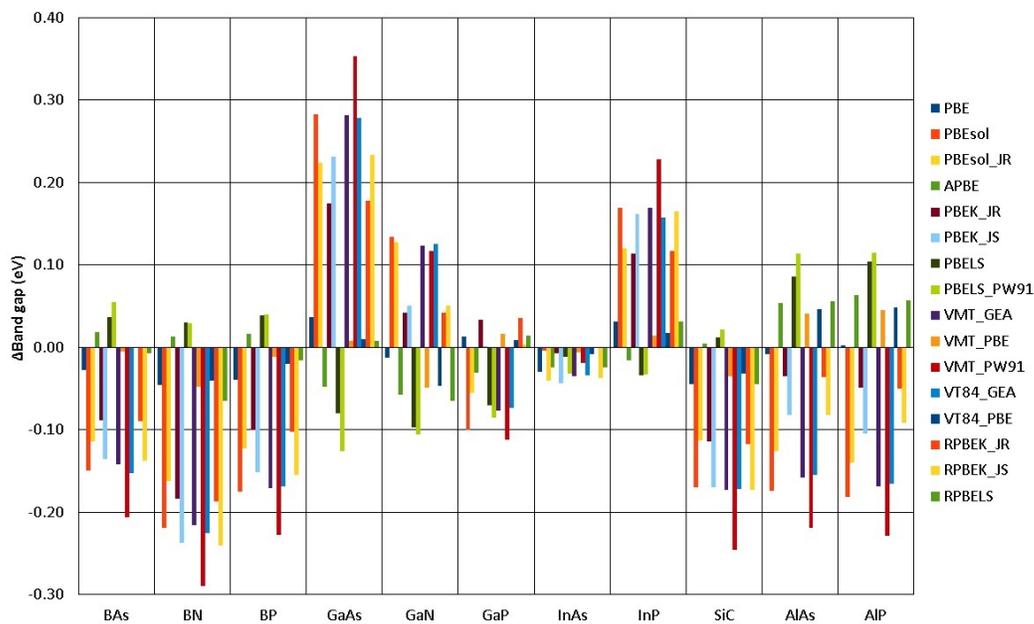


Figura 4.14: Grupo 6b: Sólidos covalentes binarios aislantes y semiconductores. Magnitud de la banda prohibida respecto a PW91.



Capítulo 5

Conclusiones

Se observó que el desempeño de los funcionales varía significativamente de un grupo a otro, como se puede apreciar en las tablas 4.3 y 4.4. Los que en un grupo muestran el mejor desempeño, en otros son los que generan mayores errores. En general el comportamiento de los funcionales es similar para el parámetro de celda y la compresibilidad, mientras que hay cierta tendencia de que los mejores funcionales para los parámetros de celda sean los peores para las energías y viceversa. Destaca que en cada grupo funcionales con características similares quedan con desempeños similares.

Es notable que en G2 los funcionales RPBEK_JR y PBEK_JR son de los mejores tanto para los parámetros de celda como para las energías de cohesión, mostrando que estos dos funcionales son muy apropiados para este grupo.

En más de un caso se aprecia que funcionales de pobre desempeño en las energías presentan también pobre desempeño en las compresibilidades, lo cual es razonable ya que la compresibilidad está relacionada con la curvatura de la energía como función del volumen del sólido.

DFT es una herramienta eficiente para el estudio de cristales, pero sufre de las aproximaciones realizadas al funcional de intercambio y correlación. No se sabe cómo mejorar sistemáticamente estas aproximaciones, ni las características que les permiten tener un buen desempeño en ciertos casos. Es por esto que constantemente se siguen proponiendo más funcionales de intercambio y correlación y es importante estudiar su desempeño. Mientras no se sepa con exactitud por qué los funcionales se desempeñan como lo hacen, será difícil mejorarlos como se desea. Por lo tanto seguirá siendo necesario hacer validaciones extensas de cada propuesta nueva en los sistemas de interés.

Bibliografía

- [1] Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*. 112:289–320. (2012).

- [2] Haas P, Tran F, Blaha P, Schwarz K, Laskowski R. Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations. *Physical Review B*. 80:195109. (2009).

- [3] Orio M, Pantazis D, Neese F. Density functional theory. *Photosynth Res* 102:443–53. (2009).

- [4] Zhao Y, Truhlar DG. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb-Oxford bound. *The Journal of Chemical Physics*. 128:184109. (2008).

- [5] Sun J, Xiao B, Fang Y, Haunschild R, Hao P, Ruzsinszky A, Csonka GI, Scuseria GE, Perdew JP. Density Functionals that Recognize Covalent, Metallic, and Weak Bonds. *Physical Review Letters*. 111, 106401. (2013).

- [6] Burke K, Wagner LO. DFT in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*. 113:96–101. (2013).

- [7] Cramer C. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Segunda edición. John Wiley & Sons, Ltd; (2004).

- [8] Parr RG, Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press; (1989).
- [9] Slater JC. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*. 81:385–90. (1951).
- [10] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 136, B864–B871. (1964).
- [11] Kohn W, Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 140:A1133–A1138. (1965).
- [12] Bowler DR, Torralba AS, Miyazaki T, Ohno T, Gillan MJ. Linear-scaling DFT calculations with the CONQUEST code. Ψ_k Newsletter. 81:55–68. (2007).
- [13] Bethune I, Carter A, Guo X and Korosoglou P, Million Atom KS-DFT with CP2K, PRACE White Paper (2011).
- [14] Lewars E. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers; (2004).
- [15] Cox PA. The Electronic Structure and Chemistry of Solids. Oxford University Press; (1987).
- [16] Peverati R, Truhlar DG. Communication: A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry. *The Journal of Chemical Physics*. 135:191102. (2011).

- [17] Singh DJ. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer Academic Publishers; (1994).
- [18] Rogal J. Stability, Composition and Function of Palladium Surfaces in Oxidizing Environments: A First-Principles Statistical Mechanics Approach. Doctorado en Ciencias Naturales. Freie Universität Berlin. (2006).
- [19] Slater JC. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*. 51:846–51. (1937).
- [20] Schwarz K, Blaha P, Madsen GKH. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*. 147:71–6. (2002).
- [21] Madsen G, Blaha P, Schwarz K, Sjöstedt E, Nordström L. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*. 64:195134. (2001).
- [22] Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D, Luitz J. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties; Technische Universität: Wien, Austria, 2001 (ISBN 3-9501031-1-2.)
- [23] Murnaghan F. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. N. A. S.* 30:244–7.(1944).
- [24] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*. 71:809-24.(1947).
- [25] Ruzsinszky A, Csonka GI, Scuseria GE. Regularized Gradient Expansion for Atoms, Molecules, and Solids. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 5:763–9. (2009).

- [26] Demichelis R, Civalleri B, Ferrabone M, Dovesi R. On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. *International Journal of Quantum Chemistry*. 110:406–15. (2010).
- [27] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*. 46:6671–6687. (1992).
- [28] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 77:3865-68. (1996).
- [29] Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, Zhou X, Burke K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*. 100:136406-9. (2008).
- [30] Pedroza LS, da Silva AJR, Capelle K. Gradient-dependent density functionals of the Perdew-Burke-Ernzerhof type for atoms, molecules, and solids. *Physical Review B*. 79:201106. (2009).
- [31] Constantin LA, Fabiano E, Laricchia S, Della Sala F. Semiclassical neutral atom as a reference system in density functional theory. *Physical Review Letters*. 106:186406-9. (2001).
- [32] Gázquez JL, M del Campo J, Trickey SB, Alvarez-Mendez RJ, Vela A. Analysis of Generalized Gradient Approximation for Exchange Energy. *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 1. Editado por S.K. Ghosh and P.K. Chattaraj. CRC Press, Boca Ratón. (2013).

- [33] Vela A, Medel V, Trickey SB. Variable Lieb–Oxford bound satisfaction in a generalized gradient exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*. 130:244103. (2009).
- [34] Vela A, Pacheco-Kato JC, Gázquez JL, M del Campo J, Trickey SB. Improved constraint satisfaction in a simple generalized gradient approximation exchange functional. *The Journal of Chemical Physics*. 136:144115. (2012).
- [35] Xiao H, Tahir-Kheli J, Goddard W a. Accurate Band Gaps for Semiconductors from Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2:212–7. (2011).
- [36] Perdew J, Levy M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*. 51:1884–7. (1983).
- [37] Sham L, Schlüter M. Density-functional theory of the energy gap. *Physical Review Letters*. 51:1888–91. (1983).
- [38] Haas P, Tran F, Blaha P, Schwarz K. Construction of an optimal GGA functional for molecules and solids. *Physical Review B*. 83:205117. (2011).
- [39] M. del Campo J, Gázquez JL, Trickey SB, Vela A. A new meta-GGA exchange functional based on an improved constraint-based GGA. *Chemical Physics Letters*. 543:179–83. (2012).
- [40] de la Pierre M, Orlando R, Maschio L, Doll K, Ugliengo P, Dovesi R. Performance of Six Functionals (LDA, PBE, PBESOL, B3LYP , PBE0 , and WC1LYP) in the Simulation of Vibrational and Dielectric Properties of Crystalline Compounds . The Case of Forsterite Mg_2SiO_4 . *Journal of Computational Chemistry*. 32:1775–84. (2011).

- [41] Demichelis R, Civalleri B. Performance of 12 DFT functionals in the study of crystal systems: Al_2SiO_5 orthosilicates and Al hydroxides as a case study. *International Journal of Quantum Chemistry*. 110:2260–73. (2010).
- [42] Peverati R, Truhlar DG. Exchange–Correlation Functional with Good Accuracy for Both Structural and Energetic Properties while Depending Only on the Density and Its Gradient. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 8:2310–9. (2012).
- [43] Perdew JP, Tao J, Staroverov VN, Scuseria GE. Meta-generalized gradient approximation: explanation of a realistic nonempirical density functional. *The Journal of Chemical Physics*. 120:6898–911. (2004).
- [44] Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Constantin LA, Sun J. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry. *Physical Review Letters*. 103:026403. (2009).