

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“El papel del comportamiento asintótico en el desempeño de
funcionales de intercambio y correlación de gradiente
generalizado en sistemas finitos y extendidos”**

TESIS

Que presenta

ANGEL MARTIN ALBAVERA MATA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE

CIENCIAS QUÍMICAS

Director de la Tesis:

Dr. Alberto Marcial Vela Amieva

Ciudad de México

JULIO, 2019

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados bajo la dirección del Dr. Alberto Vela, con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de los Estados Unidos Mexicanos a través del apoyo número 487646 y del proyecto Fronteras 867, y por la Universidad de Florida con el proyecto 00043841, así como el apoyo DMR-1515307 de la Fundación Nacional de Ciencia de los Estados Unidos de América.

Los recursos computacionales fueron provistos por el Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño a través de Xiuhcóatl y Yoltla, por el Laboratorio de Matemática Aplicada y Cómputo de Alto Rendimiento del Departamento de Matemáticas con ABACUS, por el equipo de supercómputo HiPerGator de la Universidad de Florida y por la infraestructura de la sección de Química Teórica del Departamento de Química del Cinvestav.

Para Dolly Annette y Kelly Arlette.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Alberto Vela por recibirme en su grupo de investigación para hacer el doctorado, por instruirme con sus continuos consejos, incansables discusiones y comentarios, al igual que sus valiosas ideas y aportaciones para guiar el curso de esta investigación.

Al Dr. Claudio M. Zicovich, *q. e. p. d.*, por la estancia en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, sus invaluable enseñanzas acerca de las zeolitas y el manejo del código de CRYSTAL14. Siempre lo extrañaremos.

Asimismo, mi agradecimiento y reconocimiento al Prof. Samuel B. Trickey por la estancia en la Universidad de Florida, sus interesantes anécdotas y pláticas, acertados comentarios, sofisticadas discusiones y críticas puntuales, sus múltiples aportaciones durante el desarrollo de este doctorado, por aleccionarme en el área de sistemas periódicos y diseño de aproximaciones al funcional de la densidad, entre muchas otras.

Al Dr. José L. Gázquez por las discusiones, sus continuas observaciones y aportaciones, así como por compartir su conocimiento acerca del diseño de funcionales de intercambio, las aplicaciones de la teoría de los funcionales de la densidad y la teoría de reactividad química.

Le agradezco al Dr. Gerald Geudtner por sus consejos de programación y disposición para ayudar a resolver de manera efectiva y oportuna los innumerables inconvenientes que surgieron.

Por último, pero no menos importante, mi sincera gratitud y mención especial a Karla A. Botello por todo su apoyo, entusiasmo y dedicación. Sin ella, no habrían sido posibles muchos de los resultados que se presentan en este trabajo de investigación. Gracias por acompañarme en mis mejores momentos, y por no dejar de apoyarme en las adversidades.

Contribuciones

- La curvatura de la energía como función del número de electrones.
XII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.
Querétaro, México (2013).
- Corrección de escalamiento a funcionales de intercambio.
XIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica
Morelia, México (2014).
- Energy curvature as a function of the electron number.
14th deMon Developers Workshop.
Baja California Sur, México (2014).
- Modelos cuadráticos de la energía.
XIV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.
Guadalajara, México (2015).
- Efectos dispersivos en zeolitas silícicas.
XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.
Mérida, México (2016).
- El error de deslocalización y la escalera de Jacob.
XVI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.
Puebla, México (2017).
- Long-range exchange limit and dispersion in pure silica zeolites.
Theoretical Chemistry Accounts, **137**, 26 (2018).

Abreviaturas

Muchas de las abreviaturas corresponden a las siglas en inglés.

A Afinidad electrónica.

AE Todos los electrones.

APW Ondas planas aumentadas.

APW+lo Ondas planas aumentadas más orbitales locales.

CAM Método de atenuación coulombica.

CBS Límite de base completa.

CCSD(T) Cúmulo acoplado con excitaciones sencillas, dobles y triples perturbativas.

CHA Chabasita.

DFA Aproximación al funcional de la densidad.

DFT Teoría de los funcionales de la densidad.

EXX Intercambio exacto.

FAU Faujasita.

FER Ferrierita.

GCV Gázquez, Cedillo y Vela.

GEA Aproximación por expansión en gradientes.

GGA Aproximación de gradiente generalizado.

GTO Orbital tipo gaussiana.

HEG Gas homogéneo de electrones o *jellium*.

HF-DFT Hartree-Fock-Teoría de los funcionales de la densidad.

HGGA Hiper-gradiente generalizado.

HOMO Orbital ocupado de mayor energía.

I Potencial de ionización.

LAPW Ondas planas aumentadas linearizadas.

LAPW+LO Ondas planas aumentadas linearizadas más orbitales locales.

LC Corrección de largo alcance.

LDA Aproximación de la densidad local.

LUMO Orbital desocupado de menor energía.

MAD Desviación media absoluta.

MARD Desviación media absoluta relativa.

meta-GGA Aproximación de meta-gradiente generalizado.

MP4 Møller-Plesset a cuarto orden.

MRD Desviación media relativa.

MT Muffin tin.

N-SIE Error de autointeracción de muchos cuerpos.

OEP Potencial efectivo optimizado.

PAW Onda plana aumentada por proyector.

PP Parr y Pearson.

PS Pseudo.

RPA Aproximación de fase aleatoria.

SIE Error de autointeracción.

Programas

CRYSTAL14 R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, y B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1287 (2014).

deMon2k A. M. Köster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M. E. Casida, J. Carmona-Espíndola, V. D. Domínguez, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J. M. del Campo, D. Mejía-Rodríguez, J. U. Reveles, J. Vásquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, y D. R. Salahub, deMon2k, Version 4, The deMon developers, Cinvestav, Ciudad de México (2016).

Elk K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordström, F. Cricchio, O. Grånäs, H. Gross, *et al.*
<http://elk.sourceforge.net>.

GAMESS M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, y J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347-1363 (1993).

NWChem M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, y W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).

VASP G. Kresse y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
G. Kresse y J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996); *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

Índice general

Lista de figuras	17
Lista de tablas	21
Resumen	23
Abstract	25
1. Introducción	27
Objetivo general	31
Objetivos particulares	33
2. Teoría de los funcionales de la densidad	35
2.1. Fundamentos	37
2.2. Búsqueda restringida y N-representabilidad	38
2.3. Kohn-Sham	40
3. Aproximaciones al funcional de la densidad	43
3.1. La escalera de Jacob	47
3.1.1. Aproximación de la densidad local	47
3.1.2. Aproximación de gradiente generalizado	48
3.1.3. Aproximación de meta-gradiente generalizado	54
3.1.4. Aproximación de hiper-gradiente generalizado	59
3.1.4.1. Híbridos globales	60
3.1.4.2. Híbridos locales	64

3.1.5. Aproximación de fase aleatoria	67
4. Alternativas para obtener la escalera de Jacob	71
4.1. Error de carga fraccionaria	73
4.2. Dureza química	95
5. Sistemas periódicos	101
5.1. Bases extendidas. Ondas planas	104
5.1.1. Influencia del desarrollo asintótico	107
5.1.2. GGAs con parámetros locales	117
5.2. Bases localizadas. Funciones gaussianas	125
5.2.1. Sistemas porosos	127
6. Conclusiones y perspectivas	137
Apéndices	143
A. Métodos con ondas planas	145
A.1. Método PAW	146
A.2. Método APW	149
A.3. Método LAPW	150
A.4. Método LAPW+LO	151
A.5. Método APW+lo	153
B. Comparación de los métodos PAW y LAPW+LO	155
Bibliografía	159

Lista de figuras

- 3.1. Representación esquemática de la contribución $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ al intercambio, distribuidas en DFA y EXX, para (a) un funcional híbrido global con 25 % de EXX, (b) un funcional corregido por largo alcance y (c) un funcional con el método de atenuación coulombica. Todos con $\mu_{ex} = 1/3$ 66
- 4.1. Disociación del H_2^+ y su análisis de carga fraccionaria para el átomo de hidrógeno. La curva de la energía de disociación, ΔE_{dis} , está graficada en (a) como función de la distancia internuclear R . El error de carga fraccionaria, $\Delta E_{fra}(\Delta N)$, se muestra en (b) como función de ΔN . Los cálculos se realizaron con deMon2k. 74
- 4.2. Error de carga fraccionaria para 221 funcionales. Escala en eV. El código numérico es **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, y **6** para LDA, GGA, meta-GGA, híbridos GGA, híbridos meta-GGA e híbridos locales, respectivamente. Las aproximaciones que involucran únicamente la contribución de intercambio están señaladas con el símbolo *. Los cálculos se realizaron en deMon2k con aug-cc-PVQZ/GEN-A2* y la densidad orbital para el intercambio y correlación. Los híbridos locales se calcularon con NWChem empleando el mismo conjunto de base. 81
- 4.3. Los primeros cuatro peldaños de la escalera de Jacob ordenados por su máxima desviación promedio absoluta con respecto a la condición de linealidad para las cationes y aniones. Las líneas rectas indican el intervalo entre los valores máximo y mínimo de cada peldaño. 82

- 4.4. Comparación de la máxima desviación promedio para la familia de funcionales PBE y M06-L. 83
- 4.5. Curvaturas de la energía como función del número de electrones con la familia de funcionales PBE y M06-L para la molécula de NH. 84
- 4.6. Comparación de las distribuciones normales para las diferencias de energía con respecto a la metodología dada por la ecuación (4.12), empleando una máxima angularidad de 5- ζ y 6- ζ en conjuntos de base aug-cc-pVXZ, aug-cc-pV(X+d)Z y aug-cc-pwCVXZ,⁴⁹² para (a)-(f) con las ecuaciones (4.13)-(4.18), respectivamente. 90
- 4.7. Prueba de N-representabilidad para 104 funcionales. Los cálculos CCSD(T) de moléculas emplean aug-cc-pVXZ para elementos de la primera fila y aug-cc-pV(X+d)Z para la segunda. CCSD(TQ) para los átomos isoelectrónicos, con aug-cc-pwCVXZ. Para DFT, aug-cc-pVXZ en las moléculas y aug-cc-pwCVXZ en la serie isoelectrónica. $X = T, Q, 5$. Se emplearon GAMESS y NWChem para cúmulo acoplado y DFT, respectivamente. Una celda negra indica que pasa la prueba, una blanca indica lo contrario. 92
- 4.8. Porcentaje de error relativo para las diferencias entre las energías de referencia y las calculadas con DFT para el respectivo funcional, ambas en el límite CBS. Se emplearon los programas GAMESS y NWChem para los métodos de cúmulo acoplado y DFT, respectivamente 94
- 4.9. Durezas químicas promedio para el conjunto G3/99. Todos los cálculos se realizaron con deMon2k empleando los conjuntos de base Def2-TZVPP y GEN-A2*. 96
- 4.10. Comparación de las durezas químicas promedio para el conjunto G3/99 donde η_{CRT} , η_{CRT}^- y η_{CRT}^+ se calcularon con las ecuaciones (4.22), (4.24) y (4.25), respectivamente. Todos los cálculos se realizaron con deMon2k empleando los conjuntos de base Def2-TZVPP y GEN-A2*. 97

4.11. Curvaturas de la energía para el BeH con respecto a los valores de referencia indicados por los marcadores circulares. Aquí, PP y GCV corresponden a las ecuaciones (4.22), y (4.24) y (4.25), respectivamente. Los cálculos se realizaron con NWChem y el conjunto de base aug-cc-PVQZ.	100
5.1. MRD de (a) constantes de malla vs módulos de compresibilidad y (b) constantes de malla vs energías cohesivas, para los funcionales mostrados en la Tabla v.1.	110
5.2. Desviación relativa de a_0 para los funcionales mostrados en la Tabla v.1 con $\mu = \mu_{MB}$	111
5.3. Funciones de amplificación de intercambio y correlación. La línea sólida corresponde a $r_s = 0$ y la punteada a $r_s = 3$. Todos con polarización de espín $\zeta = 0$ y $\mu = \mu_{MB}$	112
5.4. Comparación entre VASP y Elk para las constantes de malla en Å.	113
5.5. Comparación entre VASP y Elk para los módulos de compresibilidad en GPa.	114
5.6. Aproximaciones de gradiente generalizado con parámetros locales para los límites $r_s \rightarrow 0$ y $r_s \rightarrow \infty$	120
5.7. Comparación entre ΔE_c y ΔH_{tra} , relativas a α -cuarzo, para (a) LDA y tres GGAs indicados en la leyenda, y (b) los dos GGAs indicados en la leyenda y sus híbridos globales.	128
5.8. Comparación entre ΔE_c y ΔH_{tra} , relativas a α -cuarzo, para (a)-(c) la familia lsPBE con PBE, PW91 y su híbrido con correlación PBE, respectivamente, y (d)-(f) análogamente para la familia lsRPBE.	129
5.9. Comparación entre ΔE_c y ΔH_{tra} , relativas a α -cuarzo, para (a) la familia lsPBE y (b) la familia lsRPBE, todos considerando correcciones de dispersión.	131
5.10. MRD para los volúmenes molares V y las energías calculadas ΔE_c , por unidad de SiO ₂ relativas a α -cuarzo, para los diferentes funcionales considerados.	132
5.11. Porcentaje de dispersión con respecto a α -cuarzo para lsPBE-D y lsRPBE-D con $s_6 = 0.7$	133

Lista de tablas

III.1. MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación estándar del conjunto G3/99. Los cálculos se realizaron con NWChem.	53
III.2. MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación estándar del conjunto G3/99. Los cálculos se realizaron con NWChem.	54
III.3. Valores de los cuatro parámetros adimensionales utilizados en meta-GGAs para caracterizar las diferentes regiones de interés químico.	58
IV.1. Aproximaciones al funcional de la densidad considerados en el estudio del error de carga fraccionaria.	77
IV.2. Energías totales CBS, en unidades atómicas, y energías de atomización en kcal/mol, para la molécula de SO ₂ , calculadas con CR-CCSD(T) _L . ^{552,553} Se emplearon las bases aug-cc-pVXZ ^{463,464} y aug-cc-pV(X+d)Z ⁵⁵⁴ para el O y S, respectivamente. Las extrapolaciones con las ecuaciones (4.12) y (4.13) se realizaron con $X = 5, 6$, las ecuaciones (4.14)-(4.18) con $X = Q, 5, 6$ y finalmente las ecuaciones (4.19) y (4.20) con $X = T, Q, 5, 6$. Todos los cálculos se realizaron con GAMESS.	89
IV.3. Error de carga fraccionaria para las distintas expresiones de ω	99
v.1. MAD para constantes de malla a_0 , módulos de compresibilidad B_0 y energías cohesivas E_{coh} , en Å, GPa y eV/átomo, respectivamente. Los cálculos se realizaron con VASP.	109

v.2.	Porcentaje de la desviación relativa para c_0 , del grafito y h-BN. Para las celdas marcadas con el símbolo - no fue posible obtener el valor de equilibrio. Todos los cálculos se realizaron con VASP.	115
v.3.	MARD para el band gap de 21 aislantes y semiconductores. Los cálculos se realizaron con VASP.	116
v.4.	MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación del conjunto G3/99 evaluadas para LDA y PBE con cuatro valores no empíricos de μ , empleando el conjunto de base Def2-TZVPP.	117
v.5.	MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación estándar del conjunto G3/99 para la familia lpX empleando la base Def2-TZVPP.	121
v.6.	MAD, en Å, para las longitudes de enlace del conjunto T96-R1 para la familia lpX empleando la base Def2-TZVPP.	122
v.7.	MAD, en Å, para las constantes de malla calculadas con la familia lpX	123
v.8.	MAD, en GPa, para los módulos de compresibilidad calculados con la familia lpX	124
v.9.	MAD, en eV/átomo, para las energías cohesivas calculadas con la familia lpX	124
B.1.	PAW y LAPW+LO para constantes de malla, en Å.	156
B.2.	PAW y LAPW+LO para módulos de compresibilidad, en GPa.	157

Resumen

En la teoría exacta y a una temperatura de cero Kelvin, la energía del estado basal de un sistema abierto varía linealmente cuando cambia el número de electrones, pero este comportamiento no es reproducido por las aproximaciones al funcional de la densidad. Esta desviación de la linealidad se sugirió como una base para el concepto del error de autointeracción de muchos cuerpos, que se manifiesta a través de la sobreestabilización artificial de estados deslocalizados en un proceso de disociación.

Para entender los efectos del error de autointeracción de muchos cuerpos, realizamos cálculos con números de ocupación fraccionarios sobre un conjunto de sistemas y mostramos su relevancia para 221 aproximaciones al funcional de la densidad diferentes. Además, en un análisis paralelo a partir de la conexión adiabática entre el sistema de electrones no interactuantes y el de completamente interactuantes, estudiamos la satisfacción de la condición de N-representabilidad para un subconjunto de 104 funcionales.

En el contexto de la teoría de reactividad química, por otro lado, esta misma desviación del comportamiento lineal exacto está relacionada con el concepto de dureza química en el ensamble gran canónico. Como resultado del análisis de los modelos de una y dos parábolas para la determinación de este indicador de reactividad química, proponemos, además, una interpolación cuadrática alterna capaz de proveer una respuesta diferente entre los procesos de remoción y adición electrónica.

Después centramos nuestra atención en el cálculo de propiedades en sistemas periódicos. Particularmente, el efecto de la satisfacción de tres límites asintóticos distintos, en combinación con cuatro coeficientes diferentes del término cuadrático de la expansión en gradientes, en los funcionales para la energía de intercambio sobre las constantes de malla, módulos de compresibilidad, energías cohesivas, separaciones de banda y constan-

tes de malla interlaminar. También comparamos las metodologías de pseudopotencial y pontencial completo para dos conjuntos de sólidos.

Los resultados que obtuvimos guiaron el desarrollo de aproximaciones no empíricas que incorporan a la densidad electrónica en el término cuadrático de la expansión en gradientes. El propósito de estos funcionales es recuperar localmente la respuesta lineal dentro de los límites de los regímenes de densidades altas y bajas, para los que se conoce la magnitud exacta de este coeficiente. Mostramos que, a diferencia del resto de los funcionales de gradiente generalizado, las aproximaciones con este grado de libertad extra son capaces de proveer una descripción balanceada para sistemas finitos y periódicos.

Para finalizar, analizamos el papel del decaimiento asintótico de la función de amplificación en aproximaciones de gradiente generalizado para un conjunto de materiales porosos. Estudiamos la descripción de propiedades estructurales y energéticas para cuatro valores no empíricos del coeficiente cuadrático de la expansión en gradientes, con diferentes aproximaciones para la energía de correlación, intercambio exacto y correcciones de dispersión.

Abstract

For the exact theory at zero Kelvin, the ground state energy of an open system varies linearly when the electron number is changed, but this behavior is not reproduced by density functional approximations. This deviation from linearity has been suggested as a basis for the concept of the many-electron self-interaction error, which manifests on the artificial overstabilization of delocalized states in a dissociation process.

Aimed to understand the effects of the many-electron self-interaction error, we perform calculations with fractional occupation numbers on a set of systems and show its relevance for 221 different density functional approximations. Furthermore, in a parallel analysis based on the adiabatic connection between the non-interacting and completely interacting electron systems, we study the satisfaction of the N-representability condition on a subset of 104 functionals.

In the context of chemical reactivity theory, on the other hand, this same deviation from the exact linear behavior is related to the concept of chemical hardness in the grand canonical ensemble. As a result of the analysis of the one- and two-parabola models for the determination of this chemical indicator, we propose, moreover, an alternate quadratic interpolation providing a different response to the electron removal and addition processes.

Next we focus our attention on the calculation of properties on periodic systems. Particularly, the effect of the satisfaction of three different asymptotic limits, in combination with four different coefficients of the quadratic term from the gradient expansion, of the exchange energy functionals are tested on lattice constants, bulk moduli, cohesive energies, band gaps and interlaminar lattice constants. We also compare the pseudopotential and full-potential methodologies for two sets of solids.

The results we obtained guided the development of nonempirical approximations which

incorporate the electron density in the quadratic term of the gradient expansion. The purpose of these functionals is to recover locally the linear response in between the limits of the high- and low-density regimes, for which the exact magnitude of this coefficient is known. We show that, unlike the rest of the generalized gradient functionals, the approximations with this extra degree of freedom provide a balanced description on finite and periodic systems.

Finally, we analyze the role of the asymptotic decay of the enhancement function in generalized gradient approximations for a set of porous materials. We study the description of structural and energetic properties for four nonempirical values of the quadratic coefficient from the gradient expansion, with different approximations to the correlation energy, exact exchange and dispersion corrections.

Capítulo 1

Introducción

Históricamente el progreso en el desarrollo de nuevos compuestos se llevaba a cabo a través de la experimentación en los laboratorios, pero en la actualidad esta tendencia está cambiando. El rápido desarrollo de la tecnología, en conjunto con la adopción de algoritmos computacionales eficientes, permiten planear, ampliar y hacer más eficiente el diseño de nuevos materiales y catalizadores, explorar las capacidades de potenciales medicamentos, elucidar y entender complejos mecanismos de reacción, estructura y reactividad química, entre otros.

A pesar de que inicialmente los métodos de estructura electrónica en química eran meramente considerados como un suplemento al trabajo experimental, el desarrollo continuo y consistente de estos métodos durante las últimas décadas ha permitido afianzar campos de investigación independientes en el contexto de la química teórica y computacional.

Uno de los aspectos más importantes que determinan la precisión de los cálculos y que a su vez constituye una de estas líneas de investigación, se centra en la descripción de las interacciones en sistemas de muchos electrones. Sin embargo, pese a las capacidades actuales de las infraestructuras computacionales, aún es necesario establecer un balance entre la precisión de los resultados y el esfuerzo computacional, que rutinariamente es determinado por el escalamiento del tiempo de CPU con respecto al número de conjuntos de base, número de electrones, átomos, etc. Por tanto, para lograrlo se necesita resolver la ecuación de Schrödinger de una forma computacionalmente eficiente. Lo anterior involucra el empleo de aproximaciones que conllevan a errores que, si bien no son cero, se espera que

sean proporcionales al tamaño del sistema, de manera que provean resultados satisfactorios al sacar provecho de la cancelación entre errores para las propiedades que involucran el cálculo de diferencias de energías, *e.g.* potenciales de ionización, afinidades electrónicas, barreras de reacción, etc.

Como se indica en el Capítulo 2, una de las alternativas es la teoría de los funcionales de la densidad, particularmente en la implementación de Kohn-Sham, que hoy constituye la base de la mayoría de los cálculos de estructura electrónica. A través de los orbitales de Kohn-Sham, aquí obtenemos la densidad electrónica del sistema por medio de una función de onda de un determinante asociada a un sistema de electrones no interactuantes restringidos a poseer la misma densidad electrónica que el sistema interactuante.

En el contexto de Kohn-Sham la precisión de los cálculos depende de los funcionales empleados para evaluar la contribución pequeña, pero vital, de la energía de intercambio y correlación, aspectos que se discuten en el Capítulo 3, con la ventaja de que las mejoras en estos funcionales no implican un incremento significativo en el escalamiento en comparación con otras metodologías *ab initio*, por ejemplo cúmulo acoplado o Møller-Plesset.

Sin embargo, nuestra capacidad para construir aproximaciones al funcional de la energía de intercambio y correlación aún es limitada en el sentido de que, en principio, con el conocimiento adquirido durante el transcurso de las últimas décadas, podríamos ser capaces de construir funcionales que satisfacen diferentes conjuntos de restricciones y que se desempeñen con la misma calidad predictiva en distintas áreas de la química, biología o física, particularmente en la ciencia de materiales, esto es, contar con un funcional de aplicación universal. Las aproximaciones actuales son capaces de hacer muy buenas predicciones de diferentes propiedades pero todavía muestran algunas fallas. Estas fallas no son problemas de la teoría fundamental, *per se*, sino deficiencias de las aproximaciones al funcional de la densidad. En el Capítulo 4 enfocamos nuestra atención en tres aspectos ligados entre sí: el error de autointeracción de muchos cuerpos, la condición de N-representabilidad y la curvatura de la energía como función del número de electrones. El análisis se realiza sobre una amplia diversidad de funcionales que incluyen distintos ingredientes de la densidad electrónica u orbitales de Kohn-Sham para su construcción y validados en conjuntos de prueba formados por sistemas con diferentes números de

electrones.

En el Capítulo 5 estudiamos este tipo de aproximaciones en sistemas periódicos densos y porosos, haciendo uso de conjuntos de base de ondas planas y localizadas (gaussianas), respectivamente. Aquí mostramos cómo la satisfacción de diferentes límites asintóticos en los funcionales de intercambio, en algunas situaciones conlleva a mejores valores de propiedades estructurales y en otros casos, a las energéticas. Sumado a lo anterior, también incluimos una comparación entre las metodologías de pseudopotenciales y cálculos con todos los electrones para dos propiedades estructurales en sólidos fuertemente enlazados.

Los resultados anteriores obtenidos con los funcionales disponibles en la literatura motivaron el desarrollo de aproximaciones no empíricas con parámetros locales. Estos nuevos funcionales tienen la particularidad de recuperar la respuesta lineal en todos los puntos del espacio a través de la dependencia en la densidad electrónica del coeficiente cuadrático de la expansión en gradientes. Sus resultados se discuten en el Capítulo 5 y se muestran como una alternativa promisoría hacia la obtención de funcionales con un mayor rango de aplicación.

Finalmente, en el Capítulo 6 presentamos las conclusiones generales y una perspectiva acerca del estado contemporáneo del desarrollo de aproximaciones al funcional de la densidad con base en los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo.

Objetivo general

Estudiar el grado de cumplimiento de algunas relaciones exactas de funcionales de intercambio y correlación pertenecientes a la aproximación de gradiente generalizado y su validación comparativa en sistemas moleculares (finitos) y sólidos (extendidos).

Objetivos particulares

- Comparar el error de autointeracción de muchos electrones en especies con ocupaciones fraccionarias para funcionales pertenecientes a las aproximaciones local, gradiente generalizado, meta-gradiente generalizado, híbridos globales e híbridos locales.
- Estudiar el cumplimiento de la condición de N-representabilidad por los modelos de funcionales de intercambio y correlación disponibles en la literatura.
- Evaluar los cambios de las curvaturas de la energía en las regiones deficiente y abundante de electrones a partir de cálculos con ocupaciones fraccionarias, para modelos del funcional de intercambio y correlación pertenecientes a las aproximaciones local, gradiente generalizado, meta-gradiente generalizado, híbridos globales e híbridos locales.
- Evaluar la calidad de la predicción de propiedades estructurales y energéticas en sistemas periódicos de varias aproximaciones al funcional de la densidad que satisfacen distintos comportamientos asintóticos. Además, comparar los resultados obtenidos por medio de esta metodología de pseudopotenciales con cálculos de potencial completo.
- Incluir la dependencia de la densidad en el coeficiente de segundo orden de la expansión en gradientes para las contribuciones de intercambio y correlación, y evaluar su impacto en el cálculo de constantes de malla, módulos de compresibilidad y energías cohesivas en sólidos.
- Estudiar el efecto del decaimiento asintótico de la función de amplificación, en el límite de valores grandes del gradiente adimensional en aproximaciones de gradiente generalizado, sobre la descripción de la estabilidad relativa de un acervo de sistemas porosos.

Capítulo 2

Teoría de los funcionales de la densidad

La solución de la ecuación de onda de muchos cuerpos permite determinar las propiedades de cualquier sistema atómico, molecular o periódico. Si despreciamos los efectos relativistas y las interacciones con un campo electromagnético, el hamiltoniano fundamental para estudiar la estructura electrónica de la materia está dado por las interacciones electrostáticas atractivas y repulsivas entre los núcleos y electrones que conforman al sistema,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}. \quad (2.1)$$

En la ecuación (2.1), \hat{T}_n es el operador para la energía cinética de los M núcleos del sistema expresado como

$$\hat{T}_n = \sum_{A=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{R}_A})^2}{2M_A}, \quad (2.2)$$

donde \mathbf{R}_A son las coordenadas cartesianas del núcleo con masa M_A y $\nabla_{\mathbf{R}_A} = \partial/\partial\mathbf{R}_A$ es el gradiente con respecto a las coordenadas del núcleo A . Mientras que para los N electrones con coordenadas \mathbf{r}_i y masa m , \hat{T}_e es el operador para la energía cinética de los electrones dado por,

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i})^2}{2m}. \quad (2.3)$$

En la ecuación (2.1), \hat{V}_{nn} y \hat{V}_{ee} son los operadores para las contribuciones debidas a la

repulsión entre los núcleos y entre los electrones, cuyas expresiones son, respectivamente,

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A,B=1;A<B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i,j=1;i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.5)$$

Finalmente, el operador que involucra la interacción entre los electrones y los núcleos tiene la forma

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.6)$$

Los estados de este sistema constituido por electrones y núcleos, y descrito por el hamiltoniano (2.1), se obtienen de resolver la ecuación de Schrödinger¹

$$\hat{H}\Psi_a(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = E_a\Psi_a(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N), \quad (2.7)$$

donde σ_i es el espín del electrón i . Tomando en consideración las diferencias en las escalas de tiempo para el movimiento de los electrones y los núcleos, una aproximación empleada comúnmente para resolver la ecuación (2.7) consiste en despreciar el movimiento de los núcleos. Este procedimiento corresponde a la aproximación de Born-Oppenheimer,² en donde se propone que la función de onda Ψ_a total se escribe como el producto de una función de onda electrónica Ψ_M^e que depende, explícitamente, de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las posiciones de los núcleos y una función de onda nuclear Ψ_{iM}^n , esto es,

$$\Psi_{a \equiv i,M}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \Psi_{iM}^n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \times \Psi_M^e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N). \quad (2.8)$$

La ecuación de Schrödinger que resulta de sustituir la ecuación (2.8) en (2.7) representa un problema de valores propios estacionario para cada conjunto de coordenadas nucleares \mathbf{R}_A . No obstante, el número de isómeros o confórmeros existentes en un sistema incluso de tamaño mediano (algunas docenas de átomos) es tan grande que determinar la configuración del estado basal de sistemas moleculares o sólidos demanda un elevado costo computacional y un desafío con los recursos computacionales actuales.^{3,4} Es aquí donde la teoría de los funcionales de la densidad, DFT por sus siglas en inglés, provee una alternativa para resolver el problema de muchos cuerpos de la expresión (2.7).

2.1. Fundamentos

La historia de la DFT remonta sus inicios a 1927 con los trabajos de Thomas⁵ y Fermi.⁶ El modelo de Thomas-Fermi fue el primero en proporcionar las energías para todos los átomos de la Tabla Periódica, pero sus debilidades a la aplicación al estudio de la estructura electrónica de la materia son su incapacidad de describir la estructura de capas y, principalmente, el no poder predecir la existencia de moléculas estables dado que la energía total de dos átomos cercanos interactuando entre sí, nunca es menor a la de los átomos aislados,^{7,8} resultado conocido como el teorema de Teller y Balàzs,^{7,9} con implicaciones devastadoras para la química teórica, parafraseando a los profesores Parr y Yang en su ampliamente conocido libro sobre la DFT.³ Resultados como estos hicieron que la DFT no fuera un camino muy apreciado y explorado por los químicos teóricos entre los años treinta y los sesenta del siglo pasado.

Esta situación cambió dramáticamente en 1964 con la demostración de los que hoy conocemos como los teoremas de Hohenberg y Kohn.^{3,10} El primero de ellos es el fundamento de la DFT y establece a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ como la variable básica que permite determinar las propiedades del estado basal de un sistema fermiónico y demuestra que el potencial externo $v(\mathbf{r})$ es un funcional único de $n(\mathbf{r})$,¹¹⁻¹³ en otras palabras esto significa que una $n(\mathbf{r})$ implica la existencia de un único $v(\mathbf{r})$ definido hasta una constante arbitraria aditiva.¹⁴ Además, para un sistema con N electrones, $n(\mathbf{r})$ es una función continua positivo definida, $n(\mathbf{r}) \geq 0$, que representa una distribución de probabilidad que al multiplicarse por un elemento de volumen infinitesimalmente pequeño $d\mathbf{r}$ centrado en el vector de posición \mathbf{r} , proporciona la probabilidad de encontrar un electrón dentro de ese elemento de volumen.^{15,16} La variable central de la DFT, la densidad electrónica, se define como,

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = N \langle \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_{2, \dots, N}, \quad (2.9)$$

donde $\hat{n}(\mathbf{r})$ es el operador de densidad cuyo valor esperado precisamente proporciona a la densidad electrónica en el punto \mathbf{r} . En esta última expresión hemos omitido por simplicidad la dependencia en el espín.

De esta forma, en DFT la energía del estado basal es expresada como un funcional de

la densidad electrónica,

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle = F[n] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.10)$$

con

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle \quad (2.11)$$

donde $F[n]$ es el funcional universal de Hohenberg y Kohn, \hat{T} es el operador de energía cinética y \hat{V}_{ee} corresponde al operador de la interacción interelectrónica.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn es un principio variacional que establece que la densidad electrónica del estado basal de un sistema descrito por el potencial externo $v(\mathbf{r})$ es aquella que minimiza la energía de la ecuación (2.10),^{3,17,18} sujeta a la restricción de que la densidad esté debidamente normalizada, *i.e.*, integre al número N de electrones, o en otras palabras, cualquier $n(\mathbf{r})$ producto de algún $v(\mathbf{r})$, que no sea la densidad del estado basal $n_0(\mathbf{r})$, proporcionará una energía por encima de aquella del estado basal E_0 , esto es,

$$E[n] \geq E_0[n_0]. \quad (2.12)$$

Este principio variacional provee un camino para encontrar a la densidad $n_0(\mathbf{r})$ que minimiza la energía total del sistema. La expresión variacional que debe resolverse para encontrar a la densidad del estado basal es la ecuación de Euler-Lagrange,

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu_L, \quad (2.13)$$

donde el primer término es la derivada funcional del funcional universal de Hohenberg y Kohn con respecto a la densidad y μ_L es el multiplicador de Lagrange que garantiza que la densidad integre al número correcto de electrones.

2.2. Búsqueda restringida y N-representabilidad

Para emplear el principio variacional, el funcional $E[n]$ en la ecuación (2.10) necesita estar definido para cada $n(\mathbf{r})$ de algún $v(\mathbf{r})$, es decir, para densidades interactuantes v -representables. Esto permite replantear el primer teorema de Hohenberg y Kohn como un mapeo uno a uno entre la función de onda del estado basal y las densidades electrónicas

v -representables que se obtienen de la resolución de la ecuación de Schrödinger. Es a través de este mapeo único que una densidad v -representable determina las propiedades de un sistema. La v -representabilidad ha sido demostrada para densidades cercanas a la uniformidad y sin degeneraciones, no obstante, se ha mostrado que muchas densidades *razonables* pueden no ser v -representables.^{13,19-21}

Las condiciones para que una densidad sea v -representable aún permanecen desconocidas,^{12,19,21-24} pero si se garantiza que la densidad electrónica se construye a partir de una función de onda antisimétrica,²⁵ la DFT se puede formular de tal manera que requiera de la condición conocida como N-representabilidad, ya que al cumplir con esta automáticamente se cumple la v -representabilidad, para ello es necesario que la densidad electrónica satisfaga

$$n(\mathbf{r}) \geq 0 \quad , \quad \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad \text{y} \quad \int |\nabla n(\mathbf{r})|^{\frac{1}{2}} < \infty. \quad (2.14)$$

Para cada $n(\mathbf{r})$ que cumple con las ecuaciones (2.14) existen un número infinito de posibles estados con N electrones,

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_i p_i \langle \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_{2, \dots, N}, \quad (2.15)$$

donde p_i representa la probabilidad de observar cada función de onda Ψ_i en el ensamble, y cada uno de estos estados se encuentra asociado con una posible elección de $F[n]$,

$$F[\{p_i, \Psi_i\}] = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_i \rangle. \quad (2.16)$$

De esta forma el problema de la N-representabilidad surge cuando se intenta aproximar $F[n]$, por tanto, un funcional aproximado $\tilde{F}[n]$ es representable si y sólo si para cada $\tilde{n}(\mathbf{r})$ existe algún estado $\{\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_i\}$ que se encuentre asociado con esta densidad electrónica y con el valor del funcional $\tilde{F} = F[\{\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_i\}]$ a través de las ecuaciones (2.15) y (2.16). Si $\tilde{F}[n]$ no es N-representable entonces existe una densidad electrónica $\tilde{n}(\mathbf{r})$ para la cual $\tilde{F}[n]$ no corresponde a ningún estado fermiónico.²⁶

Como a cualquier $\tilde{n}(\mathbf{r})$ corresponde un gran número posible de estados $\{\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_i\}$ y el valor de $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ debe corresponder a uno de estos estados, el funcional universal de la ecuación (2.11) debe satisfacer^{21,24,27}

$$F[n] = \min_{\{p_i, \Psi_i\} \rightarrow n(\mathbf{r})} F[\{p_i, \Psi_i\}]. \quad (2.17)$$

Esta es la definición de la búsqueda restringida de Levy sobre todos los estados fermiónicos y que proporciona el menor valor esperado para el funcional en la ecuación (2.11), mientras que la energía del estado basal se obtiene posteriormente de la búsqueda sobre todas las densidades sustituyendo la ecuación (2.17) en (2.10),

$$E_0[n] = \min_n \left\{ F[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\}. \quad (2.18)$$

La búsqueda en las ecuaciones (2.17) y (2.18) es sobre todas las densidades N-representables que cumplen con las restricciones de las ecuaciones (2.14) y que, a su vez, son v -representables.³

2.3. Kohn-Sham

Debido a que en la ecuación (2.10) no se conocen las expresiones exactas para los funcionales \hat{T} y \hat{V}_{ee} , en la implementación de Kohn-Sham,²⁸ se hace uso de un sistema ficticio conformado por electrones no interactuantes. Para este sistema, el funcional de la energía, empleando unidades atómicas, en adelante, queda expresado como

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n] \quad (2.19)$$

donde $T_s[n]$ es la energía cinética del sistema no interactuante, cuya expresión se conoce de forma exacta, ecuación (2.21), y $V_s[n] = \int v_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ es la energía debida al potencial externo local y multiplicativo $v_s(\mathbf{r})$. El mapeo de este sistema ficticio al sistema real de partículas interactuantes se lleva a cabo a través de $v_s(\mathbf{r})$, de tal manera que este potencial proporciona una densidad electrónica igual a la densidad del estado basal del sistema de interés. El funcional para la energía es

$$E[n] = T_s[n] + V_{en}[n] + J[n] + E_{xc}[n], \quad (2.20)$$

donde la energía cinética para el sistema no interactuante de Kohn-Sham se expresa como

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^{occ} n_i \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.21)$$

en términos del conjunto de orbitales $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ y la densidad electrónica está dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.22)$$

Las otras dos contribuciones a la energía, cuyas expresiones se conocen, son el potencial debido a los núcleos y electrones, expresado en términos del potencial externo debido a los núcleos, $v(\mathbf{r}) = -\sum_A (Z_A / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|)$,

$$V_{en}[n] = \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.23)$$

y la debida a la interacción coulombica directa,

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.24)$$

El único término que no se conoce en el contexto de Kohn-Sham es E_{xc} , el cual frecuentemente se escribe como la suma de un funcional de intercambio E_x y uno de correlación E_c . En la práctica, todos los funcionales empleados para evaluar esta contribución son aproximaciones cuyas expresiones pueden variar en complejidad, y este término es la clave de Kohn-Sham para describir correctamente la estructura electrónica de los sistemas atómicos, moleculares y sólidos.²⁹ En el próximo Capítulo ahondaremos en la estructura de la trascendental contribución de intercambio y correlación a la energía.

Capítulo 3

Aproximaciones al funcional de la densidad

Como la energía cinética del sistema no interactuante, $T_s[n]$, no es igual a la del sistema interactuante, $T[n]$, además de que el término $J[n]$ no incluye todas las interacciones electrón-electrón, sus diferencias definen a la energía de intercambio y correlación en Kohn-Sham,²⁸

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - J[n], \quad (3.1)$$

o mediante la conexión adiabática,³⁰⁻³⁴

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[n], \quad (3.2)$$

a partir de la cual puede ser definido el agujero de intercambio y correlación,^{3,35-37} $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, como

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.3)$$

tal que $n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ satisface dos condiciones fundamentales

$$n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0, \quad (3.4)$$

$$\int n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1, \quad (3.5)$$

las cuales establecen que si un electrón está localizado en un punto \mathbf{r} del espacio, no puede encontrarse simultáneamente en cualquier otro punto \mathbf{r}' . Por otro lado, $n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

debe cumplir con la condición

$$\int n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0, \quad (3.6)$$

cuyo efecto es reordenar el resto de los electrones circundantes al situado en \mathbf{r} , pero sin cambiar su número total, desplazándolos fuera de la región alrededor del electrón en \mathbf{r} .^{32,33,38,39} Esto produce un agujero de densidad de correlación negativo cuando $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ es pequeño, con una cúspide coulombica en $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = 0$, y predominantemente positivo para valores grandes de $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. En consecuencia $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ reduce la energía de repulsión coulombica, ya que un electrón que se desplaza a través de una densidad electrónica promedio, estará circunscrito en un agujero para el que la densidad del resto de los electrones es removida. Debido a que este efecto es mayor cuando los electrones se encuentran más cerca, reduce más las energías totales para moléculas y sólidos que para átomos aislados.⁴⁰

En términos de la densidad electrónica total $n(\mathbf{r})$ y la energía de intercambio y correlación por partícula $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, una aproximación a $E_{xc}[n]$, un DFA, puede escribirse de manera general como

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

De las ecuaciones (3.1) y (3.2) se puede anticipar que la expresión para $E_{xc}[n]$ debe ser un objeto matemático muy complejo y, reiteramos, es desconocido. Una de las grandes ventajas del formalismo de Kohn-Sham al expresar la energía de acuerdo con la ecuación (2.20), es que la magnitud de la contribución $E_{xc}[n]$ es típicamente mucho menor que la del resto de los términos, por lo que aproximaciones sencillas son capaces de proveer buenos resultados para $E[n]$.²⁹

Esto ha llevado a que con el transcurso de las últimas décadas, se cuente con un acervo de cientos de funcionales que, en general, pueden clasificarse como empíricos y no empíricos. La ruta del diseño no empírico, liderada por Perdew, involucra el diseño de DFAs cuyas formas satisfacen la mayor cantidad posible de restricciones exactas,⁴¹⁻⁴³ mientras que la ruta empírica se basa en la parametrización de coeficientes mediante ajuste a valores de referencia, típicamente resultados de cúmulo acoplado o datos experimentales.⁴⁴⁻⁴⁶

Entre las propiedades exactas conocidas que deben satisfacer los DFAs, se encuentran

las propiedades de escalamiento⁴⁷

$$E_x [n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_x [2n_\uparrow] + E_x [2n_\downarrow]), \quad (3.8)$$

$$E_x [n_\lambda] = \lambda E_x [n], \quad (3.9)$$

$$E_c [n_\lambda] > \lambda E_c [n] \text{ para } \lambda > 1, \quad (3.10)$$

$$E_c [n_\lambda] < \lambda E_c [n] \text{ para } 0 \leq \lambda \leq 1, \quad (3.11)$$

donde \uparrow y \downarrow diferencian la densidad de espín, y $n_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 n(\lambda\mathbf{r})$ es una densidad escalada uniformemente que integra al número total de electrones N , para toda constante $\lambda \in \mathbb{R}$. Otra condición es que en el caso de un electrón, $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$, se debe asegurar que no exista una interacción del electrón consigo mismo, esto es⁴⁸⁻⁵⁴

$$E_x [n] = -J [n], \quad (3.12)$$

$$E_c [n] = 0. \quad (3.13)$$

Estas últimas dos condiciones las satisface Hartree-Fock pero no todos los DFAs. La cota de Lieb-Oxford,^{55,56}

$$E_x [n] \geq E_{xc} [n] \geq -D \int n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.14)$$

con $1.44 < D < 1.68$,⁵⁷ o < 1.6358 ,⁵⁸ es otra condición que establece un límite inferior para la energía de intercambio y correlación. A su vez, el potencial de intercambio $v_x(\mathbf{r})$, y el de correlación $v_c(\mathbf{r})$, deben ser finitos en el núcleo,^{59,60} además de que $v_x(\mathbf{r}) \rightarrow -1/\mathbf{r}$ cuando $\mathbf{r} \rightarrow \infty$.⁶¹⁻⁶⁵ Otra condición que un DFA debe cumplir es la discontinuidad en las derivadas con respecto a la densidad electrónica,^{66,67}

$$\lim_{\delta N \rightarrow 0} \left\{ \left. \frac{\delta E_{xc} [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta N} - \left. \frac{\delta E_{xc} [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta N} \right\} = v_{xc}^+(\mathbf{r}) - v_{xc}^-(\mathbf{r}) = \Delta_{xc}, \quad (3.15)$$

aquí Δ_{xc} adquiere un valor constante y dependiente del sistema, pero independiente de la posición \mathbf{r} en $v_{xc}(\mathbf{r})$. De manera análoga se ha demostrado que para $N = 1$,⁶⁸ $T_s [n]$ tiene una discontinuidad similar dada por

$$\lim_{\delta N \rightarrow 0} \left\{ \left. \frac{\delta T_s [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta N} - \left. \frac{\delta T_s [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta N} \right\} = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} = \Delta_{KS}, \quad (3.16)$$

donde ε_{HOMO} y ε_{LUMO} son iguales a las energías del orbital ocupado de mayor energía y el orbital desocupado de menor energía, respectivamente, resultado que posteriormente

fue generalizado para cualquier valor de N .^{66,67} De este modo, Δ_{KS} es simplemente el gap de Kohn-Sham, mientras que Δ_{xc} es la discontinuidad debida a efectos de muchos cuerpos.⁶⁹⁻⁷¹ El gap fundamental $\Delta = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$ es la discontinuidad del funcional de la energía total del estado basal,⁷²⁻⁷⁵ y debido a que las derivadas funcionales $\frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v_J(\mathbf{r})$ y $\frac{\delta V_{en}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r})$ son continuas en los números enteros de electrones,^{66-68,76}

$$\lim_{\delta N \rightarrow 0} \left\{ \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta N} - \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta N} \right\} = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} = \Delta. \quad (3.17)$$

Las condiciones de las ecuaciones (3.8) a (3.17), en conjunto con el resto de restricciones conocidas, sirven como guías para el diseño de nuevos DFAs, cuya aplicación sea lo más general posible para la diversidad de propiedades de interés en química, problemas biológicos y física de materiales, por ejemplo en átomos, moléculas, sólidos o superficies, o por lo menos proporcionen errores sistemáticos que permitan realizar extrapolaciones controladas hacia sistemas de naturaleza distinta a aquellos empleados rutinariamente como referencia. Esto último no puede ser paralelamente atribuido a DFAs de carácter empírico, cuyos errores, a pesar de ser menores que los no empíricos para los conjuntos de prueba utilizados para su calibración, por lo general carecen de control para sistemas cuyas características son distintas a las del conjunto para el que fueron parametrizados, en otras palabras, sus errores no son sistemáticos, por lo que deberían emplearse con reticencia.^{29,43,77,78}

No obstante el conocimiento adquirido con el transcurso de los años, es necesario tener presente que una de las dificultades en el diseño de DFAs es que no son sistemáticamente perfectibles. Esto significa que emplear más ingredientes,^a satisfacer más restricciones o proveer formas funcionales más flexibles no necesariamente conlleva a una estricta mejora significativa en el cálculo de $E_{xc}[n]$. Esta infortunada situación pone a la DFT en una categoría distinta a muchas de las teorías basadas en función de onda, *e.g.* cúmulo acoplado, para la que existen jerarquías bien definidas para mejorar sistemáticamente la descripción de un sistema fermiónico de referencia única.

^aEl gradiente, laplaciano o derivadas de orden superior de la densidad electrónica.

3.1. La escalera de Jacob

Una propuesta para clasificar las aproximaciones dadas por la ecuación (3.7) es la denominada escalera de Jacob,⁷⁹ en la que cada peldaño está definido por el tipo de ingredientes empleados para la construcción del DFA. Esta escalera tiene sus cimientos en el *mundo de Hartree*, donde $\langle \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \rangle \equiv K_{ij} = 0$, con i y j que rotulan los orbitales ocupados, y las interacciones electrón-electrón son provistas únicamente por la contribución coulombica directa. Subir cada peldaño implica sofisticar el DFA⁸⁰ e incrementar el costo computacional para evaluar la contribución de la energía de intercambio y correlación, culminando en el *cielo químico* donde se espera que los errores con respecto a los valores de referencia en la predicción de entalpías de formación sean de aproximadamente una kcal/mol.

3.1.1. Aproximación de la densidad local

La aproximación de la densidad local, LDA, es el primer peldaño de la escalera de Jacob y emplea como único ingrediente a $n(\mathbf{r})$, su expresión para el intercambio se conoce explícitamente para el gas homogéneo de electrones, HEG, y tiene la forma⁸¹

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}. \quad (3.18)$$

Por otra parte, la forma del funcional para la energía de correlación no ha sido derivada explícitamente. Sus primeras expresiones se basaron en teoría de perturbaciones,^{32,82} que posteriormente fueron reemplazadas por interpolaciones^{50,83-85} parametrizadas entre formas conocidas para los límites de altas y bajas densidades a partir de cálculos Monte Carlo,⁸⁶ que además sirvieron para mostrar que ocasionalmente las parametrizaciones por teoría de perturbaciones pueden desviarse de las obtenidas con Monte Carlo, por lo que es recomendable evitar el uso de las primeras.

Por construcción, LDA es exacto para densidades uniformes o aquellas con ligeras variaciones en el espacio; esto le confiere un mejor desempeño en sólidos que en átomos o moléculas, cuyas densidades son considerablemente menos homogéneas.^{87,88} Esto último se refleja en que a pesar de que LDA proporciona longitudes de enlace moderadamente

precisas, sobreestima los valores de las energías de atomización.^{40,89}

De la ecuación (3.7), $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ para LDA está dado por

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.19)$$

para cada \mathbf{r} , $n_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es el agujero de intercambio y correlación exacto para un gas de electrones homogéneo con densidad $n(\mathbf{r})$, por lo que LDA con la correlación de Monte Carlo satisface las ecuaciones (3.4) a (3.6).³¹⁻³³ Además cumple las propiedades de escalamiento de las ecuaciones (3.8) a (3.11)^{47,90} y la cota de Lieb-Oxford de la ecuación (3.14).⁵⁷

3.1.2. Aproximación de gradiente generalizado

Para una densidad electrónica aproximadamente homogénea, la energía de intercambio puede expresarse como una serie de potencias de los gradientes de densidad $\nabla n(\mathbf{r})$,^{28,91-94}

$$E_x[n] \approx E_x^{GEA}[n] = E_x^{LDA}[n] - \frac{10}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^{4/3}} d\mathbf{r} + \dots, \quad (3.20)$$

por lo general las expresiones de orden superior, $\propto |\nabla n(\mathbf{r})|^{\alpha_{GEA}}$ o $\propto \nabla^{\beta_{GEA}}(\mathbf{r})$ con α_{GEA} , $\beta_{GEA} > 2$, suelen ser evitadas por su dificultad de cálculo. Es de esperar que la aproximación por expansión en gradientes, GEA, mejore con respecto a LDA, sin embargo se sabe que proporciona un signo incorrecto para la corrección a LDA^{95,96} y a menudo empeora los resultados para átomos, moléculas o sólidos.^{95,97-100} Las razones son que GEA tiene una primera derivada funcional que diverge y, a diferencia de LDA, además viola las ecuaciones (3.4) a (3.6) en las regiones de largo alcance de $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, por lo que $n_{xc}^{GEA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ no pertenece a ningún sistema físico real.^{38,39,101}

La aproximación de gradiente generalizado,⁹⁷ GGA, surge como una forma de remediar los inconvenientes encontrados en la GEA, en esta aproximación se modifica $n_{xc}^{GEA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para satisfacer las ecuaciones (3.4) a (3.6) eliminando todas las contribuciones donde $n_{xc}^{GEA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ adquiere valores positivos mediante un parámetro de corte τ fuera del cual el agujero de intercambio y correlación se fija a cero.^{38,39,55,102,103} De esta forma, después de realizar una transformación de coordenadas, en GGA tenemos que

$$\tilde{n}_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \tau) = -\frac{1}{2} n(\mathbf{r}) \tilde{y}(\mathbf{r}, \tau) \theta(\tilde{y}(\mathbf{r}, \tau)) \theta(\tau_x(\mathbf{r}) - \tau), \quad (3.21)$$

donde $\theta(x)$ es igual a 1 para $x > 0$, y se anula en caso contrario, $\tilde{y}(\mathbf{r}, \mathfrak{r}) = J(z) + 4L(z) \hat{\mathfrak{r}} \cdot s(\mathbf{r})/3 - 16M(z) (\hat{\mathfrak{r}} \cdot s(\mathbf{r}))^2/27 - 16N(z) s(\mathbf{r})^2/3$, que cumple con $\tilde{y}(\mathbf{r}, 0) = 1$, además $\hat{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r}/|\mathfrak{r}|$ es un vector unitario, $s(\mathbf{r})$ es el gradiente adimensional

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F(\mathbf{r})n(\mathbf{r})}, \quad (3.22)$$

con el vector de onda de Fermi definido como $k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3}$; la separación reducida $z(\mathbf{r}, \mathfrak{r}) = 2k_F(\mathbf{r}) \mathfrak{r}$, y finalmente $J(z)$, $L(z)$, $M(z)$ y $N(z)$ son funciones oscilatorias conocidas.^{97,98} La primera función escalón en la ecuación (3.21) impone la condición de negatividad, mientras que la segunda está relacionada con un umbral de separación r fijado para forzar la condición de normalización, establecidas por las ecuaciones (3.4) y (3.5), respectivamente. Esto produce el funcional de intercambio GGA que de forma general puede expresarse como^{63,104–108}

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x(\mathbf{r}) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (3.23)$$

donde $F_x(s)$ es la función de amplificación sobre el intercambio local que se obtiene por la solución numérica de

$$F_x(s) = \frac{1}{9} \int_0^{z_x} z \tilde{y}_{sph.av}(z, s) dz, \quad (3.24)$$

a partir de resolver analíticamente la integración angular sobre $\Omega_{\hat{\mathfrak{r}}}$

$$\tilde{y}_{sph.av}(z, s) = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{y}(z, s, \hat{\mathfrak{r}}) \theta(\tilde{y}(z, s, \hat{\mathfrak{r}})) d\Omega_{\hat{\mathfrak{r}}}, \quad (3.25)$$

para la que z_x es una función de s determinada por la condición de normalización de la ecuación (3.5) que en esta construcción queda expresada como la solución numérica de

$$-\frac{1}{12\pi} \int_0^{z_x} z^2 \tilde{y}_{sph.av}(z, s) dz = -1. \quad (3.26)$$

De manera análoga al procedimiento para la energía de intercambio, pero ahora satisfaciendo la ecuación (3.6), en GGA el funcional para la energía de correlación tiene la expresión general

$$E_c^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_c^{GGA}(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.27)$$

donde $r_s = [3/4\pi n(\mathbf{r})]^{1/3}$ es el radio local de Seitz y $\zeta(\mathbf{r}) = [n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})]/n(\mathbf{r})$ es la polarización de espín relativa.

Al someter las expresiones (3.23) y (3.27) a un análisis de escalamiento no uniforme de una y dos dimensiones para la densidad electrónica, los límites de bajas y altas densidades muestran que a nivel GGA estas deben satisfacer dos condiciones relacionadas con el límite infinito de los valores del gradiente adimensional,^{109,110}

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{1/2} F_x(r_s, s) < \infty, \quad (3.28)$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{1/2} F_c(r_s, s) < \infty. \quad (3.29)$$

La primera de estas desigualdades requiere que la función de amplificación para el intercambio decaiga a cero tan rápido como $s^{-1/2}$, condición que cumplen parcialmente los funcionales PW91⁵⁵ y LG,¹¹¹ porque decaen más rápido que $s^{-1/2}$, pero no la mayoría de las funciones de amplificación GGA. Esta situación, respecto a que la ecuación (3.28) es una estricta igualdad que impone un decaimiento específico a $F_x(s)$,¹¹²⁻¹¹⁵ motivó el desarrollo de VT{8,4},¹¹⁶ PBE-LS,¹¹⁷ lsPBE y lsRPBE,¹¹⁸ pero que también decaen más rápido que $s^{-1/2}$. De estos últimos, lsRPBE ha mostrado una mejora significativa respecto a PBE,¹¹⁹ PW91 y RPBE¹²⁰ en el cálculo de entalpías de formación para el conjunto G3/99,^{121,122} y como se muestra en las ecuaciones (3.30) a (3.34), además provee una mayor estabilidad numérica que PW91 debido a la simplicidad de su función de amplificación, cuyas expresiones son

$$F_x^{PW91}(s) = \frac{1 + c_{x,1}s \sinh^{-1}(c_{x,2}s) + (c_{x,3} - c_{x,4}e^{-100s^2})s^2}{1 + c_{x,1}s \sinh^{-1}(c_{x,2}s) + c_{x,5}s^4}, \quad (3.30)$$

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu_{MB}s^2/\kappa}, \quad (3.31)$$

$$F_x^{RPBE}(s) = 1 + \kappa - \kappa e^{-\mu_{MB}s^2/\kappa}, \quad (3.32)$$

$$F_x^{lsPBE}(s) = 1 + \kappa - \kappa / \left(1 + \mu_2 s^2 / \kappa\right) - (1 + \kappa) (1 - e^{-\alpha_2 s^2}), \quad (3.33)$$

$$F_x^{lsRPBE}(s) = 1 + \kappa (1 - e^{-\mu_1 s^2/\kappa}) - (1 + \kappa) (1 - e^{-\alpha_1 s^2}). \quad (3.34)$$

De acuerdo a Sham, si se toma en consideración el límite de densidades que varían lentamente en el espacio, donde GEA es válida, se reemplaza la interacción coulombica $1/r$ por el potencial de Yukawa $e^{(-\gamma r)}/r$ y $n_{xc}^{GEA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ se evalúa en el límite $\gamma \rightarrow 0$, se obtiene un valor finito para el término cuadrático, μ , de la expansión en gradientes

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1 + \mu s^2, \quad (3.35)$$

con $\mu = 7/81$,¹²³ cuyo valor posteriormente fue corregido a $\mu_{GE} = 10/81$ por Kleinman y Lee partiendo del límite infinito $\gamma = 0$ e interacción coulombica $1/\mathbf{r}$,¹²⁴ y se utiliza frecuentemente en el diseño de GGAs para el cálculo de sistemas periódicos.¹²⁵ Sin embargo, para obtener energías de intercambio precisas en átomos, la magnitud del coeficiente que acompaña al término cuadrático necesita ser casi el doble que aquel de la expansión en gradientes.¹²⁶ Por otro lado, para recuperar la respuesta lineal LDA en la ecuación (3.35) y preservar una buena descripción para variaciones pequeñas de la densidad alrededor del gas homogéneo de electrones, comúnmente se utiliza la relación $\mu = \beta (\pi^2/3)$. Con el transcurso de los años se han propuesto distintos valores para μ , por ejemplo, $\mu_{MB} \approx 0.219\ 51$ ¹¹⁹ se eligió para cancelar el coeficiente de segundo orden, β , de la expansión en gradientes de la energía de correlación $\beta_{MB} \approx 0.066\ 725$ proveniente del límite de altas densidades ($r_s \rightarrow 0$).⁹⁵ Por otro lado, con base en el análisis de la expansión asintótica del átomo neutro evaluado cuando el número atómico $Z \rightarrow \infty$,^{47,127-129} el coeficiente $\mu_{MGEA} = 0.26$ ¹³⁰ se obtuvo para la expansión en gradientes modificada a segundo orden.^{131,132} Finalmente, el valor de $\mu_{mol} = 0.275\ 83$ ¹³³ se obtiene de satisfacer la ecuación (3.12) para el estado basal del átomo de hidrógeno, donde $E_x [n_H(\mathbf{r})] = 5/16$ hartree.

Por otra parte, también se sabe que en un sistema finito de electrones, el potencial de intercambio $v_x(\mathbf{r})$ y la densidad de energía de intercambio $e_x(\mathbf{r})$ tienen el siguiente comportamiento asintótico^{32,134}

$$v_x(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = -\frac{1}{r} + C, \quad (3.36)$$

donde C es una constante que se desvanece en todas partes excepto en las superficies nodales del orbital ocupado de mayor energía,^{135,136} y

$$e_x(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = -\frac{n(\mathbf{r})}{2r}. \quad (3.37)$$

Es importante hacer notar que $e_x(\mathbf{r})$ canónica no es única, puesto que si se agrega un campo escalar $\emptyset(\mathbf{r})$ a la ecuación (3.37), cuya integral sea cero, se preserva la misma estructura. Becke⁶³ argumentó que el límite asintótico de $e_x(\mathbf{r})$ es una restricción importante y propuso la siguiente forma para la función de amplificación que satisface la

ecuación (3.37) para densidades con decaimiento asintótico

$$F_x^{B88}(s) = 1 + \frac{\beta c_2 (c_1 s)^2}{1 + 6\beta (c_1 s) \sinh^{-1}[c_1 s]}, \quad (3.38)$$

donde la función $\sinh^{-1}[a]$ asegura el comportamiento correcto de $e_x^{B88}(\mathbf{r})$ para valores grandes de r . En 1994, van Leeuwen y Baerends¹³⁷ mostraron que para un GGA esto último es equivalente a

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} a \frac{s}{\ln[s]}, \quad (3.39)$$

donde a es una constante. De esta forma, $F_x^{B88}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} c_1 c_2 s / \{6(\ln[c_1] + \ln[2s])\}$. Otra aproximación que también diverge para valores grandes de s , pero como $c_5^{1/15} s^{2/5}$ es la del funcional PW86⁹⁷

$$F_x^{PW86}(s) = \left(1 + c_3 s^2 + c_4 s^4 + c_5 s^6\right)^{\frac{1}{15}}. \quad (3.40)$$

Por su parte, el comportamiento asintótico correcto de $v_x(\mathbf{r})$ depende, a su vez, del comportamiento asintótico de la densidad.¹³⁸⁻¹⁴¹ Se ha mostrado que el término líder de $v_x(\mathbf{r})$ proveniente de funciones de amplificación que se comportan como

$$F_x(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{4\pi}{3} s \quad (3.41)$$

decae correctamente como $-1/r$.⁶⁵ Estas condiciones se consideran en el desarrollo de aproximaciones como CAP,¹⁴²

$$F_x^{CAP} = 1 + \mu_{MB} \frac{s \ln[1+s]}{1 + c_{CAP} \ln[1+s]}, \quad (3.42)$$

AK13,¹⁴³ xe-PBE¹⁴⁴ y NCAP,¹⁴⁵ por mencionar algunos. De estos últimos, el desempeño de NCAP es comparable con aproximaciones de peldaños superiores, sus 6.0 kcal/mol para el MAD del conjunto G3/99 lo convierten en uno de los GGAs no empíricos con mejor desempeño para esta propiedad, sin embargo, una desventaja de esta propuesta reside en su complicada función de amplificación

$$F_x^{NCAP} = 1 + \mu_{MB} \tanh[s] \sinh^{-1}[s] \frac{1 + \alpha_{NCAP} \{(1 - \zeta_{NCAP}) s \ln[1+s] + \zeta_{NCAP} s\}}{1 + \beta_{NCAP} \tanh[s] \sinh^{-1}[s]}, \quad (3.43)$$

que lo vuelve numéricamente inestable y complicado de programar. Para fines prácticos, una alternativa que nos ayude a solventar esta situación, podemos recurrir al desarrollo

Tabla III.1: MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación estándar del conjunto G3/99. Los cálculos se realizaron con NWChem.

X	C	$\mu_{rev}(r_s)$	$\mu_{mod}(r_s)$	$\mu_{HL}(r_s)$	$\mu_{RG}(r_s)$
<i>lp</i> DFA1	P86	5.17	5.20	5.37	5.37
<i>lp</i> DFA2	P86	6.23	7.18	6.55	7.29

de GGAs no empíricos con parámetros locales, discutidos a detalle en la Sección 5.1.2, y *jugar* con dos formas distintas de acoplar las contribuciones de intercambio y correlación. La primera de ellas se muestra en las ecuaciones (3.44) y (3.45), y consiste en recuperar localmente la respuesta lineal a través de la dependencia en r_s para $\mu = \mu(r_s)$ y $\beta = \beta(r_s)$,

$$F_x^{lpDFA1}(s) = 1 + \mu(r_s) \frac{s \sinh^{-1}[s]}{1 + c_{CAP} \mu(r_s) \sinh^{-1}[s]}, \quad (3.44)$$

$$F_x^{lpDFA2}(s) = 1 + \mu(r_s) \frac{s^2}{1 + \mu(r_s) s \ln[1+s]}, \quad (3.45)$$

mientras que la segunda, en la ecuación (3.46), $\mu = \mu_{MB}$ únicamente recupera la respuesta lineal en el límite de altas densidades con $\beta = \beta(r_s)$, como NCAP y algunas aproximaciones recientes de peldaños superiores

$$F_x^{DFA1}(s) = 1 + \mu(r_s) \frac{s^2}{1 + \mu(r_s) s \sinh^{-1}[s]}. \quad (3.46)$$

Dada la relevancia de la ecuación (3.39), mostrada por Murray, Lee y Langreth,¹⁴⁶ las ecuaciones (3.44)-(3.46) se diseñaron para satisfacer esta condición y reproducir el límite asintótico para $e_x(\mathbf{r})$, *i.e.*, específicamente se tiene que

$$F_x^{lpDFA1}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{\mu(r_s) s \ln[2s]}{1 + c_{CAP} \mu(r_s) \ln[2s]}, \quad (3.47)$$

$$F_x^{lpDFA2}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{s}{\ln[s]}, \quad (3.48)$$

$$F_x^{DFA1}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{s}{\ln[2s]}. \quad (3.49)$$

En las Tablas III.1 y III.2 se muestra el MAD para el conjunto G3/99 calculado con estas tres aproximaciones, se puede notar que es competitivo con NCAP y para determinadas combinaciones incluso mejor, lo que las convierte en una opción atractiva para el cálculo de este tipo de propiedades. Sin embargo, al igual que la mayoría de los DFAs

Tabla III.2: MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación estándar del conjunto G3/99. Los cálculos se realizaron con NWChem.

X	C	$\beta_{rev}(r_s)$	$\beta_{mod}(r_s)$	$\beta_{HL}(r_s)$	$\beta_{RG}(r_s)$
DFA1	P86	5.99	6.69	5.50	5.50

que mejoran en esta propiedad, el error en el cálculo de las longitudes de enlace se ve perjudicado con respecto a PBE casi en un 60 %. Esto es un reflejo que acentúa uno de los mayores inconvenientes a nivel GGA, y es que con un sólo conjunto de parámetros los DFAs no pueden proveer simultáneamente buenos resultados para ciertas propiedades termodinámicas y estructurales, a la vez de satisfacer la mayor cantidad de restricciones físicas conocidas. Para ello, se puede mejorar el desempeño agregando más ingredientes a la forma del DFA para hacer más flexible la función de amplificación. Estos funcionales constituyen el siguiente peldaño en la escalera de Jacob.

3.1.3. Aproximación de meta-gradiente generalizado

Las aproximaciones de meta-gradiente generalizado, meta-GGA o mGGA, comúnmente pueden emplear dos ingredientes independientes para mejorar la precisión del DFA,¹⁴⁷ a saber, el laplaciano de la densidad, $\nabla^2 n(\mathbf{r})$, que aparece en la expansión en gradientes a cuarto orden, o la densidad de energía cinética, $\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2$, construida a partir de los orbitales de Kohn-Sham, $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$, que proviene de la expansión en series de Taylor para el agujero de intercambio alrededor de $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = 0$.^{148,149} De estos dos, $\tau(\mathbf{r})$ es mucho más utilizado en el diseño de DFAs ya que desde un punto de vista químico, la densidad de energía cinética puede usarse para detectar deslocalización electrónica en moléculas u obtener información acerca de la estructura de capas,^{148,150} por ejemplo el átomo de hidrógeno, helio o enlaces covalentes. Esto significa que un meta-GGA es capaz de reconocer la diferencia entre densidades de uno o dos electrones por la condición $\tau(\mathbf{r}) = \tau_W(\mathbf{r})$, donde $\tau_W(\mathbf{r}) = |\nabla n(\mathbf{r})|^2 / 8n(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética de von Weizsäcker, y aquellas donde la densidad electrónica varía lentamente en el espacio, incluso si el gradiente de la densidad se reduce a cero,⁸⁰ así como recobrar la expansión

en gradientes para $E_{xc}[n]$ correcta hasta cuarto orden,¹⁵¹ como en PKZB.¹⁵² Tener esta capacidad ha mostrado ser muy útil para describir correctamente propiedades de estado basal para moléculas, superficies y sólidos,^{148,152–156} que como ya mencionó, a nivel GGA o LDA no se ha podido realizar.¹⁵⁷

Entre los meta-GGAs no empíricos se encuentran TPSS,¹⁵⁸ modTPSS,¹⁵⁹ revTPSS,¹⁵⁴ MS0,¹⁵⁵ mVT{8,4},¹⁶⁰ MS1 y MS2,¹⁵⁶ BLOC,¹⁶¹ MVS,¹⁶² SCAN¹⁶³ y TM.¹⁶⁴ Sin embargo, a pesar del mejor desempeño que pueden lograr estos DFAs sobre un amplia variedad de sistemas, su diversidad y empleo no ha sido tan amplio en comparación con el peldaño GGA, principalmente debido a que su disponibilidad en programas de estructura electrónica como GAUSSIAN o VASP era muy limitada o estaban restringidos a su empleo en cálculos no autoconsistentes, ya que la derivada de DFAs dependientes de $\tau(\mathbf{r})$ es problemática porque el funcional $\tau(n)$, en el formalismo generalizado de Kohn-Sham, no se conoce. Esto fue resuelto por Neumann, Nobes y Handy,¹⁶⁵ quienes eludieron el problema a través de la diferenciación con respecto a los coeficientes de la expansión orbital en lugar de la diferenciación del funcional con respecto a $n(\mathbf{r})$, que corresponde al formalismo de Kohn-Sham. La misma estrategia fue empleada para implementar meta-GGAs en GAUSSIAN¹⁶⁶ y en deMon2k.¹⁶⁷

La energía de intercambio para un meta-GGA puede expresarse como

$$E_x^{mGGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x(\mathbf{r}) F_x^{mGGA}(n, s, \alpha_{BE}) d\mathbf{r}, \quad (3.50)$$

donde $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ se define más adelante en el texto. La función de amplificación en la ecuación (3.50) también debe decaer como $\lim_{s \rightarrow \infty} F_x^{mGGA}(s, \alpha_{BE} = 0) \propto s^{-1/2}$. Respecto a la cota local de Lieb-Oxford, Perdew y colaboradores,¹¹⁵ derivaron una cota más estricta para la cual usaron una densidad esférica prototipo normalizada a dos electrones, con $s(\mathbf{r}) \neq 0$, tal que

$$n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{A}{r^3} & \text{para } (R_0 < \mathbf{r} < R_1) \\ 0 & \text{en caso contrario,} \end{cases} \quad (3.51)$$

donde $A = 2/(4\pi \ln[y])$ y $y = R_1/R_0$. Con esta densidad, las expresiones para E_x^{LDA} y

E_x son

$$E_x^{LDA} = \left[-\frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{R_0(2\pi)^{4/3}} \right] \left[1 - \frac{1}{y} \right] \left[\frac{1}{\ln[y]} \right]^{4/3}, \quad (3.52)$$

$$E_x = -\frac{2}{R_0} \left[1 - \frac{1 + \ln[y]}{y} \right] \left[\frac{1}{\ln[y]} \right]^2, \quad (3.53)$$

para las que el cociente E_x/E_x^{LDA} tiene un valor máximo de 1.0875 cuando $y \sim 5.3$ y decae lentamente a cero en los límites $y \rightarrow 1$ y $y \rightarrow \infty$. Para sistemas con uno y dos electrones la función de amplificación debe satisfacer la cota local de Lieb-Oxford mucho más estricta

$$F_x^{mGGA}(s, \alpha_{BE} = 0) \leq 1.17353. \quad (3.54)$$

El primer DFA diseñado para satisfacer la ecuación (3.54) fue MVS, sin embargo su desempeño en el conjunto G3/99 es pobre, con un MAD que lo coloca tan sólo alrededor de una kcal/mol por debajo del GGA PBE. Esto cambió con SCAN, el primer DFA que satisface 17 restricciones físicas conocidas y con un excelente desempeño para sistemas finitos y periódicos.^{163,168}

Algunos DFAs del grupo de Truhlar se diseñaron con un mínimo de satisfacción de restricciones, por ejemplo el conjunto M06.¹⁶⁹ A pesar de que generalmente suelen ganar potencial predictivo al poseer un gran número de parámetros ajustados a numerosos y amplios conjuntos de referencias experimentales o cálculos de función de onda, como es el caso de los 34 parámetros de M06-L,¹⁷⁰ que está calibrado para que incluso logre capturar interacciones de van der Waals de mediano alcance, resulta importante enfatizar que tal cantidad de parámetros pueden, y suelen, causar problemas de estabilidad numérica en la convergencia de los cálculos debido a las oscilaciones de su función de amplificación, así como curvas de disociación accidentadas,¹⁷¹ pero sobre todo la falta de transferibilidad para sistemas con características diferentes a las especies que forman parte de los conjuntos empleados para la parametrización del DFA.¹⁷²

Con $\tau(\mathbf{r})$, $\tau_W(\mathbf{r})$ y $\tau_{TF}(\mathbf{r})$ pueden construirse una variedad de parámetros adimensionales como $z(\mathbf{r}) = \tau_W(\mathbf{r})/\tau(\mathbf{r})$ o $t^{-1}(\mathbf{r}) = \tau(\mathbf{r})/\tau_{TF}(\mathbf{r})$, pero uno de los ingredientes adimensionales que predomina en el diseño de meta-GGAs remonta sus inicios al trabajo de Becke y Edgecombe,¹⁷³ quienes introdujeron la densidad de energía cinética de Pauli,

$\tau_P(\mathbf{r}) = \tau(\mathbf{r}) - \tau_W(\mathbf{r})$, que para una función de onda de un determinante se define como el exceso de energía cinética comparada con un sistema de bosones con la misma densidad.¹⁷⁴ Esta cantidad se utiliza como un indicador de la probabilidad de encontrar un electrón en la vecindad de otro electrón de referencia con el mismo espín; además, recupera el principio de exclusión de Pauli ya que a menor densidad de probabilidad, mayor posibilidad de encontrar un par de electrones con el espín opuesto. Al escalar $\tau_P(\mathbf{r})$ por el término de Thomas-Fermi, $\tau_{TF}(\mathbf{r}) = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}n(\mathbf{r})^{5/3}$, obtenemos el kernel de la función de localización electrónica,¹⁷³ una cantidad positiva definida, $\alpha_{BE}(\mathbf{r}) \geq 0$, ya que $\tau_W(\mathbf{r})$ es una cota inferior a $\tau(\mathbf{r})$,¹⁷⁵ que se ha utilizado para establecer una clasificación topológica de enlaces químicos,¹⁷⁶ y que tiene la forma

$$\alpha_{BE}(\mathbf{r}) = \frac{\tau_P(\mathbf{r})}{\tau_{TF}(\mathbf{r})} = \frac{\tau(\mathbf{r}) - \tau_W(\mathbf{r})}{\tau_{TF}(\mathbf{r})}. \quad (3.55)$$

En las regiones donde la densidad de energía cinética está predominantemente determinada por un orbital molecular, $\alpha_{BE}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ debido a que $\tau(\mathbf{r})$ se aproxima a $\tau_W(\mathbf{r})$. Este límite describe enlaces covalentes sencillos y pares de electrones libres. Por otra parte, valores de $\alpha_{BE}(\mathbf{r}) \sim 1$ se asocian a situaciones donde $\tau(\mathbf{r}) = \tau_{TF}(\mathbf{r})$ y $\tau_W(\mathbf{r}) \sim 0$, que corresponden al HEG y también a los sistemas formados por enlaces metálicos. Finalmente, el límite $\alpha_{BE}(\mathbf{r}) \gg 1$, potencialmente $\alpha_{BE}(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$ se alcanza para densidad con decaimiento exponencial si $\tau_P(\mathbf{r})$ se desvanece más rápido que $n(\mathbf{r})^{5/3}$, y se utiliza para detectar enlaces débiles como las interacciones de van der Waals y para definir regiones intersticiales en sistemas semiconductores.¹⁷⁷

Utilizar $s(\mathbf{r})$, $z(\mathbf{r})$, $t^{-1}(\mathbf{r})$ y $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ en combinaciones de dos o más de estos parámetros no está libre de inconvenientes.¹⁷⁸ Podemos mencionar dos ejemplos de ello. El primero lo encontramos en revTPSS, un funcional que emplea $z(\mathbf{r})$ para identificar diferentes regiones de traslape orbital. El valor $z(\mathbf{r}) = 1$ corresponde a regiones de un orbital y $z(\mathbf{r}) = 0$ a regiones donde la densidad varía ligeramente, pero esta última no puede discernirse de las regiones de traslape de densidad electrónica entre capas cerradas a las que también corresponden valores $z(\mathbf{r}) \sim 0$. Debido a que los parámetros orientados a enlaces covalentes de revTPSS se fijaron a partir de la información del átomo de hidrógeno y del HEG donde $z(\mathbf{r}) = 1$ y $z(\mathbf{r}) \sim 0$, respectivamente, revTPSS carece de la capacidad para distinguir

Tabla III.3: Valores de los cuatro parámetros adimensionales utilizados en meta-GGAs para caracterizar las diferentes regiones de interés químico.

Región	α_{BE}	β_{FS}	z	t^{-1}
Un orbital molecular	0	0	1	$\frac{5}{3}s^2$
HEG y enlaces metálicos	~ 1	$\sim \frac{1}{2}$	0	~ 1
Interacciones débiles	$\gg 1$	$[\frac{1}{2}, 1]$	0	$\gg 1$

enlaces no covalentes. El segundo, por otro lado, explica parte del motivo por el que M06-L necesita tal cantidad de parámetros, y se debe a que $t^{-1}(\mathbf{r})$, sumado a $s(\mathbf{r})$ carece de habilidad para identificar regiones de un orbital, para las que $t^{-1}(\mathbf{r}) = 5s^2/3$ no provee más información que la proporcionada por el gradiente adimensional.

Cabe señalar que algunos DFAs que hacen uso de $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ son susceptibles de sufrir inestabilidades numéricas que se originan por las oscilaciones abruptas en $v_{xc}(\mathbf{r})$,^{179,180} que además resultan en una convergencia muy lenta para $n(\mathbf{r})$ con respecto al número de puntos empleados en la malla de integración, haciendo necesario el uso de mallas muy finas para describir correctamente las oscilaciones.¹⁸⁰ Para evitar estas fluctuaciones provenientes de las derivadas de $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$, se ha propuesto escalar a $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ por el término $\tau_{TF}(\mathbf{r}) / [\tau(\mathbf{r}) - \tau_{TF}(\mathbf{r})]$ para dar lugar al nuevo parámetro $\beta_{FS}(\mathbf{r})$,¹⁸¹ con la forma

$$\beta_{FS}(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r}) - \tau_W(\mathbf{r})}{\tau(\mathbf{r}) + \tau_{TF}(\mathbf{r})}, \quad (3.56)$$

cuyo objetivo es acotar los límites de $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ a valores dentro del intervalo $[0, 1]$. De esta forma, $\beta_{FS}(\mathbf{r}) = 0$ corresponde a regiones de un orbital, $\beta_{FS}(\mathbf{r}) \sim 1/2$ a regímenes donde la densidad varía lentamente, y finalmente $\beta_{FS}(\mathbf{r}) \sim 1$ a regiones no covalentes de traslape de densidad electrónica. Las relaciones entre los diferentes parámetros adimensionales se resumen en la Tabla III.3.

Furness y Sun¹⁸¹ mostraron que la sustitución directa de $\beta_{FS}(\mathbf{r})$ en MS2 en lugar de $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ es factible para MS2 β , pero dado que los parámetros del funcional original pueden no ser óptimos para $\beta_{FS}(\mathbf{r})$, se reoptimizaron en MS2 β^* , mostrando una mejora de alrededor de 3.6 kcal/mol con respecto a su predecesor MS2 para el conjunto AE6.¹⁸² Por el contrario, para DFAs como MVS que utilizan métodos de interpolación-extrapolación

para fijar sus parámetros, también se mostró que a pesar de existir un mapeo claro entre los valores de $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ y $\beta_{FS}(\mathbf{r})$, lo mismo no es directamente atribuible a las transiciones entre sus valores, razón por la que MVS β^* mostró un incremento de 3.5 kcal/mol con respecto a MVS para el mismo conjunto AE6. Esto conlleva a preguntar si esta metodología también será contraproducente para SCAN, ya que para su construcción se emplearon métodos similares a los de MVS.

A pesar de las mejoras descritas anteriormente en los DFAs pertenecientes a este peldaño, prevalece una limitación recurrente cuya solución con términos que dependan de $n(\mathbf{r})$, $\nabla n(\mathbf{r})$ o $\tau(\mathbf{r})$ aún no es clara.¹⁸³ Nos referimos al error de autointeracción, SIE, que da origen a las subestimaciones de los valores en gaps,¹⁸⁴ polarizabilidades,¹⁸⁵ energías de transferencia de carga¹⁸⁶ y barreras de activación.¹⁸⁷ El SIE comúnmente ocurre al elongar enlaces, donde el agujero de intercambio y correlación alrededor de un electrón se deslocaliza entre dos o más centros atómicos. Esta situación no puede ser descrita sin contribuciones no locales, cuya ausencia hace que el DFA localice el agujero de intercambio y correlación alrededor del electrón y produzca energías demasiado bajas en los límites de disociación de los sistemas.

Con la cantidad correcta de no localidad, o correcciones de autointeracción, podría ser posible describir situaciones para las que el agujero de intercambio y correlación tiene un componente de largo alcance. Pero para ello requerimos escalar hacia los dos siguientes peldaños de la escalera de Jacob, con las aproximaciones que hacen uso explícito de los orbitales de Kohn-Sham.

3.1.4. Aproximación de hiper-gradiente generalizado

Las aproximaciones de hiper-gradiente generalizado, HGGA, comprenden todos los DFAs que usan alguna combinación dependiente de la densidad para mezclar intercambio local e intercambio exacto con el objetivo de modelar los efectos de la correlación estática. Aquí, el término de intercambio exacto, EXX, que se muestra en la ecuación (3.57), se define como la misma expresión para la energía de intercambio en la teoría de Hartree-Fock, pero evaluada con los orbitales de Kohn-Sham

$$E_x^{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{occ} \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (3.57)$$

Generalmente estas aproximaciones son razonables debido a que el agujero de la correlación estática se comporta de manera similar al del intercambio.¹⁸⁸ Sin embargo, a pesar de parecer simple la idea de combinar EXX con un DFA local para modelar la correlación dinámica, de corto alcance, y una aproximación similar a la del intercambio para modelar la correlación estática, de largo alcance, en realidad derivar una aproximación para la correlación estática está lejos de ser sencillo. Uno de los mayores retos es diseñar un DFA tal que para las geometrías de equilibrio de los sistemas, la contribución de largo alcance del intercambio y correlación se cancelen entre sí, esto es, en estas condiciones la aproximación debe reducirse a un funcional tipo GGA o meta-GGA, mientras que en los procesos de disociación o estados de transición, por mencionar dos ejemplos, la aproximación debe tener componentes puramente no locales.¹⁸⁹

No obstante los prometedores intentos empíricos y no empíricos efectuados que se han hecho hasta la fecha para diseñar HGGAs,^{79,190–199} aún quedan incógnitas por resolver, como la forma analítica de la función empleada para ponderar la energía de intercambio y correlación, o el efecto de recurrir a conjuntos moleculares para ajustar parámetros que posteriormente se usan en el cálculo de propiedades de estado sólido.

Por otro lado, los funcionales híbridos pertenecen a un caso especial de HGGAs para los que se combina uno de los DFAs locales de los primeros tres peldaños con cierta proporción de EXX.^{44,200,201} Estos pueden dividirse en dos grupos, híbridos globales e híbridos locales.

3.1.4.1. Híbridos globales

El uso de una fracción de EXX en estas aproximaciones se empleó inicialmente para mejorar el cálculo de las energías de atomización en moléculas, pero con un consecuente aumento en el costo computacional. El principio en el que se fundamenta la construcción de estos DFAs yace en la conexión adiabática, como se definió en las ecuaciones (3.2) y (3.3), donde $E_{xc,\lambda}[n]$ depende del promedio de la magnitud del acoplamiento del agujero

de intercambio y correlación. El agujero exacto, $\lambda = 0$, se encuentra relativamente deslocalizado en sistemas multicéntricos, mientras que la correlación electrónica localiza el agujero al pasar de $\lambda = 0$ a $\lambda = 1$. En los GGAs, los agujeros son muy compactos porque están localizados para toda λ , incluyendo $\lambda = 0$, por lo que el carácter deslocalizado se puede lograr reemplazando una fracción del DFA por EXX.

Becke²⁰⁰ sugirió que el área bajo la curva de $E_{xc,\lambda}[n]$ de la expresión (3.2), es decir $E_{xc}[n]$, puede aproximarse con la regla del trapecio entre $\lambda = 0$ y uno empleando EXX para $E_{xc,\lambda}[n]$ y LDA para $E_{xc}[n]$, dando lugar al DFA conocido como BH&H

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} E_x^{ex} + \frac{1}{2} E_{xc,1}^{LDA}[n]. \quad (3.58)$$

Las mejoras que se obtienen con BH&H usualmente son modestas respecto a los más recientes GGAs, sin embargo, refinar la integración de $E_{xc,\lambda}[n]$ ha mostrado proveer una mejora significativa a BH&H. Debido al decaimiento monotonico de la energía $E_{xc,\lambda}[n]$, el teorema del valor medio de Lagrange establece que para cualquier sistema es posible encontrar un coeficiente α_{ex} tal que

$$E_{xc}^{hib} = \alpha_{ex} E_x^{ex} + (1 - \alpha_{ex}) E_{xc,1}[n]. \quad (3.59)$$

Llevar la ecuación (3.59) a la práctica es complicado porque se requieren expresiones para $E_{xc,1}$, pero por conveniencia suelen utilizarse los DFAs cotidianos para $E_{xc}[n]$. Esto puede lograrse definiendo a $E_{xc,1} = E_x^{DFA} + E_{c,1}$ y a $E_c^{DFA} = (1 - \alpha_{ex}) E_{c,1}$, que al sustituir en la ecuación (3.59) llevan a

$$E_{xc}^{hib} = \alpha_{ex} E_x^{ex} + (1 - \alpha_{ex}) E_x^{DFA} + E_c^{DFA}. \quad (3.60)$$

Uno de los argumentos más utilizados para justificar el uso de la ecuación (3.60) es que las aproximaciones locales a E_{xc} típicamente sobreestiman las energías de atomización y subestiman las barreras de activación en reacciones químicas, mientras que EXX sin correlación produce errores con el comportamiento contrario, por lo que la mezcla de un DFA local y EXX debería producir mejores energías de atomización o barreras de activación que cualquiera de los dos por separado. En palabras de Becke, los DFAs híbridos con la forma de la ecuación (3.60) son *una solución imperfecta pero a la vez altamente*

exitosa. El primer híbrido global fue desarrollado por Becke, el cual nombró B3PW91,⁴⁴ y tiene la forma

$$E_{xc}^{B3PW91} = c_x E_x^{ex} + (1 - c_x - a_x) E_x^{LDA} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{PW92} + a_c E_c^{PW91}, \quad (3.61)$$

con $a_x = 0.72$, $a_c = 0.81$ y $c_x = 0.20$. Uno de los funcionales empíricos ampliamente utilizados, y que no está rigurosamente apoyado en una aproximación a la integral del acoplamiento adiabático, es B3LYP,^{44,202} cuya forma es igual a la de B3PW91 pero en lugar de E_c^{PW92} y E_c^{PW91} emplea VWNRPA y LYP, respectivamente, mientras que reemplazar la correlación LYP por P86 da lugar a otro DFA denominado B3P86.

En la comunidad de química orgánica, B3LYP se convirtió rápidamente en el DFA híbrido por defecto para aplicaciones prácticas. Sin embargo es necesario hacer notar que este DFA tiene severas deficiencias, primero, B3PW91 tiene un mejor desempeño que B3LYP para el conjunto G3/99,²⁰³ pero lo más serio es que B3LYP no se reduce a LDA en el límite del HEG,²⁰⁴ como lo hace B3PW91, esto tiene un impacto significativo en los errores que se cometen con este funcional cuando se utiliza en sólidos o superficies.⁴¹ Descartar o no el límite del HEG podría dejarse como opción del desarrollador, pero resulta imperativo resaltar que el HEG es una de las densidades prototipo más importantes que debe ser recuperado por las aproximaciones.¹¹⁵ También es necesario recalcar que la escalera de Jacob está pensada de tal forma que los DFAs de peldaños superiores deben recuperar los peldaños inferiores, por lo que un DFA que no recupere el límite LDA estrictamente no podría incluirse en esta categorización. En este sentido, Handy justificó sus DFAs OPTX²⁰⁵ y OLYP,²⁰⁶ que no recuperan LDA, argumentando *no sé ustedes colegas en América, pero en Cambridge jamás hemos sido capaces de sintetizar jellium*. Cabe resaltar que el desempeño de OPTX y OLYP se deteriora en cálculos de átomos pesados, para los que LDA es una mejor descripción pues se está más cerca del límite $Z \rightarrow \infty$.²⁰⁷

Por otro lado, el parámetro de proporción α_{ex} en la ecuación (3.60) toma un valor empírico o semiempírico dentro del rango $0 \leq \alpha_{ex} \leq 1$. Para toda α_{ex} en este rango, ambos α_{ex} y $1 - \alpha_{ex}$ son positivos, preservando así las restricciones dadas por las ecuaciones (3.4) a (3.6). Para los DFAs empíricos α_{ex} debe seleccionarse de tal forma que provea una mejora a

LDA y GGA, si se obtiene alguna en absoluto, por lo que rutinariamente suele calibrarse a partir de ajustes por mínimos cuadrados de energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades electrónicas y afinidades protónicas para determinados conjuntos de moléculas. El rango de α_{ex} suele estar entre 0.16 y 0.28,²⁰¹ pero depende fuertemente del tipo de DFA usado para la calibración.

Perdew, Ernzerhof y Burke²⁰⁸ racionalizaron una explicación física para el valor de α_{ex} en la ecuación (3.60) proponiendo un modelo simple para la constante de acoplamiento en los DFAs híbridos que se reduce a E_x^{ex} cuando $\lambda = 0$, y a $E_{xc,1}^{DFA}$ cuando $\lambda = 1$, este modelo está dado por la expresión $E_{xc,\lambda}^{hib} = E_{xc,\lambda}^{DFA} + (E_x^{ex} - E_x^{DFA})(1 - \lambda)^{n-1}$, donde $n \geq 1$ es el entero por determinar, cuya función es controlar que tan rápido la corrección al DFA se desvanece conforme $\lambda \rightarrow 1$, mientras que su relación con α_{ex} en la ecuación (3.60) está dada por $\alpha_{ex} = 1/m$. Entre el conjunto de valores que m puede adquirir, aquí, $m = 4$ fue escogido debido al buen desempeño general de la teoría de perturbaciones de cuarto orden de Møller-Plesset (MP4) en el cálculo de energías de atomización para la mayoría de las moléculas, con un MAD de 2.6 kcal/mol.²⁰⁹ Por tanto, usar 25 % de EXX en cierta forma también podría tomarse como un parámetro semiempírico, debido a la base heurística con el que se sustenta, y como tal sería recomendado verlo, porque, recordemos, fue concebido para el cálculo de energías de atomización, además, se basa en la observación cualitativa que la interacción electrónica en MP4 es suficientemente precisa para las energías de atomización, y finalmente, α_{ex} es sólo un valor estimado, cuyos valores ajustados para el cálculo de entalpías de formación varían de 0.6 para PBEsol, 0.32 para PBE y 0.1 para TPSS o revTPSS.²¹⁰

Entre los híbridos globales populares encontramos a LDA0, PBE0, PBEsol0, PBEmol0 y CAP0, todos con 25 % de EXX. Híbridos semiempíricos como B97, B97-1, B97-2, B97-3, o B97-K, SOGGA11-X, BMK y τ -HCTHh, estos últimos con 42 %, 40.15 %, 42 % y 15 % de EXX, respectivamente. Los híbridos meta-GGAs TPSSh, revTPSSh y MS2h, que tienen alrededor de 10 % de EXX y los recientes MVSh, y SCAN0, con 25 % de EXX. Finalmente, la familia de DFAs híbridos meta-GGA de Minnesota está integrada por MPW1B95, MPWB1K, PW6B95, PWB6K, M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF, M08-HX, M08-SO y MN15, cuyas fracciones de intercambio exacto van desde 27 % para M06,

54 % para M06-2X y 100 % para M06-HF.^{45, 84, 133, 156, 162, 169, 203, 208, 210–227}

Parte del éxito de los híbridos globales radica en su mejor precisión para la mayoría de las moléculas formadas por elementos del primer y segundo periodo en comparación con los peldaños LDA o GGA para un amplio rango de propiedades que incluyen estructuras moleculares, frecuencias vibracionales, momentos dipolares, polarizabilidades, desplazamientos nucleares, constantes de acoplamiento hiperfino, entre otras.²²⁸ Debido a que sólo contienen una fracción de EXX, no resuelven completamente el SIE,²²⁹ tampoco son capaces de describir correctamente procesos de transferencia de carga o longitudes de enlace en sistemas como los oligómeros.²³⁰

Para sólidos se ha encontrado que, en general, es necesaria una mayor fracción de EXX para reproducir los valores experimentales de distintas propiedades. Además, los híbridos globales a menudo tienen un peor desempeño que GGAs para los metales, sobretodo en los de transición interna,^{231–233} para los que pueden predecir estados basales incorrectos o momentos magnéticos severamente sobreestimados para metales como Fe y Pd.^{234–236} Finalmente, el costo computacional para la evaluación de EXX en metodologías que hacen uso de ondas planas, discutidas en la Sección 5.1, aún sigue siendo considerado alto. Este obstáculo se supera con DFAs híbridos que utilizan métodos de atenuación del potencial coulombico, característica que los posiciona como una opción prometedora para los cálculos de estado sólido.

3.1.4.2. Híbridos locales

Mientras que los híbridos globales mejoran significativamente a sus contrapartes locales, como ya se ha dicho, sólo abordan en parte el problema del SIE, además, el decaimiento asintótico del potencial en los híbridos globales es $-\alpha_{ex}/r$, esto es, proporcional a la fracción de EXX. Para obtener el decaimiento asintótico correcto del potencial, Savin^{237–239} y Gill^{240–242} fueron los pioneros en el diseño de un tipo de DFAs que están en constante desarrollo e intentan resolver estos inconvenientes a través de la separación de rangos. Estas aproximaciones proveen una mayor flexibilidad al dividir las interacciones electrónicas en una parte de corto alcance (sr) y otra de largo alcance (lr). Este esquema de hibridación

puede expresarse de manera general como^{243–246}

$$E_{xc}^{hib} = \alpha_{ex} E_{x,sr}^{ex} + (1 - \alpha_{ex}) E_{x,sr}^{DFA} + \beta_{ex} E_{x,lr}^{ex} + (1 - \beta_{ex}) E_{x,lr}^{DFA} + E_c^{DFA}. \quad (3.62)$$

El tratamiento preciso de las interacciones de intercambio de largo alcance en sistemas periódicos es posible, pero no trivial. Este inconveniente fue en parte una de las razones responsables por la demora en la introducción de DFAs híbridos y sus aplicaciones en el área de estado sólido.^{247–249} En este contexto, el DFA HSE fija $\beta_{ex} = 0$ en la ecuación (3.62), por tanto, excluye la porción de largo alcance para EXX,^{250,251} lo que le confiere una precisión particularmente buena para sistemas sólidos metálicos,^{252,253} que usualmente requieren un muestreo denso en la zona de Brillouin.^{232,233} Por supuesto puede considerarse el límite opuesto con $\beta_{ex} = 1$, sin embargo, generalmente suelen optimizarse tanto α_{ex} como β_{ex} , así como la naturaleza de la separación de corto y largo alcance, que resulta en DFAs que involucran una fracción de EXX diferente o más apropiada para determinadas propiedades de interés.

Otra metodología para separar las interacciones electrón-electrón esencialmente consiste en fijar un parámetro empírico μ_{ex} para dividir la interacción coulombica de acuerdo a

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \underbrace{\frac{\omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{DFT} + \underbrace{\frac{1 - \omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{EXX}, \quad (3.63)$$

donde usualmente se emplea $\omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \text{erf}(\mu_{ex} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ para realizar la separación de rango,²³⁸ o la función exponencial $\omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^{-\mu_{ex} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ que da origen a un apantallamiento del potencial coulombico tipo Yukawa. La idea fundamental de la ecuación (3.63) se ha usado para construir DFAs para ambos componentes y la derivación de relaciones de escalamiento, con particular énfasis en la región de corto alcance.^{239,254–256}

La ecuación (3.63) también puede utilizarse para construir funcionales que colectivamente suelen conocerse como híbridos generalizados,^{257,258} los cuales sólo toman en cuenta la contribución de EXX en la región de largo alcance para recobrar el decaimiento asintótico correcto del potencial, mientras que se mantiene el beneficio de la cancelación de errores en los DFAs de intercambio y correlación para la región de corto alcance.^{243,259} Este tipo de aproximaciones se denominan^b funcionales corregidos por largo alcance (LC) cuya

^bLos términos *rango separado* (RS) o *corrección de largo alcance* (LRC) se emplean como sinónimos.

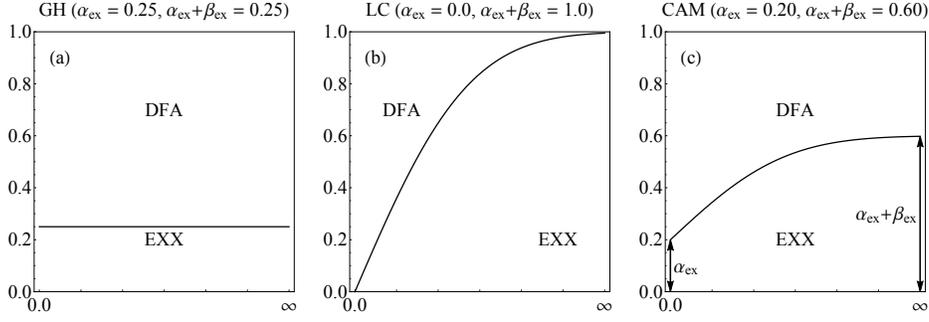


Figura 3.1: Representación esquemática de la contribución $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ al intercambio, distribuidas en DFA y EXX, para (a) un funcional híbrido global con 25 % de EXX, (b) un funcional corregido por largo alcance y (c) un funcional con el método de atenuación coulombica. Todos con $\mu_{ex} = 1/3$.

forma general es

$$E_{xc}^{LC} = E_x^{DFA} + E_{x,lr}^{ex} - E_{x,lr}^{DFA} + E_c^{DFA}. \quad (3.64)$$

Por otro lado, los conocidos como métodos de atenuación coulombica (CAM) emplean

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \underbrace{\frac{1 - \alpha_{ex} - \beta_{ex} [1 - \omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{DFA} + \underbrace{\frac{\alpha_{ex} + \beta_{ex} [1 - \omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{EXX}, \quad (3.65)$$

donde α_{ex} es la fracción de EXX global y $(\alpha_{ex} + \beta_{ex})$ es la fracción de EXX para el largo alcance,^{243,260} además, estos dos parámetros deben satisfacer las relaciones $0 \leq \alpha_{ex} \leq 1$, $0 \leq \beta_{ex} \leq 1$ y $0 \leq \alpha_{ex} + \beta_{ex} \leq 1$. La expresión para tales DFAs puede escribirse como

$$E_{xc}^{CAM} = [1 - (\alpha_{ex} + \beta_{ex})] E_x^{DFA} + \alpha_{ex} E_x^{ex} + \beta_{ex} (E_{x,sr}^{\mu_{ex},DFA} + E_{x,sr}^{\mu_{ex},ex}) + E_c^{DFA}, \quad (3.66)$$

donde la interacción coulombica en el corto alcance está atenuada por la función de separación de rango, $E_{x,sr}^{\mu_{ex},DFA}$ es una aproximación LDA o GGA, mientras que $E_{x,sr}^{\mu_{ex},ex}$ es el EXX de largo alcance con la interacción coulombica como $[1 - \omega_{sr}^{\mu_{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Como se muestra en la Figura 3.1, esta forma de combinar DFAs con EXX incluye diferentes híbridos locales e híbridos globales, por ejemplo, se puede obtener un funcional LC fijando $\alpha_{ex} = 0$ y $\beta_{ex} = 1$, mientras que un híbrido global se obtiene con $\alpha_{ex} \neq 0$ y $\beta_{ex} = 0$.^{243,260}

El procedimiento usual para fijar los parámetros α_{ex} , β_{ex} y μ_{ex} es por ajustes a datos termodinámicos experimentales de conjuntos de moléculas. No obstante, Peach, Cohen y Tozer²⁴⁴ con base en un estudio sistemático de propiedades moleculares han señalado

tener precaución con los parámetros en estos funcionales ya que determinados valores que llevan a buenos resultados para alguna propiedad pueden deteriorar la precisión para otras propiedades. Una de las propuestas para solventar esta situación proviene de Baer y Neuhauser,²⁶¹ quienes definieron un funcional cuyo argumento involucra una constante de acoplamiento basado en la combinación de EXX y un DFA local para una interacción de rango separado con la forma $[1 - \exp(-\mu_{ex}\mathbf{r})] / \mathbf{r}$.

A pesar de lo anterior, los funcionales de rango separado han atraído mucha atención ya que generalmente son mejores que los híbridos globales en la descripción de propiedades de respuesta,²⁶²⁻²⁶⁴ espectros de fotoemisión,^{265,266} alternancia en las longitudes de enlace en polímeros conjugados,²⁶⁷ etc. Sin embargo, los funcionales LC o CAM no son la respuesta final, pues como ya se ha mencionado, al igual que el parámetro α_{ex} empleado en los híbridos globales para mezclar la fracción del DFA y EXX en realidad estos parámetros no son independientes del sistema, y por lo tanto, el parámetro μ_{ex} en los funcionales LC o CAM tampoco es una constante. Es más, debido a que μ_{ex} puede llegar a tener un comportamiento no lineal, su valor óptimo para diferentes sistemas puede ser complicado de discernir.

De manera general para los híbridos globales y locales, podemos decir que la inclusión de EXX es una manera de asegurar que cualquier sistema monoelectrónico sea apropiadamente descrito, pero debemos ser cautelosos porque en principio, si analizamos la ecuación (3.59), el EXX debe acoplarse con nuevos funcionales de correlación, ya que los DFAs locales describen únicamente la correlación dinámica, o de corto alcance, haciéndolos insuficientes. Aquí yace el motivo de las palabras de Becke en la Sección 3.1.4.1. Por tanto, para asociar EXX con los DFAs de correlación, estos últimos deben poder describir los efectos de correlación estática, también conocida como correlación no dinámica multicéntrica.

3.1.5. Aproximación de fase aleatoria

La aproximación de fase aleatoria, RPA, se atribuye a Bohm y Pines,²⁶⁸⁻²⁷¹ pero en el contexto de DFT la definieron Langreth y Perdew.³³ Para este peldaño, la energía de

intercambio y correlación se construye formalmente a partir de la ecuación (3.3),

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d\lambda \iint \frac{n(\mathbf{r}) n_{xc}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.67)$$

donde el agujero de intercambio y correlación dependiente del parámetro de acoplamiento λ está dado por

$$n_{xc}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle \Psi_\lambda | \delta \hat{n}(\mathbf{r}) \delta \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle}{n(\mathbf{r})} - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.68)$$

donde $\delta \hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{n}(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})$ es la *fluctuación* del operador de densidad $\hat{n}(\mathbf{r})$ alrededor de su valor esperado $n(\mathbf{r})$, que a su vez se encuentra ligado a las propiedades de respuesta (*disipación*) a través del teorema de fluctuación-disipación,³¹⁻³³ el cual establece que la respuesta de un sistema en equilibrio termodinámico a una perturbación externa pequeña es la misma que su respuesta a las fluctuaciones internas espontáneas en la ausencia de dicha perturbación.²⁷² En este contexto, RPA es una aproximación a la función de respuesta cuyas contribuciones a la energía de intercambio y correlación pueden separarse en un término de EXX más la contribución de correlación RPA, $E_{xc} = E_x^{ex} + E_c^{RPA}$.

En esta aproximación, E_c^{RPA} es completamente no local e incluye interacciones de largo alcance de van der Waals con el comportamiento asintótico correcto $\frac{1}{R^6}$,²⁷³⁻²⁷⁶ razón por la que RPA ha ganado interés en estos últimos años, ya que estas interacciones están ausentes en los DFAs locales. Notablemente, se ha demostrado que RPA no es muy precisa en la descripción de la correlación de corto alcance para el HEG,^{277,278} y por esta razón, durante un tiempo RPA no se consideró como una opción viable para el cálculo de propiedades en superficies extendidas. Perdew, Kurth y Yan²⁷⁹⁻²⁸² investigaron este asunto y encontraron que correcciones locales a RPA tienen muy poco efecto en diferencias de energía para sistemas isoelectrónicos, lo cual sugiere que RPA puede ser lo suficientemente precisa para propósitos prácticos en estos materiales.

La aplicación de RPA en moléculas pequeñas inició con los trabajos de Furche,²⁸³ y Fuchs y Gonze.²⁸⁴ Asimismo, Jiang y Engel²⁸⁵ obtuvieron energías totales precisas para átomos de capa cerrada, mientras que diversos grupos investigaron propiedades moleculares, en particular para el régimen de interacciones débiles, con RPA y algunas de sus variantes,²⁸⁶⁻²⁹³ otros aplicaron RPA a sistemas periódicos,²⁹⁴⁻³⁰⁰ y también ha sido empleada para calcular la adsorción de CO y otros compuestos sobre superficies de distintos

metales como Cu, Rh y Pt.³⁰¹⁻³⁰⁶

Debido a la limitante de RPA para describir con suficiente precisión el agujero de correlación para moléculas en las regiones de mediano alcance, recientemente se han propuesto extensiones basados en esquemas de corrección no locales.^{307,308} O en analogía a los DFAs descritos en la Sección 3.1.4.2, una área de investigación muy activa en la actualidad también se centra en explorar metodologías de separación de rango, a pesar de los parámetros empíricos que aquí también se utilizan. En estos métodos, RPA se emplea únicamente para la contribución de largo alcance, mientras que la región de corto y mediano alcance es tratada de manera distinta,^{288,289,309-314} con la ventaja de que omitir la parte de corto alcance de RPA es numéricamente beneficioso, ya que se evita la lenta convergencia con respecto al número de funciones de base.

A pesar de que la mayoría de las aplicaciones RPA se llevan a cabo a partir de un cálculo precedente empleando un DFA de los peldaños inferiores, también se han realizado cálculos RPA autoconsistentes en el contexto del potencial efectivo optimizado (OEP).³¹⁵⁻³²² Sin embargo, la dependencia orbital de RPA sigue siendo un problema significativo, aunado al esfuerzo numérico y computacional asociado a OEP-RPA hacen que los cálculos prácticos de RPA seguramente sigan estando limitados a procesamientos post-autoconsistentes en el futuro cercano.³²³

Capítulo 4

Alternativas para obtener la escalera de Jacob

La escalera de Jacob descrita en la Sección 3.1 representa sólo una propuesta de jerarquización de DFAs basada en los distintos ingredientes empleados para su construcción y, como se dijo anteriormente, esto no implica una estricta mejora en la energía de intercambio y correlación, ni tampoco garantiza resolver sistemáticamente los problemas de SIE, interacciones débiles ni correlación estática. Adicionalmente, desde una perspectiva global podemos llegar a la conjetura, casi un *truismo*, que ningún DFA es capaz de tener una aplicabilidad universal con una precisión aceptable. En su lugar, la mayoría de las aplicaciones prácticas de Kohn-Sham se realizan preponderando la eficiencia computacional de los DFAs sobre la magnitud de sus errores intrínsecos.^{228,324,325}

En prácticamente todos los cálculos con DFT se emplean simultáneamente los teoremas de Hohenberg y Kohn de dos formas distintas. Primero realizamos una aproximación $\tilde{E}[n]$ a la energía como funcional de la densidad electrónica $E[n]$ y posteriormente empleamos la ecuación de Euler, o su equivalente en Kohn-Sham, para encontrar la densidad aproximada $\tilde{n}(\mathbf{r})$ que minimiza a ese funcional de energía $\tilde{E}[\tilde{n}]$. Debido a que tales ecuaciones son resueltas por procesos iterativos, solemos referirnos a la solución como autoconsistente. Por otro lado, nuestras aproximaciones estándar comúnmente se diseñan para producir energías razonablemente precisas, pero a menudo estas no proporcionan derivadas funcionales igualmente precisas.³²⁶ En consecuencia, el error total que se produce puede

descomponerse en dos contribuciones $\Delta E = \Delta E_F + \Delta E_D$, donde $\Delta E_F = \tilde{E}[n] - E[n]$ es el error guiado por el funcional, y $\Delta E_D = \tilde{E}[\tilde{n}] - \tilde{E}[n]$ es el error guiado por la densidad.³²⁷ Se considera aceptable un cálculo de estructura electrónica toda vez que la relación $|\Delta E_F| \gg |\Delta E_D|$ sea satisfecha; si por el contrario se tiene que $|\Delta E_D| \gtrsim |\Delta E_F|$, entonces el error en la energía de interés puede reducirse al emplear una densidad electrónica $\tilde{n}(\mathbf{r})$ más precisa que la encontrada para $\tilde{E}[\tilde{n}]$ a través del proceso autoconsistente. No obstante, incluso si $\tilde{E}[n] \approx E[n]$ alrededor de $n(\mathbf{r})$, los cambios rápidos en $E[n]$ con $n(\mathbf{r})$ que no estén presentes en $\tilde{E}[n]$ pueden producir deficiencias guiadas por la densidad,³²⁸ por ejemplo, el teorema del ensamble demuestra que para el funcional exacto, la energía como función del número de electrones, $E(N)$, es una función continua a tramos entre los números enteros de N , y como se mostró en la ecuación (3.17), tiene discontinuidades en las derivadas para estos números enteros de N , mientras que las aproximaciones locales al funcional de la densidad producen funciones continuas suaves de N . Por tanto, cuando estas discontinuidades son importantes para el cálculo de alguna propiedad de interés, se debe prestar especial atención a los errores guiados por la densidad.

El uso de métodos que emplean densidades autoconsistentes obtenidas con Hartree-Fock para calcular energías con DFT, conocidos como HF-DFT, tiene una larga historia,³²⁹⁻³³⁵ y en la actualidad se está convirtiendo en una opción rutinaria para solventar los problemas relacionados con los errores guiados por la densidad. Pero esta metodología encuentra sus limitaciones para la disociación de moléculas, aquí reemplazar la densidad obtenida autoconsistentemente incluso por la densidad exacta produce diferencias marginales debido a que las disociaciones están relacionadas con situaciones donde los errores no son debidos a la densidad, sino a los DFAs.

Uno de estos errores que plaga a los DFAs es la insatisfacción de las ecuaciones (3.12) y (3.13), lo que da origen al SIE. La manera más simple de entender el SIE es considerar la descripción Hartree-Fock para el átomo de hidrógeno. Como este átomo contiene sólo un electrón, la interacción electrón-electrón debe ser exactamente cero, ver ecuación (3.13). En el límite de base completa, CBS, la energía total de Hartree-Fock para el hidrógeno es $-1/2$ a.u., la cual proviene de sumar $1/2$ a.u. de la energía cinética, -1 a.u. de la interacción electrón-núcleo, $5/16$ a.u. de la interacción coulombica y $-5/16$ a.u. del intercambio. Por

tanto, las contribuciones de la interacción coulombica y la del intercambio se cancelan exactamente, ecuación (3.12), lo que convierte a Hartree-Fock en una metodología libre de SIE para un electrón. En Kohn-Sham la evaluación del intercambio se lleva a cabo a través del DFA, además, la mayoría de las aproximaciones para la contribución de correlación no se reducen a cero para sistemas monoeléctricos, por tanto, el resultado es que $J[n] + E_{xc}[n] \neq 0$ y en consecuencia los DFAs no están libres de SIE.

4.1. Error de carga fraccionaria

El estudio de la disociación del H_2^+ es el ejemplo más simple que ayuda a revelar la propensión de los DFAs al SIE. En la Figura 4.1(a) se muestra la energía total calculada con Hartree-Fock y un GGA, sin romper la simetría espacial del sistema, como función de la distancia internuclear R , tomando como referencia la suma de las energías del ion aislado H^+ y H , calculada como $\Delta E_{dis}(R) = E(\text{H}_2^+, R) - [E(\text{H}^+) + E(\text{H})]$. Por otro lado, en la Figura 4.1(b) se muestra el doble de la diferencia de la energía total del átomo de hidrógeno fraccionariamente cargado, $\text{H}^{+(1-\Delta N)}$, con respecto a las energías para H^+ y H como función del número fraccionario de electrones ΔN para el intervalo $0 \leq \Delta N \leq 1$, calculada como $2\Delta E_{fra}(\Delta N) = 2E(\text{H}^{(1-\Delta N)}) - 2[(1 - \Delta N)E(\text{H}^+) + \Delta NE(\text{H})]$, cuya magnitud define al error de carga fraccionaria.

El método de Hartree-Fock produce correctamente $\Delta E_{fra}(\Delta N) = 0$ para todo $0 \leq \Delta N \leq 1$, sin embargo, el límite de disociación para un funcional local es

$$\begin{aligned} \Delta E_{dis}(R \rightarrow \infty) &= 2E(\text{H}^{1/2}) - [E(\text{H}^+) + E(\text{H})] \\ &= 2\Delta E_{fra}(\Delta N = 1/2), \end{aligned} \tag{4.1}$$

y se puede observar que el valor $2\Delta E_{fra}(\Delta N = 1/2)$ corresponde al SIE del H_2^+ en el límite de disociación, pero es necesario hacer notar que la magnitud del error también resulta preocupante, ya que en la continua búsqueda por obtener errores promedio de una kcal/mol, desviaciones tan grandes como 50-70 kcal/mol para la disociación del H_2^+ son comúnmente encontrados para las aproximaciones locales al funcional de la densidad. Este no sólo es un problema particular del sistema H_2^+ ; también se observa para una gama amplia de casos, como el He^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2^+$, N_2 , CO , y muchos otros.³³⁶⁻³⁴³ Entre las

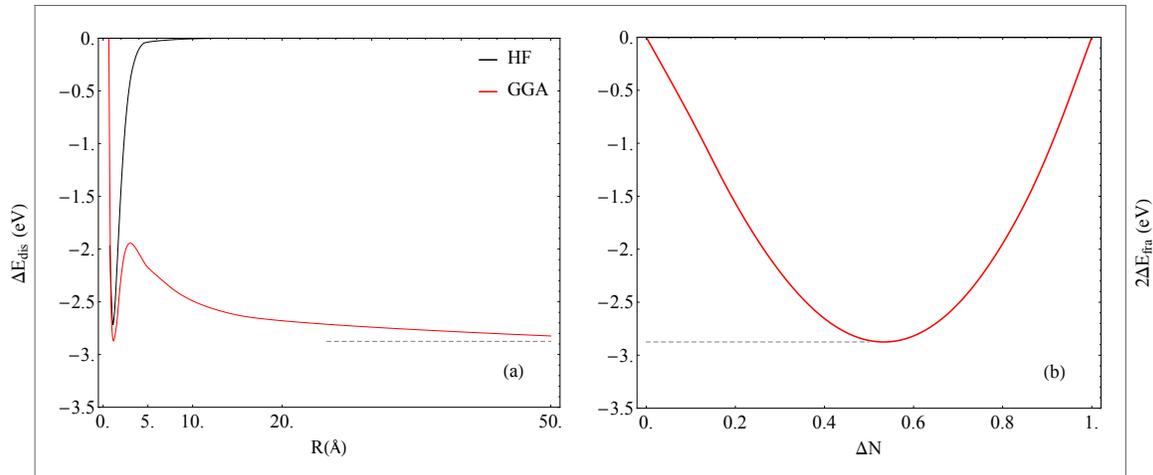


Figura 4.1: Disociación del H_2^+ y su análisis de carga fraccionaria para el átomo de hidrógeno. La curva de la energía de disociación, ΔE_{dis} , está graficada en (a) como función de la distancia internuclear R . El error de carga fraccionaria, $\Delta E_{fra}(\Delta N)$, se muestra en (b) como función de ΔN . Los cálculos se realizaron con deMon2k.

consecuencias del error de carga fraccionaria también se encuentran la subestimación de las energías de excitación en transferencias de carga, barreras de las reacciones químicas y gaps de materiales. Asimismo, es responsable de la sobreestimación de las energías de enlace en complejos de transferencia de carga y propiedades de respuesta a campos magnéticos en moléculas.^{339,340,343–348}

Lo anterior convierte a la curva del error de carga fraccionaria en una forma conveniente para analizar el SIE de los DFAs y, a diferencia de las secciones 3.1.1 a 3.1.5, en lugar de estudiar el desempeño de las aproximaciones a través de sus errores para conjuntos de prueba estándar, consideraremos en más detalle la naturaleza del error debido al DFA y su comportamiento en sistemas con carga fraccionaria $N = N_0 \pm \Delta N$, donde N_0 es un entero y $0 \leq \Delta N \leq 1$,^{73,340,349–353} para los que el teorema del ensamble establece que a una temperatura de 0 K, la energía $E_v(N)$ en el ensamble gran canónico está dada por la expresión^{72–75}

$$E_v(N_0 \pm \Delta N) = (1 - \Delta N) E_v(N_0) + (\Delta N) E_v(N_0 \pm 1), \quad (4.2)$$

donde la densidad electrónica es el promedio de ensamble de las densidades para N_0 y

$N_0 \pm 1$ electrones

$$n_{N_0 \pm \Delta N}(\mathbf{r}) = (1 - \Delta N) n_{N_0}(\mathbf{r}) + (\Delta N) n_{N_0 \pm 1}(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

y el potencial químico es la derivada de la energía total con respecto al número de electrones manteniendo el potencial externo fijo

$$\mu_{CRT} = \left(\frac{\partial E_v(N)}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (4.4)$$

Como consecuencia de la condición de linealidad, ecuación (4.2), μ_{CRT} es una constante entre los números enteros de N con discontinuidades en las derivadas iguales a

$$\mu_{CRT} = \begin{cases} -I(N_0) = E_v(N_0) - E_v(N_0 - 1) & \text{si } (N_0 - 1) \leq N \leq (N_0), \\ -A(N_0) = E_v(N_0 + 1) - E_v(N_0) & \text{si } (N_0) \leq N \leq (N_0 + 1), \end{cases} \quad (4.5)$$

siendo $I(N_0)$ y $A(N_0)$ el potencial de ionización y la afinidad electrónica del sistema con N_0 electrones, respectivamente.^{74,354} Claramente, la derivada de la energía con respecto al número de electrones es discontinua en los números enteros de electrones.

Con I y A es posible calcular el valor del gap fundamental definido como

$$E_{gap}^{int} = [E_v(N_0 - 1) - E_v(N_0)] - [E_v(N_0) - E_v(N_0 + 1)] = I(N_0) - A(N_0), \quad (4.6)$$

el cual involucra tres cálculos para las especies con números enteros de electrones iguales a $(N_0 - 1)$, (N_0) y $(N_0 + 1)$. Este gap también se puede obtener a través de la discontinuidad de la derivada para la especie con N_0 electrones por medio de la diferencia de las derivadas evaluadas por la izquierda y la derecha,

$$E_{gap}^{der} = \lim_{\Delta N \rightarrow 0} \left\{ \left. \frac{\delta E_v}{\delta N} \right|_{N+\Delta N} - \left. \frac{\delta E_v}{\delta N} \right|_{N-\Delta N} \right\}. \quad (4.7)$$

El comportamiento lineal de $E_v(N)$ dado por la ecuación (4.2) establece que para el funcional exacto $E_{gap}^{int} = E_{gap}^{der}$. Por tal motivo normalmente E_{gap}^{der} se considera una buena aproximación a E_{gap}^{int} siempre y cuando el DFA tenga un comportamiento lineal aceptable con respecto al número de electrones.^{335,338,355-362} En sistemas finitos, tanto E_{gap}^{int} como E_{gap}^{der} son accesibles fácilmente y, debido a la ecuación (3.17), normalmente se prefiere el cálculo del gap por el método de diferencias finitas de energía mostrado en la ecuación

(4.6), pero para sistemas periódicos esta última metodología no resulta ser una opción igualmente factible desde un punto de vista computacional y en su lugar suele recurrirse a la evaluación de E_{gap}^{der} por medio del cálculo de la estructura de bandas.³⁶³

El término E_{gap}^{der} es una forma conveniente que ayuda a mostrar el papel que juegan las energías orbitales.³⁶⁴ Si consideramos el cambio en la energía, δE , que surge a partir de cambios infinitesimales en los números de ocupación, δn_i , se obtiene

$$\delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i, \quad (4.8)$$

ecuación derivada por Slater⁴⁹ para el método $X\alpha$ y por Janak.³⁶⁵ A su vez, las energías con un sentido físico relevante son aquellas donde los orbitales obedecen el principio de *aufbau*, esto es, $n_i = 1$ para $\varepsilon_i < \mu_{CRT}$, $0 \leq n_i \leq 1$ si $\varepsilon_i = \mu_{CRT}$, y $n_i = 0$ para $\varepsilon_i > \mu_{CRT}$.

Si ahora definimos a $m = \Delta N$ como cualquier carga fraccionaria positiva en una especie A , tal que $0 \leq m < 1$, y no necesariamente restringida a tener el valor m' que minimiza a la energía, ecuación (4.1), entonces, en un proceso donde $\delta m > 0$ electrones se transfieren de un fragmento A^{+m} a otro fragmento B^{-m} , el cambio en la energía de acuerdo a la ecuación (4.8) es

$$\begin{aligned} E(A^{+[m+\delta m]} \dots B^{-[m+\delta m]}) - E(A^{+m} \dots B^{-m}) &= \\ &= \varepsilon_{HOMO}(A^{+m})(-\delta m) + \varepsilon_{LUMO}(B^{-m})(\delta m) = \\ &= [\varepsilon_{LUMO}(B^{-m}) - \varepsilon_{HOMO}(A^{+m})] \delta m, \end{aligned} \quad (4.9)$$

con $\varepsilon_{HOMO}(A^{+m})$ igual a la energía del orbital ocupado de mayor energía ($m = 0$), o parcialmente ocupado, y $\varepsilon_{LUMO}(B^{-m})$ igual a la energía del orbital desocupado de menor energía ($m = 0$), o parcialmente desocupado. Este proceso en particular conlleva a una disminución en la energía si $\varepsilon_{LUMO}(B^{-m}) < \varepsilon_{HOMO}(A^{+m})$, y continúa hasta que ambas especies A y B se igualan en $m = m'$, resultando en las especies fraccionariamente cargadas para los límites de disociación.^{343,344,348,366-368} Debido a que las energías orbitales cambian muy poco para los diferentes peldaños locales, es de esperar que estas especies fraccionariamente cargadas prevalezcan incluso en cálculos que involucran meta-GGAs y por tal motivo, los segmentos de líneas rectas de la energía entre los números enteros de electrones se pueden reemplazar por comportamientos parabólicos, tal como se mostró en la Figura 4.1.

Tabla IV.1: Aproximaciones al funcional de la densidad considerados en el estudio del error de carga fraccionaria.

^a Dirac ⁸¹	^a GL ^{32,369}	^a GOMBAS ³⁷⁰	^a HL ³⁷¹
^a KSDT ³⁷²	^a ML1 ^{373,374}	^a ML2 ^{373,374}	^a OBPW ^{84,375,376}
^a OBPZ ^{375,376}	^a PW92 ⁸⁴	^a PWMOD ⁸⁴	^a PWRPA ⁸⁴
^a PZ81 ⁵⁰	^a PZ81MOD ⁵⁰	^a RC04 ³⁷⁷	^a RPA ³⁷⁸
^a TETER93 ³⁷⁹	^a VWN ⁸³	^a VWN-RPA ⁸³	^a VWN1 ⁸³
^a VWN2 ⁸³	^a VWN3 ⁸³	^a VWN4 ⁸³	^a WIGNER ³⁸⁰
^a X α ³	^a ZLP ³⁸¹	^b AIRY ³⁸²	^b AK13 ¹⁴³
^b AM05 ^{383,384}	^b APBE ¹³⁰	^b B86 ³⁸⁵	^b B86MGC ^{385,386}
^b B86R ³⁸⁵⁻³⁸⁷	^b B97D ³⁸⁸	^b B97GGA1 ³⁸⁹	^b BAYESIAN ³⁹⁰
^b BGCP ³⁹¹	^b BLYP ⁶³	^b BP86 ^{63,99}	^b C09X ³⁹²
^b CAP ¹⁴²	^b DK87R1 ³⁹³	^b DK87R2 ³⁹³	^b ECMV ⁶⁵
^b EDF1 ³⁹⁴	^b EV93 ³⁹⁵	^b FT97a ³⁹⁶	^b FT97b ³⁹⁶
^b GLYP ³⁹⁷	^b GRAC ³⁹⁸	^b GRAC-revTCA ³⁹⁹	^b HCTH ²¹¹
^b HCTH-A ²¹¹	^b HCTH/120 ⁴⁰⁰	^b HCTH/147 ⁴⁰⁰	^b HCTH/407 ⁴⁰¹
^b HCTH/407+ ⁴⁰²	^b HCTH1/4 ⁴⁰³	^b HTBS ⁴⁰⁴	^b KT1 ⁴⁰⁵
^b KT2 ⁴⁰⁵	^b KT3 ⁴⁰⁵	^b LG93 ¹¹¹	^b <i>lp</i> lsRPBE
^b <i>lp</i> CAP	^b <i>lp</i> NCAP	^b <i>lp</i> PBE	^b lsPBE _{mol} ¹¹⁸
^b lsPBE _{sol} ¹¹⁸	^b lsRPBE ¹¹⁸	^b lsRPBE-PW91 ¹¹⁸	^b lsRPBE _{sol} ¹¹⁸
^b LV-PW86r ⁴⁰⁶	^b mBP86 ⁴⁰⁷	^b MOHLYP ⁴⁰⁸	^b MOHLYP2 ⁴⁰⁹
^b mPBE ⁴¹⁰	^b mPW ⁴¹¹	^b MPWLYP1W ⁴¹²	^b N12 ⁴¹³
^b NCAP ¹⁴⁵	^b nTCA ⁴¹⁴	^b oBLYP-D ⁴¹⁵	^b OL12 ⁴¹⁶
^b OLYP ⁴¹⁷	^b OPBE ⁴¹⁸	^b oPBE-D ⁴¹⁵	^b optB88vdW ⁴¹⁹
^b optPBEvdW ⁴¹⁹	^b oPWLYP-D ⁴¹⁵	^b PBE ¹¹⁹	^b PBE-LCH-N ⁴²⁰
^b PBE-LO-N ⁴²⁰	^b PBE-LOC2-N ⁴²⁰	^b PBE(JsJr) ⁴²¹	^b PBE1W ⁴¹²

^aLDA^bGGA

Tabla IV.1: *Continuación.*

bPBE _{fe} ⁴²²	bPBE _{int} ⁴²³	bPBELS ⁴²⁴	bPBELYP1W ⁴¹²
bPBE _{mol} ¹³³	bPBE _{sol} ¹²⁵	bPBE α ⁴²⁵	bPBE _{$\kappa=1$} -vdW ⁴¹⁹
bPW86 ⁹⁷	bPW91 ¹⁰⁶	bQ2D-GGA ¹¹⁴	b _{rev} PBE ⁴²⁶
bRGE2 ⁴²⁷	bRPBE ¹²⁰	b _r PW86 ¹⁴⁶	bSFAT ²³⁷
bSOGGA ⁴²⁸	bSOGGA11 ⁴²⁹	bSSB ⁴³⁰	bSSB-D ⁴³⁰
bSSB-sw ⁴³⁰	bTH-FCFO ⁴³¹	bTH-FCO ⁴³¹	bTH-FL ⁴³¹
bTH2 ⁴³²	bTH3 ⁴³³	bTH4 ⁴³³	bVMT ⁴³⁴
bVMT _{sol} ⁴³⁴	bVT{8,4} ¹¹⁶	bVT{8,4} _{sol} ¹¹⁶	bWC ⁴³⁵
bXLYP ⁴³⁶	bXPBE ⁴³⁷	^c BLOC ¹⁶¹	^c BR89 ¹⁸⁸
^c M06-L ^{169,170}	^c M11-L ⁴³⁸	^c _m BEEF ⁴³⁹	^c _m BEEF-vdW ⁴⁴⁰
^c MN12L ⁴⁴¹	^c MN15L ⁴⁴²	^c _{mod} TPSS ¹⁵⁹	^c MS0 ¹⁵⁵
^c MS1 ¹⁵⁶	^c MS2 ¹⁵⁶	^c MVS ¹⁶²	^c _m VT{8,4} ¹⁶⁰
^c _o TPSS-D ⁴¹⁵	^c PKZB ¹⁵²	^c _{rev} TPSS ¹⁵⁴	^c SCAN ¹⁶³
^c TPSS ¹⁵⁸	^c TPSS _{loc} ⁴⁴³	^c TPSSLYP1W ⁴¹²	^d B1-WC ⁴⁴⁴
^d B1LYP ⁴⁴⁵	^d B1PW91 ⁴⁴⁵	^d B3LYP ²⁰²	^d B3LYP5 ²⁰²
^d B3P86 ^{44,97,99}	^d B3PW91 ⁴⁴	^d B97 ⁴⁵	^d B97-1 ²¹¹
^d B97-2 ²¹⁴	^d B97-3 ²¹⁸	^d B97-K ²¹⁶	^d BH&H ²⁰⁰
^d BH&H-LYP ²⁰⁰	^d CAP0 ²²⁵	^d EDF2 ⁴⁴⁶	^d _{ls} PBE _{mol} 0
^d _{ls} PBE _{sol} 0	^d _{ls} RPBE0	^d _{ls} RPBE _{sol} 0	^d _m B3LYP ⁴⁴⁷
^d MPW1K ⁴⁴⁸	^d MPW3LYP ²¹⁷	^d _m PW3PW ⁴¹¹	^d MPWLYP1M ⁴⁰⁸
^d _m PWPW ⁴¹¹	^d O3LYP ⁴¹⁷	^d PBE0 ²¹³	^d PBE _h ⁴⁴⁹
^d PBE _{mol} 0 ¹³³	^d _{rev} B3LYP ⁴⁵⁰	^d RPBE0	^d SF-5050 ⁴⁵¹
^d SOGGA11-X ²²⁴	^d VMT0	^d VT{8,4}0	^d X3LYP ⁴³⁶
^e B86B95 ²⁰¹	^e B88B95 ²⁰¹	^e BB1K ¹⁸⁷	^e M06 ¹⁶⁹

^cmeta-GGA^dhíbrido GGA^ehíbrido meta-GGA

Tabla IV.1: Continuación.

^e M06-2X ¹⁶⁹	^e M06-HF ²²²	^e M08-HX ²²³	^e M08-SO ²²³
^e MN15 ²²⁷	^e MPW1B95 ²¹⁷	^e MPWB1K ²¹⁷	^e MS2h ¹⁵⁶
^e MVSh ¹⁶²	^e mVT{8,4}0	^e PW6B95 ²¹⁹	^e PW86B95 ²⁰¹
^e PWB6K ²¹⁹	^e revTPSSH ²¹⁰	^e SCAN0 ²²⁶	^e TPSSH ²⁰³
^e X1B95 ²¹⁷	^e XB1K ²¹⁷	^f BNL ^{261, 452}	^f CAM-B3LYP ²⁴³
^f CAM-PBE0 ⁴⁵³	^f HSE03 ²⁵⁰	^f HSE06 ^{250, 251}	^f LC-BLYP ⁴⁵⁴
^f LC-PBE ⁴⁵³	^f LC- ω PBE ⁴⁵⁵	^f LC- ω PBEh ^{455, 456}	^f QTP-00 ⁴⁵⁷
^f _r CAM-B3LYP ⁴⁵⁸			

Para evaluar el error de carga fraccionaria a lo largo de los peldaños LDA, GGA, meta-GGA e hiper-GGA, consideraremos los DFAs que se muestran en la Tabla IV.1, disponibles, en su mayoría, a través de la biblioteca LIBXC.^{459,460} Además, debido a que se calculan aniones, es necesario tomar en consideración que la descripción del proceso de adición electrónica a la especie neutra sea adecuada.⁴⁶¹ Esto es, conforme el número de electrones se incrementa hacia una fracción crítica, N_c , toda la fracción agregada del electrón se enlaza al sistema. Una vez que el número de electrones excede N_c , la fracción enlazada en las vecindades del sistema neutro no cambia, por tanto, la fracción remanente permanece sin enlazarse, dando como resultado un anión cuya carga real es equivalente a los N_c electrones enlazados. Se ha demostrado que este inconveniente puede producir mínimos artificiales en la curva de la energía como función de N , cuya naturaleza es completamente distinta al error dado por el funcional, ya que estos mínimos en cuestión son generados por el empleo de bases locales al sistema y, por tanto, son únicos para cada conjunto de base, porque involucran distintos valores de N_c , y deben desvanecerse cuando la base es lo suficientemente grande.⁴⁶² Para evitar la sinergia entre ambos efectos es aconsejable aumentar los conjuntos de base gaussianas estándar centradas en los átomos con funciones de base localizadas en las regiones lejanas del sistema, haciendo al conjunto de base cuádruple- ζ de Dunning y Woon una opción conveniente.^{463,464}

^fhíbrido local

El conjunto de prueba está compuesto por los primeros catorce elementos de la tabla periódica y seis moléculas del conjunto G3/99, específicamente, NH, CHO, CH₂O, SiO, BCl₃ y C₂H₄S. Para cada especie, se realizaron 21 cálculos en el intervalo $(N - 1) \leq N_0 \leq (N + 1)$ con incrementos $\Delta N = 0.1$,⁴⁶⁵⁻⁴⁶⁸ y se determinó el promedio de la máxima desviación con respecto al comportamiento de líneas rectas, como en la Figura 4.1(b). Los resultados se muestran en la Figura 4.2, donde se empleó un gradiente de color para indicar la magnitud del error de carga fraccionaria en el intervalo comprendido entre la máxima y mínima desviación del conjunto de funcionales.

Tomando como punto de referencia una celda arbitraria de la Figura 4.2, al desplazarse de izquierda a derecha, de abajo hacia arriba o diagonalmente, lo cual es un movimiento simultáneo de las dos primeras situaciones, se puede observar que la desviación con respecto al comportamiento lineal disminuye. Además, con ayuda de las líneas divisorias negras, es posible identificar *regiones* donde se encuentran mayoritariamente conglomerados los DFAs pertenecientes a una misma familia de aproximación, *i.e.*, la esquina inferior izquierda inicia con una región dominada por las aproximaciones LDA, seguida de una amplia región con predominancia GGA, posteriormente se encuentran las regiones correspondientes a meta-GGAs, híbridos GGA, híbridos meta-GGA y finalmente una región dominada por híbridos locales, recuperando, así, la jerarquía propuesta en la escalera de Jacob, pero con la diferencia de que en nuestro caso, el ordenamiento se obtiene de cuantificar el error producido por la aproximación al funcional y no por los ingredientes que lo conforman.

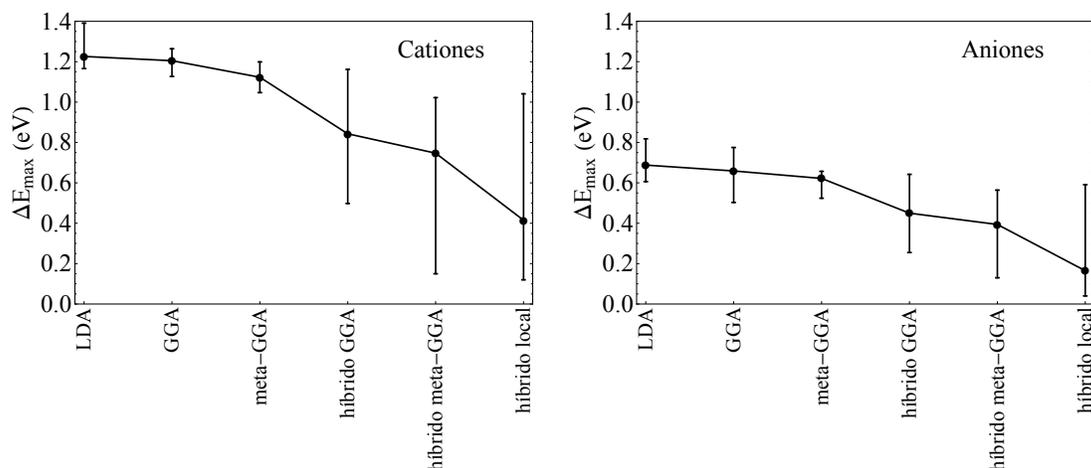


Figura 4.3: Los primeros cuatro peldaños de la escalera de Jacob ordenados por su máxima desviación promedio absoluta con respecto a la condición de linealidad para las cationes y aniones. Las líneas rectas indican el intervalo entre los valores máximo y mínimo de cada peldaño.

En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento de la máxima desviación promedio absoluta con respecto a la condición de linealidad para las diferentes categorías de DFAs estudiados. Es claro de esta gráfica que la disminución del error va de acuerdo con la jerarquía propuesta en la escalera de Jacob, de una manera un poco más enfática en los cationes que en los aniones, y con intervalos de variación entre los errores máximo y mínimo que aumentan al subir en los peldaños de la escalera.

De manera particular, en la Figura 4.4 podemos ver cómo el error de carga fraccionaria se reduce casi en el mismo porcentaje que la contribución de EXX en los funcionales híbridos globales, mientras que los híbridos locales presentan una reducción aún más significativa. Esto es más evidente si se analizan familias de funcionales homólogos, por ejemplo, tomando como referencia PBE, se tienen PBE0 ($EXX = 0.25$), PBEh ($EXX = 0.50$), LC-PBE ($EXX = 1.0$, $\mu_{ex} = 0.3$, $\alpha_{ex} = 0.0$, $\beta_{ex} = 1.0$) y CAM-PBE0 ($EXX = 1.0$, $\mu_{ex} = 0.3$, $\alpha_{ex} = 0.25$, $\beta_{ex} = 0.75$) con mejoras de aproximadamente 30.6 %, 40.8 %, 72.8 % y 85.2 %, respectivamente. Mientras que para los análogos de M06-L, M06 ($EXX = 0.27$), M06-2X ($EXX = 0.54$) y M06-HF ($EXX = 1.0$), se observa una reducción de 21.6 %, 51.2 % y 86.4 %, respectivamente.

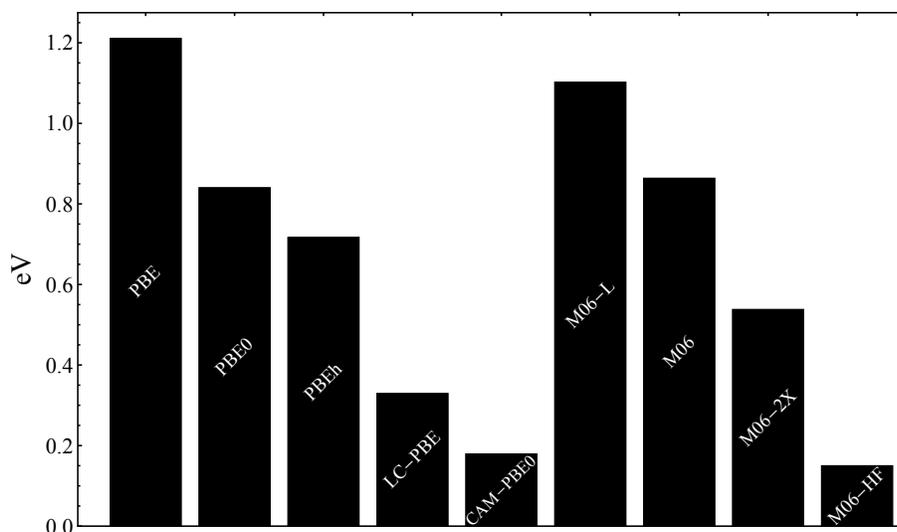


Figura 4.4: Comparación de la máxima desviación promedio para la familia de funcionales PBE y M06-L.

En la última década se han propuesto diversas estrategias, como correcciones de escalamiento, generalizaciones de ensamble o diversas alternativas de separación de rangos para contrarrestar la desviación respecto al comportamiento lineal exacto,^{339, 345, 469–475} y como se dijo en la Sección 3.1.4.2, los híbridos locales surgieron como una de estas estrategias, razón por la que se desempeñan tan significativamente bien para la resolución de este problema. En este sentido, la Figura 4.4 demuestra para una gama de DFAs cómo la inclusión de contribuciones no locales reduce el error de carga fraccionaria, pero incluso para los híbridos locales, ello no es garantía de resolver completamente el problema, ya que para algunos sistemas puede pasarse de una situación con comportamientos convexos a lo largo de la curva de la energía como función del número de electrones, a comportamientos oscilatorios o cóncavos, ver la Figura 4.5. Sin embargo, también se sabe que esta última situación suele aumentar la magnitud de las barreras de reacción.⁴⁶⁷

Ya que el error de carga fraccionaria es una forma indirecta de medir el SIE, o el error guiado por el funcional, y cuya magnitud es mucho mayor en sistemas fraccionalmente cargados en comparación con aquellos carentes de estas,⁴⁷⁶ otro de los caminos comúnmente utilizados para reducirlo es la corrección de autointeracción,⁴⁷⁷ situación reconocida por Fermi y Amaldi en 1930 en conexión con la aproximación de Thomas-Fermi,⁴⁸ una alternativa fue sugerida por Colle y Salvetti en 1975 donde emplearon a la matriz de densidad

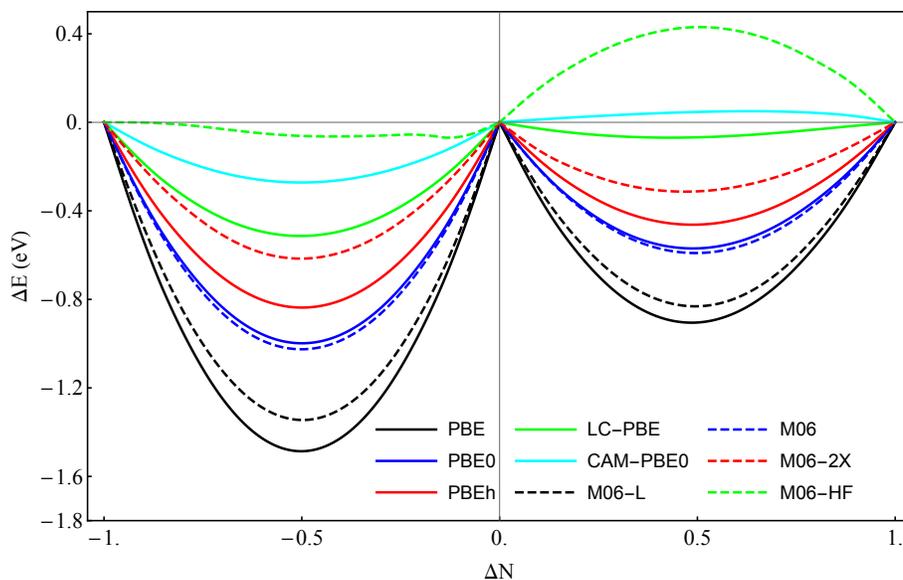


Figura 4.5: Curvaturas de la energía como función del número de electrones con la familia de funcionales PBE y M06-L para la molécula de NH.

de segundo orden para construir un funcional de correlación libre de SIE.⁴⁷⁸ Un análisis exhaustivo de este problema fue realizado por Perdew y Zunger en 1981, quienes sugirieron un término de corrección explícita para hacer a cualquier funcional libre de SIE.⁵⁰ Pero como es bien sabido, DFAs construidos o corregidos para ser libres de SIE aún pueden fallar para sistemas de muchos electrones con cargas fraccionarias, lo cual llevó a la definición mucho más completa del SIE de muchos cuerpos, N-SIE.^{366,367} Por otro lado, a partir de la ecuación (3.2) también se ha establecido que un DFA construido a partir de una familia de funciones de onda antisimétricas de muchos cuerpos Ψ_λ , para $\lambda \in [0, 1]$, que proporcionen $n(\mathbf{r})$, producirá una energía de intercambio y correlación que será libre de N-SIE.⁴⁷⁹ Lo anterior no es más que un reflejo del problema de la incorporación de la condición de N-representabilidad de la Sección 2.2 en el desarrollo de DFAs,^{26,479–483} cuya importancia ha sido resaltada desde hace varias décadas.

La suposición general es que las condiciones de N-representabilidad de un funcional están implícitas, particularmente, en la condición de v -representabilidad para la densidad de una partícula. Esto ha llevado a suponer que si se garantizan las condiciones de v - y N-representabilidad para la densidad de una partícula, entonces el funcional también será N-representable.^{484,485} Sin embargo, Ludeña y colaboradores⁴⁸² demostraron que es posible

construir aproximaciones para sistemas de dos electrones que satisfacen las condiciones de las ecuaciones (2.14) pero que producen energías por debajo del valor exacto del átomo de Hooke, demostrando que estas condiciones son necesarias, pero no suficientes para garantizar la N-representabilidad.

Ayers y Liu⁴⁸⁶ propusieron un teorema que establece que toda aproximación $E_{XC}^{DFA}[n]$ es N-representable si y sólo si

$$E_{XC}^{DFA}[n] \geq E_{GS}[v; N] - \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - J[n] - T_s[n], \quad (4.10)$$

para cualquier $n(\mathbf{r})$ y todo potencial externo $v(\mathbf{r})$. La consecuencia directa de la ecuación (4.10) es que un DFA para el intercambio y correlación es N-representable sólo si la energía calculada a través del método de Kohn-Sham es siempre mayor que aquella del estado basal de referencia para cualquier elección de potencial externo,

$$T_s[n] + J[n] + E_{XC}^{DFA}[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_{GS}[v; N]. \quad (4.11)$$

Para poder hacer uso de este criterio es necesario calcular las energías de referencia provenientes de altos niveles de teoría, *e.g.*, función de onda. Pero para lograr una precisión adecuada, los métodos basados en función de onda necesitan conjuntos de bases extendidas para recuperar niveles altos de correlación, de lo contrario la precisión deseada con respecto a la expansión de una partícula puede no estar del todo completa y, por extensión, las propiedades calculadas pueden no estar convergidas adecuadamente. Por tanto, es necesario minimizar el error proveniente del uso de expansiones finitas de una partícula añadiendo funciones gaussianas primitivas en una secuencia jerárquica. Es en este contexto que diferentes conjuntos de base de correlación consistente y polarización consistente propuestas por Dunning⁴⁸⁷⁻⁴⁹² y Jensen,⁴⁹³⁻⁵⁰⁰ respectivamente, se utilizan como un esquema práctico cuyo objetivo es converger sistemáticamente las energías de Hartree-Fock y de correlación electrónica conforme la base es incrementada. Es interesante hacer notar que en el contexto de DFT las propiedades evaluadas empleando los conjuntos de base de Jensen tienden a converger más rápidamente que aquellas evaluadas con los conjuntos de Dunning.⁵⁰¹⁻⁵⁰³ Dentro de las consideraciones computacionales prácticas para cálculos *ab initio*, por otro lado, no sólo los conjuntos de base juegan un papel importante,

sino también una descripción apropiada del estado electrónico, el cual es representado comúnmente por un conjunto de orbitales ocupados que posteriormente se refinan con la introducción de excitaciones virtuales simples, dobles, triples, etc. Esta aproximación representa la metodología de cúmulo acoplado, a menudo truncada al tratamiento perturbativo de las excitaciones triples, CCSD(T), debido a su balance entre precisión y demanda computacional,⁵⁰⁴⁻⁵⁰⁸ en contraste con los cálculos altamente precisos de interacción-configuración completa, abrumados por su crecimiento factorial a la vez de su costo computacional, haciéndolo tratable únicamente para sistemas de pocos electrones.

Poco después de la introducción de los conjuntos de base de correlación consistente, su combinación con secuencias de cálculos de cúmulo acoplado llevó al desarrollo de diferentes métodos para establecer extrapolaciones controladas hacia el límite de base infinita o completa, CBS. Todos ellos emplean ya sea un conjunto numérico jerárquico,^{509,510} o la cardinalidad del conjunto de base, *i.e.*, dos para doble- ζ , tres para triple- ζ , cuatro para cuádruple- ζ , etc. Además, previo a la introducción de estos métodos de extrapolación, es importante enfatizar que la convergencia de las energías de Hartree-Fock y correlación electrónica tienen un carácter distinto, el trabajo de Schwartz^{511,512} mostró que la correlación electrónica debe converger como una potencia inversa del mayor momento angular del conjunto de base, razón por la cual se prefiere un tratamiento que separa estas contribuciones en la fórmula de extrapolación de dos puntos^{513,514}

$$E_X^{corr} = E_\infty^{corr} + A X^{-3}, \quad (4.12)$$

donde E_X^{corr} es la energía de correlación obtenida con el conjunto de base de cardinalidad X , y E_∞^{corr} es su correspondiente límite CBS. Otro esquema de extrapolación de dos puntos que involucra el recíproco de X tiene la forma^{515,516}

$$E_X = E_\infty + A \left(X + \frac{1}{2} \right)^{-4}. \quad (4.13)$$

La ventaja de las ecuaciones (4.12) y (4.13) es su forma simple, pero debe tenerse precaución cuando se emplean estas funciones debido a que su fundamento en la teoría de perturbación Z^{-1} a segundo orden para la energía de un átomo bielectrónico sugiere utilizar conjuntos de base superiores a cuádruple- ζ .

Incluso si la contribución de la energía de Hartree-Fock domina a la de la correlación electrónica, como se dijo anteriormente, sus correcciones a la energía son más pequeñas que aquellas para cálculos correlacionados, motivo por el cual las expresiones que involucran más puntos se enfocan principalmente sólo en la extrapolación de energías totales. Una función exponencial simple y útil para este propósito es⁵¹⁷⁻⁵¹⁹

$$E_X = E_\infty + A e^{(-BX)}, \quad (4.14)$$

la cual se utiliza en cálculos de cúmulo acoplado^{520,521} y para extrapolaciones de cálculos DFT.^{522,523} Una mezcla de las ecuaciones (4.14) y (4.12) para las energías de Hartree-Fock y correlación electrónica también ha sido sugerida.⁵¹⁴ Sin embargo, el uso de funciones exponenciales no tiene un fundamento riguroso y tienden a converger asintóticamente más rápido que como Schwartz indicó, como alternativa, la ecuación (4.13) puede extenderse para generar las expresiones de tres puntos^{515,516}

$$E_X = E_\infty + A \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-4} + B \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-6}, \quad (4.15)$$

y

$$E_X = E_\infty + A \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-\alpha}. \quad (4.16)$$

Similar a la ecuación (4.16), la fórmula simplificada⁵²⁴

$$E_X = E_\infty + A X^{-\alpha}, \quad (4.17)$$

con valor óptimo $\alpha = 3.01$, que se determinó posteriormente,⁵¹⁴ sirvió para confirmar que la ecuación (4.12) es capaz de proveer una excelente estimación y que a pesar de que la ecuación (4.17) produce un mejor ajuste, esencialmente deja intacta la calidad de la extrapolación. Además, como α necesita estimarse, puede ocurrir que los ajustes subestimen ligeramente la magnitud de la energía de correlación. Por otro lado, una mezcla de funciones exponenciales/gaussianas expresada de la forma⁵²⁵

$$E_X = E_\infty + A e^{-(X-1)} + B e^{-(X-1)^2}, \quad (4.18)$$

es capaz de proveer mejores resultados que la función exponencial de la ecuación (4.14) y a menudo se utiliza en metodologías compuestas.^{520,525-528} En la literatura es posible

encontrar diferentes alternativas con distintas expresiones exponenciales,^{529, 530} parámetros optimizados para conjuntos de base doble- ζ y triple- ζ que disminuyen los altos costos computacionales,⁵³¹ entre otras.⁵³²⁻⁵³⁴

Como veremos a continuación, no sólo las consideraciones de los distintos esquemas de extrapolación a CBS son relevantes para una estimación adecuada de propiedades de interés, como energías de enlace y entalpías de formación,^{520, 521, 535-539} potenciales de ionización y afinidades electrónicas,⁵⁴⁰⁻⁵⁴⁴ o interacciones débiles,⁵⁴⁵⁻⁵⁴⁹ por mencionar algunas. Aquí podríamos extender los términos en la serie dada por las ecuaciones (4.13) y (4.15) para obtener un esquema de extrapolación de cuatro puntos, del cual surgen dos tipos de contribuciones,^{508, 550, 551} una con un término de orden par

$$E_X = E_\infty + A \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-4} + B \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-6} + C \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-8}, \quad (4.19)$$

u otra de orden impar

$$E_X = E_\infty + A \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-4} + B \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-5} + C \left(X + \frac{1}{2}\right)^{-6}. \quad (4.20)$$

Al comparar las diferencias de energía en la Tabla IV.2 podemos percatarnos que en la práctica resulta en un esfuerzo innecesario, ya que el error con respecto a la referencia experimental para la energía de disociación del SO_2 , por mencionar un ejemplo, es marginal en comparación con las demás metodologías.

Por otro lado, como se muestra en la Figura 4.6 para un conjunto⁵⁵⁵ de 40 moléculas, el tamaño de la base juega un papel tan fundamental como el tratamiento de las excitaciones en estos métodos post Hartree-Fock. Para esto último existen diversos estudios que examinan los efectos de la energía de correlación proveniente de metodologías de mayor orden en energías de atomización, distancias de enlace y frecuencias armónicas para moléculas diatómicas y poliatómicas,^{520, 526, 556-560} encontrando que CCSD(T) ⁵⁶¹⁻⁵⁶⁴ se desempeña mucho mejor que CCSD(TQ) ^{565, 566} o CCSD(T)-cf ,⁵⁶⁷ a pesar de que ninguno reproduce los resultados de interacción de configuraciones completa, cuando esta última se puede realizar. También muestran que CCSDT es ligeramente mejor que CCSD(T) y normalmente tiene mejores acuerdos con el experimento sólo en aquellas situaciones para

Tabla iv.2: Energías totales CBS, en unidades atómicas, y energías de atomización en kcal/mol, para la molécula de SO₂, calculadas con CR-CCSD(T) _{\mathcal{L}} .^{552,553} Se emplearon las bases aug-cc-pVXZ^{463,464} y aug-cc-pV(X+d)Z⁵⁵⁴ para el O y S, respectivamente. Las extrapolaciones con las ecuaciones (4.12) y (4.13) se realizaron con $X = 5, 6$, las ecuaciones (4.14)-(4.18) con $X = Q, 5, 6$ y finalmente las ecuaciones (4.19) y (4.20) con $X = T, Q, 5, 6$. Todos los cálculos se realizaron con GAMESS.

Ecuación	Energía total CBS			ΣD_e	
	SO ₂	S	O	Calc.	Δ
(4.12)	-548.094885	-397.676209	-75.004973	256.48	2.48
(4.13)	-548.093903	-397.675914	-75.004569	256.56	2.56
(4.14)	-548.092888	-397.676065	-75.004052	256.48	2.48
(4.15)	-548.090599	-397.675431	-75.003563	256.05	2.05
(4.16)	-548.093266	-397.675987	-75.004180	256.60	2.60
(4.17)	-548.093192	-397.676152	-75.004115	256.53	2.53
(4.18)	-548.090683	-397.675242	-75.003737	256.00	2.00
(4.19)	-548.092661	-397.676070	-75.003856	256.58	2.58
(4.20)	-548.091816	-397.676186	-75.003404	256.54	2.54
ΣD_e Exp.				254.0 \pm 0.2	

$\Delta = (\text{Cal.}\Sigma D_e - \text{Exp.}\Sigma D_e)$

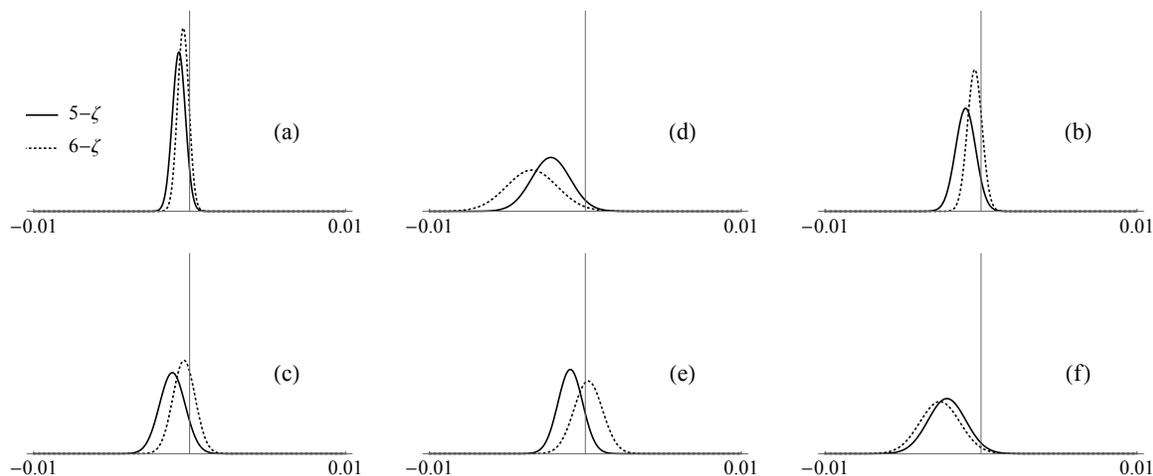


Figura 4.6: Comparación de las distribuciones normales para las diferencias de energía con respecto a la metodología dada por la ecuación (4.12), empleando una máxima angularidad de 5- ζ y 6- ζ en conjuntos de base aug-cc-pVXZ, aug-cc-pV(X+d)Z y aug-cc-pwCVXZ,⁴⁹² para (a)-(f) con las ecuaciones (4.13)-(4.18), respectivamente.

las que la teoría sobreestima el valor experimental; en caso contrario, la inclusión explícita de excitaciones de orden superior tiende a empeorar el acuerdo con el experimento con más frecuencia del que lo mejora.

Ya que la precisión en energías absolutas rara vez es el objetivo final, en la actualidad no existen métodos formales para asignar barras de error significativas a los resultados de los cálculos de estructura electrónica con métodos *ab initio*; esto permitiría reducir el número y la variedad de metodologías de extrapolación al límite CBS y reduciría la discusión en la literatura acerca de qué método es el más adecuado. Algunos proponentes emplean conjuntos de base 5- ó 6- ζ y se enfocan en el acuerdo entre las energías totales extrapoladas y valores independientes considerados precisos, tales como aquellos obtenidos por el método explícitamente correlacionado CCSD(T)-R12.⁵⁶⁸ La desventaja es que existen relativamente pocos resultados para esta aproximación con el tipo de conjuntos de base necesarios para obtener energías CCSD(T) convergidas. Este número limitado de resultados sugiere una incertidumbre de aproximadamente ± 0.5 mE_h en las energías CCSD(T) con respecto a las energías R12.⁵²¹

Con base en todo lo anterior, para nuestro propósito de medir la desviación energética de un DFA con respecto a un valor de referencia con la ecuación (4.11), consideraremos

los valores obtenidos con cálculos DFT y CCSD(T) ambos extrapolados a CBS con la ecuación (4.18) ya que, como se dijo anteriormente, es lo bastante robusta en diferentes propiedades para ambas metodologías y, además, como se puede observar en la Tabla IV.2, tiene la menor desviación con respecto al valor experimental. El conjunto de prueba está constituido por BCl, CO₂, HCN, NH₃, CH₄, F₂, H₂CO, H₂O₂, PH₃, O₃, Be, B⁺, C²⁺, N³⁺, O⁴⁺, F⁵⁺ y Ne⁶⁺. Los resultados en la Figura 4.7 muestran un panorama poco alentador en relación al desarrollo de funcionales contemporáneos, para ilustrarlo se ha empleado una casilla sin color para indicar que la energía obtenida con el respectivo DFA no es N-representable y viceversa. De los 104 DFAs considerados en este estudio, únicamente 22 superaron la prueba rápida de N-representabilidad, esto constituye alrededor de 20 % del conjunto, lo cual revela que a pesar de la mayor precisión que los DFAs con más ingredientes pueden lograr en la predicción de propiedades termodinámicas, estructurales o en la disminución del error de carga fraccionaria, las energías totales se obtienen a expensas de sacrificar la condición de N-representabilidad, con la consecuente desventaja de producir energías por debajo de las del estado basal de referencia y que no puede garantizarse que proviene de una función de onda antisimétrica. Esto va de la mano con los resultados recientes sobre las desviaciones en la precisión de las densidades electrónicas que la mayoría de los funcionales cometen.^{326,569-573} Además, una característica en común para este conjunto de 22 funcionales que se encuentra constituido por nueve LDAs, nueve GGAs, tres híbridos globales GGA y un híbrido local, es que la mayoría de los DFAs no empíricos se diseñaron para recuperar la expansión en gradientes para densidades que varían lentamente en el espacio, esto tiene como resultado que, al igual que los LDAs, la energía de intercambio para cálculos atómicos se encuentre considerablemente subestimada y con ello pasen sin problema la modesta prueba de N-representabilidad.

Como ha quedado establecido en la ecuación (4.10), la prueba de N-representabilidad consiste en la diferencia entre la energía de referencia evaluada con la densidad de referencia, $E[n]$ proveniente de un cálculo de cúmulo acoplado, y la energía aproximada evaluada con la densidad electrónica aproximada, $\tilde{E}[\tilde{n}]$ proveniente de un cálculo DFT. Después de sumar y restar el término $\tilde{E}[n]$ podemos ver que en realidad esta diferencia corresponde a la suma de las contribuciones provenientes del error guiado por la densidad y el error

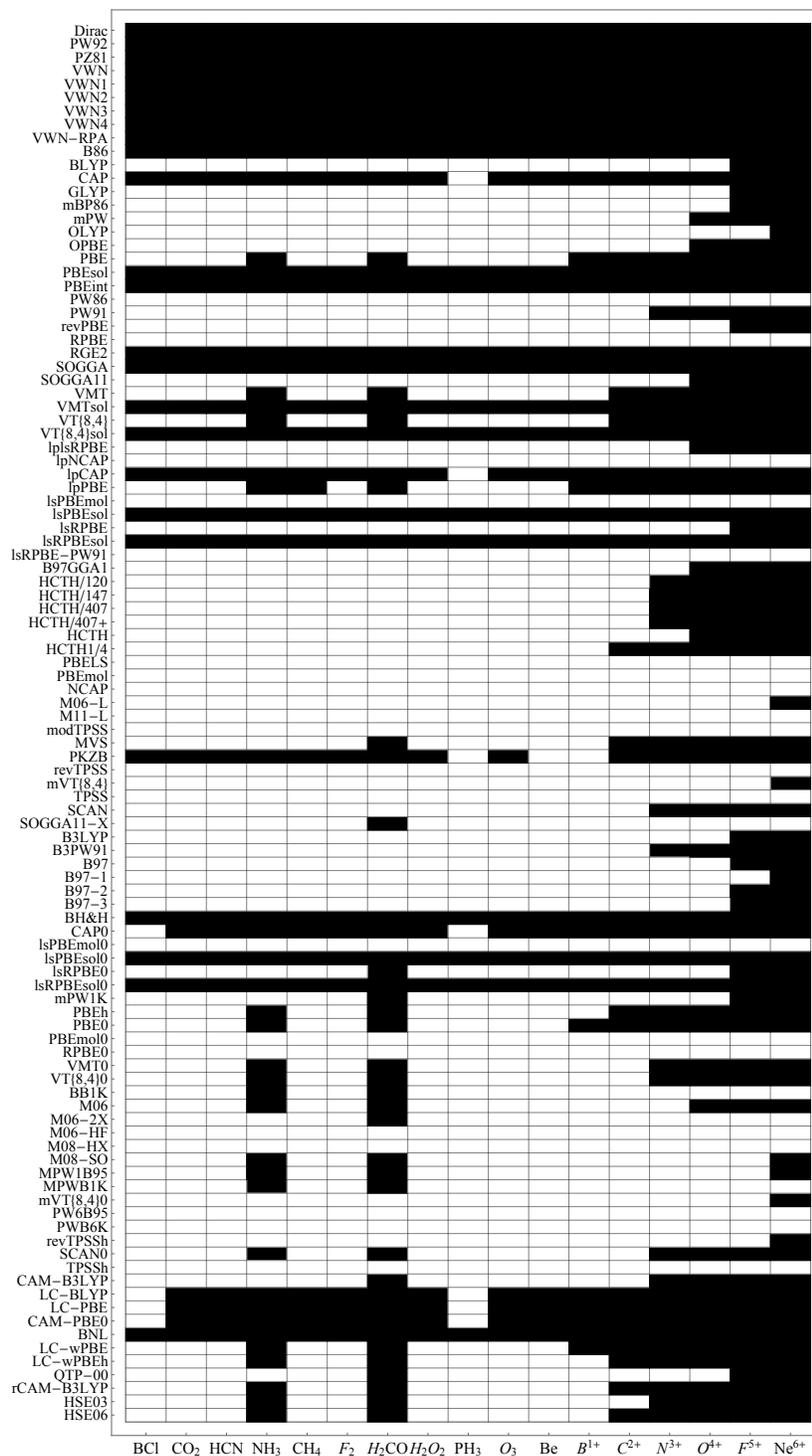


Figura 4.7: Prueba de N-representabilidad para 104 funcionales. Los cálculos CCSD(T) de moléculas emplean aug-cc-pVXZ para elementos de la primera fila y aug-cc-pV(X+d)Z para la segunda. CCSD(TQ) para los átomos isoelectrónicos, con aug-cc-pwCVXZ. Para DFT, aug-cc-pVXZ en las moléculas y aug-cc-pwCVXZ en la serie isoelectrónica. $X = T, Q, 5$. Se emplearon GAMESS y NWChem para cúmulo acoplado y DFT, respectivamente. Una celda negra indica que pasa la prueba, una blanca indica lo contrario.

guiado por el funcional

$$\Delta E = \underbrace{\tilde{E}[\tilde{n}] - E[n] + \tilde{E}[n] - \tilde{E}[n]}_{\Delta E_D} = \underbrace{\tilde{E}[\tilde{n}] - \tilde{E}[n]}_{\Delta E_D} + \underbrace{\tilde{E}[n] - E[n]}_{\Delta E_F}, \quad (4.21)$$

por lo que en realidad esta prueba complementa la información obtenida a partir del error de cargas fraccionarias ya que ΔE_D , si bien puede despreciarse al considerar que contribuye en menor medida, durante el proceso autoconsistente podría llegar a ser lo suficientemente significativa como para producir densidades electrónicas sesgadas del estado basal del sistema, con el resultado final de sobreestimar la energía en poco menos del uno por ciento para los sistemas aquí considerados, como se muestra en la Figura 4.8, donde cada línea pertenece a una especie del conjunto de prueba y la variación de la tonalidad ilustra el umbral a partir del cual un funcional sobreestima la energía de referencia.

Otra vertiente del análisis de especies con ocupaciones fraccionarias está evidentemente relacionada con la satisfacción de las ecuaciones (4.4) y (4.6), utilizadas en el contexto de la teoría de reactividad química, dentro de la DFT, también conocida como DFT conceptual, para la definición propiedades químicas que pueden identificarse como funciones de respuesta, tales como la electronegatividad, dureza química, entre otras, y se discuten en la Sección 4.2.

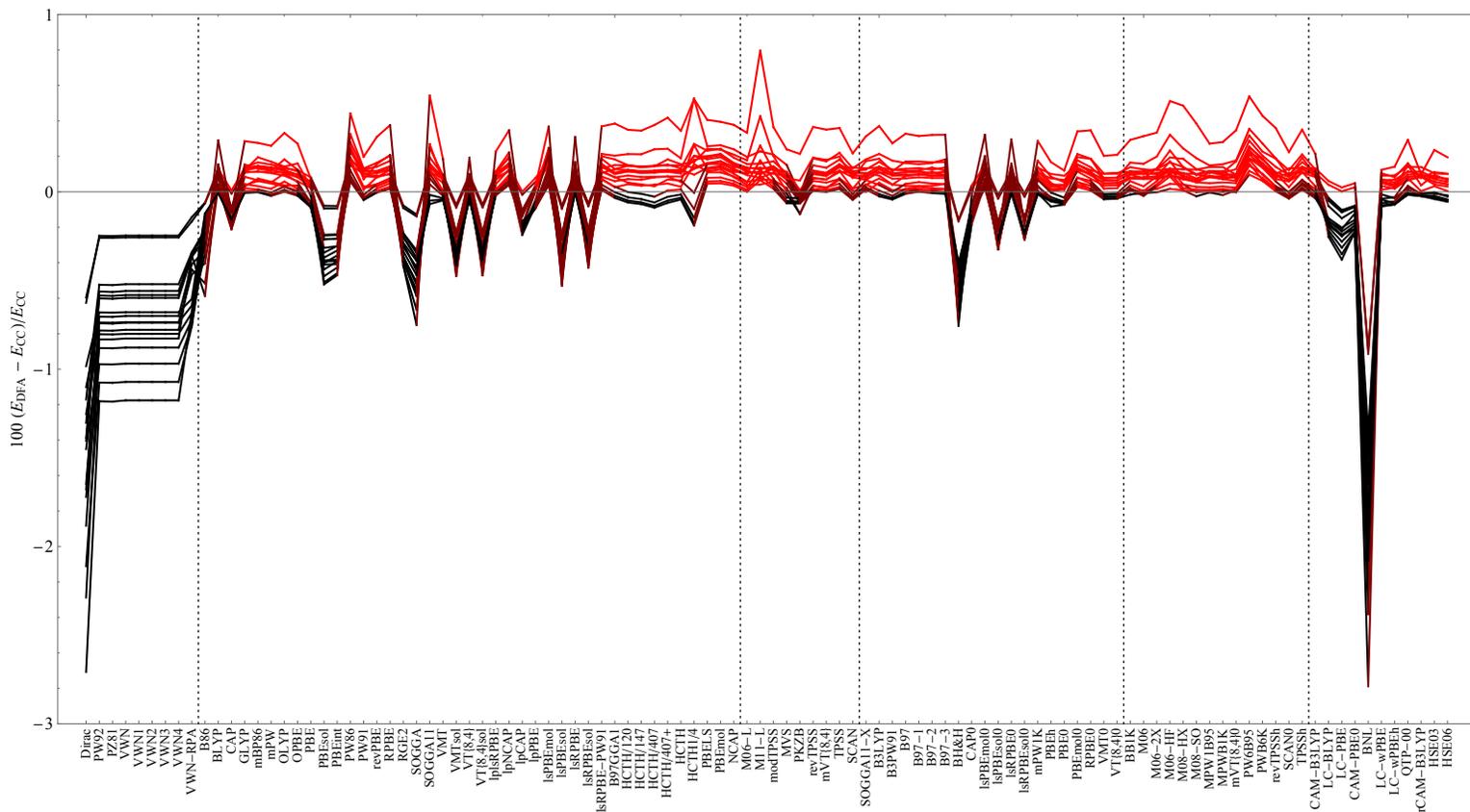


Figura 4.8: Porcentaje de error relativo para las diferencias entre las energías de referencia y las calculadas con DFT para el respectivo funcional, ambas en el límite CBS. Se emplearon los programas GAMESS y NWChem para los métodos de cúmulo acoplado y DFT, respectivamente

4.2. Dureza química

El desarrollo en series de Taylor a segundo orden de la energía como función del número de electrones, alrededor de un estado de referencia, proporciona una aproximación para el cambio en la energía ΔE debido a una transferencia electrónica ΔN , manteniendo el potencial externo fijo

$$\Delta E = \mu_{CRT}(\Delta N) + \frac{1}{2}\eta_{CRT}(\Delta N)^2, \quad (4.22)$$

donde μ_{CRT} es el potencial químico definido en la ecuación (4.4) y $\eta_{CRT} = (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})}$ es la dureza química introducida por Parr y Pearson,⁵⁷⁴⁻⁵⁷⁹ que comúnmente suele calcularse por medio de diferencias finitas de la energía, y por medio de la ecuación (4.22) lleva a

$$\eta_{CRT} = I - A, \quad (4.23)$$

donde I y A son el primer potencial de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente, y que se definieron en la ecuación (4.5). A pesar que este modelo supone que la energía es una función suave con respecto al número de electrones y que sus derivadas existen y son continuas, hoy resulta indiscutible que esta teoría proporciona caminos bien establecidos para esclarecer el origen de conceptos y la explicación de tendencias químicas.⁵⁸⁰⁻⁶⁰⁰ Desde una perspectiva rigurosa, las ecuaciones (4.4) y (4.5) nos muestran que una consecuencia inmediata del teorema del ensamble es que la primera derivada de la energía con respecto al número de electrones tomadas por la izquierda y la derecha, μ_{CRT}^- y μ_{CRT}^+ , respectivamente, no son iguales, mientras que la segunda derivada es cero independientemente de ser evaluada por la izquierda o la derecha y se encuentra parcialmente indefinida en las especies con números enteros de electrones,^{73,75,601} a menos que se incluyan los efectos de la temperatura.⁶⁰²

La combinación de las consideraciones anteriores con los teoremas de ionización tienen como resultado que $\mu_{CRT}^- = -I$ y $\mu_{CRT}^+ = -A$,^{66,72,141,603} con la dureza química definida tal como en la ecuación (4.23), situación que motivó la creación del modelo de dos parábolas,⁶⁰⁴⁻⁶⁰⁶ en donde se distinguen claramente los procesos de remoción y adición de

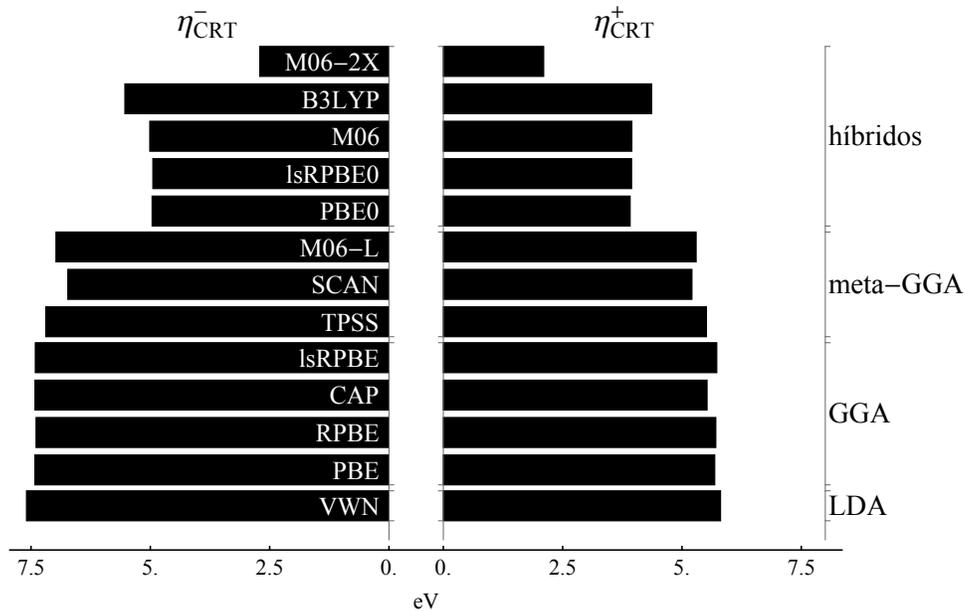


Figura 4.9: Durezas químicas promedio para el conjunto G3/99. Todos los cálculos se realizaron con deMon2k empleando los conjuntos de base Def2-TZVPP y GEN-A2*.

electrones,

$$\Delta E^- = \mu_{CRT}^- (\Delta N) + \frac{1}{2} \eta_{CRT}^- (\Delta N)^2 \quad \text{para } N - 1 \leq \Delta N \leq N, \quad (4.24)$$

$$\Delta E^+ = \mu_{CRT}^+ (\Delta N) + \frac{1}{2} \eta_{CRT}^+ (\Delta N)^2 \quad \text{para } N \leq \Delta N \leq N + 1, \quad (4.25)$$

modelo en el que se hace la consideración de que $\eta_{CRT}^- = \eta_{CRT}^+ = \eta_{CRT} = \mu_{CRT}^+ - \mu_{CRT}^- = (I - A)/2$, esto es, se asume que las dos parábolas tienen la misma curvatura.

Debido a que el comportamiento de la energía como función de N con un DFA no es lineal sino convexo,¹⁵ sus curvaturas para la región electrodonadora y electroaceptora pueden determinarse a partir de cálculos con ocupaciones fraccionarias y posteriormente ajustarse con las ecuaciones (4.22), (4.24) y (4.25) para obtener η_{CRT} , η_{CRT}^- y η_{CRT}^+ , respectivamente, siguiendo la misma metodología para los cálculos con carga fraccionaria de la Sección 4.1. En la Figura 4.9 se grafican los valores promedio de η_{CRT}^- y η_{CRT}^+ correspondientes a los 223 sistemas del conjunto G3/99 y de esta gráfica resulta claro que las curvaturas de las parábolas son distintas para las regiones deficientes y abundantes de electrones.^{607,608} Además, la Figura 4.9 muestra que las curvaturas disminuyen al subir los peldaños de la escalera de Jacob, a pesar de que los valores promedio son muy

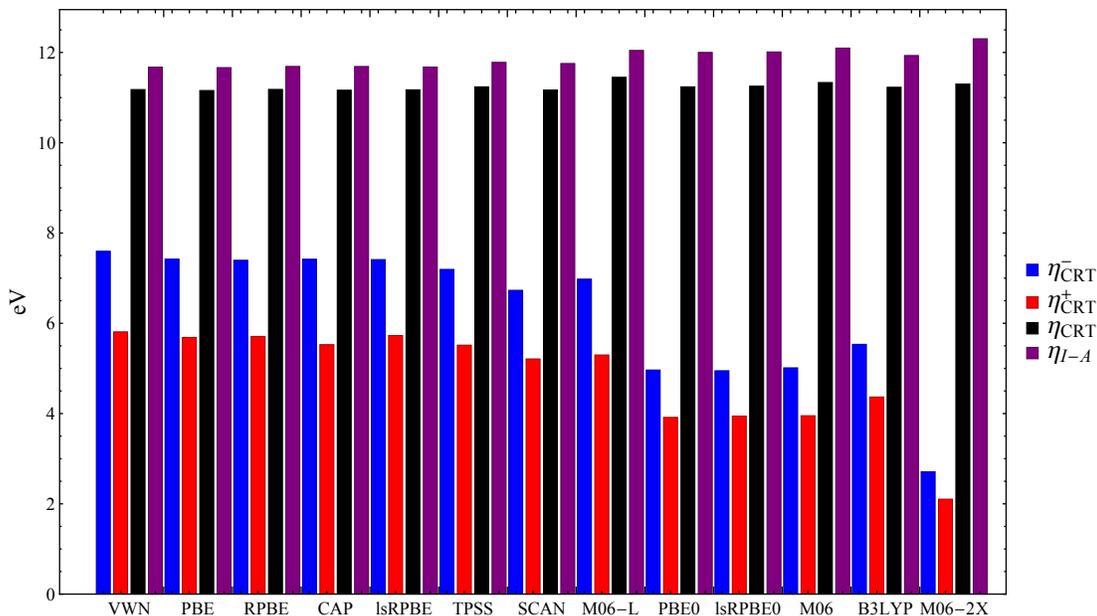


Figura 4.10: Comparación de las durezas químicas promedio para el conjunto G3/99 donde η_{CRT} , η_{CRT}^- y η_{CRT}^+ se calcularon con las ecuaciones (4.22), (4.24) y (4.25), respectivamente. Todos los cálculos se realizaron con deMon2k empleando los conjuntos de base Def2-TZVPP y GEN-A2*.

parecidos entre los peldaños LDA y GGA, con una ligera mejora en los meta-GGA que posteriormente se vuelve más evidente para los híbridos globales.

Si además calculamos η_{CRT} , η_{CRT}^- y η_{CRT}^+ de las ecuaciones (4.22), (4.24) y (4.25), respectivamente, como $\eta_{CRT} = (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})}$, a partir del ajuste cuadrático de ΔE como función de ΔN , y los comparamos con los valores obtenidos a partir de diferencias finitas de energía, η_{I-A} , en la Figura 4.10 podemos observar que sus magnitudes son distintas. Estos diferentes comportamientos mostrados en la Figura 4.10 evidentemente tienen consecuencias en los criterios globales o locales que se utilizan en el marco de la reactividad química, entre ellos la electrofiliidad,^{588,609} definida como

$$\omega \equiv \frac{\mu_{CRT}^2}{2\eta_{CRT}}, \quad (4.26)$$

que mide la máxima transferencia de flujo electrónico de una especie química. La aproximación de diferencias finitas de las derivadas de la ecuación (4.22) implican que la ecuación (4.26) puede expresarse como

$$\omega \approx \frac{(I + A)^2}{8(I - A)}, \quad (4.27)$$

mientras que el mismo procedimiento para las ecuaciones (4.24) y (4.25) produce los índices

$$\omega^- \approx \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)}, \quad (4.28)$$

$$\omega^+ \approx \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)}, \quad (4.29)$$

denominados como poderes electrodonador y electroaceptor, respectivamente, que en su versión global o local han mostrado ser capaces de proveer descripciones exitosas para una diversidad de sistemas de interés,⁶¹⁰⁻⁶²⁴ a pesar de tomar el promedio entre η_{CRT}^- y η_{CRT}^+ en la definición de las ecuaciones (4.28) y (4.29). La distinción de las durezas químicas en las regiones electrodonadora y electroaceptora sería deseable para tener una mejor aproximación de ω^- y ω^+ . Un camino para lograr este objetivo es partir de la expresión de la energía

$$E(N + \Delta N) = \alpha_0^\mp + \alpha_1^\mp (\Delta N) + \frac{1}{2} \alpha_2^\mp (\Delta N)^2, \quad (4.30)$$

donde los valores de las constantes α_0^\mp , α_1^\mp y α_2^\mp se obtienen de la resolución de un sistema de ecuaciones lineales con las condiciones límite correspondientes a sus respectivos intervalos. Específicamente, para el intervalo $-1 \leq \Delta N \leq 0$ se tienen

$$E(N + \Delta N, \Delta N = 0) = E(N), \quad (4.31)$$

$$E(N - 1) - E(N) = I, \quad (4.32)$$

$$\lim_{\Delta N \rightarrow 0} \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N+\Delta N}^- = \varepsilon_N^{HOMO}, \quad (4.33)$$

mientras que para el intervalo $0 \leq \Delta N \leq 1$ las condiciones límite son

$$E(N + \Delta N, \Delta N = 0) = E(N), \quad (4.34)$$

$$E(N) - E(N + 1) = A, \quad (4.35)$$

$$\lim_{\Delta N \rightarrow 0} \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N+\Delta N}^+ = \varepsilon_N^{LUMO}. \quad (4.36)$$

Después de sustituir la ecuación (4.30) en las ecuaciones (4.31)-(4.33) y (4.34)-(4.36) se obtienen los conjuntos de valores $\alpha_0^- = E(N)$, $\alpha_1^- = \varepsilon_N^{HOMO}$, $\alpha_3^- = 2(I + \varepsilon_N^{HOMO})$, $\alpha_0^+ = E(N)$, $\alpha_1^+ = \varepsilon_N^{LUMO}$ y $\alpha_3^+ = -2(A + \varepsilon_N^{LUMO})$. Con los datos anteriores puede

Tabla IV.3: Error de carga fraccionaria para las distintas expresiones de ω .

ω	ΔN_{max}	ΔE_{max}
Ec. (4.27)	1/2	$-\eta_{CRT}/8$
Ec. (4.28)	1/2	$-\eta_{CRT}/8$
Ec. (4.29)	1/2	$-\eta_{CRT}/8$
Ec. (4.37)	1/2	$-\eta_{CRT}^-/8$
Ec. (4.38)	1/2	$-\eta_{CRT}^+/8$

comprobarse que las potencias electrodonadora y electroaceptora adquieren la forma

$$\omega^- = \frac{(\varepsilon_N^{HOMO})^2}{4(I + \varepsilon_N^{HOMO})}, \quad (4.37)$$

$$\omega^+ = -\frac{(\varepsilon_N^{LUMO})^2}{4(A + \varepsilon_N^{LUMO})}, \quad (4.38)$$

con ε_N^{HOMO} y ε_N^{LUMO} iguales a las energías del orbital ocupado de mayor energía y del orbital desocupado de menor energía del sistema con N electrones, respectivamente.

Si consideramos el funcional exacto, a una temperatura de 0 K las ecuaciones (4.27)-(4.29) continuarían proporcionando incorrectamente un valor para la electrofilicidad, cuando en realidad debería volverse indeterminado, porque el funcional exacto no tiene curvatura, producto de cumplir la condición de linealidad del teorema del ensamble. Por otro lado, la electrofilicidad calculada a través de las expresiones (4.37) y (4.38) correctamente se indetermina cuando se cumple la condición de los teoremas de ionización, $\varepsilon_{N+\Delta N}^{HOMO} = -I$ para $\Delta N \in [0, 1)$, que al mismo tiempo definen a un DFA como libre de SIE.^{366,367} Lo anterior se ilustra en la Tabla IV.3, donde se analiza el error de carga fraccionaria de la Sección 4.1 para la región deficiente y abundante de electrones, $\Delta E^-(\Delta N) = E(N - \Delta N) - E^-(N - \Delta N)$ y $\Delta E^+(\Delta N) = E(N - \Delta N) - E^+(N - \Delta N)$, respectivamente, a partir de los cuales se pueden calcular la desviación máxima con respecto a la energía lineal de referencia, ΔE_{max}^\mp , y la carga fraccionaria que corresponde a este valor, ΔN_{max}^\mp .

Los tres modelos que se muestran en la Tabla IV.3 presentan el mismo mínimo de

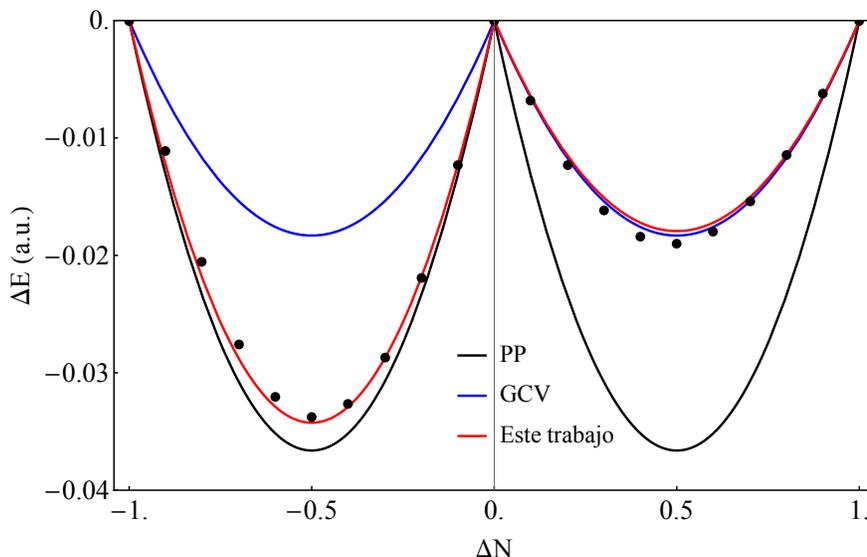


Figura 4.11: Curvaturas de la energía para el BeH con respecto a los valores de referencia indicados por los marcadores circulares. Aquí, PP y GCV corresponden a las ecuaciones (4.22), y (4.24) y (4.25), respectivamente. Los cálculos se realizaron con NWChem y el conjunto de base aug-cc-PVQZ.

energía que se localiza en $\Delta N_{max}^{\mp} = 1/2$, pero la diferencia de estas tres aproximaciones reside en el valor de ese mínimo y, debido a que η_{CRT} se calcula diferente en cada expresión, los valores de ΔE_{max}^{\mp} dependerán de su definición. Para mayor claridad, las magnitudes de estas desviaciones se ejemplifican en la Figura 4.11 para el BeH, aquí los marcadores negros indican los valores de referencia obtenidos de cálculos autoconsistentes para las especies con cargas fraccionarias. Los modelos PP de la ecuación (4.22) y GCV de las ecuaciones (4.24) y (4.25) generan, cada uno, el mismo mínimo en ambas regiones del gráfico y no son capaces de reproducir el comportamiento obtenido con los cálculos autoconsistentes. Este no es el caso para el modelo cuadrático de la ecuación (4.30), que muestra un comportamiento paralelo a los valores de referencia logrado por la inclusión de las energías de los orbitales frontera. De esta forma se logra hacer una clara distinción entre los procesos de remoción y adición electrónica que no puede obtenerse sólo con la información de I y A . Por tanto, esta diferenciación convierte al modelo de la ecuación (4.30) en una alternativa mucho más robusta para calcular los valores de ω^- y ω^+ .

Capítulo 5

Sistemas periódicos

En el caso particular de un sólido con estructura cristalina, los átomos se encuentran arreglados con simetría traslacional, esto significa que es posible encontrar un patrón atómico que es invariante bajo operaciones de traslación. A pesar de que un cristal es un objeto macroscópico finito, debido a su inmenso número de átomos podemos decir que esta invariancia se aplica *ad infinitum*. Por otra parte, el cociente entre el número de átomos en la superficie y el número de átomos en el cristal N es pequeño y proporcional a $N^{-1/3}$, esto significa que si N es grande y estamos tratando con una superficie neutra, los efectos sobre los límites superficiales afectan sólo unas cuantas capas del cristal, sin llegar a su parte interna.^{625,626} Por tanto, el sólido macroscópico muestra las propiedades del núcleo del cristal y los efectos de la superficie pueden despreciarse, a menos que estemos intencionalmente interesados en la superficie misma. Bajo tales condiciones, el modelo cristalográfico es adecuado para la descripción de un cristal que muestra invariancia traslacional.⁶²⁷ Por tanto, es importante establecer claramente que de ahora en adelante todas las menciones a un sólido o sistema condensado estarán referidas a un sistema con estructura cristalina.

Para estos sistemas se emplea una malla de Bravais $3D$,⁶²⁸ que es una colección de puntos repetidos indefinidamente en intervalos de longitud a_1 , a_2 y a_3 sobre tres direcciones diferentes. Estas tres magnitudes a_1 , a_2 y a_3 son denominados parámetros de malla y los vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 , orientados sobre las tres direcciones no coplanares, con los tres parámetros de malla como norma, son los vectores primitivos.

Cualquier vector \mathbf{R} que conecta dos puntos de la malla es un vector de malla y puede expresarse como una combinación lineal de los vectores primitivos con los correspondientes coeficientes n_1 , n_2 y n_3

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (5.1)$$

Los vectores primitivos definen a un paralelepípedo que recibe el nombre de celda unitaria, cuya definición es arbitraria y además existen un número infinito de ellas, ya que todas las celdas que contienen el mismo número de puntos de malla son equivalentes. Si ahora trasladamos una celda unitaria en las tres direcciones podemos llenar completamente el espacio, donde cada una de estas celdas unitarias estará etiquetada por un vector \mathbf{R} que la caracteriza y que nos permite diferenciarla con respecto a la celda unitaria original.

La celda unitaria de un cristal puede clasificarse en dos. Es una celda primitiva si contiene sólo un punto de malla, su geometría caracteriza la malla, pero no muestra intuitivamente la simetría del cristal. Alternativamente, podemos definir a una celda unitaria que en general contiene un vasto número de puntos de malla y, a su vez, presenta la simetría del cristal. Esta última es una celda centrada o celda convencional.

A partir de lo anterior, si en cualquiera de los puntos de una malla de Bravais colocamos un motivo, el cual puede ser un átomo, ion o una molécula, y trasladamos repetidamente la malla en las tres direcciones del espacio, se genera un cristal. La simetría del motivo, aplicando la restricción del teorema cristalográfico,⁶²⁹ es una de entre los 32 llamados grupos puntuales, cuya combinación con las catorce mallas de Bravais proveen el grupo espacial, que reúne la simetría completa del cristal. En el espacio ordinario existen 230 de estas posibles combinaciones,⁶³⁰⁻⁶³³ caracterizadas por completo en las tablas internacionales de cristalografía,⁶³³ que forman parte de una colección de ocho volúmenes publicadas hoy en día por la Unión Internacional de Cristalografía.⁶³⁴⁻⁶³⁶

Algunos puntos del cristal permanecen invariantes bajo una o más operaciones de simetría. En este caso, el número de puntos simétricamente equivalentes, conocido como multiplicidad, es menor que el número total de operaciones de simetría del grupo espacial. Esos puntos son las posiciones especiales, mientras que el resto son llamados posiciones generales. Así, el conjunto mínimo de átomos, ya sea en posiciones especiales o generales, que genera completamente la celda unitaria después de aplicar todas las operaciones de

simetría que definen al grupo espacial se le denomina unidad asimétrica. Por lo tanto, la caracterización completa de un cristal requiere la información acerca del grupo espacial, los parámetros de celda, y finalmente, el tipo y posición de los átomos en la unidad asimétrica.

La posición \mathbf{r} de un átomo en la celda unitaria puede expresarse en coordenadas cartesianas o cristalográficas, también conocidas como coordenadas fraccionarias. Los bordes de la celda unitaria se usan como vectores básicos y las posiciones de los átomos se dan en función de ellos de la forma

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3, \quad (5.2)$$

donde x_1 , x_2 y x_3 son números reales. A partir de estos, cualquier malla directa permite una construcción geométrica tal que los vectores primitivos de la malla recíproca \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 se obtienen de los vectores primitivos de la malla directa de acuerdo con

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (5.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (5.4)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (5.5)$$

Adicionalmente, los vectores de la malla recíproca \mathbf{b}_i cumplen la condición

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (5.6)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker para la cual $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ y $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$. De forma equivalente a lo que ocurre en el espacio directo, cualquier vector en la malla recíproca puede expresarse como una combinación lineal de sus vectores primitivos con coeficientes enteros de la siguiente manera

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3. \quad (5.7)$$

Cada punto en el espacio recíproco representa una familia de planos de la malla directa espaciados uniformemente. Esta malla recíproca es una malla de Bravais. Si ahora definimos una celda primitiva de un punto de malla, denominada celda de Wigner-Seitz, como la celda primitiva que incluye todos los puntos del espacio que se encuentran más cercanos

que cualquier otro a ese punto de malla, esta celda en el espacio recíproco es conocida como la primera zona de Brillouin. A pesar que existen zonas de Brillouin de niveles superiores, aquí sólo estamos interesados en la primera, ya que juega un papel fundamental dentro de la interpretación de Bloch de los sólidos, de acuerdo a la cual, la descripción de un cristal se encuentra restringida al tratamiento de estados que yacen únicamente dentro de la primera zona de Brillouin.^{627, 637-639}

5.1. Bases extendidas. Ondas planas

Debido a que las entidades que forman a un cristal se encuentran ordenadas en un arreglo periódico, se considera que los electrones están sujetos a un potencial $v(\mathbf{r})$ con la periodicidad de los vectores subyacentes de la malla de Bravais \mathbf{G} ,

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{G}) = v(\mathbf{r}). \quad (5.8)$$

En la aproximación de campo medio, los electrones se mueven independientemente en el campo medio creado por los otros. Uno de estos electrones independientes, que se conoce como electrón de Bloch, está descrito por la ecuación de Schrödinger monoeléctronica

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi. \quad (5.9)$$

Un caso especial es $v(\mathbf{r}) = 0$, que corresponde a un electrón libre. Para este hamiltoniano monoeléctronico, el teorema de Bloch⁶³⁸ establece que el estado propio ψ puede considerarse como el producto de una onda plana y una función con periodicidad en la malla de Bravais, esto es,

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.10)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda que etiqueta las diferentes soluciones de la ecuación (5.9), y $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad, dada por la ecuación (5.8), de la malla de Bravais, con todos los vectores \mathbf{k} definidos en el espacio recíproco. El número n es el índice de banda que cataloga los diferentes estados propios independientes para un vector de onda \mathbf{k} dado.

Una vez que la función de onda ψ tiene la forma establecida por el teorema de Bloch,

la ecuación (5.9) puede expresarse como

$$\hat{H}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)^2 + v(\mathbf{r}) \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5.11)$$

La función periódica $u_{n,\mathbf{k}}$ debe satisfacer

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{G}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.12)$$

para todos los vectores \mathbf{G} en la malla de Bravais, lo cual en realidad equivale a confinar las soluciones de la ecuación (5.9) a la celda primitiva del cristal. Además, las ecuaciones (5.10) y (5.12) implican que

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{G}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.13)$$

para todo \mathbf{G} en la malla de Bravais, lo cual es otra forma de enunciar el teorema de Bloch.

Las funciones de Bloch se extienden sobre todo el espacio y no decaen a cero en el límite infinito. Para este problema podemos considerar un cristal finito formado por las celdas $N = N_1 \times N_2 \times N_3$, donde N tiende a infinito. Para mantener la periodicidad imponemos la condición límite de Born y von Karman,^{637,640,641} tal que si existen N_j celdas sobre la dirección j ($j = 1, 2, 3$) en el cristal macroscópico, debe satisfacerse que para cualquier m y cualquier j

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + mN_j\mathbf{a}_j) = e^{imN_j\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_j} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.14)$$

ya que el cristal es una malla infinita tridimensional de cristales finitos idénticos yuxtapuestos, con la forma de un paralelepípedo, cada uno de ellos formado por N celdas primitivas.

Si ahora definimos el componente \mathbf{k}_j del vector de onda como

$$\mathbf{k}_j = \frac{n_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad (5.15)$$

donde n_j es un entero, entonces por la ecuación (5.6), \mathbf{k} puede interpretarse como un punto en el espacio recíproco, y por tanto existen $N\mathbf{k}$ puntos por celda. Cada uno de esos puntos puede describirse como una combinación de los vectores primitivos en la malla recíproca como

$$\mathbf{k} = \left(\frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \right). \quad (5.16)$$

Cuando N_1 , N_2 y N_3 tienden a infinito, el número de puntos \mathbf{k} en todas las celdas de la malla recíproca también tiende a infinito hasta llenar completamente el espacio y \mathbf{k} puede considerarse una variable continua.

En otras palabras, la periodicidad ha reducido el problema de resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema infinito a resolverlo para uno finito de la primera zona de Brillouin a través de la condición límite de Born y von Karman. Este confinamiento implica un número infinito de soluciones $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ con valores propios $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, distribuidos en una forma discreta. El término $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ contiene el vector de onda como un parámetro y es, por tanto, una función continua. Incluso con la condición límite impuesta, \mathbf{k} aparece como una variable continua ya que a pesar de considerar una malla macroscópica, finita, la densidad de puntos \mathbf{k} es tan alta que se convierte en una variable continua que puede tomar cualquier valor posible dentro de la zona de Brillouin. Ver el Apéndice A para mayor información sobre las diferentes metodologías con bases extendidas.

El teorema de Bloch reduce el problema de calcular un número infinito de funciones a aquel de calcular un número finito de ellas en un número infinito de puntos \mathbf{k} . Como consecuencia de la naturaleza continua de \mathbf{k} , los electrones ocupan un conjunto denso de estados que forman una estructura de bandas, análoga al conjunto discreto de orbitales en una molécula, con una energía $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ asociada a cada banda n . Al igual que en el caso de átomos y moléculas, el principio de exclusión de Pauli jerarquiza el llenado de las bandas con electrones. La energía del estado ocupado de mayor energía se conoce como la energía de Fermi, y la superficie del espacio k con energía constante e igual a la de Fermi es la superficie de Fermi, que separa los estados ocupados de los desocupados. De acuerdo a este esquema, un aislante está caracterizado por la existencia de un band gap grande entre los estados ocupados y desocupados. Contrariamente, en un metal, la existencia de estados parcialmente ocupados ocasiona que no exista gap, o que este sea marginal, entre los estados ocupados y desocupados, lo que permite a los electrones moverse entre ambas regiones.

Por otro lado, la integración de las funciones de \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin es un aspecto crucial en el cálculo de estructuras periódicas. Una integración numérica empleando una técnica convencional, aunque factible en principio, resulta volverse compu-

tacionalmente prohibitiva debido a que involucra la integración de un gran número de vectores de onda. Para funciones suficientemente suaves, podemos sacar provecho del hecho que las funciones casi no sufren cambios dentro de intervalos pequeños en el espacio \mathbf{k} y aproximar la integral por una suma sobre un conjunto discreto \mathbf{K} de puntos de muestreo k_i ($i = 1, \dots, I$), seleccionados cuidadosamente para asegurar la convergencia.

El número I de puntos \mathbf{k} es usualmente indicado por un vector $\mathbf{k} = (k_i, k_j, k_k)$ con el número de puntos sobre cada dirección. El mismo número de puntos es a menudo empleado en las tres direcciones, donde también se usa la notación k_i^3 , si $k_i = k_j = k_k$. El número final I de puntos \mathbf{k} utilizado en el cálculo determina el número de electrones en el cálculo, ya que la periodicidad del cristal hace que el último punto \mathbf{k} de la celda original k_I sea el primero de la segunda, en una especie de iteración cíclica.^{637,638}

5.1.1. Influencia del desarrollo asintótico

La energía de intercambio de un átomo neutro puede aproximarse suficientemente bien por su expansión en términos del número atómico Z como $E_x = -0.2208 Z^{5/3} - 0.196 Z + \dots$, para valores grandes de Z .^{125,126} El primer término corresponde a la descripción LDA, mientras que el segundo término surge de la expansión en gradientes de un GGA. Para ser asintóticamente exacto para valores grandes de Z , y además preciso para la mayoría de los valores finitos de Z , el DFA debe incluir información acerca del término de variaciones lentas de la densidad y la corrección de cúspide. Ningún GGA puede obtener ambos aspectos correctamente de forma individual. El coeficiente de la expansión en gradientes, μ , en la mayoría de los DFAs populares se fija con el objetivo de obtener buenas energías de atomización, sin embargo, este coeficiente es alrededor del doble que el valor exacto proveniente de la expansión en gradientes para el intercambio. Por otro lado, un GGA es un funcional muy limitado en el sentido que de alguna manera se encuentra sesgado ya sea hacia átomos y moléculas o hacia sólidos y superficies. Recordemos que aquí uno de los paradigmas para la física de materia condensada es el límite de densidades que varían lentamente en el espacio, mientras que para la química lo es la densidad de uno y dos electrones. Además, en comparación con la comunidad física, en la comunidad química se han propuesto una gran diversidad de GGAs, por lo que es más común encontrar la

primera situación debido a que la derivación de la mayoría de los GGAs está influenciada por el corte agudo en el espacio real, ecuación (3.22), de las contribuciones espurias de largo alcance de las densidades del agujero de intercambio y correlación.^{38,97} Estos cortes son libres de parámetros, pero son más apropiados para átomos y moléculas pequeñas, donde la densidad electrónica se corta exponencialmente, que para los sólidos, donde los agujeros son más difusos.

El parámetro μ provee el control sobre la velocidad de la función de amplificación $F_x^{GGA}(s)$ hacia el límite de variaciones lentas, $s \rightarrow 0$, y el límite de variaciones rápidas, $s \rightarrow \infty$, tomando como punto de referencia un valor fijo de $n(\mathbf{r})$. En el Capítulo 3 se discutió la importancia de recuperar $F_x^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow 0} 1$, pero también se mencionó que para el límite $s \rightarrow \infty$ existen tres posibilidades a explorar, $F_x^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \infty$ y $F_x^{GGA}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} c$, donde c es una constante que se relaciona con el incremento de la función de amplificación hacia un valor constante e igual a la cota local de Lieb-Oxford, o con el decaimiento de la misma hacia un valor determinado. El rango $0 \leq s \leq 3$ es la región importante para la mayoría de las propiedades, mientras que $0 \leq s \leq 1$ es relevante para la descripción de las regiones de los electrones de valencia en sólidos densamente empacados.¹²⁵ Esto hace que la no localidad deba ser más marcada en $s \geq 2$ para generar un DFA de mayor universalidad, además, la forma en que la función de amplificación se aproxima al límite $s \rightarrow \infty$ es crucial para obtener energías más precisas en átomos siempre y cuando se mantenga cautela, debido a que una sobreamplificación conlleva a una sobreestimación de las energías de atomización. Sin embargo, la satisfacción de los diferentes límites de variaciones rápidas de la densidad irremediamente conlleva a un cambio en la forma de la función de amplificación en $s \ll 1$ que, a pesar de ser pequeño, debido a que multiplica al valor local, puede resultar en un impacto significativo para el cálculo de las constantes de malla en sólidos. Para analizar la magnitud de este efecto consideraremos tres familias distintas de DFAs, cada una diseñada para satisfacer uno de los diferentes límites de variaciones rápidas de la densidad y que además recuperan la respuesta lineal LDA, en combinación con los cuatro valores de μ discutidos en la Sección 3.1.2. La primera de ellas corresponde a PBE, ecuación (3.31), para el que $F_x^{PBE}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 1 + \kappa$, con $\kappa = 0.804$; por el contrario, las familias ls(R)PBE, ecuaciones (3.33) y (3.34), tienen un máximo igual al

Tabla v.1: MAD para constantes de malla a_0 , módulos de compresibilidad B_0 y energías cohesivas E_{coh} , en Å, GPa y eV/átomo, respectivamente. Los cálculos se realizaron con VASP.

XC	μ			
	sol	MB	MGEA	mol
a_0				
PBE	0.028	0.053	0.069	0.075
lsPBE	0.030	0.051	0.065	0.072
lsRPBE	0.036	0.089	0.118	0.127
CAP	0.036	0.057	0.093	0.109
B_0				
PBE	8.025	12.238	15.637	17.230
lsPBE	7.799	11.892	15.329	16.637
lsRPBE	8.582	17.863	23.242	25.575
CAP	9.623	9.939	13.742	15.761
E_{coh}				
PBE	0.435	0.220	0.309	0.342
lsPBE	0.415	0.210	0.299	0.307
lsRPBE	0.305	0.420	0.571	0.642
CAP	0.570	0.354	0.581	0.704

de PW91 y posteriormente $F_x^{ls(R)PBE}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} 0$, mientras que para CAP, ecuación (3.42), $F_x^{CAP}(s) \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \infty$.

Además de las constantes de malla, a_0 , otras dos propiedades de interés a explorar son el módulo de compresibilidad B_0 y la energía cohesiva E_{coh} . En este punto vale la pena mencionar que, en general, las tendencias observadas en el desempeño relativo de los DFAs considerados puede depender del conjunto de prueba seleccionado y más particularmente en la diversidad de los sistemas sólidos. Debido a que el conjunto de prueba^{168,642} contiene elementos de todas las partes de la tabla periódica, con excepción de lantánidos y actínidos, nuestros resultados deberían ser capaces de proveer un panorama lo suficientemente justo e imparcial sobre la precisión de los funcionales.

Las desviaciones medias absolutas para las tres propiedades previamente mencionadas, separadas por funcional y por valor ascendente de μ , se muestran en la Tabla v.1, pero debido a problemas de convergencia con CAP, se omitieron los valores de Y. Independientemente del tipo de DFA, puede corroborarse claramente cómo el incremento de μ

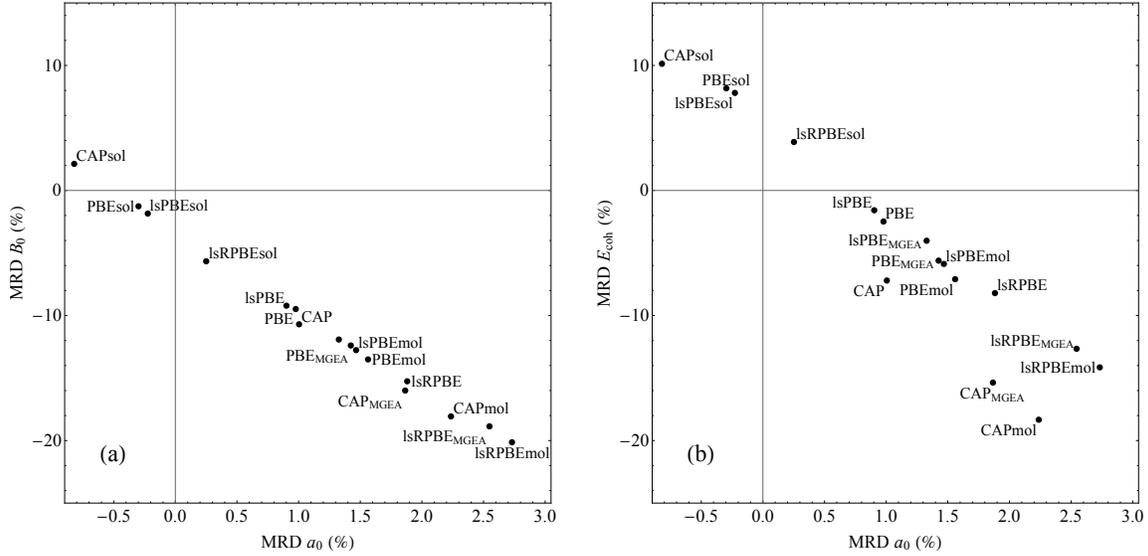


Figura 5.1: MRD de (a) constantes de malla vs módulos de compresibilidad y (b) constantes de malla vs energías cohesivas, para los funcionales mostrados en la Tabla v.1.

empeora simultáneamente la descripción de a_0 y B_0 , una situación conocida y estudiada desde hace más de una década. El MAD de a_0 con menor valor corresponde a PBEsol, mientras que el mayor a lsRPBE_{mol}: Además, con la sola excepción de μ_{sol} , el desempeño de lsPBE es mejor que PBE con el resto de los valores de μ . Respecto a E_{coh} , también se sabe que LDA sobreestima los valores. Debido a que un átomo aislado presenta un mayor gradiente de la densidad en comparación con un sólido, es de esperar que un GGA baje la energía en un átomo mucho más que en un sólido, reduciendo así la sobreestimación de E_{coh} . En este sentido, las aproximaciones con una función de amplificación poco pronunciada, como PBE y lsPBE, suelen desempeñarse bastante bien, mientras que los DFAs con un carácter más pronunciado, como lsRPBE o CAP, generan una sobrecorrección a LDA con la subsecuente subestimación de E_{coh} . La razón es que los grados de no homogeneidad de $n(\mathbf{r})$ en el sólido y el átomo son muy diferentes, tal que la disminución de la energía con respecto a LDA necesaria para generar una diferencia apropiada entre ambos puede lograrse a través de una $F_x^{GGA}(s)$ con un comportamiento moderadamente pronunciado.

Las constantes de malla y los módulos de compresibilidad a menudo son descritos por un funcional con la misma precisión pero con tendencias opuestas independientemente del

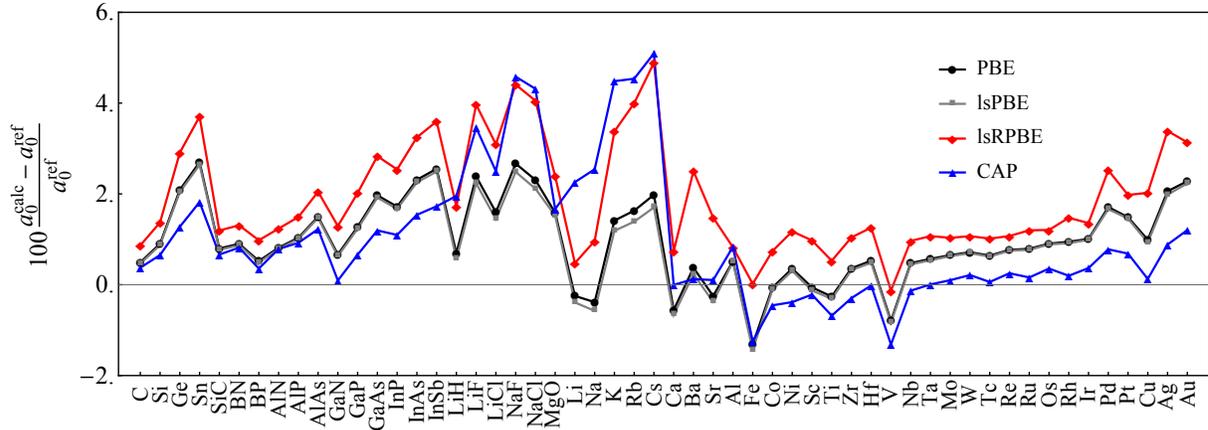


Figura 5.2: Desviación relativa de a_0 para los funcionales mostrados en la Tabla v.1 con $\mu = \mu_{MB}$.

valor de μ , es decir, una subestimación de a_0 va de la mano de una sobreestimación de B_0 y viceversa, como se muestra en la Figura 5.1(a). Sin embargo, lo mismo no es directamente aplicable para la correlación entre a_0 y E_{coh} , Figura 5.1(b).

En la Figura 5.2 se muestran los resultados para cada sólido con los cuatro DFAs aquí considerados. Por claridad únicamente se muestran los resultados para $\mu = \mu_{MB}$. Algunas de las mayores desviaciones relativas para a_0 se encuentran en los metales alcalinos (K, Rb y Cs) y sus sistemas iónicos LiX y NaX . Para estos sólidos, la desviación para a_0 aumenta con la carga nuclear y puede llegar a alcanzar 5% para el Cs. A su vez, como los metales alcalinos son suaves,⁶⁴³ sus valores de B_0 suelen ser inferiores a 5 GPa, y tienen un core altamente polarizable, tal que las interacciones de dispersión de largo alcance *core-core* pueden llegar a tener un efecto no despreciable en los resultados.⁶⁴⁴

Sumado a lo anterior, r_s en los metales alcalinos suele tener un mínimo en la posición de los átomos y un valor constante $2.5 \leq r_s \leq 3.3$, dependiendo del elemento, en la región intersticial, lo que le confiere un comportamiento cercano a un átomo libre que se origina por la superposición de las densidades del estado de valencia, pero s es casi cero en la región intersticial y lleva a diferencias despreciables entre LDA y GGA. No obstante, el valor de s para la región de separación *core-valencia* es considerablemente grande,^{404, 644, 645} lo que la convierte en la región decisiva para el valor de a_0 , haciendo que la forma final que adquiere la función de amplificación, y su derivadas, al sumar las contribuciones de intercambio y correlación, Figura 5.3, pueda ser mucho más importante en estos valores

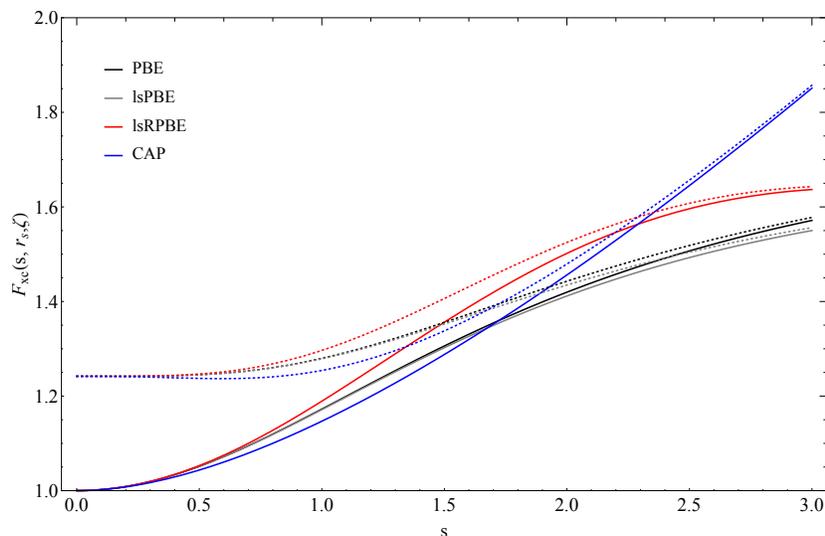


Figura 5.3: Funciones de amplificación de intercambio y correlación. La línea sólida corresponde a $r_s = 0$ y la punteada a $r_s = 3$. Todos con polarización de espín $\zeta = 0$ y $\mu = \mu_{MB}$.

de s que para otros sólidos.

Las tendencias para los metales de transición interna $3d$, $4d$ y $5d$ muestran que casi de manera general, de izquierda a derecha sobre un mismo nivel, *e.g.* de Ti a Cu, el MRD mantiene valores a la alza,^{646–648} con un comportamiento mucho más pronunciado para CAP y lsRPBE que para PBE y lsPBE.

Si ahora partimos desde una perspectiva enfocada más sobre la metodología del formalismo PAW, en la que se basa el código VASP, las funciones de onda monoeléctricas se expanden en ondas planas que ven a un pseudopotencial ultrasuave aumentado por ondas parciales centradas en los átomos. No obstante que en VASP estos pseudopotenciales se calibran para PBE, con el transcurso de los años se ha vuelto rutinario mantenerlos fijos al comparar el desempeño de nuevos DFAs en sistemas periódicos. Lo anterior puede dar pauta a debatir si esta decisión constituye o no una buena opción, ya que evidentemente hacerlo puede llevar a la introducción de un error difícil de cuantificar que, aunado a la elección del conjunto de base, ha llevado a la comunidad de estado sólido a medir la influencia de tales metodologías en la precisión de los resultados.^{649–655} Infortunadamente, la atención de Lejaeghere y colaboradores⁶⁵⁴ se centró en la comparación de las ecuaciones de estado para 71 cristales elementales de 15 métodos AE diferentes y 40 conjuntos de pseu-

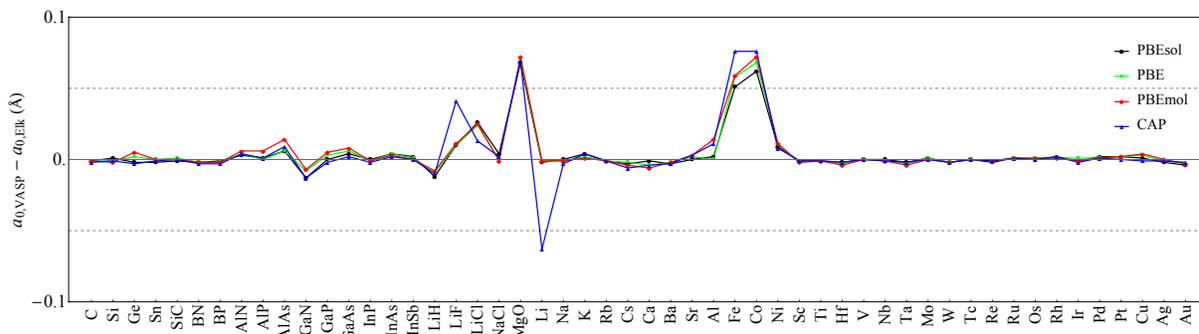


Figura 5.4: Comparación entre VASP y Elk para las constantes de malla en Å.

dopotenciales distintos, todos con el mismo funcional PBE. A pesar de que la conclusión a la que llegaron es que los diferentes códigos de estructura electrónica tienen un acuerdo bastante aceptable, con errores comparables a los experimentales independientemente del conjunto de base elegido, aún prevalece abierta la interrogante del impacto producido por el cruce entre el DFA del pseudopotencial y el de interés.

Para explorar esta situación primero elegiremos como punto de partida una misma familia de funcionales PBE con tres valores para μ , PBEsol, PBE y PBEsol, con los que compararemos los resultados obtenidos para a_0 y B_0 con VASP y Elk, que corresponden a las metodologías PAW y LAPW+LO con potencial completo, respectivamente. Posteriormente analizaremos el comportamiento con respecto a CAP con $\mu = \mu_{MB}$, cuya función de amplificación es significativamente distinta a los anteriores. Los valores se encuentran disponibles en el Apéndice B.

Los resultados en la Figura 5.4 para las constantes de malla muestran que independientemente del valor de μ en PBE, prácticamente no existe una diferencia significativa entre ambas metodologías. Lo mismo podría extrapolarse casi de forma general a los valores con CAP, sin embargo es posible encontrar diferencias considerables para los sistemas LiF, LiCl y los sólidos elementales de Li y Fe que van desde 0.013 Å para LiCl hasta 0.076 Å para Fe. Para estos sólidos la referencia experimental es el árbitro indiscutible que define a la metodología más acertada, pero lamentablemente la comparación no provee detalles concluyentes, pues revela que mientras Li y Fe están mejor descritos con VASP, LiF y LiCl lo están con Elk.

Por su parte, los valores en la Figura 5.5 para el módulo de compresibilidad no sugieren

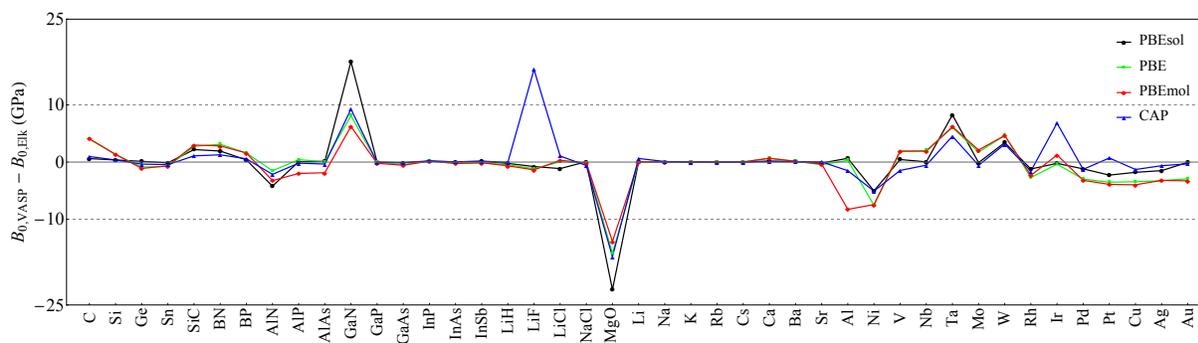


Figura 5.5: Comparación entre VASP y Elk para los módulos de compresibilidad en GPa.

una tendencia homogénea entre los tres miembros de la familia PBE, pero sus diferencias se encuentran en un rango aceptable de acuerdo a Lejaeghere y colaboradores, mientras que para CAP los únicos sistemas con diferencias mayores a 10 GPa son LiF y MgO. Además, también podemos notar que en el tercio derecho de la Figura 5.5, a partir de Al, los distintos funcionales muestran comportamientos dispares entre sí. El resto de los sólidos de la Figura 5.4 no forman parte de esta lista debido a que aquí sólo estamos considerando sistemas cúbicos.

Es importante remarcar que el ajuste realizado a las energías para la ecuación de estado de jellium en la Tabla v.1, y en las Figuras 5.4 y 5.5 se llevó a cabo sobre un rango estrecho de volúmenes que corresponden a alrededor del 10% con respecto al volumen de equilibrio que, por supuesto, incluye ambos lados, porque una diferenciación numérica bilateral es mucho más precisa que una unilateral. Todo este esfuerzo es con el objetivo de extraer valores fiables para el volumen, módulo de compresibilidad y la derivada con respecto a la presión del módulo de compresibilidad en el equilibrio. Realizar un ajuste sobre un rango mucho más amplio aparentemente mejoraría la calidad del ajuste sobre ese mayor intervalo, pero ello implicaría degradar los valores de las propiedades obtenidas en el equilibrio y, por tanto, le restaría viabilidad y rigurosidad a este análisis.⁶⁵⁶

La universalidad de una ecuación de estado es otro punto que se puede cuestionar, ya que incluso para metales simples en estructuras cristalinas fijas existe la posibilidad de transiciones de fase isoestructurales debidas al cruce de estados^{657,658} y transiciones electrónicas topológicas⁶⁵⁹ que muestran que, en realidad, no puede existir una ecuación de estado universal. En su lugar, es común referirse como ecuaciones de estado normales a

Tabla v.2: Porcentaje de la desviación relativa para c_0 , del grafito y h-BN. Para las celdas marcadas con el símbolo - no fue posible obtener el valor de equilibrio. Todos los cálculos se realizaron con VASP.

XC	Sólido	μ			
		sol	MB	MGEA	mol
PBE	Grafito	8.78	31.46	33.46	33.93
	h-BN	8.24	29.17	31.97	32.58
lsPBE	Grafito	8.60	27.18	29.22	29.58
	h-BN	8.49	26.56	29.05	29.60
lsRPBE	Grafito	-	37.37	35.24	34.46
	h-BN	37.74	40.20	38.33	37.58
CAP	Grafito	1.94	-	-	-
	h-BN	3.04	-	-	-

aquellas que predicen el comportamiento de un material en condiciones de altas presiones en ausencia de transiciones electrónicas. Estas últimas son las empleadas rutinariamente en los cálculos y pueden ser usadas para identificar transiciones electrónicas cuando ocurren desviaciones anormales o abruptas en la presión.⁶⁵⁶

De manera independiente a los análisis realizados con anterioridad, existen dos propiedades más que pueden usarse para conocer el desempeño de los funcionales y que no es muy común emplearla debido a que generalmente los errores cometidos por los funcionales son significativos. La primera corresponde a la constante de malla interlaminar de equilibrio, c_0 , de sólidos como el grafito y el h-BN,^{387,660-666} mientras que la segunda propiedad corresponde al band gap E_{gap}^{der} , definido en la ecuación (4.7), obtenido de la estructura de bandas.

Para el grafito y nitruro de boro hexagonal fijamos la constante de malla intralaminar a su valor experimental y variamos la constante de malla interlaminar. Los valores del MRD para los cálculos de c_0 se muestran en la Tabla v.2. Los resultados muestran un comportamiento análogo a los valores de a_0 , es decir, la sobreestimación de c_0 es mayor

Tabla v.3: MARD para el band gap de 21 aislantes y semiconductores. Los cálculos se realizaron con VASP.

XC	μ			
	sol	MB	MGEA	mol
PBE	51.59	48.14	46.94	46.49
lsPBE	51.06	48.31	47.17	46.75
lsRPBE	50.01	45.59	43.75	43.06
CAP	52.74	49.01	46.87	46.97

para valores más grandes de μ . También resulta notorio encontrar que CAPsol es el único funcional que proporciona los valores más cercanos a los experimentales, pero esto no es intencional, ya que se conoce muy bien que la característica principal de estos dos sistemas es que las interacciones dispersivas de London juegan un papel dominante para describirlos correctamente.^{387,660–666} Debido a que estos DFAs no se diseñaron para tomar en consideración dichas fuerzas, CAPsol puede contener una atracción debida a un traslape artificial entre dos planos hexagonales, donde es posible que existan densidades pequeñas pero con valores grandes de s . Adicionalmente, para sistemas débilmente interactuantes,^{667–672} se ha encontrado que los DFAs cuya función de amplificación diverge, como CAP, suelen producir superficies de energía potencial muy poco profundas, o sin ningún mínimo en absoluto, por lo que favorecen energéticamente valores más grandes de c_0 .⁶⁴⁴

Para continuar, en la Tabla v.3 se muestra el MARD del band gap para un conjunto formado por 21 aislantes y semiconductores.^{168,673} Como es de esperar, debido a la ausencia del término Δ_{xc} dado por las discontinuidades en las derivadas de la energía con respecto al número de electrones, ecuación (3.17), todas las combinaciones de los funcionales con μ tienen errores alrededor del 50%. Pero esto no es algo exclusivo de los sistemas periódicos, ya que lo mismo ocurre en las moléculas. Por otra parte, en caso de requerir mejores valores del band gap para este tipo de sistemas, es aconsejable utilizar funcionales híbridos, pero como se comentó en la Sección 3.1.4, su empleo en sistemas metálicos debe ser cauteloso.

Finalmente, resulta importante precisar una última observación de los valores en la

Tabla v.3. Una de las propiedades asociada a los funcionales que incorporan el decaimiento asintótico correcto $-1/r$ en el potencial de intercambio, como CAP, es desplazar la magnitud de la energía del LUMO en las moléculas.⁶⁷⁴ Debido a que el HOMO no se ve afectado, la consecuencia directa es que la diferencia $\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}$ se vuelve mayor para este tipo de funcionales. CAP tiene la peculiaridad de producir valores ligeramente positivos en determinadas regiones de su potencial, desplazando sin sustento físico aún más las energías del LUMO. Esto evidentemente mejora los valores del gap en las moléculas, pero como puede corroborarse en la Tabla v.3, lo mismo no es directamente extrapolable a sistemas periódicos, ya que CAP tiene las desviaciones con los mayores porcentajes de todo el grupo de funcionales para cada valor de μ , con la sola excepción de μ_{MGEA} .

5.1.2. GGAs con parámetros locales

En la Sección previa se mencionó que el valor de μ en la función de amplificación de un DFA en la ecuación (3.23) modula el peso dado a la dependencia de los gradientes. Se sabe que el cálculo de las entalpías de formación en sistemas finitos, como se muestra en la Tabla v.4, mejora cuando se incrementa la contribución de los gradientes a la energía de intercambio, y empeora cuando se reduce.^{130,675} Las constantes de celda, longitudes de enlace, energías cohesivas y barreras de reacción, por otra parte, muestran la tendencia contraria,^{125,428,434,676-680} por lo que recientemente se han propuesto diversas aproximaciones construidas con la intención de proveer buenas descripciones para propiedades en sistemas finitos e infinitos.^{404,413,423,427} Sin embargo, la magnitud de sus errores resulta generalmente en situaciones intermedias en comparación con los errores de DFAs diseñados para sistemas finitos y aquellos para sistemas infinitos.

Un posible camino para atenuar esta contrariedad, manteniendo fija la forma de un funcional, reside en refinar el término de la contribución de gradientes para la energía de correlación a través de la dependencia de la densidad derivada por Hu y Langreth,^{681,682} y por Rasolt y Geldart⁶⁸³ para el término β_{MB} obtenido por Ma y Brueckner,⁹⁵

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \beta_c = \beta_{MB} = 16(3/\pi)^{1/3} C_c(0) \approx 1.97563/3\pi^2 = 0.0667244. \quad (5.17)$$

Aquí, Rasolt y Geldart derivaron una representación analítica para $C(r_s)$, que posterior-

Tabla v.4: MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación del conjunto G3/99 evaluadas para LDA y PBE con cuatro valores no empíricos de μ , empleando el conjunto de base Def2-TZVPP.

LDA	μ			
	sol	MB	MGEA	mol
118.32	57.44	21.21	10.74	9.80

mente se empleó en el DFA de correlación P86,⁹⁹ con la forma

$$C_{RG}(r_s) = c_1 + \frac{c_2 + c_3 r_s + c_4 r_s^2}{1 + c_5 r_s + c_6 r_s^2 + c_7 r_s^3}, \quad (5.18)$$

donde $c_1 = 0.001667$, $c_2 = 0.002568$, $c_3 = 0.023266$, $c_4 = 7.389 \times 10^{-6}$, $c_5 = 8.723$, $c_6 = 0.472$ and $c_7 = 7.389 \times 10^{-2}$.

Por otro lado, la dependencia en la densidad de Hu y Langreth se ajustó toscamente por la expresión

$$\beta_{rev}(r_s) = \beta_{MB} \frac{1 + 0.1 r_s}{1 + 0.1778 r_s}, \quad (5.19)$$

empleada en la correlación GGA que llamaremos revPBE.¹⁵⁴ La reducción de β con respecto a r_s en promedio aumenta ligeramente las energías de atomización y disminuye las energías de superficie, respuestas dominadas por el comportamiento de $\beta(r_s)$ alrededor de $r_s = 0$; sin embargo, la forma numérica original de Hu y Langreth tiene una pendiente positiva para $\beta(r_s)$ en $r_s = 0$, mientras que la parametrización anterior tiene el signo contrario y como consecuencia provee una sobrecorrección significativa al DFA para el cálculo de átomos. Para evitarlo se ha propuesto un segundo modelo con una pendiente igual a cero en $\beta(r_s)$ cuando $r_s \rightarrow 0$ con la forma

$$\beta_{mod/HL}(r_s) = \beta_{MB} \frac{1 + a r_s (b + c r_s)}{1 + a r_s (1 + d r_s)}, \quad (5.20)$$

con $a = 1/2$, $b = 1$, $c = 1/6$ y $d = 0.29633$ en la correlación que nombraremos modPBE,⁶⁸⁴ y con el conjunto de parámetros $a = 3$, $b = 1.046$, $c = 0.1$ y $d = 0.1778$ para recuperar la pendiente positiva original de Hu y Langreth en la correlación que denominaremos hLPBE.⁶⁸⁴ La principal característica de las ecuaciones (5.19) y (5.20) es que se diseñaron tal que $\beta(r_s) \rightarrow \beta_{PBE}$ cuando $r_s \rightarrow 0$, y $\beta(r_s) \rightarrow \beta_{sol}$ cuando $r_s \rightarrow \infty$.

La relación entre los parámetros μ y β que provienen de las contribuciones de intercambio y correlación, respectivamente, debe modificarse ligeramente para asegurar que en todo momento se recupera localmente la respuesta lineal, esto es,

$$\mu(r_s) = \frac{\pi^2}{3}\beta(r_s), \quad (5.21)$$

lo que da lugar a cuatro expresiones distintas, dependiendo del aproximante de Padé que se utiliza para definir a $\beta(r_s)$, que corresponden a $\mu_{rev}(r_s)$ de la ecuación (5.19), $\mu_{mod}(r_s)$ de la ecuación (5.20) con el conjunto de parámetros para modPBE, $\mu_{HL}(r_s)$ de la ecuación (5.20) con el conjunto de parámetros para hIPBE y $\mu_{RG}(r_s)$ de las ecuaciones (5.17) y (5.18). Todas con un comportamiento análogo al de $\beta(r_s)$.

La implementación de estos parámetros locales es prácticamente directa para las aproximaciones de intercambio y las de correlación sin implicar un costo computacional extra, por lo que ahora podemos analizar la influencia conjunta de los límites asintóticos y el comportamiento de la función de amplificación con r_s para los funcionales PBE, lsRPBE, CAP y NCAP. De estos cuatro, lsRPBE tiene la particularidad de no sólo depender de μ_1 , sino también de un segundo parámetro α_1 que se encuentra relacionado al valor de μ_1 , esto hace que la sustitución de $\mu(r_s)$ en este funcional no sea directa, por lo que es necesario realizar una modificación en el término $(1 - e^{-\alpha_1 s^2})$ a $(1 - e^{-\alpha'_1 \mu_1 s^2 / \kappa})$ de la ecuación (3.34). Este cambio desacopla los valores μ_1 y α'_1 , pero mantiene intacta la forma de la función de amplificación ya que únicamente se está reescalando el valor de α_1 manteniendo la relación $\alpha_1 = \alpha'_1 \mu_1 / \kappa$.

Los nuevos funcionales que se obtienen a partir de este procedimiento reciben el nombre de lp PBE, lp lsRPBE, lp CAP y lp NCAP, denominados en conjunto como lp X, y sus correspondientes funciones de amplificación se muestran en la Figura 5.6. En ella podemos observar que a diferencia de sus progenitores con μ_{MB} , la adición de la dependencia en r_s proporciona otro grado de libertad que les confiere la capacidad de modificar y expandir su función de amplificación sobre un intervalo de valores definido por los límites del aproximante de Padé en cuestión.

Podemos ver a la familia GGA lp X como una emulación muy limitada de un meta-GGA en el sentido que r_s únicamente provee información sobre el régimen de $n(\mathbf{r})$, no

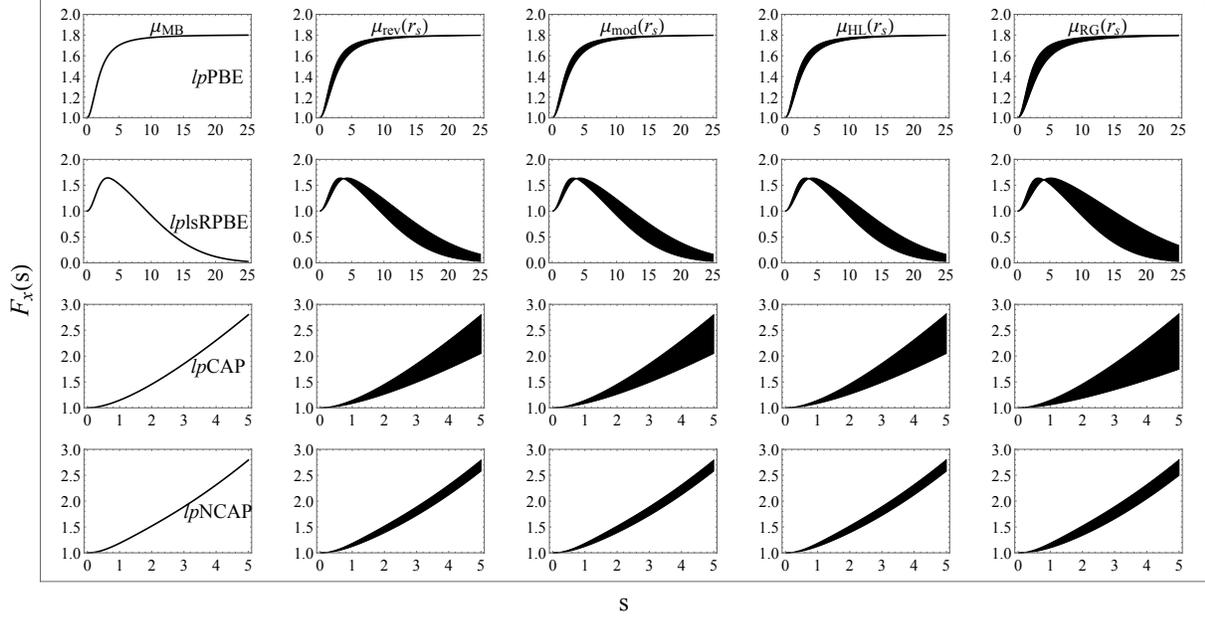


Figura 5.6: Aproximaciones de gradiente generalizado con parámetros locales para los límites $r_s \rightarrow 0$ y $r_s \rightarrow \infty$.

del tipo de enlace como $\alpha_{BE}(\mathbf{r})$ lo haría en un meta-GGA. Por otro lado, la ventaja que ofrecen estas aproximaciones con parámetros locales es que el potencial de intercambio

$$v_x(\mathbf{r}) = A_x n^{\frac{1}{3}} \left[\frac{4}{3} F_x^{GGA}(s) - \frac{t}{s} \frac{\partial F_x^{GGA}(s)}{\partial s} - \left(u - \frac{4}{3} s^3 \right) \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{1}{s} \frac{\partial F_x^{GGA}(s)}{\partial s} \right) \right], \quad (5.22)$$

donde

$$v_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x^{GGA}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (5.23)$$

$$E_x^{GGA}[n] = A_x \int n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) F_x^{GGA}(s) d\mathbf{r}, \quad (5.24)$$

$$t = \frac{\nabla^2 n}{(2k_F)^2 n}, \quad (5.25)$$

$$u = \frac{\nabla n \cdot \nabla |\nabla n|}{(2k_F)^3 n^2}, \quad (5.26)$$

está disponible en todos los programas de estructura electrónica que hacen uso explícito de $v_x(\mathbf{r})$ y pueden utilizarse en cálculos autoconsistentes, una limitante mencionada en la Sección 3.1.3 para los meta-GGAs en algunos códigos de estructura electrónica.

La implementación de los funcionales lpX se realizó en NWChem y VASP para tener una visión más completa acerca de su desempeño general en sistemas finitos e infinitos.

Tabla v.5: MAD, en kcal/mol, para las entalpías de formación estándar del conjunto G3/99 para la familia lpX empleando la base Def2-TZVPP.

X	C	μ_{MB}	$\mu_{rev}(r_s)$	$\mu_{mod}(r_s)$	$\mu_{HL}(r_s)$	$\mu_{RG}(r_s)$
$lpPBE$	PBE	21.21	29.97	29.14	26.84	25.89
	P86	41.58	46.52	45.01	47.93	46.71
$lpIsRPBE$	PBE	7.93	11.79	12.60	10.44	8.36
	P86	22.31	27.87	11.16	16.15	26.92
$lpCAP$	PBE	9.23	21.30	20.55	15.97	16.08
	P86	21.53	37.52	36.08	36.54	35.46
$lpNCAP$	PBE	19.94	28.24	26.42	24.86	24.35
	P86	5.97	13.58	12.33	7.14	6.94

Iniciaremos el análisis con los primeros, para los que la Tabla v.5 reúne los valores del MAD para el conjunto G3/99 tomando en consideración las correlaciones PBE y P86 con sus correspondientes valores de β_{MB} y $\beta(r_s)$, según sea el caso. Para mayor claridad, los funcionales mantienen el mismo orden, por fila y por columna, de la Figura 5.6.

Lo primero a notar de la Tabla v.5 es que independientemente de la correlación elegida, el empleo de parámetros locales conlleva a una penalización en los valores de las entalpías de formación, situación muy marcada para $lpCAP$ y en menor magnitud para el resto. Esto no se debe a que estemos comprometiendo las energías totales para las moléculas, sino que al utilizar valores de $\mu < \mu_{MB}$ estamos deteriorando las energías para los átomos, ya que en realidad nunca tocamos los límites $r_s \rightarrow 0$ ni $r_s \rightarrow \infty$, debido a que corresponden a situaciones donde $n(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$ y $n(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, respectivamente.

En la Tabla v.5 también es posible observar que $lpPBE$, $lpIsRPBE$ y $lpCAP$ muestran una mayor afinidad a la correlación PBE, mientras que $lpNCAP$ lo hace con P86. Para estas combinaciones, las parejas $\mu_{rev}(r_s) - \mu_{mod}(r_s)$ y $\mu_{HL}(r_s) - \mu_{RG}(r_s)$ muestran diferencias no mayores a 1.25 kcal/mol para la primera y 2.08 kcal/mol para la segunda.

Así como el desempeño energético de un funcional se evalúa principalmente a través de las entalpías de formación, la información estructural mostrada en la Tabla v.6 se

Tabla v.6: MAD, en Å, para las longitudes de enlace del conjunto T96-R1 para la familia lpX empleando la base Def2-TZVPP.

X	C	μ_{MB}	$\mu_{rev}(r_s)$	$\mu_{mod}(r_s)$	$\mu_{HL}(r_s)$	$\mu_{RG}(r_s)$
$lpPBE$	PBE	0.0163	0.0154	0.0154	0.0156	0.0157
	P86	0.0171	0.0169	0.0169	0.0166	0.0160
$lpIsRPBE$	PBE	0.0219	0.0205	0.0210	0.0213	0.0211
	P86	0.0223	0.0214	0.0219	0.0214	0.0208
$lpCAP$	PBE	0.0205	0.0182	0.0184	0.0190	0.0191
	P86	0.0207	0.0188	0.0190	0.0189	0.0186
$lpNCAP$	PBE	0.0232	0.0218	0.0220	0.0223	0.0224
	P86	0.0236	0.0227	0.0229	0.0224	0.0222

evalúa con el conjunto T96-R1²⁰³ al calcular las geometrías de equilibrio para 96 moléculas diatómicas. A diferencia de las tendencias obtenidas en la Tabla v.5, la información en la Tabla v.6 muestra el comportamiento contrario. Independientemente de la correlación, la inclusión de r_s reduce el MAD de las longitudes de enlace con respecto a los valores obtenidos en la columna de μ_{MB} . Esto ocurre porque las longitudes de enlace requieren de funciones de amplificación con un carácter suave, lo cual es propiciado por la información de r_s tanto en $\mu(r_s)$ como en $\beta(r_s)$. Además, con excepción de $lpCAP$ con $\mu_{HL}(r_s)$ o $\mu_{RG}(r_s)$ y $lpNCAP$ con $\mu_{RG}(r_s)$, los MADs de las longitudes de enlace con la correlación P86 son siempre mayores que las calculadas con PBE.

Tomando los datos conjuntos de las Tablas v.5 y v.6 podemos concluir que la correlación PBE es más adecuada para los funcionales $lpPBE$, $lpIsRPBE$ y $lpCAP$, y que la correlación P86 lo es para $lpNCAP$. Debido a que las combinaciones contrarias no representan una alternativa favorable para las moléculas porque en la mayoría de los casos tienen un MAD de alrededor de 10 kcal/mol mayor, no serán tomadas en consideración para los sistemas extendidos. Asimismo, con las correlaciones anteriores también podemos concluir que las descripciones más balanceadas entre los valores de las entalpías de formación y las longitudes de enlace para $lpPBE$, $lpIsRPBE$ y $lpNCAP$ se obtienen con $\mu_{RG}(r_s)$, pero

Tabla v.7: MAD, en Å, para las constantes de malla calculadas con la familia lpX .

X	C	μ_{MB}	$\mu_{rev}(r_s)$	$\mu_{mod}(r_s)$	$\mu_{HL}(r_s)$	$\mu_{RG}(r_s)$
$lpPBE$	PBE	0.053	0.043	0.044	0.046	0.047
$lpIsRPBE$	PBE	0.089	0.072	0.073	0.078	0.081
$lpCAP$	PBE	0.057	0.041	0.041	0.045	0.047
$lpNCAP$	P86	0.083	0.076	0.076	0.073	0.071

para $lpCAP$, con $\mu_{HL}(r_s)$.

El conjunto de sistemas periódicos está constituido por los mismos miembros de las Figuras 5.4 y 5.5. Para las constantes de malla, la Tabla v.7 muestra que la variación de μ y β con r_s en todos los funcionales disminuye el MAD para los cuatro diferentes aproximantes de Padé, principalmente debido a que se reduce la sobreestimación de los valores calculados para a_0 de la mayoría de los sistemas.

En contraste con las longitudes de enlace en las moléculas, las constantes de malla de la Tabla v.7 están mejor descritas con $\mu_{rev}(r_s)$ o $\mu_{mod}(r_s)$ por la sencilla razón que, a diferencia de los otros dos aproximantes de Padé, no tienen un máximo en $r_s \approx 0.2$, lo que ayuda a mantener una función de amplificación poco pronunciada dentro de la esfera atómica y en la región intersticial de los sólidos, favoreciendo, sobretodo, a los metales alcalinos discutidos en la Sección 5.1.1. Aquí la excepción a la regla es $lpNCAP$ que presenta un comportamiento completamente opuesto.

Recordemos que una observación importante realizada para la Figura 5.1(a) es que la sobreestimación de los valores de a_0 generalmente está acompañada de una mayor subestimación del módulo de compresibilidad. Debido a que esta subestimación de B_0 aumenta conforme μ también lo hace, y viceversa, deberíamos esperar que el comportamiento de los GGAs con parámetros locales sea el opuesto. Esto lo podemos corroborar en la Tabla v.8, donde los cambios son mucho más evidentes para $lpIsRPBE$ con $\mu_{rev}(r_s)$, cuya magnitud es de aproximadamente 3.2 GPa con respecto a su valor con μ_{MB} .

Como el módulo de compresibilidad mide la resistencia de un sólido a la compresión, $B_0 = V \partial^2 E / \partial V^2$ donde V es el volumen de la celda unitaria y E su energía total, podemos

Tabla v.8: MAD, en GPa, para los módulos de compresibilidad calculados con la familia lpX .

X	C	μ_{MB}	$\mu_{rev}(r_s)$	$\mu_{mod}(r_s)$	$\mu_{HL}(r_s)$	$\mu_{RG}(r_s)$
$lpPBE$	PBE	12.238	10.277	10.494	10.951	11.264
$lpIsRPBE$	PBE	17.863	14.697	15.135	15.947	16.481
$lpCAP$	PBE	9.939	9.015	9.012	9.234	9.319
$lpNCAP$	P86	18.028	16.790	16.664	16.288	16.079

Tabla v.9: MAD, en eV/átomo, para las energías cohesivas calculadas con la familia lpX .

X	C	μ_{MB}	$\mu_{rev}(r_s)$	$\mu_{mod}(r_s)$	$\mu_{HL}(r_s)$	$\mu_{RG}(r_s)$
$lpPBE$	PBE	0.220	0.214	0.244	0.211	0.208
$lpIsRPBE$	PBE	0.420	0.291	0.296	0.340	0.337
$lpCAP$	PBE	0.354	0.297	0.313	0.303	0.308
$lpNCAP$	P86	0.513	0.399	0.457	0.380	0.392

establecer que el coeficiente cuadrático de la expansión en gradientes *suaviza* o *endurece* a un sistema dependiendo del valor de μ que consideremos. En otras palabras, de los valores de la Tabla v.8 podemos concluir que los parámetros locales disminuyen la subestimación de la dureza de un material.

Finalmente, las energías cohesivas de la Tabla v.9 muestran que el MAD disminuye para $lpIsRPBE$, $lpCAP$, $lpNCAP$ pero aumenta para $lpPBE$ con $\mu_{rev}(r_s)$. Para explicarlo, recordemos que mientras que el coeficiente μ_{MB} favorece las energías de los átomos y empeora la de los sólidos, la introducción de los parámetros locales provoca que los funcionales pierdan precisión en los átomos y ganen en los sólidos, balanceando sus diferencias energéticas para E_{coh} . Sin embargo, $lpPBE$ con la elección de $\mu_{rev}(r_s)$ pierde más precisión en los átomos y gana más precisión en los sólidos, y como resultado empeora los valores de E_{coh} . De esta forma, los resultados presentados en esta Sección muestran que la inclusión de r_s en GGAs provee una descripción balanceada de sistemas periódicos y finitos.

5.2. Bases localizadas. Funciones gaussianas

Los métodos con ondas planas son en general más precisos, pero contienen diversos parámetros que no son tan fáciles de ajustar y que pueden influenciar los resultados en un sentido errático. Por tanto, la magnitud del error no puede cuantificarse rigurosamente sin la ayuda de una referencia externa. Limitaciones similares existen para las energías de atomización de moléculas obtenidas con GTOs u orbitales numéricos centrados en los átomos.⁶⁸⁵ A pesar de los progresos obtenidos en técnicas numéricas para sacar provecho de los cálculos de estructura electrónica, ninguna de estas técnicas tradicionales es capaz de suministrar, sin ambigüedad, energías de atomización para moléculas con precisión numérica arbitraria. La aplicación directa de aproximaciones de mallas uniformes o basados en transformadas de Fourier queda descartada porque es imposible proveer suficiente resolución para las variaciones rápidas de la función de onda cerca del núcleo. Otros conjuntos de base suelen estar obstaculizados por problemas de ortogonalidad que conllevan a situaciones algebraicas mal condicionadas con problemas residuales pequeños, pero finitos.⁶⁸⁶ Debido a este tipo de inconvenientes gran parte de la comunidad recurre al uso de métodos con pseudopotenciales,⁶³⁹ donde el carácter $Z/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ del potencial se reemplaza por uno más suave y que retiene aproximadamente las mismas propiedades del átomo con todos los electrones, pero la limitación es que este pseudopotencial introduce un error cuya magnitud es difícil de cuantificar.

Las ondas planas son más utilizadas en cálculos de sistemas periódicos debido a que su aplicación es directa y usualmente sólo se emplean DFAs sin EXX. A diferencia de los programas que hacen uso de ondas planas, existen alternativas que en su lugar emplean conjuntos de base tipo gaussianas, GTOs, que también pueden utilizarse para estudiar moléculas, polímeros, capas bidimensionales y sistemas cristalinos manteniendo el mismo nivel de teoría independientemente de la dimensionalidad del sistema.^{627,687-689} Por otro lado, recientemente se realizó una propuesta que combina ondas planas con funciones localizadas. En analogía con el método PAW de Blöchl, en esta metodología se representa a la densidad en una base de ondas planas para la región intersticial y en las regiones cercanas al núcleo la densidad es representada en términos de GTOs.⁶⁹⁰⁻⁶⁹⁴

Evidentemente existen ventajas y desventajas entre una u otra alternativa.^{695–699} Los cálculos con ondas planas para sistemas sólidos, en particular, son usualmente más rápidos tanto para la energía como para el cálculo de gradientes en comparación con los GTOs, aunque los primeros suelen requerir más memoria cuando se emplean pseudopotenciales de norma no conservada. Por otro lado, como se menciona en el Apéndice A, los electrones de core no se tratan explícitamente dentro de la aproximación por ondas planas y su presencia es considerada a través del uso de pseudopotenciales.^{700,701} Una ventaja de las ondas planas reside en la facilidad para calcular las fuerzas atómicas debido a que sólo se encuentran presentes las fuerzas de Hellmann-Feynman, mientras que la evaluación de las fuerzas de Pulay con GTOs consume mucho más tiempo y su programación es más complicada.^{702,703} Además, el tamaño del conjunto de base con ondas planas puede especificarse con un único parámetro, es decir, el valor de corte para la energía cinética. A mayor valor, mejor es el conjunto de base. Por su lado, a lo largo de los años para casi todos los elementos se han desarrollado conjuntos de base con GTOs que incrementan su calidad, pero debido a potenciales problemas de dependencias lineales su transferibilidad a sistemas periódicos no es directa.^{704,705} En particular, los conjuntos de base que incluyen funciones gaussianas muy difusas, como 6-31++G(d,p) o aug-cc-pVDZ, representan situaciones críticas para sistemas periódicos, y los exponentes de la mayoría de este tipo de bases deben ser reajustados.^{706,707}

Los cálculos con ondas planas son intrínsecamente periódicos en las tres dimensiones espaciales, un sistema, independientemente de ser molécula, capa bidimensional o un cristal, siempre se encontrará definido en una caja tridimensional que se llena uniformemente por ondas planas, a menos que se utilicen métodos para desacoplar las interacciones electrostáticas artificiales.^{708,709} Esta situación es diferente en virtud de la naturaleza local de las funciones gaussianas. Un aspecto fundamental del uso de ondas planas es que el cálculo de la energía no se ve afectado por el error de superposición de base, esto es particularmente atractivo en los cálculos de procesos de adsorción caracterizados por energías de interacción de carácter moderado. Este no es el caso con GTOs, para las que es necesario recurrir a metodologías, como el método de *counterpoise*,⁷¹⁰ para realizar correcciones aplicadas comúnmente *a posteriori* sobre las estructuras de equilibrio. Finalmente, el con-

siderable costo computacional que involucra el cálculo de EXX con ondas planas,^{711,712} merma el uso de DFAs híbridos en cálculos con estas bases que, como se dijo en la Sección 3.1.4.1, en muchos casos suelen ser más precisos que sus contrapartes puramente locales. Esto hace que el número de cálculos que involucran a este tipo de aproximaciones sea relativamente limitado.^{232,233,713-736} Por el contrario, la evaluación de EXX con GTOs es prácticamente directa y el empleo de aproximaciones híbridas no está sujeto a las mismas limitaciones metodológicas y de esfuerzo computacional.^{687,737}

5.2.1. Sistemas porosos

Los sólidos porosos⁷³⁸ se emplean en un rango amplio de aplicaciones modernas; ejemplos de ellos podemos encontrarlos en el grafito, los materiales metal-orgánicos, metal-inorgánicos o las zeolitas, cuyo rango de aplicación incluye servir como catalizadores,⁷³⁹⁻⁷⁴¹ cribas moleculares para adsorción selectiva,⁷⁴²⁻⁷⁴⁵ catálisis heterogénea o intercambiadores iónicos.⁷⁴⁶ Ello debido a su diversidad de propiedades fisicoquímicas, entre las que podemos destacar tamaños de celda, cavidades, área superficial, presencia de heteroátomos y diversificación estructural, además, a diferencia de los tectosilicatos, las zeolitas son particularmente conocidas por exhibir una alta porosidad que les confiere una baja densidad.⁷⁴⁷

A pesar de la importancia industrial de las zeolitas, su síntesis aún no es del todo entendida y típicamente estas se basan en series extensas de pruebas donde se utilizan diferentes organocaciones y condiciones para producir nuevas estructuras.⁷⁴⁸⁻⁷⁵¹ Debido a que las zeolitas silícicas son metaestables con respecto a α -cuarzo y tienen tendencia a colapsar después de calcinarlas,^{744,752} suele emplearse la entalpía de transición, ΔH_{tra} , con respecto a su fase más estable para obtener tendencias de sus estabildades.⁷⁵³⁻⁷⁵⁷

Como complemento a las técnicas de caracterización experimentales, los cálculos de estructura electrónica han contribuido exitosamente a entender mejor estos materiales,⁷⁵⁸⁻⁷⁶⁰ donde la eficiencia de la DFT permite realizar estudios comparativos sobre un amplio grupo de estructuras de zeolitas, incluso aquellas con celdas unitarias considerablemente grandes.⁷⁵⁸ Pero como quedó mostrado en el Capítulo 3, la utilidad de los resultados con DFT está fuertemente ligada al tipo de funcional empleado para evaluar la contribución

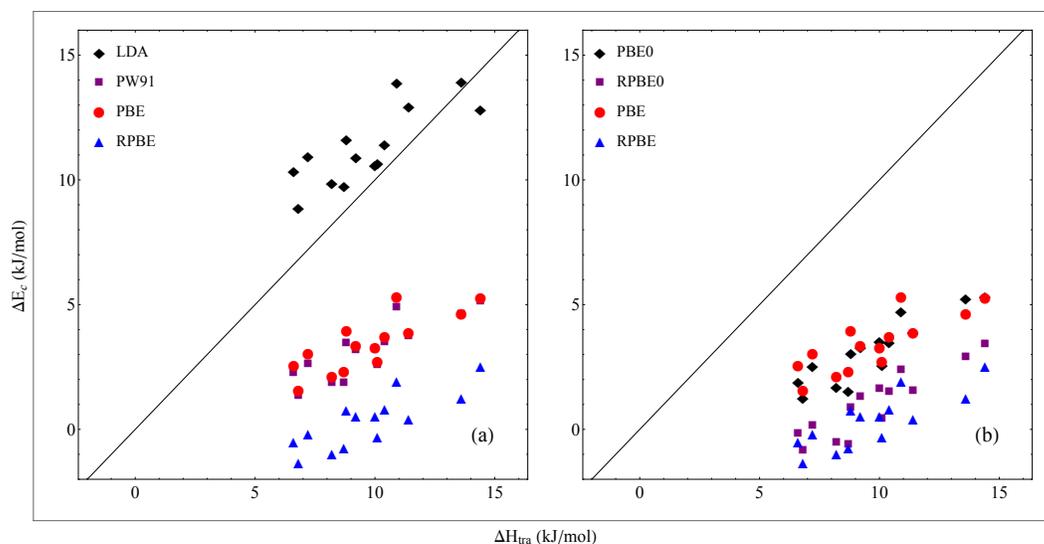


Figura 5.7: Comparación entre ΔE_c y ΔH_{tra} , relativas a α -cuarzo, para (a) LDA y tres GGAs indicados en la leyenda, y (b) los dos GGAs indicados en la leyenda y sus híbridos globales.

E_{xc} a la energía total, y dependiendo de la propiedad que deseamos calcular, en algunas ocasiones se suele dar mayor énfasis al desempeño del funcional en aspectos estructurales, termodinámicos, etc.

La mayoría de las comparaciones en la literatura acerca del desempeño de distintos funcionales en zeolitas lo hacían sobre pocos sistemas,^{304,761–779} y sólo recientemente se estudiaron sobre conjuntos de mayor tamaño.^{758,759,780–783} De estos, uno en particular formado por α -cuarzo, AFI, AST, CFI, CHA, FAU, FER, IFR, ISV, ITE, MEL, MFI, MTW, MWW y STT,⁷⁸³ resulta atractivo por su diversidad estructural y disponibilidad de referencias experimentales para ΔH_{tra} y volumen molar V ,^{753–755} para comparar el efecto de la condición de grandes valores de s , ecuación (3.28), presente en PW91 y en la familia de funcionales lsPBE y lsRPBE, llamados en conjunto como lsX. Elegiremos CRYSTAL14 para implementar y probar estos funcionales con el conjunto de base de Ahlrich TZVP optimizada para cálculos periódicos,⁷⁸⁴ que en diversos trabajos ha mostrado estar casi libre del error de superposición de base.^{783,785,786}

Un detalle cualitativo importante de resaltar es que a lo largo de estas comparaciones, las estructuras optimizadas con DFT corresponden a las geometrías de equilibrio a 0 K, mientras que las referencias experimentales se determinaron a partir de conjuntos de datos

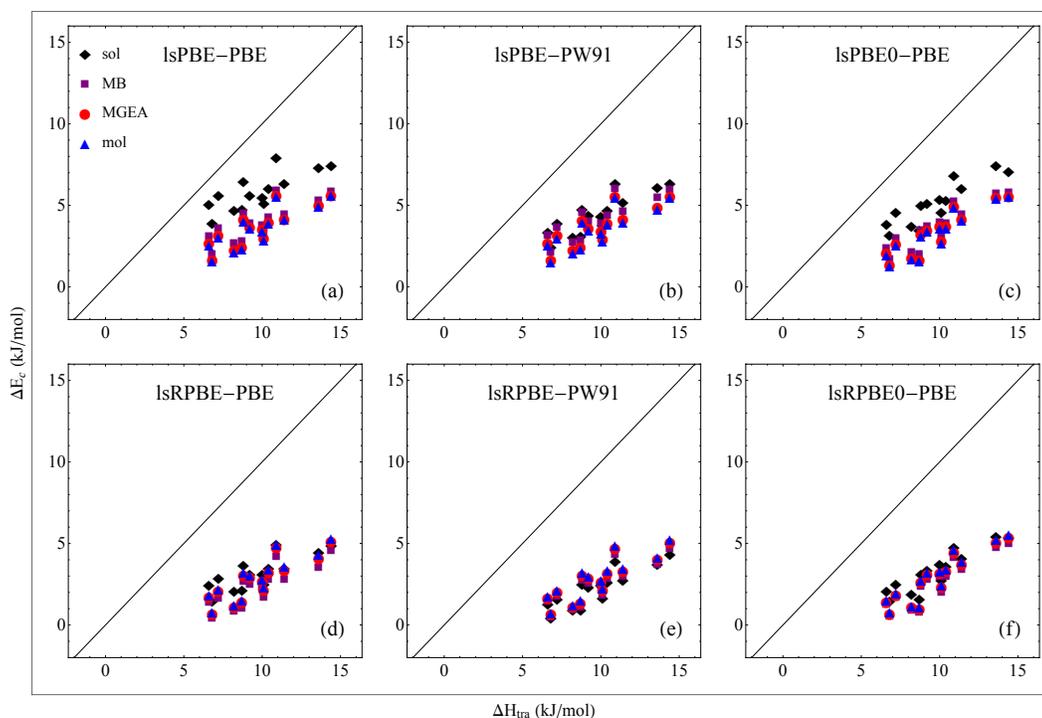


Figura 5.8: Comparación entre ΔE_c y ΔH_{tra} , relativas a α -cuarzo, para (a)-(c) la familia lsPBE con PBE, PW91 y su híbrido con correlación PBE, respectivamente, y (d)-(f) análogamente para la familia lsRPBE.

medidos a temperatura ambiente, o en algunas circunstancias, a temperaturas inferiores. Por tanto, es normal esperar cierta diferencia en las constantes de malla debidas a la expansión térmica, positiva o negativa, del sistema real. Esta expansión térmica se ha estudiado para algunos de los sistemas considerados aquí, *e.g.*, α -cuarzo e IFR.^{787,788} Una estimación determinada en esos trabajos indica que la diferencia relativa de las constantes de malla entre 298 K y 0 K es usualmente menor que 0.5%. Por lo tanto, podemos asumir que la omisión de la expansión térmica, en general, no afecta las tendencias obtenidas.

Ya que LDA es una buena elección para sólidos, en la Figura 5.7 iniciamos comparando las energías calculadas, ΔE_c , con ΔH_{tra} de ese peldaño con respecto a PW91, PBE y RPBE. A lo largo de estas comparaciones, la línea diagonal representa la correlación exacta entre ΔE_c y ΔH_{tra} . La Figura 5.7(a) muestra que, con excepción de un punto (ISV), la aproximación local proporciona valores de ΔE_c ligeramente sobreestimados, pero que proveen muy buen acuerdo con las referencias experimentales. Por el contrario, los GGAs subestiman las entalpías de transición, y de estos tres, RPBE provee el peor acuerdo con el

experimento. Una forma común de mejorar el desempeño termodinámico de un funcional es agregar un porcentaje de intercambio exacto, Sección 3.1.4. No obstante, la Figura 5.7(b) muestra que 25 % de EXX en PBE0 y RPBE0 empeora ligeramente las diferencias de energía de PBE y mejora marginalmente las de RPBE, respectivamente.

Respecto al efecto del límite $s \rightarrow \infty$ en un funcional, sería de esperar que los lsX tengan una conducta similar a la de PW91 por ser su predecesor. La figura 5.8 muestra el comportamiento para los lsX, con los cuatro valores de μ utilizados en la Sección 5.1. Para la familia lsPBE en la Figura 5.8(a)-(c), se observa que los valores de ΔE_c se acercan más a los experimentales independientemente del valor de μ . Lo mismo puede concluirse para familia lsRPBE en la Figura 5.8(d)-(f). En general, para los lsX el acuerdo ΔE_c con ΔH_{tra} mejora con respecto a los funcionales sin el decaimiento apropiado para $s \rightarrow \infty$, esto es más claro si se comparan RPBE con lsRPBE y PBE con lsPBE de las Figuras 5.7(a) y 5.8(a), respectivamente, los cuatro con $\mu = \mu_{MB}$.

El cambio en el funcional de correlación, Figura 5.8(b) y (e), en ambos casos degrada las diferencias de energía con $\mu = \mu_{sol}$ pero deja casi intactos ΔE_c para el resto de los valores de μ . Esto también puede observarse al incluir 25 % de EXX en las Figura 5.8(c) y (f). Por otra parte, una característica notable de los lsX es que en general los valores de ΔE_c en la Figura 5.8, se encuentran mas agrupados que aquellos DFAs que no incluyen el límite asintótico de la ecuación (3.28) en la Figura 5.7.

A pesar de las mejoras con los lsX, independientemente de cambiar el funcional de correlación o de incluir intercambio exacto, las diferencias de energía están subestimadas con respecto a los valores experimentales. El motivo reside en las amplias cavidades presentes en estos sistemas, para los que las interacciones de dispersión juegan un papel fundamental para definir su estructura y función, por ejemplo, en las aplicaciones que involucran la adsorción de moléculas pequeñas sobre la superficie de esas cavidades.⁷⁸⁹⁻⁷⁹¹ Por lo que cualquier método computacional empleado para estudiar estos materiales debe proveer una descripción tan precisa como sea posible de estas interacciones⁷⁹²⁻⁷⁹⁵.

Las fuerzas de dispersión de London, una subclase de fuerzas de van der Waals, son interacciones que pueden ocurrir entre átomos separados, moléculas o fragmentos moleculares. En ellas, los momentos dipolares o multipolos transitorios creados por las fluctua-

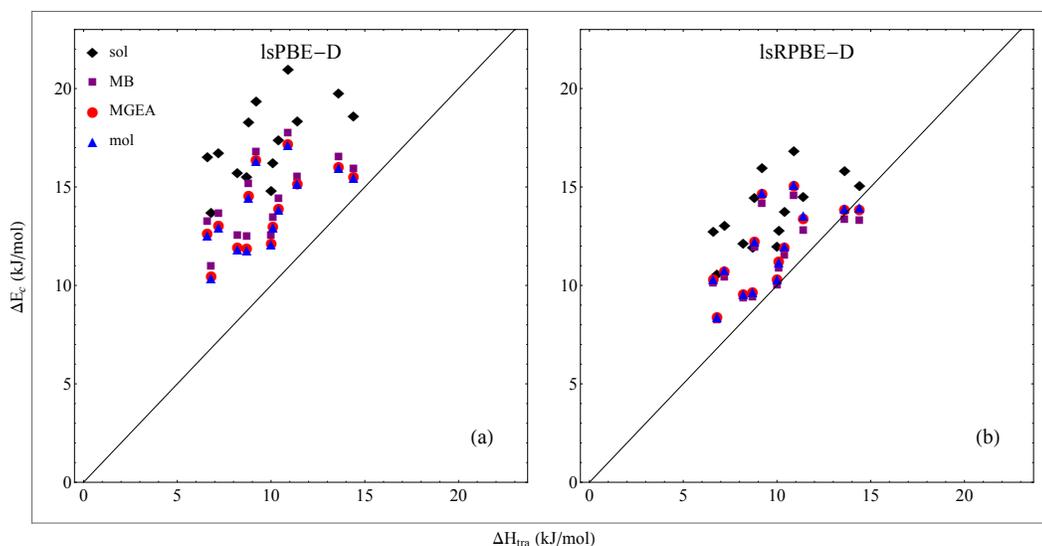


Figura 5.9: Comparación entre ΔE_c y ΔH_{tra} , relativas a α -cuarzo, para (a) la familia lsPBE y (b) la familia lsRPBE, todos considerando correcciones de dispersión.

ciones en la densidad electrónica inducen momentos correlacionados, con una atracción coulombica neta atractiva, en las especies de sus vecindades, lo cual da lugar al decaimiento $-1/r^6$ de la interacción con la separación interatómica r . Pero los funcionales locales son incapaces de proporcionar los efectos de largo alcance de las interacciones de van der Waals y, de hecho, se ha mostrado que la DFT falla para sistemas donde estas fuerzas son lo suficientemente significativas.^{171, 645, 796–804}

En principio, la descripción de las interacciones débiles deberían encontrarse en el término E_{xc} de la ecuación (2.20), y más específicamente en la contribución de la correlación, pero la naturaleza local de los DFAs los hace incapaces de incluir correlaciones no locales entre electrones. Por esta razón se han diseñado múltiples sugerencias para mejorar el tratamiento de la dispersión,^{292, 388, 805–811} las cuales se han clasificado en una escalera análoga a la de Perdew en función de la sofisticación del método.⁸¹² Por su simplicidad, las correcciones empíricas tienen la historia más larga y son, quizás, las más ampliamente utilizadas. Su variante más popular simplemente agrega un término a la energía total, por tanto, pertenece al primer peldaño de la escalera anteriormente mencionada y se conoce como DFT-D,^{388, 805}

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} - s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_d(R_{ij}) \quad (5.27)$$

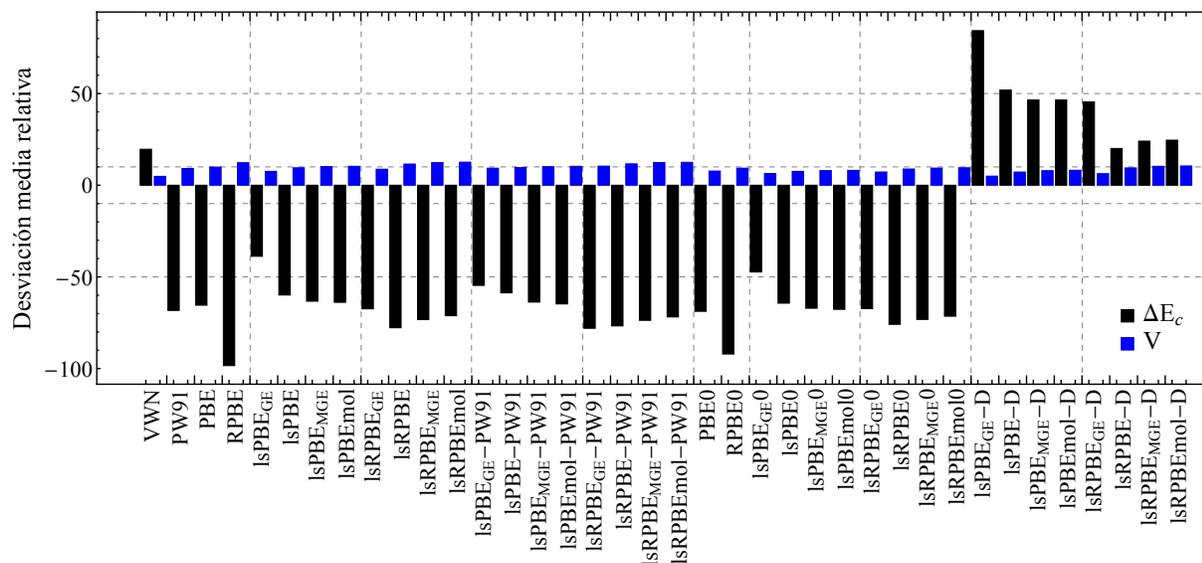


Figura 5.10: MRD para los volúmenes molares V y las energías calculadas ΔE_c , por unidad de SiO_2 relativas a α -cuarzo, para los diferentes funcionales considerados.

donde N es el número de átomos, R_{ij} es la distancia interatómica entre el átomo i y el átomo j , C_6^{ij} es el coeficiente de dispersión para el par atómico ij , y s_6 es un factor de escalamiento global cuyos valores dependen del funcional. La función de amortiguamiento f_d evita singularidades para valores pequeños de R y remueve las contribuciones de las interacciones de corto alcance. Esta se encuentra dada por

$$f_d(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha_G(R_{ij}/R_0-1)}}, \quad (5.28)$$

donde R_0 es la suma sobre los radios atómicos de van der Waals y el valor de $\alpha_G = 20$ provee correcciones mayores a distancias intermedias, mientras deja las situaciones de enlaces covalentes marginalmente afectadas. Finalmente, un promedio geométrico para la evaluación de los coeficientes de dispersión con la forma $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$ es comúnmente utilizado por que produce mejores resultados que otras opciones posibles.

El factor de escalamiento s_6 de la ecuación (5.27) adquiere un valor específico para cada DFA. Para evaluarlo se necesitan los valores de las energías de interacción para un rango amplio de moléculas débilmente enlazadas con la mayor variedad posible de tamaños y arreglos. Los conjuntos de referencia de Hobza y colaboradores,^{545–547,549,813} contienen una gama diversa de sistemas que incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones dispersivas, electrostáticas, electrostáticas/dispersivas, interacciones entre hidrocarburos

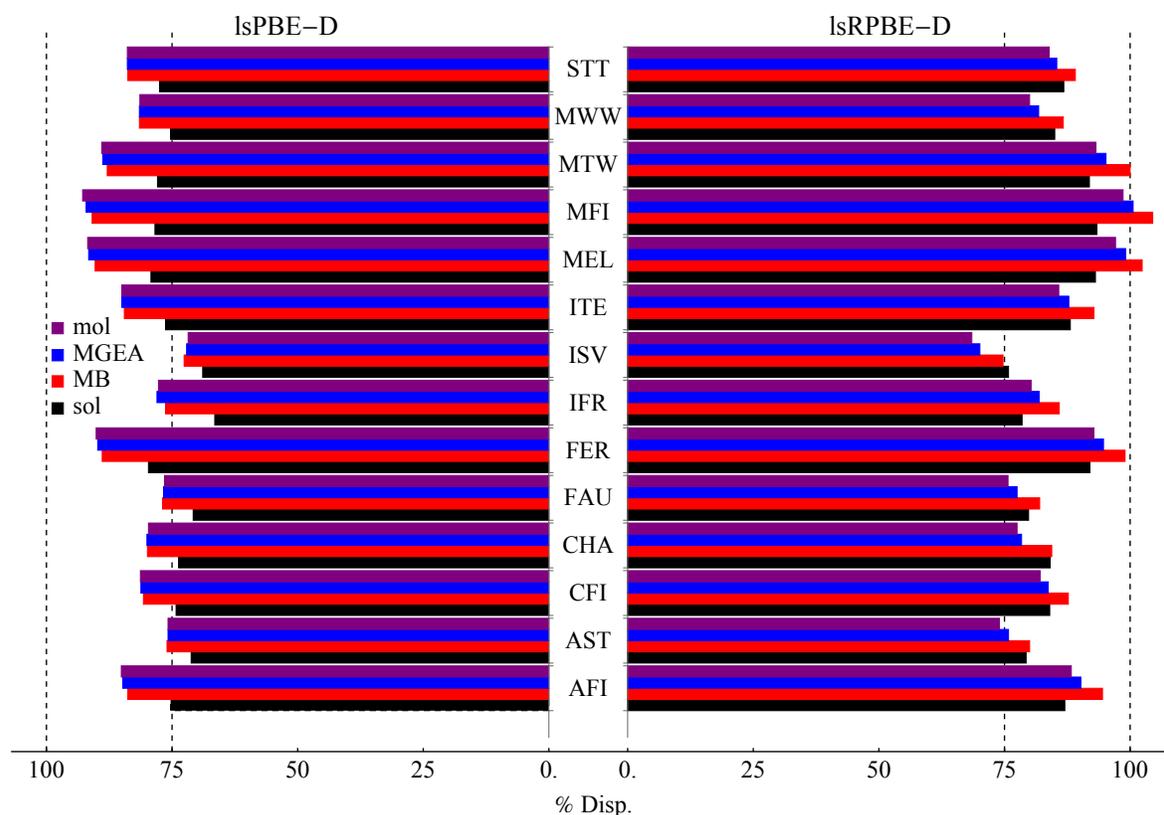


Figura 5.11: Porcentaje de dispersión con respecto a α -cuarzo para lsPBE-D y lsRPBE-D con $s_6 = 0.7$.

alifáticos, anillos aromáticos, agua, alcoholes, aminas, halógenos, entre otros, que los convierte en una opción adecuada para calibrar los coeficientes s_6 para los lsX.⁸¹⁴

La figura 5.9 muestra claramente que la corrección de dispersión es crucial para obtener una descripción cuantitativa aceptable de la estabilidad relativa de estos compuestos porosos, observación que también ha sido corroborada para otros sistemas o para otros funcionales.⁷⁹²⁻⁷⁹⁵ Las dos familias lsPBE-D y lsRPBE-D en la Figura 5.9(a) y (b), respectivamente, proveen el orden correcto de la estabilidad del conjunto de zeolitas con respecto a α -cuarzo independientemente del valor de μ .

Para obtener un panorama de todos los funcionales, la Figura 5.10 recopila el MRD para ΔE_c y V . Todos los valores de ΔE_c están por debajo del 12.6% de desviación con respecto a los experimentales, aquí LDA tiene la menor desviación, seguido por lsPBEsol-D, lsPBEsol0 y lsRPBEsol-D, mientras que los mayores MRD se obtienen con lsRPBEmol con las correlaciones PBE y PW91. Con respecto a V , LDA vuelve a tener la menor desviación y lsRPBE-D es el siguiente funcional GGA que más se le aproxima, mientras

que RPBE y RPBE0 tienen las mayores desviaciones con 98 % y 84 %, respectivamente.

Sin embargo, en la Figura 5.10 no podemos evitar dejar desapercibido que los valores de V para los lsX sin contribuciones de dispersión pasan de ser subestimados, a estar sobreestimados después de la corrección. Además, se observa que esta situación es más evidente para la familia lsPBE-D que para la familia lsRPBE-D. Esto parecería contraintuitivo dado el mejor desempeño que mostró la familia lsPBE con respecto a lsRPBE en la Figura 5.8, pero la explicación reside en que la corrección de la ecuación (5.27) tiende a sobreestimar la contribución de dispersión en sistemas periódicos, porque el coeficiente de dispersión s_6 se obtuvo para moléculas, no para sólidos.⁸¹⁵ Por tal motivo, podemos inferir que el buen desempeño mostrado por lsRPBE-D en la Figura 5.9 se debe, hasta cierto punto, a una cancelación de errores, *i.e.*, la considerable subestimación de V obtenida con lsRPBE es compensada por una contribución de dispersión sobreestimada en lsRPBE-D.

Para corroborar lo anterior, en la Figura 5.11 consideramos un mismo valor $s_6 = 0.7$ para comparar la fracción de la contribución de la energía de dispersión, E_D , a la energía total con respecto a α -cuarzo de la forma

$$\% Disp = 100 \frac{E_D^{zeo} - E_D^{cua}}{E_{zeo} - E_{cua}}. \quad (5.29)$$

Con estos valores podemos aseverar que la familia lsRPBE-D agrega más contribución de dispersión que la familia lsPBE-D, esto es más evidente para AFI, FER, ITE, MEL, MFI y MTW. Las únicas excepciones son para AST con $\mu = \mu_{sol}$ e ISV con $\mu = \mu_{sol}$ y $\mu = \mu_{MGEA}$.

De manera general, los resultados revelan que todos los funcionales sin correcciones de dispersión, con excepción de LDA, subestiman ΔE_c , pero después de incluir estas contribuciones los valores ya no son subestimados y se acercan más a las referencias experimentales.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Las disociaciones de enlaces no son bien descritas por las aproximaciones al funcional de la densidad, ya que dan lugar al surgimiento artificial de cargas fraccionarias en las especies disociadas. En estas circunstancias, el carácter local de los funcionales los hace incapaces de describir la deslocalización del agujero de intercambio, con el resultado de proporcionar energías inferiores que las establecidas por el teorema del ensamble. La razón es que sus contribuciones se basan en densidades del agujero de intercambio y correlación que integran a -1 . Esto es correcto para cualquier especie con un número entero de electrones, pero en un fragmento parte del agujero alrededor de uno de sus electrones también se está localizado en el otro fragmento y, por tanto, el agujero exacto integra a un valor entre cero y -1 .

Una fracción de intercambio exacto aminora esta situación porque favorece a los números enteros de electrones, el carácter no local mejora la descripción del agujero de intercambio y, además, genera una cancelación de errores entre su comportamiento cóncavo y el convexo de los funcionales. Pero debe prestarse mucha atención a su proporción por dos razones, (*i*) valores cercanos al 100 % puede hacer que esta cancelación ya no sea sistemática y haya oscilaciones en la energía a lo largo de las especies con ocupaciones fraccionarias y (*ii*) Hartree-Fock, o su cálculo con los orbitales de Kohn-Sham, es libre del error de autointeracción para un electrón, pero no para el error de muchos cuerpos. Su desviación del comportamiento lineal para sistemas de uno o dos electrones es pequeña, pero puede ser grande y positiva para densidades de muchos electrones.³³⁶

Se sabe, además, que los funcionales híbridos locales no están libres del error de autointeracción para un electrón, y aún se discute si lo están para el de muchos cuerpos,^{258,455,479} ya que el segundo requiere forzosamente del primero. No obstante, los cálculos demuestran que estos producen las menores desviaciones con respecto a todo el conjunto formado por 221 funcionales. M06-HF es el único funcional que logró valores competitivos como para colocarse en las mejores posiciones, pero esta situación es artificial porque se debe al comportamiento oscilatorio de la curva de la energía, donde parte de sus valores se encuentran en regiones positivas y otros en las negativas.

Obtener funcionales libres del error de autointeracción de muchos cuerpos aún permanece pendiente en DFT. Se ha establecido que para lograrlo debe garantizarse que el funcional está construido a partir de una función de onda debidamente antisimetrizada, en otras palabras, que debe satisfacer la condición de N-representabilidad. Para corroborarlo realizamos la prueba propuesta por Ayers y Liu⁴⁸⁶ con un conjunto de átomos y moléculas sobre 104 funcionales. Los resultados mostraron que aproximadamente 20 % del conjunto logró tener un resultado satisfactorio, nueve LDAs, nueve GGAs, tres híbridos globales y uno local. Sin embargo, se precisó que la característica principal de la mayoría de esas aproximaciones es que la energía de los átomos se encuentra considerablemente subestimada.

Un camino para mejorar esta situación fue propuesto por Ludeña y colaboradores,^{816,817} quienes concluyeron que las condiciones de N-representabilidad de la matriz de densidad de segundo orden son suficientes no sólo para caracterizar cualquier aproximación al funcional de la densidad, sino al mismo funcional universal de Hohenberg y Kohn. Esta afirmación convierte a la propuesta en una alternativa tentadora que seguramente será objeto de análisis en un futuro cercano, sin embargo, las condiciones de N-representabilidad de dicha matriz no se conocen por completo, pero a pesar de ello, la imposición de las condiciones conocidas ha mostrado dar muy buenos resultados.⁸¹⁸⁻⁸²⁶

Durante el tiempo que tome elucidar la incorporación de las restricciones de N-representabilidad para construir funcionales que satisfagan rigurosamente el teorema del ensamble, la comunidad que aprovecha estos comportamientos curvos para definir descriptores químicos, en la conocida teoría de reactividad química, continuará encontrando

un nicho de oportunidades para aplicar conceptos como la dureza química y la electrofilicidad. Los resultados de las durezas químicas obtenidas a través de ajustes cuadráticos para cálculos con ocupaciones fraccionarias, para las 223 moléculas del conjunto G3/99, con 13 funcionales de los peldaños LDA, GGA, meta-GGA e híbridos globales, demostraron que los valores de la curvatura son distintos en los intervalos deficiente y abundante de electrones, debido a las discontinuidades en la derivada de la energía con respecto al número de electrones y que estos valores disminuyen conforme se suben los peldaños de la escalera de Jacob.

La consecuencia directa este resultado es que las definiciones de la electrofilicidad o los poderes electrodonador y electroceptor se encuentren mal condicionadas al no distinguir las durezas químicas, sin embargo, generamos un modelo cuadrático que incorpora la información de las discontinuidades de las derivadas a través de las diferencias de I y A , calculadas por diferencias finitas, con las energías del HOMO y LUMO, de la especie neutra. Los nuevos poderes electrodonador y electroceptor obtenidos distinguen los diferentes valores de la dureza química y reproducen, cualitativamente, las curvas de la energía como función del número de electrones. Este nuevo método de interpolación mantiene la simplicidad de los modelos de Parr y Pearson⁵⁷⁵ y el de Gázquez, Cedillo y Vela.⁶⁰⁴ Su aplicación sobre sistemas de interés químico será objeto de estudio en investigaciones futuras.

Los resultados anteriores contribuyen a estudiar los errores cometidos por los funcionales, a lo largo de la escalera de Jacob, para identificar sus deficiencias y buscar alternativas para desarrollar nuevas aproximaciones. Para aplicaciones prácticas, sin embargo, es necesario incluir en nuestro campo de estudio a los sistemas periódicos. Para ello, elegimos cuatro familias de aproximaciones cuyos comportamientos en el límite de valores grandes s corresponden a tres asíntotas diferentes: 0.0, 1.804 e ∞ . Mostramos que las aproximaciones PBE y lsPBE describen bien las constantes de malla, módulos de compresibilidad y energías cohesivas de los sólidos fuertemente enlazados, mientras que lsRPBE y CAP adquieren las mayores desviaciones debido a que sobreestiman las propiedades en los metales alcalinos y sus halogenuros. Con respecto a los dos sistemas laminares, ningún funcional fue capaz de reproducir el valor experimental de la constante de malla interlaminar porque

no contienen correcciones dispersivas. Aquí la única excepción fue CAPsol, cuyos valores pueden deberse a interacciones no intencionales proveniente de traslapes artificiales entre los planos hexagonales. Los valores del band gap, por otra parte, mostraron la usual desviación de alrededor del 50 %.

La comparación de las constantes de malla y los módulos de compresibilidad, obtenidos con VASP y Elk, sugiere que no es significativo el error introducido por el empleo de pseudopotenciales calibrados con PBE cuando mantenemos fijo este funcional y únicamente variamos μ . Pero cuando cambiamos a un funcional, CAP, con una naturaleza completamente distinta a la de PBE, encontramos diferencias dentro del intervalo 0.013-0.076 Å en las constantes de malla únicamente para cuatro de los 53 sistemas: LiF, LiCl, Li y Fe. Los módulos de compresibilidad, en estas mismas condiciones, sólo mostraron diferencias mayores a 10 GPa en LiF y MgO.

La magnitud de los errores obtenidos con los funcionales anteriores, una vez más ponen de manifiesto que ningún GGA, no empírico, que provea buenos valores para las entalpías de formación de moléculas también lo hará para las constantes de malla o las energías cohesivas en sistemas periódicos. Esto permanece válido independientemente del límite asintótico que hayamos elegido. Así que, para mejorar la universalidad de un GGA es necesario considerar funcionales más sofisticados. Una alternativa no empírica es a través de la dependencia de la densidad en el coeficiente cuadrático de la expansión en gradientes. Estas aproximaciones con parámetros locales modifican su función de amplificación entre un intervalo de valores definido. Aplicamos esta metodología para dar lugar a *lp*PBE, *lp*lsRPBE, *lp*CAP y *lp*NCAP. Estos funcionales obtuvieron un incremento en el error para el cálculo de las entalpías de formación del conjunto G3/99, pero mejoraron las longitudes de enlace. Además, mostramos que en sistemas periódicos, las constantes de malla y los módulos de compresibilidad también se mejoran cuando se incluyen los parámetros locales. Lo mismo ocurrió para las energías cohesivas con *lp*lsRPBE, *lp*CAP y *lp*NCAP, pero no de manera general para *lp*PBE.

Evidentemente una mejor comparación de los funcionales debería incluir la predicción de estructuras y propiedades para sistemas de interés práctico, por ejemplo los catalizadores, que contienen vastos sistemas de cavidades que les confieren una área superficial

extensa. Motivados por el interés generalizado en las zeolitas, analizamos el efecto de la satisfacción del decaimiento de la función de amplificación de las familias lsPBE y lsRPBE, y los comparamos con LDA, PBE y RPBE en la descripción de la estabilidad relativa para un conjunto de 15 zeotipos. Los resultados mostraron que LDA provee una buena descripción para la estructura y estabilidad de estos materiales, pero todos los GGAs subestiman las diferencias energéticas independientemente de satisfacer el decaimiento asintótico, cambiar la correlación o de incluir intercambio exacto. En acuerdo con otros trabajos,⁷⁸¹⁻⁷⁸³ también mostramos que la dispersión es la contribución clave para describir a estos materiales y, después de considerarla con la metodología empírica de Grimme, los resultados tuvieron un mejor acuerdo con respecto a las referencias experimentales. La mejor descripción energética se obtuvo con lsRPBE-D, sin embargo, también proveímos indicios que su buen desempeño podría deberse a que la subestimación energética de lsRPBE es compensada por una contribución sobreestimada de la dispersión en lsRPBE-D. Por lo anterior, el uso de metodologías no empíricas para incluir las contribuciones dispersivas es, sin duda, una alternativa interesante para realizar estas comparaciones y analizar si las tendencias obtenidas pueden mejorarse. Asimismo, en este conjunto únicamente incluimos materiales neutros, mientras que los sistemas basados en intercambio iónico son más relevantes para muchas aplicaciones de catálisis o separación. A pesar de que podemos esperar que los resultados obtenidos para estos sistemas sean transferibles a zeolitas no neutras, es necesario realizar las pruebas para comprobarlo.

Para finalizar, de manera general podemos decir que el análisis sistemático de los resultados que competen a cálculos en sistemas finitos e infinitos, muestran el progreso en el diseño de aproximaciones cada vez más precisas y capaces de satisfacer la mayor cantidad posible de restricciones físicas. Con la emergencia de los funcionales híbridos locales se ha dado un gran paso en la minimización del error de autointeracción. Sin embargo la mayoría involucra por lo menos un parámetro empírico para determinar los límites de la contribución local y la de intercambio exacto. Este es un aspecto que va a constituir una línea de estudio en los próximos años y que, sin lugar a dudas, tendrá un impacto significativo en la aplicación exitosa de estas aproximaciones. Por otra parte, aún quedan interrogantes y estudios pendientes para garantizar la construcción de funcionales de intercambio y co-

rrelación a partir de funciones de onda antisimétricas. Los resultados obtenidos muestran que sólo hasta años recientes la comunidad científica volcó su atención al tema y comenzó a cuestionarse con seriedad el impacto de la N-representabilidad en los funcionales. Poco se ha hecho al respecto y esperamos que las conclusiones de este trabajo ayuden a motivar su investigación. A su vez, durante nuestro análisis de la satisfacción de diferentes límites asintóticos en los funcionales para cálculos en sistemas periódicos, pudimos darnos cuenta que los límites de la precisión de las aproximaciones de gradiente generalizado aún no se han alcanzado y queda un margen para mejorarlo. Nuestra construcción de funcionales no empíricos con parámetros locales nos ayudó a obtener una mejora parcial en este sentido. Fuimos capaces de diseñar un funcional de gradiente generalizado, $lpDFA1$, comparativamente simple con respecto a la forma de NCAP, y con un desempeño mejor que este e igual al del meta-GGA SCAN en las entalpías de formación, mientras que en los sistemas periódicos mostramos que esta metodología sirve para disminuir las desviaciones en varias propiedades de interés, pero debido a que para estos últimos aplicamos la metodología a funcionales ya existentes, queda pendiente el diseño de nuevas aproximaciones y su aplicación a problemas de catálisis heterogénea. Respecto a los sistemas porosos, la importancia de considerar a las interacciones débiles fue rotunda. Debido a que esta, en principio, debe ser considerada a través de la contribución de correlación, el diseño de nuevas aproximaciones que la incluyan, como VV10,⁸²⁷ pero con parámetros no empíricos, es una alternativa atractiva para explorar.

Apéndices

Apéndice A

Métodos con ondas planas

Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven empleando un conjunto de base para aproximar la función de onda del hamiltoniano periódico. Idealmente este conjunto de base debe ser eficiente y simple, dos requisitos que pueden cubrirse por las ondas planas en el espacio real. El teorema de Bloch establece que cualquier función propia monoeléctronica $\psi_{n,\mathbf{k}}$ de un hamiltoniano periódico puede expandirse usando un conjunto de base de la forma

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^n e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{A.1})$$

donde \mathbf{G} es cualquier vector de malla recíproco y las cantidades por determinar son los coeficientes $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^n$.

De la ecuación anterior puede observarse que la función de onda es dependiente de la zona de Brillouin designada por n y \mathbf{k} . Para cierto valor de \mathbf{k} dentro de una zona de Brillouin determinada, la función se expande como una suma sobre una base discreta, finita, determinada por \mathbf{G} . Sin embargo, en la práctica, la suma infinita se trunca, y condiciona el conjunto de toda \mathbf{G} a $G \leq G_{max}$, que limita la elección de \mathbf{G} a aquellos vectores contenidos dentro de una esfera de radio G_{max} . Este parámetro de corte es de gran importancia en los cálculos de estado sólido ya que controla el número de ondas planas que serán utilizadas por el código.

El empleo de ondas planas para aproximar la función de onda de hamiltonianos para sistemas cristalinos lo introdujo Slater en 1937.⁸²⁸ Es ventajoso utilizar tal expansión por

la simplicidad previamente descrita y el moderado costo computacional en el tratamiento de ondas planas. Sin embargo, surge un serio problema cuando se intenta describir apropiadamente la región cercana al núcleo debido al comportamiento oscilatorio de la función de onda. No obstante, la región nuclear en un sólido está lo suficientemente protegida de los niveles exteriores químicamente relevantes. Además, los electrones que ocupan las regiones internas en un sólido tienen un comportamiento no muy distinto de los electrones que conforman a un átomo libre y el potencial al que se encuentran sujetos puede reemplazarse por un pseudopotencial que provee extremos suaves en la región cercana al núcleo y requieren sólo unas cuantas ondas planas para describirlo.⁶³⁹

A.1. Método PAW

El método de onda aumentada por proyector (PAW), originalmente introducida por Blöchl,⁸²⁹ representa un intento para lograr simultáneamente eficiencia computacional de la metodología de pseudopotenciales y la precisión del método de ondas planas aumentadas linearizadas con potencial completo, descrito en la Sección A.3, el cual a menudo se considera como referencia en cálculos de estado sólido. A diferencia de la aproximación de pseudopotenciales, el método PAW incluye las características nodales de los orbitales de valencia y asegura la ortogonalidad entre las funciones de onda de valencia y core. En la aproximación PAW, las funciones de onda de todos los electrones (AE) ψ_n^{AE} se reconstruyen a partir de pseudo (PS) funciones de onda a través de una transformación lineal^{829, 830}

$$|\psi_n^{AE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle) \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS}\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Las pseudo funciones de onda ψ_n^{PS} , donde n es el índice de banda, son cantidades variacionales que se expanden en ondas planas. En las regiones entre las esferas PAW que rodean a los átomos, las ψ_n^{PS} son idénticas a las funciones de onda AE ψ_n^{AE} , pero dentro de las esferas, las ψ_n^{PS} son comúnmente una mala aproximación a la función de onda exacta y se emplean únicamente como una herramienta computacional. Las ondas parciales AE ϕ_n^{PS} son soluciones de la ecuación de Schrödinger esférica relativista escalar para una energía de referencia de un átomo sin polarización de espín, ε_i , en el régimen de

valencia para un momento angular l_i ,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^{AE}\right) |\phi_i^{AE}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{AE}\rangle, \quad (\text{A.3})$$

donde v_{eff}^{AE} es el componente esférico del potencial AE. El índice i se emplea como una abreviatura para la energía de referencia ε_i , los números cuánticos de momento angular (l_i, m_i) y las coordenadas atómicas \mathbf{R}_i . Las pseudo ondas parciales ϕ_i^{PS} carecen de nodos y son idénticas a las ondas parciales AE afuera del radio de core r_c . Estas últimas, además, coinciden continuamente con ϕ_i^{PS} dentro de estas esferas.

Las funciones de proyección p_i^{PS} se encuentran restringidas a ser duales con respecto a las ondas parciales y se construyen a partir de un procedimiento de dos pasos. Primero, las funciones intermedias χ_i se calculan como

$$|\chi_i\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\nabla^2 - v_{eff}^{PS}\right) |\phi_i^{PS}\rangle, \quad (\text{A.4})$$

donde v_{eff}^{PS} es el componente esférico del pseudopotencial efectivo, que puede escogerse arbitrariamente dentro del radio r_c , pero que debe coincidir con v_{eff}^{AE} para $r \geq r_c$. El segundo paso consiste en construir las funciones de proyección, que son combinaciones lineales de χ_i con

$$|p_i^{PS}\rangle = \sum_j (B_{ij}^{-1}) |\chi_j\rangle, \quad B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j \rangle, \quad (\text{A.5})$$

tal que ϕ_i^{PS} y p_i^{PS} son duales, $\langle p_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$ y $\langle \mathbf{r} | p_i^{PS} \rangle = 0$ para $r > r_c$.^{830,831}

Las pseudo ondas parciales son soluciones exactas de una ecuación generalizada de valores propios de Kohn-Sham con la forma

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^{PS} + \sum_{i,j} |p_i^{PS}\rangle D_{ij} \langle p_i^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle = \varepsilon_k \left(1 + \sum_{i,j} |p_i^{PS}\rangle Q_{ij} \langle p_i^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle, \quad (\text{A.6})$$

con las energías de compensación Q_{ij} y los parámetros de fuerza de un centro D_{ij} definidos por

$$Q_{ij} = \langle \phi_i^{AE} | \phi_j^{AE} \rangle - \langle \phi_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle, \quad (\text{A.7})$$

$$D_{ij} = \left\langle \phi_i^{AE} \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^{AE} \right| \phi_j^{AE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^{PS} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle. \quad (\text{A.8})$$

La densidad de carga que corresponde a un estado propio AE ψ_n^{AE} ,

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi_n^{AE} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_n^{AE} \rangle \quad (\text{A.9})$$

está compuesta por tres contribuciones,

$$n(\mathbf{r}) = n^{PS}(\mathbf{r}) - n^{PS,1}(\mathbf{r}) + n^{AE,1}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.10})$$

donde

$$n^{PS}(\mathbf{r}) = \langle \psi_n^{PS} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (\text{A.11})$$

es una pseudodensidad de carga expandida en una base de ondas planas, mientras que

$$n^{PS,1}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{PS} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_i^{PS} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_j^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (\text{A.12})$$

y

$$n^{AE,1}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{AE} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_i^{AE} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_j^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (\text{A.13})$$

son pseudo y densidades de carga AE en el sitio que se expanden en mallas radiales centradas en los átomos. La descomposición de las funciones de onda y de la densidad de carga son la base del método PAW, esto es, una pseudofunción de onda carente de nodos y la correspondiente pseudodensidad de carga son determinadas por resolución de una ecuación de Kohn-Sham generalizada en una base de ondas planas, y posteriormente la función de onda AE exacta y la densidad de carga que manifiestan el carácter nodal completo se reconstruyen por sustracción de los pseudotérminos en el sitio y la adición de los términos exactos en el sitio, ambos expandidos en una malla radial. Una descomposición análoga sin términos cruzados entre las contribuciones en el sitio y las ondas planas puede realizarse para todos los valores de operadores, y en particular para la energía electrónica se tiene que

$$E = E^{PS} - E^{PS,1} + E^{AE,1}. \quad (\text{A.14})$$

El método PAW se suele presentar como una propuesta AE, lo cual es correcto en el sentido que describe las características nodales de los orbitales de valencia, que además son correctamente ortogonalizados con respecto a las funciones de onda de core. Sin embargo, al estar basado en una aproximación de core fijo, no es un método AE en el sentido que todos los estados propios AE se tratan autoconsistentemente, pero esta aproximación prevalece legítima para el cálculo de la mayoría de las propiedades de moléculas o sólidos. Sólo en dos situaciones puede cuestionarse dicha legitimidad, a saber: (i) conlleva a una

subestimación sustancial de las energías de excitación $s-d$ en metales de transición interna $3d$ y (ii) los efectos de relajación de core pueden afectar el resultado de los cálculos de cambios de estado a nivel de core.⁶⁹⁷ Para remediarlo, recientemente Marsman y Kresee⁸³² propusieron el método PAW de core relajado que incluye la optimización autoconsistente de la densidad de carga de core y que preserva la ortogonalidad entre los orbitales de core y valencia.

A.2. Método APW

El método de pseudopotenciales es muy útil para una gran diversidad de situaciones, pero la elección del pseudopotencial es hasta cierto punto arbitrario pues se pierde la información en las regiones cercanas al núcleo. La primera mejora a la calidad de la base se logró por el conjunto de ondas planas aumentadas, APW, $\{\phi_{\mathbf{G}}^{APW}\}$.^{35,828} El método APW está motivado por el distinto comportamiento de los electrones dependiendo si están cerca o lejos del núcleo. En este método, el espacio se particiona en las regiones intersticial, I , y de *muffin tin*, MT . La región del MT está limitada por una esfera de radio R_{α} alrededor de cada átomo, donde los electrones se comportan de una forma similar a aquella de los electrones en un átomo libre. Aquí la esfera comprende las regiones donde se aplicarán el pseudopotencial, mientras que la región intersticial es el espacio entre las regiones del MT donde los electrones lejanos del núcleo se comportan como partículas libres. Las ondas planas son apropiadas para tratar a los electrones de este tipo, mientras que las funciones atómicas lo son para describir los electrones de la región del MT . Tal descripción puede formularse como

$$\phi_{\mathbf{G}}^{APW}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & r \in I \\ \sum_{l,m} a_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^{\alpha}, \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

donde α es un índice para diferenciar los MT s y $Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}')$ son armónicos esféricos.

Las funciones de base $\phi_{\mathbf{G}}^{APW}$ consisten en ondas planas para la región intersticial que son aumentadas dentro de las esferas del MT con soluciones radiales de las ecuaciones de Schrödinger atómicas. Los símbolos \mathbf{k} , \mathbf{G} y \mathbf{r} mantienen sus significados usuales y V

es el volumen de la celda unitaria en el espacio real. El coeficiente $a_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ y E deben determinarse, y u_l^α son funciones radiales a través de las cuales la ecuación de Schrödinger se resuelve numéricamente. Cada función radial corresponde a la solución del electrón α con energía E .

La determinación de los parámetros $a_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ se lleva a cabo imponiendo a la onda plana la condición que debe coincidir con la función dentro del MT sobre toda la superficie de la esfera. Posteriormente, cada onda plana se expande en $r = r_{MT}$ en armónicos esféricos, los cuales proveen un número infinito de coeficientes que deben truncarse a algún valor l_{max} . La condición de que ambas funciones deban coincidir en los límites de la esfera requiere que el número de nodos por unidad de longitud de las ondas planas (G_{max}) sea similar a aquel de las funciones angulares (l_{max}), $R_\alpha G_{max} = l_{max}$.⁸³³

El método APW no tiene un elevado uso práctico hoy en día debido a su dependencia en la energía, ya que para describir apropiadamente un estado propio $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, la energía E de ese estado debe igualarse a su valor propio, pero es este valor lo que estamos buscando. La búsqueda, por tanto, debe partir de una suposición inicial de $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$, para la cual se evalúan las funciones APW, y los resultados se utilizan para evaluar E en la siguiente iteración y así sucesivamente. Es por tal motivo que este método se vuelve demasiado lento para aplicarse a sistemas complejos, haciendo necesario buscar alternativas para lograr mejorar la metodología.

A.3. Método LAPW

En el método de ondas planas aumentadas linearizadas, LAPW,^{639,834,835} la función radial $u_l^\alpha(r', \varepsilon_{n,\mathbf{k}})$ se expresa como una expansión en series de Taylor de dos términos que introduce una corrección al componente APW análogo. Las funciones radiales LAPW consisten del mismo número de funciones radiales evaluadas a una energía linearizada fija E_0 y un nuevo término, su derivada con respecto a la energía, calculada también en E_0 ,

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{n,\mathbf{k}}) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{n,\mathbf{k}}) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)}. \quad (\text{A.16})$$

La diferencia energética del segundo término permanece desconocido y, en consecuencia, un nuevo coeficiente $b_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ aparece en la expresión completa de la función de base LAPW $\phi_{\mathbf{G}}^{LAPW}$,

$$\phi_{\mathbf{G}}^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & r \in I \\ \sum_{l,m} \left[a_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} n_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + \right. \\ \quad \left. + b_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) \right] Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^{\alpha} \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Los coeficientes $a_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ y $b_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ que representan los pesos relativos de u y \dot{u} aquí generan la coincidencia entre la función radial y la onda plana, tanto en valor como en pendiente en el radio MT. Además, los LAPWs le proveen a la base la flexibilidad necesaria para describir apropiadamente las funciones propias con energías propias cercanas a las de la energía de linearización, la cual se mantiene fija.

La selección de la energía de linearización E_0 no es universal, por el contrario, una energía diferente se usa para cada momento angular l , confiriéndole un carácter tipo s , p , d o f al conjunto de base. En consecuencia, E_0 se reemplaza por un conjunto $E_{1,l}^{\alpha}$ seleccionado adecuadamente, hasta $l = 3$. Si $l > 3$, puede ocuparse un valor fijo de la energía para todo l . El mismo procedimiento puede emplearse tal como en el método APW, pero la ecuación secular por resolver aquí se vuelve lineal en la energía y todos los valores propios se pueden obtener con una sola diagonalización de la matriz secular, a diferencia del método APW.⁶³⁹

A.4. Método LAPW+LO

A pesar que el método LAPW se encuentra entre las técnicas más precisas para cálculos de estructura electrónica en sólidos cristalinos, tiene algunos inconvenientes, el más importante de ellos surge de la linearización misma. Los electrones que yacen cerca del núcleo se llaman estados de *core* y, como se mencionó con anterioridad, se comportan como electrones en un átomo libre a la vez de no tener un papel imprescindible en los enlaces químicos y deben yacer completamente dentro de la esfera del MT. Sin embargo, algunos estados lejanos del núcleo pueden filtrarse del MT, quedando atrapados en la

región intersticial. Tales estados son denominados de valencia y tienen una participación muy activa en el enlace químico.

Como un tercer grupo, los electrones con la misma l pero con un número cuántico principal distinto al de los electrones de valencia, llamados estados de valencia bajos, localizados entre los estados de core y de valencia, igualmente pueden tener un papel importante en los enlaces. Para átomos con tales estados, también llamados de semicore, las funciones de base son sólo aproximadamente ortogonales a los estados de semicore. Las energías podrían, entonces, tener una dependencia lineal en la energía de linearización E_l . La base LAPW es una buena elección sólo para valores propios cercanos a esta energía. Los electrones de valencia que comparten el mismo l con los estados de semicore son descritos pobremente, ya que el valor de E_l elegido es cercano al valor propio de las bandas de semicore. Conforme E_l es incrementado hacia las bandas de valencia, los estados de semicore comenzarán a ser pobremente descritos y sus valores propios incrementarán. En algún punto, E_l traslapará con las energías propias de valencia y un estado fantasma aparecerá, provocando que la energía total correcta no se pueda calcular.

Singh y colaboradores^{639,836,837} propusieron un método para solucionar estas dificultades, basado en un cambio en la linearización que provee suficiente libertad variacional para describir apropiadamente tanto los estados de semicore como los de valencia. Todas las l , con excepción de aquellas para las que existen estados de semicore, se tratan exactamente igual que con el método LAPW, con ambas funciones $u_l(r)$ y $\dot{u}_l(r)$. Aquellas l acompañadas de estados de semicore son descritas por los $u_l(r)$ y $\dot{u}_l(r)$ usuales y la energía de linearización $E_{1,l}$ en la región de valencia, pero se complementan con un segundo $u_l(r)$ para las l de los estados de semicore, y una segunda energía de linearización $E_{2,l}$. Como resultado, un nuevo tipo de función de base $u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)$ llamada orbital local (LO) se suma al conjunto de base estándar LAPW,

$$\phi_{l,m}^{\alpha,LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \left[a_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + b_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + \right. \\ \left. + c_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right] Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

A este tipo de funciones de base se les llama locales, ya que no coinciden con las ondas

planas en la región intersticial. Por tanto, la nueva condición límite que debe agregarse es que las funciones de base deben ser continuas tanto en valor como pendiente en el radio del MT y, adicionalmente, ir a cero en el límite de la esfera $r \leq R_{MT}$. Estas condiciones a la frontera permiten encontrar los coeficientes $a_{l,m}^{\alpha,LO}$, $b_{l,m}^{\alpha,LO}$ y $c_{l,m}^{\alpha,LO}$.

A.5. Método APW+lo

La linearización de funciones de base APW en el método LAPW es dependiente de la energía, lo cual se elimina con el costo de conjuntos de base de alguna manera más grandes en el método LAPW+LO. Sjöstedt⁸³⁸ propuso un método que expande la función de onda en términos de un conjunto de base independiente de la energía, que permanece con el mismo tamaño que el conjunto de base APW y que denominamos APW+lo.

El método APW+lo igualmente provee mayor libertad variacional al emplear un conjunto de base complementario que consiste en orbitales locales para los números cuánticos l físicamente importantes, generalmente $l \leq 3$. Los orbitales usados se encuentran enteramente confinados dentro de las esferas del MT y son locales en el mismo sentido que aquellos utilizados por Singh,⁸³⁶ *i.e.*, para tratar estados de semicore. Por tanto, este método consiste de funciones de base de dos tipos, APWs y LOs. El primer tipo son exactamente los mismos que aquellos descritos en la ecuación (A.15), mientras que los segundos tienen la forma

$$\phi_{l,m}^{\alpha,lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{l,m} \left[a_{l,m}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}) + b_{l,m}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}) \right] Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}') & r' < R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

Las energías $E_{1,l}^\alpha$ son las mismas que para las correspondientes APWs, mientras que los coeficientes $a_{l,m}^{\alpha,lo}$ y $b_{l,m}^{\alpha,lo}$ se encuentran al requerir que las funciones estén normalizadas y que se deban desvanecer en los límites de la esfera del MT, respectivamente. Las energías pueden encontrarse de la misma forma que en el método LAPW+LO mediante una sola diagonalización de la matriz, pero requiriendo un parámetro de corte inferior para las ondas planas, de donde se obtienen un número similar de funciones que en APW pero más pequeñas que en el caso de LAPW+LO, por lo que el conjunto APW+lo no sólo

es más rápido que LAPW, sino que también provee una mejor descripción de funciones propias cercanas a $E_{1,l}^{\alpha}$.

En general, la convergencia de estos conjuntos de base se controla por muchos parámetros, que incluyen la expansión de las ondas planas en la región intersticial, el tamaño del radio de core r_c o del muffin tin R_{MT} , y, dependiendo de la metodología, la descripción de los estados de core y semicore, entre otros. Para la expansión de las ondas planas en los métodos AE, el tamaño de la base se determina por el número adimensional $(R_{MT}) \times \max(|\mathbf{G} + \mathbf{k}|)$ que a menudo suele referirse a la esfera con el menor valor de R_{MT} . Este es uno de los puntos más problemáticos para la expansión, ya que entre mayor sea este valor, menor debe ser el conjunto de ondas planas para lograr la misma descripción en la región intersticial. Un radio mayor reduce la dimensión del conjunto de ondas planas, pero también produce resultados mal convergidos porque las funciones atómicas no son las adecuadas para describir a la función de onda en las regiones lejanas del núcleo.

Apéndice B

Comparación de los métodos PAW y LAPW+LO

La disponibilidad de pseudopotenciales en las implementaciones de DFT que hacen uso de esta metodología es limitada, existe sólo una librería de pseudopotenciales de norma conservada para meta-GGAs,⁸³⁹ y la mayoría de los cálculos de materia condensada con GGAs y meta-GGAs utilizan pseudopotenciales calibrados con PBE.^{648,840-844} Fuchs y colaboradores estudiaron este tipo de inconsistencias,⁶⁵⁰ y encontraron que el empleo de pseudopotenciales LDA en cálculos con GGAs produce errores significativos en la determinación de propiedades estructurales. Bartók y Yates,⁸⁴⁵ por su parte, mostraron que el uso de pseudopotenciales consistentes, *i.e.* con el mismo funcional, reproduce mejor los resultados obtenidos con metodologías de potencial completo.

Con el propósito de estudiar la reproducibilidad de los resultados obtenidos con el método de pseudopotenciales (PAW) calibrados para PBE, y el de potencial completo (LAPW+LO), consideramos distintas aproximaciones al funcional de la densidad. Estos funcionales corresponden a la familia de PBEsol, PBE y PBEsol que comparten la misma forma, pero varían la magnitud del coeficiente cuadrático de la expansión en gradientes, y el funcional CAP cuya forma es completamente distinta a la de los anteriores. Los resultados para las constantes de malla y módulos de compresibilidad se muestran en las Tablas B.1 y B.2, respectivamente.

Tabla B.1: PAW y LAPW+LO para constantes de malla, en Å.

Sol.	Exp.	VASP				Elk			
		PBEsol	PBE	PBEsol	CAP	PBEsol	PBE	PBEsol	CAP
C	3.553	3.553	3.570	3.577	3.566	3.554	3.571	3.579	3.568
Si	5.421	5.435	5.470	5.485	5.456	5.434	5.471	5.487	5.458
Ge	5.644	5.674	5.762	5.806	5.716	5.676	5.760	5.801	5.719
Sn	6.477	6.536	6.652	6.710	6.595	6.538	6.652	6.710	6.596
SiC	4.346	4.359	4.381	4.389	4.375	4.359	4.380	4.390	4.375
BN	3.592	3.606	3.624	3.632	3.621	3.608	3.627	3.634	3.624
BP	4.525	4.521	4.549	4.560	4.541	4.523	4.551	4.562	4.544
AlN	4.368	4.377	4.404	4.415	4.402	4.374	4.400	4.410	4.399
AlP	5.451	5.471	5.507	5.528	5.501	5.470	5.507	5.523	5.500
AlAs	5.649	5.681	5.734	5.766	5.718	5.674	5.728	5.753	5.710
GaN	4.520	4.497	4.550	4.577	4.524	4.510	4.559	4.584	4.537
GaP	5.439	5.438	5.508	5.542	5.475	5.439	5.506	5.537	5.477
GaAs	5.640	5.663	5.751	5.795	5.707	5.659	5.745	5.787	5.705
InP	5.858	5.878	5.959	5.997	5.922	5.879	5.960	5.998	5.924
InAs	6.047	6.089	6.187	6.236	6.140	6.084	6.183	6.232	6.138
InSb	6.468	6.519	6.633	6.691	6.580	6.517	6.632	6.691	6.580
LiH	3.979	3.978	4.007	4.014	4.057	3.990	4.016	4.023	4.067
LiCl	3.972	5.064	5.151	5.186	4.109	5.038	5.127	5.161	4.068
NaF	5.070	4.636	4.704	4.727	5.197	4.589	4.657	4.683	5.184
NaCl	5.569	5.607	5.698	5.730	5.809	5.603	5.698	5.731	5.807
MgO	4.189	4.216	4.255	4.271	4.259	4.148	4.184	4.200	4.190
Li	3.443	3.432	3.435	3.431	3.521	3.434	3.436	3.432	3.583
Na	4.214	4.171	4.198	4.201	4.321	4.172	4.199	4.203	4.324
K	5.212	5.218	5.286	5.305	5.446	5.214	5.284	5.304	5.442
Rb	5.577	5.568	5.668	5.701	5.830	5.569	5.669	5.703	5.831
Cs	6.039	6.010	6.159	6.211	6.347	6.012	6.161	6.215	6.352
Ca	5.556	5.456	5.525	5.551	5.556	5.457	5.529	5.557	5.560
Ba	5.002	4.882	5.021	5.081	5.008	4.885	5.023	5.084	5.011
Sr	6.040	5.912	6.025	6.071	6.046	5.911	6.023	6.068	6.043
Al	4.018	4.016	4.039	4.061	4.052	4.013	4.039	4.047	4.040
Fe	2.853	2.773	2.815	2.834	2.817	2.722	2.757	2.775	2.741
Co	3.524	3.468	3.522	3.549	3.508	3.406	3.453	3.477	3.432
Ni	3.508	3.465	3.520	3.548	3.495	3.456	3.510	3.537	3.486
Sc	3.270	3.223	3.268	3.288	3.263	3.225	3.270	3.290	3.264
Ti	2.915	2.870	2.907	2.925	2.895	2.870	2.908	2.926	2.896
Hf	3.151	3.124	3.168	3.189	3.151	3.126	3.171	3.192	3.153
V	3.021	2.959	2.997	3.016	2.981	2.959	2.997	3.015	2.981
Nb	3.294	3.272	3.310	3.329	3.290	3.271	3.310	3.330	3.290
Ta	3.299	3.280	3.318	3.337	3.299	3.282	3.321	3.341	3.302
Mo	3.141	3.131	3.161	3.177	3.144	3.130	3.161	3.177	3.144
W	3.160	3.153	3.183	3.197	3.167	3.155	3.184	3.199	3.169
Tc	2.716	2.706	2.733	2.748	2.718	2.706	2.733	2.748	2.718
Re	2.744	2.739	2.765	2.777	2.751	2.741	2.766	2.778	2.751
Ru	2.669	2.661	2.690	2.705	2.673	2.660	2.690	2.705	2.672
Os	2.699	2.699	2.723	2.736	2.709	2.698	2.723	2.735	2.708
Rh	3.794	3.780	3.830	3.856	3.801	3.778	3.829	3.855	3.800
Ir	3.831	3.829	3.870	3.891	3.845	3.830	3.869	3.892	3.847
Pd	3.876	3.876	3.942	3.978	3.906	3.874	3.941	3.976	3.905
Pt	3.913	3.919	3.971	3.998	3.940	3.917	3.969	3.996	3.939
Cu	3.595	3.563	3.631	3.664	3.600	3.562	3.628	3.660	3.600
Ag	4.062	4.050	4.146	4.196	4.098	4.052	4.147	4.197	4.099
Au	4.062	4.079	4.155	4.196	4.111	4.083	4.158	4.198	4.113

Tabla B.2: PAW y LAPW+LO para módulos de compresibilidad, en GPa.

Sol.	Exp.	VASP				Elk			
		PBEsol	PBE	PBEsol	CAP	PBEsol	PBE	PBEsol	CAP
C	454.7	450.620	433.894	426.993	435.365	450.016	429.892	422.922	434.395
Si	101.3	93.627	88.701	86.603	90.094	93.253	87.399	85.251	89.729
Ge	79.4	67.724	58.852	54.909	63.748	67.597	59.718	56.022	64.103
Sn	42.8	41.794	35.908	33.328	38.913	41.934	36.667	33.983	39.361
SiC	229.1	221.420	212.559	208.760	214.154	219.233	209.802	205.788	213.068
BN	410.2	385.428	371.401	365.383	371.634	383.500	368.285	362.553	370.364
BP	168.0	169.266	161.727	158.598	162.719	168.879	160.143	157.007	162.151
AlN	206.0	199.989	191.695	186.779	191.336	204.196	193.216	190.027	193.488
AlP	87.4	86.508	81.977	77.790	82.615	86.434	81.557	79.778	82.802
AlAs	75.0	71.984	66.686	62.460	68.203	71.869	66.592	64.330	68.546
GaN	213.7	187.957	170.144	161.960	177.547	170.396	162.038	155.741	168.298
GaP	89.6	84.719	76.182	72.391	79.537	84.723	76.175	72.604	79.593
GaAs	76.7	69.074	60.449	56.599	64.481	69.209	60.919	57.156	64.567
InP	72.0	66.777	59.467	56.264	62.234	66.649	59.264	56.100	62.025
InAs	58.6	55.877	48.638	45.411	51.737	55.817	48.871	45.646	51.700
InSb	46.1	42.984	36.902	34.239	39.431	42.867	37.056	34.359	39.261
LiH	40.1	37.057	36.147	35.960	32.500	37.294	36.616	36.620	32.558
LiCl	76.3	35.087	31.734	30.604	57.914	36.226	31.687	30.291	26.232
NaF	38.7	48.645	44.942	44.060	27.292	55.702	50.629	49.895	78.751
NaCl	27.6	25.902	23.708	23.151	18.043	25.846	23.846	23.284	18.641
MgO	169.8	157.091	148.724	145.696	145.637	179.396	164.677	159.589	162.172
Li	13.1	13.707	13.882	14.044	11.825	13.690	13.854	14.005	11.197
Na	7.9	7.889	7.782	7.813	6.365	7.855	7.761	7.795	6.267
K	3.8	3.727	3.593	3.577	2.843	3.713	3.567	3.545	2.846
Rb	3.6	2.953	2.790	2.755	2.203	2.949	2.777	2.740	2.210
Cs	2.3	2.048	1.965	1.943	1.525	2.010	1.936	1.918	1.545
Ca	15.9	17.840	17.456	17.312	16.304	17.659	16.788	16.648	16.237
Ba	10.6	9.205	8.719	8.526	8.118	9.089	8.574	8.404	8.091
Sr	12.0	12.405	11.171	11.049	11.034	12.569	11.639	11.388	11.002
Al	77.1	81.908	77.075	67.241	77.336	81.249	76.778	75.514	78.847
Ni	192.5	231.025	198.453	184.645	212.908	236.072	206.026	192.081	217.986
V	165.8	196.493	182.334	176.148	184.610	196.048	180.528	174.214	186.071
Nb	173.2	182.222	170.301	164.796	173.374	182.183	168.269	162.900	173.917
Ta	202.7	207.910	195.352	189.899	199.489	199.649	189.315	183.716	194.956
Mo	276.2	279.426	259.239	250.052	267.472	279.524	257.473	247.946	268.041
W	327.5	324.174	303.615	294.497	312.669	320.768	298.983	289.858	309.539
Rh	277.1	295.900	257.644	240.066	279.710	297.108	260.349	242.403	281.275
Ir	362.2	387.607	348.344	329.977	373.492	387.832	348.715	328.739	366.681
Pd	187.2	204.987	169.217	152.575	189.213	206.180	172.191	155.762	190.490
Pt	285.5	287.592	248.466	230.324	273.717	289.874	251.996	234.229	273.000
Cu	144.3	166.899	139.394	127.719	151.443	168.693	142.832	131.694	152.741
Ag	105.7	118.978	91.182	79.545	105.041	120.475	94.438	82.749	105.676
Au	182.0	175.662	140.072	123.783	161.774	175.710	142.985	127.055	162.089

Bibliografía

- ¹ E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- ² M. Born y R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- ³ R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York 1989).
- ⁴ E. Engel y R. M. Dreizler, *Density Functional Theory, an Advanced Course* (Springer-Verlag, Berlin 2011).
- ⁵ L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542–548 (1927).
- ⁶ E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- ⁷ E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 627 (1962).
- ⁸ K. Capelle y G. Vignale, *Phys. Rev. B* **65**, 113106 (2002).
- ⁹ N. L. Balázs, *Phys. Rev.* **156**, 42 (1967).
- ¹⁰ P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- ¹¹ M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- ¹² E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- ¹³ H. Englisch y R. Englisch, *Physica A* **121**, 253 (1983).
- ¹⁴ R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: an Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin 1990).
- ¹⁵ W. Kohn, A. D. Becke, y R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- ¹⁶ W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- ¹⁷ A. K. Theophilou, *J. Phys. C* **12**, 5419 (1979).
- ¹⁸ O. V. Gritsenko y E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **120**, 8364 (2004).
- ¹⁹ H. Englisch y R. Englisch, *Physica Status Solidi B* **123**, 711 (1984).
- ²⁰ P. W. Ayers y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **124**, 224108 (2006).
- ²¹ P. W. Ayers, *Phys. Rev. A* **73**, 012513 (2006).
- ²² M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76**, 6062 (1979).
- ²³ H. Englisch y R. Englisch, *Physica Status Solidi B* **124**, 373 (1984).
- ²⁴ S. M. Valone, *J. Chem. Phys.* **73**, 4653 (1980).
- ²⁵ T. L. Gilbert, *Phys. Rev. B* **12**, 2111 (1975).
- ²⁶ E. V. Ludeña, *J. Mol. Struct: THEOCHEM* **709**, 25 (2004).
- ²⁷ P. W. Ayers, S. Golden, y M. Levy, *J. Chem. Phys.* **124**, 054101 (2006).

- ²⁸ W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- ²⁹ D. Rappoport, N. R. M. Crawford, F. Furche, y K. Burke, *Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?* (2009).
- ³⁰ J. J. Harris y R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
- ³¹ D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Solid State Commun.* **17**, 1425 (1975).
- ³² O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- ³³ D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- ³⁴ L. J. Bartolotti y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **72**, 1593 (1980).
- ³⁵ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- ³⁶ A. D. Becke, *Exchange-Correlation Approximations in Density Functional Theory* (en *Modern Electronic Structure Theory*, 1995), pp. 1022–1046.
- ³⁷ K. Burke, *Digging into the Exchange-Correlation Energy: The Exchange-Correlation Hole* (en *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, 1998), pp. 19–29.
- ³⁸ J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- ³⁹ J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2370 (1985).
- ⁴⁰ J. P. Perdew y A. Ruzsinszky, *Rev. Mineral. Geochem.* **71**, 1 (2010).
- ⁴¹ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, y G. I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **123**, 062201 (2005).
- ⁴² J. P. Perdew y A. Ruzsinszky, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 2801 (2010).
- ⁴³ J. P. Perdew, J. Sun, R. M. Martin, y B. Delley, *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 847 (2016).
- ⁴⁴ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ⁴⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
- ⁴⁶ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- ⁴⁷ M. Levy y J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **32**, 2010 (1985).
- ⁴⁸ E. Fermi y E. Amaldi, *Mem. Accad. Ital.* **6**, 119 (1934).
- ⁴⁹ J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York 1974).
- ⁵⁰ J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- ⁵¹ J. P. Perdew, *Self-Interaction Correction* (en *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, 1984), pp. 173–205.
- ⁵² J. P. Perdew, *Driving out the Self-Interaction Error* (en *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, 1998), pp. 31–41.
- ⁵³ D. Cremer, *Mol. Phys.* **99**, 1899 (2001).
- ⁵⁴ S. Kümel y J. P. Perdew, *Mol. Phys.* **101**, 1363 (2003).
- ⁵⁵ J. P. Perdew, Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, en P. Ziesche y H. Eschrig, Eds., *Electronic Structure of Solids '91* (Akademie Verlag, Berlin 1991), *Physical Research*, vol. 17, pp. 11–20.
- ⁵⁶ M. M. Odashima y K. Capelle, *J. Chem. Phys.* **127**, 054106 (2007).
- ⁵⁷ E. H. Lieb y S. Oxford, *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427 (1981).
- ⁵⁸ G. K. L. Chan y N. C. Handy, *Phys. Rev. A* **59**, 3075 (1999).

- ⁵⁹ V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **69**, 075102 (2004).
- ⁶⁰ V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **78**, 239907 (2008).
- ⁶¹ L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **32**, 3876 (1985).
- ⁶² C.-O. Almbladh y U. von Barth, *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- ⁶³ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- ⁶⁴ M. K. Harbola y V. Sahni, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 489 (1989).
- ⁶⁵ E. Engel, J. A. Chevary, L. D. Macdonald, y S. H. Vosko, *Z. Phys. D* **23**, 7 (1992).
- ⁶⁶ J. P. Perdew y M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- ⁶⁷ L. J. Sham y M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1888 (1983).
- ⁶⁸ E. Sagvolden y J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **77**, 012517 (2008).
- ⁶⁹ M. K. Harbola, *Phys. Rev. A* **57**, 4253 (1998).
- ⁷⁰ P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 066403 (2009).
- ⁷¹ P. Mori-Sánchez y A. J. Cohen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14378 (2014).
- ⁷² J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, y J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- ⁷³ W. Yang, Y. Zhang, y P. W. Ayers, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5172 (2000).
- ⁷⁴ Y. Zhang y W. Yang, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 346 (2000).
- ⁷⁵ P. W. Ayers, *J. Math. Chem.* **43**, 285 (2008).
- ⁷⁶ W. Kohn, *Phys. Rev. B* **33**, 4331 (1986).
- ⁷⁷ K. Burke y L. O. Wagner, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 96 (2013).
- ⁷⁸ K. Burke y L. O. Wagner, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 1601 (2013).
- ⁷⁹ J. P. Perdew y K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001).
- ⁸⁰ J. P. Perdew, *MRS Bulletin* **38**, 743–750 (2013).
- ⁸¹ P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376–385 (1930).
- ⁸² U. von Barth y L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- ⁸³ S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- ⁸⁴ J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- ⁸⁵ J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **98**, 079904 (2018).
- ⁸⁶ D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- ⁸⁷ P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, y C. J. Pickard, *Phil. Trans. R. Soc. A* **372** (2014).
- ⁸⁸ R. O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 897 (2015).
- ⁸⁹ R. O. Jones y O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- ⁹⁰ M. Levy, *Phys. Rev. A* **43**, 4637 (1991).
- ⁹¹ F. Herman, J. P. Van Dyke, y I. B. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 807 (1969).
- ⁹² E. K. U. Gross y R. M. Dreizler, *Z. Phys. A: Atoms Nucl.* **302**, 103 (1981).
- ⁹³ A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (McGraw-Hill, New York 1989).

- ⁹⁴ E. K. U. Gross, E. Runge, y O. Heinonen, *Many-Particle Theory* (A. Hilger Bristol, Philadelphia 1991).
- ⁹⁵ S.-K. Ma y K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **165**, 18 (1968).
- ⁹⁶ D. J. W. Geldart y M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **13**, 1477 (1976).
- ⁹⁷ J. P. Perdew y W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- ⁹⁸ J. P. Perdew y W. Yue, *Phys. Rev. B* **40**, 3399 (1989).
- ⁹⁹ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- ¹⁰⁰ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406 (1986).
- ¹⁰¹ D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- ¹⁰² J. P. Perdew, K. Burke, y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- ¹⁰³ J. P. Perdew, K. Burke, y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **57**, 14999 (1998).
- ¹⁰⁴ D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- ¹⁰⁵ D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **29**, 2310 (1984).
- ¹⁰⁶ J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, y C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- ¹⁰⁷ J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, y C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- ¹⁰⁸ K. Burke, J. P. Perdew, y Y. Wang, *Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional* (en *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, 1998), pp. 81–111.
- ¹⁰⁹ M. Levy y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **48**, 11638 (1993).
- ¹¹⁰ M. Levy y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **55**, 13321 (1997).
- ¹¹¹ D. J. Lacks y R. G. Gordon, *Phys. Rev. A* **47**, 4681 (1993).
- ¹¹² S. S. Kurth, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **501-502**, 189 (2000).
- ¹¹³ L. Pollack y J. P. Perdew, *J. Phys. Condens. Mat.* **12**, 1239 (2000).
- ¹¹⁴ L. Chiodo, L. A. Constantin, E. Fabiano, y F. Della Sala, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 126402 (2012).
- ¹¹⁵ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun, y K. Burke, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A533 (2014).
- ¹¹⁶ A. Vela, J. C. Pacheco-Kato, J. L. Gázquez, J. M. del Campo, y S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **136**, 144115 (2012).
- ¹¹⁷ J. L. Gázquez, J. M. del Campo, S. B. Trickey, R. J. Alvarez-Mendez, y A. Vela, *Analysis of Generalized Gradient Approximation for Exchange Energy* (en *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity*, 2013), pp. 295–311.
- ¹¹⁸ J. C. Pacheco-Kato, J. M. del Campo, J. L. Gázquez, S. B. Trickey, y A. Vela, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 268 (2016).
- ¹¹⁹ J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ¹²⁰ B. Hammer, L. B. Hansen, y J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999).
- ¹²¹ L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, y J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106**, 1063 (1997).
- ¹²² L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, y J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **112**, 7374 (2000).
- ¹²³ L. J. Sham, *Approximations of the Exchange and Correlation Potentials* (1971), pp. 458–468.
- ¹²⁴ L. Kleinman y S. Lee, *Phys. Rev. B* **37**, 4634 (1988).

- ¹²⁵ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- ¹²⁶ J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 223002 (2006).
- ¹²⁷ J. Schwinger, *Phys. Rev. A* **22**, 1827 (1980).
- ¹²⁸ J. Schwinger, *Phys. Rev. A* **24**, 2353 (1981).
- ¹²⁹ B.-G. Englert y J. Schwinger, *Phys. Rev. A* **32**, 26 (1985).
- ¹³⁰ L. A. Constantin, E. Fabiano, S. Laricchia, y F. Della Sala, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 186406 (2011).
- ¹³¹ P. Elliott y K. Burke, *Can. J. Chem.* **87**, 1485 (2009).
- ¹³² D. Lee, L. A. Constantin, J. P. Perdew, y K. Burke, *J. Chem. Phys.* **130**, 034107 (2009).
- ¹³³ J. M. del Campo, J. L. Gázquez, S. B. Trickey, y A. Vela, *J. Chem. Phys.* **136**, 104108 (2012).
- ¹³⁴ N. H. March, *Phys. Rev. A* **36**, 5077 (1987).
- ¹³⁵ F. Della Sala y A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033003 (2002).
- ¹³⁶ T. Aschebrock, R. Armiento, y S. Kümmel, *Phys. Rev. B* **95**, 245118 (2017).
- ¹³⁷ R. van Leeuwen y E. J. Baerends, *Phys. Rev. A* **49**, 2421 (1994).
- ¹³⁸ M. Hoffmann-Ostenhof y T. Hoffmann-Ostenhof, *Phys. Rev. A* **16**, 1782 (1977).
- ¹³⁹ Y. Tal, *Phys. Rev. A* **18**, 1781 (1978).
- ¹⁴⁰ Y. Tal, *Phys. Rev. A* **21**, 2186 (1980).
- ¹⁴¹ M. Levy, J. P. Perdew, y V. Sahni, *Phys. Rev. A* **30**, 2745 (1984).
- ¹⁴² J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, y S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **142**, 054105 (2015).
- ¹⁴³ R. Armiento y S. Kümmel, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 036402 (2013).
- ¹⁴⁴ S. L. Li y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 3123 (2015).
- ¹⁴⁵ J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, y S. B. Trickey, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 303 (2018).
- ¹⁴⁶ E. D. Murray, K. Lee, y D. C. Langreth, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2754 (2009).
- ¹⁴⁷ A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 1915 (1983).
- ¹⁴⁸ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **109**, 2092 (1998).
- ¹⁴⁹ J. P. Perdew y L. A. Constantin, *Phys. Rev. B* **75**, 155109 (2007).
- ¹⁵⁰ H. L. Schmider y A. D. Becke, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **527**, 51 (2000).
- ¹⁵¹ P. S. Svendsen y U. von Barth, *Phys. Rev. B* **54**, 17402 (1996).
- ¹⁵² J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, y P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- ¹⁵³ J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, y P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5179 (1999).
- ¹⁵⁴ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, y J. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 026403 (2009).
- ¹⁵⁵ J. Sun, B. Xiao, y A. Ruzsinszky, *J. Chem. Phys.* **137**, 051101 (2012).
- ¹⁵⁶ J. Sun, R. Haunschuld, B. Xiao, I. W. Bulik, G. E. Scuseria, y J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **138**, 044113 (2013).
- ¹⁵⁷ J. Sun, M. Marsman, A. Ruzsinszky, G. Kresse, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **83**, 121410 (2011).
- ¹⁵⁸ J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, y G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).

- ¹⁵⁹ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, G. I. Csonka, y G. E. Scuseria, *Phys. Rev. A* **76**, 042506 (2007).
- ¹⁶⁰ J. M. del Campo, J. L. Gázquez, S. B. Trickey, y A. Vela, *Chem. Phys. Lett.* **543**, 179 (2012).
- ¹⁶¹ L. A. Constantin, E. Fabiano, y F. Della Sala, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2256 (2013).
- ¹⁶² J. Sun, J. P. Perdew, y A. Ruzsinszky, *P. Natl. Acad. Sci.* **112**, 685 (2015).
- ¹⁶³ J. Sun, A. Ruzsinszky, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
- ¹⁶⁴ J. Tao y Y. Mo, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 073001 (2016).
- ¹⁶⁵ R. Neumann, R. H. Nobes, y N. C. Handy, *Mol. Phys.* **87**, 1 (1996).
- ¹⁶⁶ C. Adamo, M. Ernzerhof, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **112**, 2643 (2000).
- ¹⁶⁷ Y. Zhang, A. Vela, y D. R. Salahub, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 693 (2007).
- ¹⁶⁸ D. Mejia-Rodriguez y S. B. Trickey, *Phys. Rev. B* **98**, 115161 (2018).
- ¹⁶⁹ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- ¹⁷⁰ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- ¹⁷¹ L. Goerigk y S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6670 (2011).
- ¹⁷² J. C. Snyder, M. Rupp, K. Hansen, K.-R. Müller, y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 253002 (2012).
- ¹⁷³ A. D. Becke y K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- ¹⁷⁴ A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, y H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 187 (1992).
- ¹⁷⁵ S. Kurth, J. P. Perdew, y P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).
- ¹⁷⁶ B. Silvi y A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
- ¹⁷⁷ A. C. Cancio, D. Stewart, y A. Kuna, *J. Chem. Phys.* **144**, 084107 (2016).
- ¹⁷⁸ J. Sun, B. Xiao, Y. Fang, R. Haunschild, P. Hao, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, G. E. Scuseria, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106401 (2013).
- ¹⁷⁹ E. Johnson, A. D. Becke, C. D. Sherrill, y G. A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **131**, 034111 (2009).
- ¹⁸⁰ Z.-h. Yang, H. Peng, J. Sun, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **93**, 205205 (2016).
- ¹⁸¹ J. W. Furness y J. Sun, *Phys. Rev. B* **99**, 041119 (2019).
- ¹⁸² B. J. Lynch y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **107**, 8996 (2003).
- ¹⁸³ G. Moynihan, G. Teobaldi, y D. D. O'Regan, *Phys. Rev. B* **94**, 220104 (2016).
- ¹⁸⁴ A. Droghetti, I. Rungger, C. Das Pemmaraju, y S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **93**, 195208 (2016).
- ¹⁸⁵ P. Mori-Sánchez, Q. Wu, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **119**, 11001 (2003).
- ¹⁸⁶ C. Toher, A. Filippetti, S. Sanvito, y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146402 (2005).
- ¹⁸⁷ Y. Zhao, B. J. Lynch, y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2715 (2004).
- ¹⁸⁸ A. D. Becke y M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- ¹⁸⁹ S. Kümmel y L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 3 (2008).
- ¹⁹⁰ M. Ernzerhof, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 499 (1996).
- ¹⁹¹ K. Burke, M. Ernzerhof, y J. P. Perdew, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 115 (1997).
- ¹⁹² J. Jaramillo, G. E. Scuseria, y M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 1068 (2003).
- ¹⁹³ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **119**, 2972 (2003).

- ¹⁹⁴ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **122**, 064101 (2005).
- ¹⁹⁵ R. M. Dickson y A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **123**, 111101 (2005).
- ¹⁹⁶ A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, y H. Bahmann, *J. Chem. Phys.* **124**, 204102 (2006).
- ¹⁹⁷ P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **124**, 091102 (2006).
- ¹⁹⁸ H. Bahmann, A. Rodenberg, A. V. Arbuznikov, y M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **126**, 011103 (2007).
- ¹⁹⁹ A. V. Arbuznikov y M. Kaupp, *Chem. Phys. Lett.* **440**, 160 (2007).
- ²⁰⁰ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- ²⁰¹ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- ²⁰² P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- ²⁰³ V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, y J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- ²⁰⁴ M. Ernzerhof, J. P. Perdew, y K. Burke, *Density Functionals: Where Do They Come From, Why Do They Work?* (en *Density Functional Theory I: Functionals and Effective Potentials*, 1996), pp. 1–30.
- ²⁰⁵ N. C. Handy y A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **99**, 403 (2001).
- ²⁰⁶ W.-M. Hoe, A. J. Cohen, y N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **341**, 319 (2001).
- ²⁰⁷ N. C. Handy, *Mol. Phys.* **102**, 2399 (2004).
- ²⁰⁸ J. P. Perdew, M. Ernzerhof, y K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- ²⁰⁹ J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, y L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **90**, 5622 (1989).
- ²¹⁰ G. I. Csonka, J. P. Perdew, y A. Ruzsinszky, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3688 (2010).
- ²¹¹ F. A. Hamprecht, A. Cohen, D. J. Tozer, y N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 6264 (1998).
- ²¹² M. Ernzerhof y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
- ²¹³ C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- ²¹⁴ P. J. Wilson, T. J. Bradley, y D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **115**, 9233 (2001).
- ²¹⁵ A. D. Boese y N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **116**, 9559 (2002).
- ²¹⁶ A. D. Boese y J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **121**, 3405 (2004).
- ²¹⁷ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6908 (2004).
- ²¹⁸ T. W. Keal y D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **123**, 121103 (2005).
- ²¹⁹ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5656 (2005).
- ²²⁰ Y. Zhao, N. E. Schultz, y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **123**, 161103 (2005).
- ²²¹ Y. Zhao, N. E. Schultz, y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 364 (2006).
- ²²² Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13126 (2006).
- ²²³ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1849 (2008).
- ²²⁴ R. Peverati y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **135**, 191102 (2011).
- ²²⁵ J. Carmona-Espíndola, J. L. Gázquez, A. Vela, y S. B. Trickey, *Theor. Chem. Acc.* **135**, 120 (2016).
- ²²⁶ K. Hui y J.-D. Chai, *J. Chem. Phys.* **144**, 044114 (2016).
- ²²⁷ H. S. Yu, X. He, S. L. Li, y D. G. Truhlar, *Chem. Sci.* **7**, 5032 (2016).
- ²²⁸ W. Koch y M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley - CH, Weinheim - New York 2001), 2da Edición.

- ²²⁹ T. Bally y G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7923 (1997).
- ²³⁰ D. Jacquemin, A. Femenias, H. Chermette, I. Ciofini, C. Adamo, J.-M. André, y E. A. Perpète, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5952 (2006).
- ²³¹ F. Corà, M. Alfredsson, G. Mallia, D. S. Middlemiss, W. C. Mackrodt, R. Dovesi, y R. Orlando, *The Performance of Hybrid Density Functionals in Solid State Chemistry* (en Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II, 2004), pp. 171–232.
- ²³² J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, y J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **124**, 154709 (2006).
- ²³³ J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, y J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **125**, 249901 (2006).
- ²³⁴ F. Tran, D. Koller, y P. Blaha, *Phys. Rev. B* **86**, 134406 (2012).
- ²³⁵ Y.-R. Jang y B. Deok-Yu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114715 (2012).
- ²³⁶ W. Gao, T. A. Abtew, T. Cai, Y.-Y. Sun, S. Zhang, y P. Zhang, *Solid State Commun.* **234-235**, 10 (2016).
- ²³⁷ A. Savin y H.-J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 327 (1995).
- ²³⁸ T. Leininger, H. Stoll, H. J. Werner, y A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- ²³⁹ J. Toulouse, F. Colonna, y A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 062505 (2004).
- ²⁴⁰ P. M. W. Gill y R. D. Adamson, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 105 (1996).
- ²⁴¹ R. D. Adamson, J. P. Dombroski, y P. M. W. Gill, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 329 (1996).
- ²⁴² P. M. W. Gill, R. D. Adamson, y J. A. Pople, *Mol. Phys.* **88**, 1005 (1996).
- ²⁴³ T. Yanai, D. P. Tew, y N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- ²⁴⁴ M. J. G. Peach, A. J. Cohen, y D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4543 (2006).
- ²⁴⁵ M. J. G. Peach, T. Helgaker, P. Salek, T. W. Keal, O. B. Lutnæs, D. J. Tozer, y N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 558 (2006).
- ²⁴⁶ O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 074106 (2006).
- ²⁴⁷ T. Bredow y A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* **61**, 5194 (2000).
- ²⁴⁸ R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, y V. R. Saunders, *Phys. Status Solidi B* **217**, 63 (2000).
- ²⁴⁹ J. Muscat, A. Wander, y N. M. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 397 (2001).
- ²⁵⁰ J. Heyd, G. E. Scuseria, y M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- ²⁵¹ J. Heyd, G. E. Scuseria, y M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).
- ²⁵² J. Heyd y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- ²⁵³ J. Heyd y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **121**, 1187 (2004).
- ²⁵⁴ J. Toulouse, F. Colonna, y A. Savin, *J. Chem. Phys.* **122**, 014110 (2005).
- ²⁵⁵ J. Toulouse, P. Gori-Giorgi, y A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2026 (2006).
- ²⁵⁶ J. Toulouse y A. Savin, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **762**, 147 (2006).
- ²⁵⁷ J. G. Ángyán, I. C. Gerber, A. Savin, y J. Toulouse, *Phys. Rev. A* **72**, 012510 (2005).
- ²⁵⁸ I. C. Gerber y J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 100 (2005).
- ²⁵⁹ H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, y K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).
- ²⁶⁰ Y. Akinaga y S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **462**, 348 (2008).

- ²⁶¹ R. Baer y D. Neuhauser, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 043002 (2005).
- ²⁶² H. Sekino, Y. Maeda, y M. Kamiya, *Mol. Phys.* **103**, 2183 (2005).
- ²⁶³ M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda, y K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **122**, 234111 (2005).
- ²⁶⁴ H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, y K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **126**, 014107 (2007).
- ²⁶⁵ T. Körzdörfer, R. M. Parrish, N. Marom, J. S. Sears, C. D. Sherrill, y J.-L. Brédas, *Phys. Rev. B* **86**, 205110 (2012).
- ²⁶⁶ S. Refaely-Abramson, S. Sharifzadeh, N. Govind, J. Autschbach, J. B. Neaton, R. Baer, y L. Kronik, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 226405 (2012).
- ²⁶⁷ T. Körzdörfer, R. M. Parrish, J. S. Sears, C. D. Sherrill, y J.-L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **137**, 124305 (2012).
- ²⁶⁸ D. Bohm y D. Pines, *Phys. Rev.* **82**, 625 (1951).
- ²⁶⁹ D. Pines y D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 338 (1952).
- ²⁷⁰ D. Bohm y D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953).
- ²⁷¹ D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 626 (1953).
- ²⁷² P. Nozières y D. Pines, *Physics Today* **20**, 99 (1967).
- ²⁷³ A. Szabo y N. S. Ostlund, *J. Chem. Phys.* **67**, 4351 (1977).
- ²⁷⁴ J. F. Dobson, Quasi-Local-Density Approximation for a van der Waals Energy Functional, en M. P. Das, Ed., *Topics in Condensed Matter Physics* (Nova Science, Commack, N. Y. 1994), pp. 121.
- ²⁷⁵ J. F. Dobson, K. McLennan, A. Rubio, J. Wang, T. Gould, H. M. Le, y B. P. Dinte, *Aust. J. Chem.* **54**, 513 (2001).
- ²⁷⁶ J. F. Dobson y T. Gould, *J. Phys.: Condens. Mat.* **24**, 073201 (2012).
- ²⁷⁷ K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, y A. Sjölander, *Phys. Rev.* **176**, 589 (1968).
- ²⁷⁸ L. Hedin y S. Lundqvist, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol. 23* (Academic Press, New York 1969).
- ²⁷⁹ S. Kurth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **59**, 10461 (1999).
- ²⁸⁰ S. Kurth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **60**, 11212 (1999).
- ²⁸¹ Z. Yan, J. P. Perdew, y S. Kurth, *Phys. Rev. B* **61**, 16430 (2000).
- ²⁸² Z. Yan, J. P. Perdew, y S. Kurth, *Phys. Rev. B* **81**, 169902 (2010).
- ²⁸³ F. Furche, *Phys. Rev. B* **64**, 195120 (2001).
- ²⁸⁴ M. Fuchs y X. Gonze, *Phys. Rev. B* **65**, 235109 (2002).
- ²⁸⁵ H. Jiang y E. Engel, *J. Chem. Phys.* **127**, 184108 (2007).
- ²⁸⁶ F. Aryasetiawan, T. Miyake, y K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 166401 (2002).
- ²⁸⁷ F. Furche y T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **122**, 164106 (2005).
- ²⁸⁸ J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, y J. G. Ángyán, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096404 (2009).
- ²⁸⁹ W. Zhu, J. Toulouse, A. Savin, y J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **132**, 244108 (2010).
- ²⁹⁰ H. Eshuis, J. Yarkony, y F. Furche, *J. Chem. Phys.* **132**, 234114 (2010).
- ²⁹¹ Y. Li, D. Lu, H.-V. Nguyen, y G. Galli, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1944 (2010).
- ²⁹² H. Eshuis y F. Furche, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 983 (2011).
- ²⁹³ X. Ren, A. Tkatchenko, P. Rinke, y M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 153003 (2011).

- ²⁹⁴ T. Miyake, F. Aryasetiawan, T. Kotani, M. van Schilfgaarde, M. Usuda, y K. Terakura, *Phys. Rev. B* **66**, 245103 (2002).
- ²⁹⁵ A. Marini, P. García-González, y A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 136404 (2006).
- ²⁹⁶ P. García-González, J. J. Fernández, A. Marini, y A. Rubio, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12458 (2007).
- ²⁹⁷ J. Harl y G. Kresse, *Phys. Rev. B* **77**, 045136 (2008).
- ²⁹⁸ J. Harl y G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056401 (2009).
- ²⁹⁹ D. Lu, Y. Li, D. Rocca, y G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206411 (2009).
- ³⁰⁰ J. Harl, L. Schimka, y G. Kresse, *Phys. Rev. B* **81**, 115126 (2010).
- ³⁰¹ M. Rohlfing y T. Bredow, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 266106 (2008).
- ³⁰² X. Ren, P. Rinke, y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **80**, 045402 (2009).
- ³⁰³ L. Schimka, J. Harl, A. Stroppa, A. Grüneis, M. Marsman, F. Mittendorfer, y G. Kresse, *Nat. Mat.* **9**, 741 (2010).
- ³⁰⁴ F. Göttl y J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **134**, 064102 (2011).
- ³⁰⁵ J. Ma, A. Michaelides, D. Alfè, L. Schimka, G. Kresse, y E. Wang, *Phys. Rev. B* **84**, 033402 (2011).
- ³⁰⁶ H.-J. Kim, A. Tkatchenko, J.-H. Cho, y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **85**, 041403 (2012).
- ³⁰⁷ A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, y G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 127 (2010).
- ³⁰⁸ A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, y G. I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **134**, 114110 (2011).
- ³⁰⁹ B. G. Janesko, T. M. Henderson, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **130**, 081105 (2009).
- ³¹⁰ A. Grüneis, M. Marsman, J. Harl, L. Schimka, y G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **131**, 154115 (2009).
- ³¹¹ G. Jansen, R.-F. Liu, y J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **133**, 154106 (2010).
- ³¹² J. Toulouse, W. Zhu, A. Savin, G. Jansen, y J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **135**, 084119 (2011).
- ³¹³ J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse, y G. Jansen, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3116 (2011).
- ³¹⁴ R. M. Irelan, T. M. Henderson, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **135**, 094105 (2011).
- ³¹⁵ R. W. Godby, M. Schlüter, y L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415 (1986).
- ³¹⁶ R. W. Godby, M. Schlüter, y L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- ³¹⁷ T. Kotani, *J. Phys.: Condens. Mat.* **10**, 9241 (1998).
- ³¹⁸ M. Grüning, A. Marini, y A. Rubio, *Phys. Rev. B* **74**, 161103 (2006).
- ³¹⁹ M. Grüning, A. Marini, y A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **124**, 154108 (2006).
- ³²⁰ M. Hellgren y U. von Barth, *Phys. Rev. B* **76**, 075107 (2007).
- ³²¹ M. Hellgren, D. R. Rohr, y E. K. U. Gross, *J. Chem. Phys.* **136**, 034106 (2012).
- ³²² P. Verma y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **136**, 044105 (2012).
- ³²³ X. Ren, P. Rinke, C. Joas, y M. Scheffler, *J. Mater. Sci.* **47**, 7447 (2012).
- ³²⁴ K. Burke, *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012).
- ³²⁵ N. Mardirossian y M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **115**, 2315 (2017).
- ³²⁶ M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, y K. A. Lyssenko, *Science* **355**, 49 (2017).
- ³²⁷ M.-C. Kim, E. Sim, y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 073003 (2013).
- ³²⁸ A. Wasserman, J. Nafziger, K. Jiang, M.-C. Kim, E. Sim, y K. Burke, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **68**, 555 (2017).

- 329 H. R. Sadeghpour, *J. Phys. B* **25**, L29 (1992).
- 330 C. W. Murray, G. L. Laming, N. C. Handy, y R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 551 (1992).
- 331 P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, y M. J. Frisch, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 319.
- 332 N. Oliphant y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **100**, 6550 (1994).
- 333 B. G. Janesko y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **128**, 244112 (2008).
- 334 P. Verma, A. Perera, y R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **524**, 10 (2012).
- 335 E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, y R. van Meer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16408 (2013).
- 336 J. Gräfenstein, E. Kraka, y D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **120**, 524 (2004).
- 337 J. VandeVondele y M. Sprik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1363 (2005).
- 338 P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 146401 (2008).
- 339 E. R. Johnson, P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 204112 (2008).
- 340 J.-D. Chai, *J. Chem. Phys.* **136**, 154104 (2012).
- 341 X. Zheng, M. Liu, E. R. Johnson, J. Contreras-García, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **137**, 214106 (2012).
- 342 B. G. Janesko, G. Scalmani, y M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **141**, 144104 (2014).
- 343 B. Mussard y J. Toulouse, *Mol. Phys.* **115**, 161 (2017).
- 344 D. J. Tozer, N. C. Handy, y A. J. Cohen, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 203 (2003).
- 345 A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *Science* **321**, 792 (2008).
- 346 W. Yang, P. Mori-Sánchez, y A. J. Cohen, *AIP Conf. Proc.* **1504**, 605 (2012).
- 347 J. Autschbach y M. Srebro, *Acc. Chem. Res.* **47**, 2592 (2014).
- 348 C. Li y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **146**, 074107 (2017).
- 349 R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **56**, 2665 (1997).
- 350 A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 121104 (2008).
- 351 P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang, *Phys. Rev. A* **85**, 042507 (2012).
- 352 E. R. Johnson, A. Otero-de-la Roza, y S. G. Dale, *J. Chem. Phys.* **139**, 184116 (2013).
- 353 T. Gould y J. Toulouse, *Phys. Rev. A* **90**, 050502 (2014).
- 354 M. A. Mosquera y A. Wasserman, *Mol. Phys.* **112**, 2997 (2014).
- 355 A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, y M. Levy, *Phys. Rev. B* **53**, 3764 (1996).
- 356 A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *Phys. Rev. B* **77**, 115123 (2008).
- 357 X. Zheng, A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, X. Hu, y W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 026403 (2011).
- 358 T. Stein, J. Autschbach, N. Govind, L. Kronik, y R. Baer, *Phys. Chem. Lett.* **3**, 3740 (2012).
- 359 W. Yang, A. J. Cohen, y P. Mori-Sánchez, *J. Chem. Phys.* **136**, 204111 (2012).
- 360 J.-D. Chai y P.-T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 033002 (2013).
- 361 A. Nakata y T. Tsuneda, *J. Chem. Phys.* **139**, 064102 (2013).
- 362 E. Kraisler y L. Kronik, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126403 (2013).
- 363 J. P. Perdew y A. Ruzsinszky, *Eur. Phys. J. B* **91**, 108 (2018).
- 364 A. Görling, *Phys. Rev. B* **91**, 245120 (2015).
- 365 J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).

- ³⁶⁶ A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 194112 (2006).
- ³⁶⁷ A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **126**, 104102 (2007).
- ³⁶⁸ A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 786 (2009).
- ³⁶⁹ O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **15**, 6006 (1977).
- ³⁷⁰ P. Gombás, *Pseudopotentiale* (Springer Vienna, New York 1967).
- ³⁷¹ L. Hedin y B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- ³⁷² V. V. Karasiev, T. Sjostrom, J. Dufty, y S. B. Trickey, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 076403 (2014).
- ³⁷³ E. I. Proynov y D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **49**, 7874 (1994).
- ³⁷⁴ E. I. Proynov y D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **57**, 12616.
- ³⁷⁵ G. Ortiz y P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994).
- ³⁷⁶ G. Ortiz y P. Ballone, *Phys. Rev. B* **56**, 9970 (1997).
- ³⁷⁷ S. Ragot y P. Cortona, *J. Chem. Phys.* **121**, 7671 (2004).
- ³⁷⁸ M. Gell-Mann y K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- ³⁷⁹ S. Goedecker, M. Teter, y J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- ³⁸⁰ E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- ³⁸¹ Q. Zhao, M. Levy, y R. G. Parr, *Phys. Rev. A* **47**, 918 (1993).
- ³⁸² L. A. Constantin, A. Ruzsinszky, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **80**, 035125 (2009).
- ³⁸³ R. Armiento y A. E. Mattsson, *Phys. Rev. B* **72**, 085108 (2005).
- ³⁸⁴ A. E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J. M. Wills, y T. R. Mattsson, *J. Chem. Phys.* **128**, 084714 (2008).
- ³⁸⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- ³⁸⁶ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **85**, 7184 (1986).
- ³⁸⁷ I. Hamada, *Phys. Rev. B* **89**, 121103 (2014).
- ³⁸⁸ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- ³⁸⁹ A. J. Cohen y N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 160 (2000).
- ³⁹⁰ J. J. Mortensen, K. Kaasbjerg, S. L. Frederiksen, J. K. Nørskov, J. P. Sethna, y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 216401 (2005).
- ³⁹¹ K. Burke, A. Cancio, T. Gould, y S. Pittalis, *J. Chem. Phys.* **145**, 054112 (2016).
- ³⁹² V. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **81**, 161104 (2010).
- ³⁹³ A. DePristo y J. D. Kress, *J. Chem. Phys.* **86**, 1425 (1987).
- ³⁹⁴ R. D. Adamson, P. M. W. Gill, y J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **284**, 6 (1998).
- ³⁹⁵ E. Engel y S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
- ³⁹⁶ M. Filatov y W. Thiel, *Mol. Phys.* **91**, 847 (1997).
- ³⁹⁷ P. M. W. Gill, *Mol. Phys.* **89**, 433 (1996).
- ³⁹⁸ V. Tognetti, P. Cortona, y C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **128**, 034101 (2008).

- ³⁹⁹ E. Brémond, D. Pilard, I. Ciofini, H. Chermette, C. Adamo, y P. Cortona, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1184 (2012).
- ⁴⁰⁰ A. D. Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy, y M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **112**, 1670 (2000).
- ⁴⁰¹ A. D. Boese y N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **114**, 5497 (2001).
- ⁴⁰² A. D. Boese, A. Chandra, J. M. L. Martin, y D. Marx, *J. Chem. Phys.* **119**, 5965 (2003).
- ⁴⁰³ G. Menconi, P. Wilson, y D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **114**, 3958 (2001).
- ⁴⁰⁴ P. Haas, F. Tran, P. Blaha, y K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **83**, 205117 (2011).
- ⁴⁰⁵ T. W. Keal y D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **119**, 3015 (2003).
- ⁴⁰⁶ K. Berland y P. Hyldgaard, *Phys. Rev. B* **89**, 035412 (2014).
- ⁴⁰⁷ V. Tognetti y C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* **113**, 14415 (2009).
- ⁴⁰⁸ N. E. Schultz, Y. Zhao, y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11127 (2005).
- ⁴⁰⁹ J. Zheng, Y. Zhao, y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 808 (2009).
- ⁴¹⁰ C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **116**, 5933 (2002).
- ⁴¹¹ C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- ⁴¹² E. E. Dahlke y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15677 (2005).
- ⁴¹³ R. Peverati y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2310 (2012).
- ⁴¹⁴ V. Tognetti, P. Cortona, y C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 536 (2008).
- ⁴¹⁵ L. Goerigk y S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 107 (2010).
- ⁴¹⁶ P. Fuentealba y O. Reyes, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 31 (1995).
- ⁴¹⁷ A. J. Cohen y N. C. Handy, *Mol. Phys.* **99**, 607 (2001).
- ⁴¹⁸ M. Swart, A. R. Groenhof, A. W. Ehlers, y K. Lammertsma, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5479 (2004).
- ⁴¹⁹ J. Klimeš, D. R. Bowler, y A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Mat.* **22**, 022201 (2010).
- ⁴²⁰ M. M. Odashima, K. Capelle, y S. B. Trickey, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 798 (2009).
- ⁴²¹ L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, y K. Capelle, *Phys. Rev. B* **79**, 201106 (2009).
- ⁴²² R. Sarmiento-Pérez, S. Botti, y M. A. L. Marques, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 3844 (2015).
- ⁴²³ E. Fabiano, L. A. Constantin, y F. Della Sala, *Phys. Rev. B* **82**, 113104 (2010).
- ⁴²⁴ A. Vela, J. M. del Campo, J. L. Gázquez, S. B. Trickey, y J. C. Pacheco-Kato, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **240**, 300 (2010).
- ⁴²⁵ G. K. H. Madsen, *Phys. Rev. B* **75**, 195108 (2007).
- ⁴²⁶ Y. Zhang y W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- ⁴²⁷ A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, y G. E. Scuseria, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 763 (2009).
- ⁴²⁸ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **128**, 184109 (2008).
- ⁴²⁹ R. Peverati, Y. Zhao, y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1991 (2011).
- ⁴³⁰ M. Swart, M. Solà, y F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.* **131**, 094103 (2009).
- ⁴³¹ D. J. Tozer, N. C. Handy, y W. H. Green, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 183 (1997).
- ⁴³² D. J. Tozer y N. C. Handy, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3162 (1998).
- ⁴³³ N. C. Handy y D. J. Tozer, *Mol. Phys.* **94**, 707 (1998).

- 434 A. Vela, V. Medel, y S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **130**, 244103 (2009).
- 435 Z. Wu y R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- 436 X. Xu y W. A. Goddard, *P. Natl. Acad. Sci.* **101**, 2673 (2004).
- 437 X. Xu y W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **121**, 4068 (2004).
- 438 R. Peverati y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 117 (2012).
- 439 J. Wellendorff, K. T. Lundgaard, K. W. Jacobsen, y T. Bligaard, *J. Chem. Phys.* **140**, 144107 (2014).
- 440 K. T. Lundgaard, J. Wellendorff, J. Voss, K. W. Jacobsen, y T. Bligaard, *Phys. Rev. B* **93**, 235162 (2016).
- 441 R. Peverati y D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13171 (2012).
- 442 H. S. Yu, X. He, y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 1280 (2016).
- 443 L. A. Constantin, E. Fabiano, y F. Della Sala, *Phys. Rev. B* **86**, 035130 (2012).
- 444 D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, y P. Ghosez, *Phys. Rev. B* **77**, 165107 (2008).
- 445 C. Adamo y V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 242 (1997).
- 446 C. Y. Lin, M. W. George, y P. M. W. Gill, *Aust. J. Chem.* **57**, 365 (2004).
- 447 V. Tognetti, P. Cortona, y C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **439**, 381 (2007).
- 448 B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4811 (2000).
- 449 P. Cortona, *J. Chem. Phys.* **136**, 086101 (2012).
- 450 L. Lu, H. Hu, H. Hou, y B. Wang, *Comput. Theor. Chem.* **1015**, 64 (2013).
- 451 Y. Shao, M. Head-Gordon, y A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **118**, 4807 (2003).
- 452 E. Livshits y R. Baer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2932 (2007).
- 453 M. A. Rohrdanz y J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **129**, 034107 (2008).
- 454 Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, y K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).
- 455 O. A. Vydrov y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- 456 O. A. Vydrov y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- 457 Y. Jin y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **145**, 034107 (2016).
- 458 A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **126**, 191109 (2007).
- 459 M. A. L. Marques, M. J. T. Oliveira, y T. Burnus, *Comp. Phys. Comm.* **183**, 2272 (2012).
- 460 S. Lehtola, C. Steigemann, M. J. T. Oliveira, y M. A. L. Marques, *SoftwareX* **7**, 1 (2018).
- 461 N. Rösch y S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **106**, 8940 (1997).
- 462 M. J. G. Peach, A. M. Teale, T. Helgaker, y D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 5262 (2015).
- 463 R. A. Kendall, T. H. Dunning, y R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- 464 D. E. Woon y T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- 465 J. Harris, *Int. J. Quantum Chem.* **16**, 189 (1979).
- 466 E. Cancès, *J. Chem. Phys.* **114**, 10616 (2001).
- 467 O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, y J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **126**, 154109 (2007).
- 468 P. Elliott, M. H. Cohen, A. Wasserman, y K. Burke, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 827 (2009).

- ⁴⁶⁹ A. D. Dwyer y D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **135**, 164110 (2011).
- ⁴⁷⁰ A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *Chem. Rev.* **112**, 289 (2012).
- ⁴⁷¹ C. Li, X. Zheng, A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, y W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 053001 (2015).
- ⁴⁷² E. Kraisler y L. Kronik, *Phys. Rev. A* **91**, 032504 (2015).
- ⁴⁷³ X. Zheng, C. Li, D. Zhang, y W. Yang, *Sci. China Chem.* **58**, 1825 (2015).
- ⁴⁷⁴ J. Nafziger y A. Wasserman, *J. Chem. Phys.* **143**, 234105 (2015).
- ⁴⁷⁵ B. G. Janesko, E. Proynov, J. Kong, G. Scalmani, y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4314 (2017).
- ⁴⁷⁶ Y. Zhang y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 2604 (1998).
- ⁴⁷⁷ J. Gräfenstein y D. Cremer, *Theor. Chem. Acc.* **123**, 171 (2009).
- ⁴⁷⁸ R. Colle y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **37**, 329 (1975).
- ⁴⁷⁹ P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **125**, 201102 (2006).
- ⁴⁸⁰ E. S. Kryachko y E. V. Ludea, *Phys. Rev. A* **43**, 2179 (1991).
- ⁴⁸¹ E. V. Ludeña, R. López-boada, J. E. Maldonado, E. Valderrama, E. S. Kryachko, T. Koga, y J. Hinze, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 285 (1995).
- ⁴⁸² E. V. Ludenña, V. Karasiev, A. N. Artemyev, y D. Gomez, *Functional N-representability in Density Matrix and Density Functional Theory: An Illustration for Hooke's Atom* (en Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices, 2000), pp. 209–230.
- ⁴⁸³ P. W. Ayers, R. Cuevas-Saavedra, y D. Chakraborty, *Phys. Lett. A* **376**, 839 (2012).
- ⁴⁸⁴ B. Weiner y S. B. Trickey, Time-Dependent Variational Principle in Density Functional Theory (Academic Press 1999), *Adv. Quantum Chem.*, vol. 35, pp. 217–247.
- ⁴⁸⁵ E. S. Kryachko y E. V. Ludeña, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems* (Springer, Netherlands 1990), 1ra Edición.
- ⁴⁸⁶ P. W. Ayers y S. Liu, *Phys. Rev. A* **75**, 022514 (2007).
- ⁴⁸⁷ T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ⁴⁸⁸ D. E. Woon y T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- ⁴⁸⁹ A. K. Wilson, T. van Mourik, y T. H. Dunning, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **388**, 339 (1996).
- ⁴⁹⁰ K. A. Peterson, A. K. Wilson, D. E. Woon, y T. H. Dunning Jr., *Theor. Chem. Acc.* **97**, 251 (1997).
- ⁴⁹¹ T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9062 (2000).
- ⁴⁹² K. A. Peterson y T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- ⁴⁹³ F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **110**, 6601 (1999).
- ⁴⁹⁴ F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **115**, 9113 (2001).
- ⁴⁹⁵ F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **117**, 9234 (2002).
- ⁴⁹⁶ F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **116**, 7372 (2002).
- ⁴⁹⁷ F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **118**, 2459 (2003).
- ⁴⁹⁸ F. Jensen y T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **121**, 3463 (2004).
- ⁴⁹⁹ F. Jensen, *Theor. Chem. Acc.* **113**, 267 (2005).
- ⁵⁰⁰ F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **402**, 510 (2005).
- ⁵⁰¹ T. Kupka y C. Lim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1927 (2007).

- ⁵⁰² T. Kupka, *Magn. Reson. Chem.* **46**, 851.
- ⁵⁰³ T. Kupka, M. Stachów, M. Nieradka, J. Kaminsky, y T. Pluta, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1580 (2010).
- ⁵⁰⁴ D. R. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory* (World Scientific Publishing, Singapore 1995).
- ⁵⁰⁵ G. D. Purvis y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- ⁵⁰⁶ K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, y M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- ⁵⁰⁷ J. D. Watts, J. Gauss, y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993).
- ⁵⁰⁸ T. Helgaker, W. Klopper, y D. P. Tew, *Mol. Phys.* **106**, 2107 (2008).
- ⁵⁰⁹ F. N. N. Pansini, A. C. Neto, y A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **641**, 90 (2015).
- ⁵¹⁰ F. N. N. Pansini, A. C. Neto, y A. J. C. Varandas, *Theor. Chem. Acc.* **135**, 261 (2016).
- ⁵¹¹ C. Schwartz, *Phys. Rev.* **126**, 1015 (1962).
- ⁵¹² C. Schwartz, *Methods in Computational Physics*, vol. 2 (Academic Press, New York 1963).
- ⁵¹³ T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, y J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- ⁵¹⁴ A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, y A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1998).
- ⁵¹⁵ J. M. L. Martin y T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 136 (1996).
- ⁵¹⁶ J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 669 (1996).
- ⁵¹⁷ D. Feller, *J. Chem. Phys.* **96**, 6104 (1992).
- ⁵¹⁸ D. Feller, *J. Chem. Phys.* **98**, 7059 (1993).
- ⁵¹⁹ S. S. Xantheas y T. H. Dunning, *J. Phys. Chem.* **97**, 18 (1993).
- ⁵²⁰ D. Feller y D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **115**, 3484 (2001).
- ⁵²¹ D. Feller, D. A. Dixon, y J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1604 (2003).
- ⁵²² B. P. Prascher y A. K. Wilson, *Mol. Phys.* **105**, 2899 (2007).
- ⁵²³ B. P. Prascher, B. R. Wilson, y A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **127**, 124110 (2007).
- ⁵²⁴ J. M. L. Martin y P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **106**, 8620 (1997).
- ⁵²⁵ K. A. Peterson, D. E. Woon, y T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- ⁵²⁶ D. Feller y J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* **112**, 5604 (2000).
- ⁵²⁷ N. J. DeYonker, T. Grimes, S. Yockel, A. Dinescu, B. Mintz, T. R. Cundari, y A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **125**, 104111 (2006).
- ⁵²⁸ Y.-Y. Chuang y S.-M. Chen, *J. Comput. Chem.* **32**, 1671 (2011).
- ⁵²⁹ A. Karton y J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 330 (2006).
- ⁵³⁰ S. Zhong, E. C. Barnes, y G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **129**, 184116 (2008).
- ⁵³¹ D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 45 (1998).
- ⁵³² A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **113**, 8880 (2000).
- ⁵³³ A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **126**, 244105 (2007).
- ⁵³⁴ F. N. N. Pansini y A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **631-632**, 70 (2015).
- ⁵³⁵ D. Feller, D. A. Dixon, y K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7053 (1998).
- ⁵³⁶ D. J. Grant y D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **113**, 3656 (2009).

- 537 D. J. Grant y D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **113**, 777 (2009).
- 538 D. Feller, K. A. Peterson, y B. Ruscic, *Theor. Chem. Acc.* **133**, 1407 (2013).
- 539 D. Feller, K. A. Peterson, y B. Ruscic, *Theor. Chem. Acc.* **134**, 130 (2015).
- 540 N. B. Balabanov y K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **125**, 074110 (2006).
- 541 A. Borschevsky, L. F. Pašteka, V. Pershina, E. Eliav, y U. Kaldor, *Phys. Rev. A* **91**, 020501 (2015).
- 542 R. M. Richard, M. S. Marshall, O. Dolgounitcheva, J. V. Ortiz, J.-L. Brédas, N. Marom, y C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 595 (2016).
- 543 D. Feller, *J. Chem. Phys.* **144**, 014105 (2016).
- 544 D. Feller, *J. Chem. Phys.* **147**, 034103 (2017).
- 545 J. Řezáč, K. E. Riley, y P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2427 (2011).
- 546 J. Řezáč, K. E. Riley, y P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3466 (2011).
- 547 J. Řezáč, K. E. Riley, y P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4285 (2012).
- 548 P. Hobza, *Accounts Chem. Res.* **45**, 663 (2012).
- 549 J. Řezáč y P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2151 (2013).
- 550 R. N. Hill, *J. Chem. Phys.* **83**, 1173 (1985).
- 551 W. Kutzelnigg y J. D. Morgan, *J. Chem. Phys.* **96**, 4484 (1992).
- 552 P. Piecuch y M. Włoch, *J. Chem. Phys.* **123**, 224105 (2005).
- 553 M. Włoch, J. R. Gour, y P. Piecuch, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11359 (2007).
- 554 T. H. Dunning, K. A. Peterson, y A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **114**, 9244 (2001).
- 555 M. Piris, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 1093 (2016).
- 556 D. Feller, *J. Chem. Phys.* **111**, 4373 (1999).
- 557 D. Feller y D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3048 (2000).
- 558 D. Feller y J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* **113**, 485 (2000).
- 559 B. Ruscic, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, L. B. Harding, R. L. Asher, y A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1 (2001).
- 560 B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.-Y. Ng, J. Liu, W. Chen, y D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2727 (2002).
- 561 J. Noga y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- 562 J. Noga y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **89**, 3401 (1988).
- 563 G. E. Scuseria y H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- 564 R. J. Bartlett y J. F. Stanton, *Applications of Post-Hartree—Fock Methods: A Tutorial* (en *Reviews in Computational Chemistry*, 2007), pp. 65–169.
- 565 K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, y M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **94**, 5579 (1990).
- 566 R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, y J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 513 (1990).
- 567 D. Z. Goodson, *J. Chem. Phys.* **116**, 6948 (2002).
- 568 W. Kloper, *Mol. Phys.* **99**, 481 (2001).
- 569 M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, y K. A. Lyssenko, *Science* **356**, 496 (2017).
- 570 K. P. Kepp, *Science* **356**, 496 (2017).

- ⁵⁷¹ S. Hammes-Schiffer, *Science* **355**, 28 (2017).
- ⁵⁷² P. R. C. Kent y G. Kotliar, *Science* **361**, 348 (2018).
- ⁵⁷³ M. C. Per, E. K. Fletcher, y D. M. Cleland, *J. Chem. Phys.* **150**, 184101 (2019).
- ⁵⁷⁴ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- ⁵⁷⁵ R. G. Parr y R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- ⁵⁷⁶ R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27**, 734 (1988).
- ⁵⁷⁷ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7684 (1988).
- ⁵⁷⁸ R. G. Pearson, *J. Org. Chem.* **54**, 1423 (1989).
- ⁵⁷⁹ R. G. Pearson, *Chemical Hardness* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1997).
- ⁵⁸⁰ R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, y W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- ⁵⁸¹ R. G. Parr y W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
- ⁵⁸² W. Yang y R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **82**, 6723 (1985).
- ⁵⁸³ M. Berkowitz, S. K. Ghosh, y R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6811 (1985).
- ⁵⁸⁴ M. Berkowitz y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
- ⁵⁸⁵ S. K. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 77 (1990).
- ⁵⁸⁶ M. K. Harbola, P. K. Chattaraj, y R. G. Parr, *Isr. J. Chem.* **31**, 395 (1991).
- ⁵⁸⁷ P. K. Chattaraj, H. Lee, y R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1855 (1991).
- ⁵⁸⁸ R. G. Parr, L. v. Szentpály, y S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922 (1999).
- ⁵⁸⁹ P. W. Ayers y M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 353 (2000).
- ⁵⁹⁰ P. Geerlings, F. De Proft, y W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **103**, 1793 (2003).
- ⁵⁹¹ P. W. Ayers, *J. Chem. Phys.* **122**, 141102 (2005).
- ⁵⁹² P. W. Ayers, J. S. M. Anderson, J. I. Rodriguez, y Z. Jawed, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1918 (2005).
- ⁵⁹³ P. K. Chattaraj y P. W. Ayers, *J. Chem. Phys.* **123**, 086101 (2005).
- ⁵⁹⁴ P. W. Ayers, R. G. Parr, y R. G. Pearson, *J. Chem. Phys.* **124**, 194107 (2006).
- ⁵⁹⁵ P. K. Chattaraj, U. Sarkar, y D. R. Roy, *Chem. Rev.* **106**, 2065 (2006).
- ⁵⁹⁶ P. K. Chattaraj, P. W. Ayers, y J. Melin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3853 (2007).
- ⁵⁹⁷ P. K. Chattaraj y D. R. Roy, *Chem. Rev.* **107**, PR46 (2007).
- ⁵⁹⁸ P. Geerlings y F. De Proft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3028 (2008).
- ⁵⁹⁹ P. K. Chattaraj, S. Giri, y S. Duley, *Chem. Rev.* **111**, PR43 (2011).
- ⁶⁰⁰ Z. Boisdenghien, C. Van Alsenoy, F. De Proft, y P. Geerlings, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1007 (2013).
- ⁶⁰¹ P. W. Ayers y R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2010 (2000).
- ⁶⁰² J. L. Gázquez, M. Franco-Pérez, P. W. Ayers, y A. Vela, *Int. J. Quantum Chem.* **119**, e25797 (2019).
- ⁶⁰³ J. P. Perdew, *What do the Kohn-Sham Orbital Energies Mean? How do Atoms Dissociate?* (en Density Functional Methods In Physics, 1985), pp. 265–308.
- ⁶⁰⁴ J. L. Gázquez, A. Cedillo, y A. Vela, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1966 (2007).
- ⁶⁰⁵ A. U. Orozco-Valencia y A. Vela, *J. Mex. Chem. Soc.* **56**, 294 (2012).

- ⁶⁰⁶ C. Morell, J. L. Gázquez, A. Vela, F. Guégan, y H. Chermette, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26832 (2014).
- ⁶⁰⁷ J. L. Gázquez, J. Garza, F. D. Hinojosa, y A. Vela, *J. Chem. Phys.* **126**, 214105 (2007).
- ⁶⁰⁸ J. L. Gázquez, B. Gómez, F. D. Hinojosa, y A. Vela, *Indian J. Chem.* **53A**, 949 (2014).
- ⁶⁰⁹ A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, y D. G. Covell, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95**, 11578 (1998).
- ⁶¹⁰ P. K. Chattaraj y S. Duley, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 1882 (2010).
- ⁶¹¹ J.-Z. Ramírez-Ramírez, R. Vargas, J. Garza, y J. L. Gázquez, *J. Phys. Chem. A* **114**, 7945 (2010).
- ⁶¹² A. Chakraborty, S. Pan, y P. K. Chattaraj, *Biological Activity and Toxicity: A Conceptual DFT Approach* (en *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry*, 2013), pp. 143–179.
- ⁶¹³ K. Gupta, S. Giri, y P. K. Chattaraj, *J. Phys. Org. Chem.* **26**, 187 (2013).
- ⁶¹⁴ E. Martínez-González y C. Frontana, *J. Org. Chem.* **79**, 1131 (2014).
- ⁶¹⁵ R. C. Guillén-Villar, Y. Vargas-Álvarez, R. Vargas, J. Garza, M. H. Matus, M. Salas-Reyes, y Z. Domínguez, *J. Electroanal. Chem.* **740**, 95 (2015).
- ⁶¹⁶ C. Ortega-Moo, J. Garza, y R. Vargas, *Theor. Chem. Acc.* **135**, 177 (2016).
- ⁶¹⁷ E. García-Hernández y J. Garza, *J. Mex. Chem. Soc.* **61**, 222 (2017).
- ⁶¹⁸ U. Orozco-Valencia, J. L. Gázquez, y A. Vela, *J. Mol. Model.* **23**, 207 (2017).
- ⁶¹⁹ R. Ghiasi, S. H. Saraf, y H. Pasdar, *Monatsh. Chem.* **149**, 2167 (2018).
- ⁶²⁰ U. Orozco-Valencia, J. L. Gázquez, y A. Vela, *J. Mol. Model.* **24**, 250 (2018).
- ⁶²¹ U. Orozco-Valencia, J. L. Gázquez, y A. Vela, *J. Phys. Chem. A* **122**, 1796 (2018).
- ⁶²² A. Robles, M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, C. Cárdenas, y P. Fuentealba, *J. Mol. Model.* **24**, 245 (2018).
- ⁶²³ D. A. Hernandez y F. J. Tenorio, *Struct. Chem.* **29**, 741 (2018).
- ⁶²⁴ M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, P. W. Ayers, y A. Vela, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 597 (2018).
- ⁶²⁵ L. Walter y M. Born, *Proc. Roy. Soc. A* **182**, 362 (1944).
- ⁶²⁶ A. A. Maradudin, E. W. Montroll, y G. H. Weiss, *theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Solid State Physics, Suplemento 3 (Academic Press, New York 1963).
- ⁶²⁷ R. A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2012).
- ⁶²⁸ M. I. Aroyo, U. Müller, y H. Wondratschek, *International Tables for Crystallography Volume A1: Symmetry Relations Between Space Groups* (2004), pp. 2–5.
- ⁶²⁹ J. Bamberg, G. Cairns, y D. Kilminster, *Am. Math. Mon.* **110**, 202 (2003).
- ⁶³⁰ M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problems* (Addison-Welsey, Reading, Massachusetts 1962).
- ⁶³¹ R. McWeeny, *Symmetry: An Introduction to Group Theory* (Oxford: Pergamon Press, London 1963).
- ⁶³² F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley & Sons, Chichester 1990), 3ra Edición.
- ⁶³³ The 230 Space Groups, en *International Tables for Crystallography* (International Union of Crystallography 2016), pp. 193–687.
- ⁶³⁴ A. Albinati y B. T. M. Willis, The Rietveld Method, en *International Tables for Crystallography* (International Union of Crystallography 2006), pp. 710–712.

- ⁶³⁵ A. Looijenga-Vos y M. J. Buerger, Space-Group Determination and Diffraction Symbols, en *International Tables for Crystallography* (International Union of Crystallography 2006), vol. A, pp. 44–54.
- ⁶³⁶ U. Shmueli, H. D. Flack, y J. C. H. Spence, Methods of Space-Group Determination, en *International Tables for Crystallography* (International Union of Crystallography 2016), pp. 107–131.
- ⁶³⁷ N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia 1976).
- ⁶³⁸ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York 1986), 6ta Edición.
- ⁶³⁹ D. J. Singh y L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Springer, U. S. 2006).
- ⁶⁴⁰ M. Born y T. von Karman, *Phys. Zeit.* **13**, 297 (1912).
- ⁶⁴¹ M. Born y T. von Karman, *Phys. Zeit.* **14**, 15 (1913).
- ⁶⁴² J. Sun, M. Marsman, G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, P. Hao, Y.-S. Kim, G. Kresse, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **84**, 035117 (2011).
- ⁶⁴³ J. Tao, J. P. Perdew, y A. Ruzsinszky, *Phys. Rev. B* **81**, 233102 (2010).
- ⁶⁴⁴ P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, y R. Laskowski, *Phys. Rev. B* **80**, 195109 (2009).
- ⁶⁴⁵ F. Tran, J. Stelzl, y P. Blaha, *J. Chem. Phys.* **144**, 204120 (2016).
- ⁶⁴⁶ M. Ropo, K. Kokko, y L. Vitos, *Phys. Rev. B* **77**, 195445 (2008).
- ⁶⁴⁷ L. Schimka, R. Gaudoin, J. Klimeš, M. Marsman, y G. Kresse, *Phys. Rev. B* **87**, 214102 (2013).
- ⁶⁴⁸ P. Janthon, S. Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, y F. Illas, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3832 (2014).
- ⁶⁴⁹ N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, y Y. Zeng, *Phys. Rev. B* **55**, 2005 (1997).
- ⁶⁵⁰ M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **57**, 2134 (1998).
- ⁶⁵¹ K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, y S. Cottenier, *Crit. Rev. Solid State* **39**, 1 (2014).
- ⁶⁵² N. Mardirossian y M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **142**, 074111 (2015).
- ⁶⁵³ N. Mardirossian y M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **144**, 214110 (2016).
- ⁶⁵⁴ K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, P. Blaha, S. Blügel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J. K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Dulák, O. Eriksson, J. A. Flores-Livas, K. F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Grånäs, E. K. U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D. R. Hamann, P. J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth, D. Iuşan, D. B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepnik, E. Küçükbenli, Y. O. Kvashnin, I. L. M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordström, T. Ozaki, L. Paulatto, C. J. Pickard, W. Poelmans, M. I. J. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunström, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M. J. van Setten, V. Van Speybroeck, J. M. Wills, J. R. Yates, G.-X. Zhang, y S. Cottenier, *Science* **351** (2016).
- ⁶⁵⁵ A. P. Bartók y J. Yates, *arXiv:1901.11301* (2019).
- ⁶⁵⁶ A. B. Alchagirov, J. P. Perdew, J. C. Boettger, R. C. Albers, y C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **63**, 224115 (2001).
- ⁶⁵⁷ J. Meyer-ter Vehn y W. Zittel, *Phys. Rev. B* **37**, 8674 (1988).
- ⁶⁵⁸ P. Söderlind y M. Ross, *J. Phys.: Condens. Mat.* **12**, 921 (2000).
- ⁶⁵⁹ D. L. Novikov, M. I. Katsnelson, A. V. Trefilov, A. J. Freeman, N. E. Christensen, A. Svane, y C. O. Rodriguez, *Phys. Rev. B* **59**, 4557 (1999).

- ⁶⁶⁰ T. Björkman, *Phys. Rev. B* **86**, 165109 (2012).
- ⁶⁶¹ T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, y R. M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Mat.* **24**, 424218 (2012).
- ⁶⁶² T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, y R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 235502 (2012).
- ⁶⁶³ G. Graziano, J. Klimeš, F. Fernandez-Alonso, y A. Michaelides, *J. Phys.: Condens. Mat.* **24**, 424216 (2012).
- ⁶⁶⁴ T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, y J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **87**, 064110 (2013).
- ⁶⁶⁵ T. Björkman, *J. Chem. Phys.* **141**, 074708 (2014).
- ⁶⁶⁶ C. R. C. Rêgo, L. N. Oliveira, P. Tereshchuk, y J. L. F. Da Silva, *J. Phys.: Condens. Mat.* **27**, 415502 (2015).
- ⁶⁶⁷ S. Kristyán y P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 175 (1994).
- ⁶⁶⁸ J. M. Pérez-Jordá y A. D. Becke, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 134 (1995).
- ⁶⁶⁹ T. A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, y J. Weber, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7818 (1997).
- ⁶⁷⁰ Y. Zhang, W. Pan, y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **107**, 7921 (1997).
- ⁶⁷¹ Q. Wu y W. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 515 (2002).
- ⁶⁷² X. Xu, Q. Zhang, R. P. Muller, y W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **122**, 014105 (2005).
- ⁶⁷³ F. Tran y P. Blaha, *J. Phys. Chem. A* **121**, 3318 (2017).
- ⁶⁷⁴ A. M. Teale, F. De Proft, y D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **129**, 044110 (2008).
- ⁶⁷⁵ G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, A. Ruzsinszky, y J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **126**, 244107 (2007).
- ⁶⁷⁶ J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 891 (1998).
- ⁶⁷⁷ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 039902 (2009).
- ⁶⁷⁸ G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov, y J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **79**, 155107 (2009).
- ⁶⁷⁹ P. Haas, F. Tran, P. Blaha, L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, M. M. Odashima, y K. Capelle, *Phys. Rev. B* **81**, 125136 (2010).
- ⁶⁸⁰ E. Fabiano, L. A. Constantin, y F. Della Sala, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3548 (2011).
- ⁶⁸¹ C. D. Hu y D. C. Langreth, *Phys. Scr.* **32**, 391 (1985).
- ⁶⁸² C. D. Hu y D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **33**, 943 (1986).
- ⁶⁸³ M. Rasolt y D. J. W. Geldart, *Phys. Rev. B* **34**, 1325 (1986).
- ⁶⁸⁴ A. Cancio, G. P. Chen, B. T. Krull, y K. Burke, *J. Chem. Phys.* **149**, 084116 (2018).
- ⁶⁸⁵ S. R. Jensen, S. Saha, J. A. Flores-Livas, W. Huhn, V. Blum, S. Goedecker, y L. Frediani, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1449 (2017).
- ⁶⁸⁶ D. Moncrieff y S. Wilson, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 363 (2005).
- ⁶⁸⁷ R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti, y V. R. Saunders, *Rev. Comput. Chem* **21**, 1 (2005).
- ⁶⁸⁸ G. H. Booth, T. Tsatsoulis, G. K. Chan, y A. Grüneis, *J. Chem. Phys.* **145**, 084111 (2016).
- ⁶⁸⁹ A. Erba, J. Baima, I. Bush, R. Orlando, y R. Dovesi, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 5019 (2017).
- ⁶⁹⁰ G. Lippert, J. Hutter, y M. Parrinello, *Mol. Phys.* **92**, 477 (1997).

- ⁶⁹¹ G. Lippert, J. Hutter, y M. Parrinello, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 124 (1999).
- ⁶⁹² M. Krack y M. Parrinello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2105 (2000).
- ⁶⁹³ M. Iannuzzi, T. Chassaing, T. Wallman, y J. Hutter, *Chimia* **59**, 499 (2005).
- ⁶⁹⁴ J. VandeVondele, M. Iannuzzi, y J. Hutter, *Large Scale Condensed Matter Calculations using the Gaussian and Augmented Plane Waves Method* (en *Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology*, vol. 1, 2006), pp. 287–314.
- ⁶⁹⁵ F. De Angelis, A. Sgamellotti, M. Cossi, N. Rega, y V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 302 (2000).
- ⁶⁹⁶ S. Tosoni, C. Tuma, J. Sauer, B. Civalleri, y P. Ugliengo, *J. Chem. Phys.* **127**, 154102 (2007).
- ⁶⁹⁷ J. Hafner, *J. Comput. Chem.* **29**, 2044 (2008).
- ⁶⁹⁸ G. Ulian, S. Tosoni, y G. Valdrè, *J. Chem. Phys.* **139**, 204101 (2013).
- ⁶⁹⁹ G. Ulian y G. Valdrè, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25500 (2018).
- ⁷⁰⁰ M. Dolg y H. Stoll, Chapter 152 Electronic Structure Calculations for Molecules Containing Lanthanide Atoms, en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier 1996), vol. 22, pp. 607–729.
- ⁷⁰¹ T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, y S. O. Sommerer, *Effective Core Potential Approaches to the Chemistry of the Heavier Elements* (en *Reviews in Computational Chemistry*, 2007).
- ⁷⁰² R. Yu, D. Singh, y H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 6411 (1991).
- ⁷⁰³ J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press 2006).
- ⁷⁰⁴ A. Grüneich y B. A. Heß, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 253 (1998).
- ⁷⁰⁵ B. Nagy y F. Jensen, *Basis Sets in Quantum Chemistry* (en *Reviews in Computational Chemistry*, 2017), Capítulo 3, pp. 93–149.
- ⁷⁰⁶ R. C. Chaney, T. K. Tung, C. C. Lin, y E. E. Lafon, *J. Chem. Phys.* **52**, 361 (1970).
- ⁷⁰⁷ M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, y T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).
- ⁷⁰⁸ R. Hockney, *Methods Comput. Phys.* **9**, 136 (1970).
- ⁷⁰⁹ C. A. Rozzi, D. Varsano, A. Marini, E. K. U. Gross, y A. Rubio, *Phys. Rev. B* **73**, 205119 (2006).
- ⁷¹⁰ S. F. Boys y F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ⁷¹¹ F. Gygi y A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **34**, 4405 (1986).
- ⁷¹² S. Chawla y G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **108**, 4697 (1998).
- ⁷¹³ C. Franchini, V. Bayer, R. Podloucky, J. Paier, y G. Kresse, *Phys. Rev. B* **72**, 045132 (2005).
- ⁷¹⁴ O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, y D. Sebastiani, *J. Chem. Phys.* **122**, 014113 (2005).
- ⁷¹⁵ J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, y G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **122**, 234102 (2005).
- ⁷¹⁶ E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Tercero, T. Cauchy, y C. Massobrio, *J. Chem. Phys.* **123**, 074102 (2005).
- ⁷¹⁷ T. Todorova, A. P. Seitsonen, J. Hutter, I. W. Kuo, y C. J. Mundy, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3685 (2006).
- ⁷¹⁸ A. Kiejna, G. Kresse, J. Rogal, A. De Sarkar, K. Reuter, y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **73**, 035404 (2006).
- ⁷¹⁹ A. Stroppa, K. Termentzidis, J. Paier, G. Kresse, y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **76**, 195440 (2007).
- ⁷²⁰ M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, y G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Mat.* **20**, 064201 (2008).

- ⁷²¹ X. Wu, A. Selloni, y R. Car, *Phys. Rev. B* **79**, 085102 (2009).
- ⁷²² I. Duchemin y F. Gygi, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 855 (2010).
- ⁷²³ P. G. Moses, M. Miao, Q. Yan, y C. G. Van de Walle, *J. Chem. Phys.* **134**, 084703 (2011).
- ⁷²⁴ C. Friedrich, M. Betzinger, M. Schlipf, S. Blügel, y A. Schindlmayr, *J. Phys.: Condens. Mat.* **24**, 293201 (2012).
- ⁷²⁵ E. Engel, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A505 (2014).
- ⁷²⁶ M. Topsakal y R. M. Wentzcovitch, *Comp. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
- ⁷²⁷ F. Tran, P. Blaha, M. Betzinger, y S. Blügel, *Phys. Rev. B* **91**, 165121 (2015).
- ⁷²⁸ T. A. Barnes, T. Kurth, P. Carrier, N. Wichmann, D. Prendergast, P. R. C. Kent, y J. Deslippe, *Comput. Phys. Commun.* **214**, 52 (2017).
- ⁷²⁹ W. P. Huhn y V. Blum, *Phys. Rev. Materials* **1**, 033803 (2017).
- ⁷³⁰ I. C. Gerber y R. Poteau, *Theor. Chem. Acc.* **137**, 156 (2018).
- ⁷³¹ M. Hellgren, N. Colonna, y S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **98**, 045117 (2018).
- ⁷³² Y. Imamura, M. Tashiro, M. Katouda, y M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **707**, 44 (2018).
- ⁷³³ L. Liu y H. L. Zhuang, *Phys. Rev. Materials* **2**, 114003 (2018).
- ⁷³⁴ E. Trushin y A. Görling, *Eur. Phys. J. B* **91**, 149 (2018).
- ⁷³⁵ R. E. Ambrusi y M. E. Pronsato, *Appl. Surf. Sci.* **464**, 243 (2019).
- ⁷³⁶ N. Hernández-Haro, J. Ortega-Castro, Y. B. Martynov, R. G. Nazmitdinov, y A. Frontera, *Chem. Phys.* **516**, 225 (2019).
- ⁷³⁷ A. Irmiler, A. M. Burow, y F. Pauly, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 4567 (2018).
- ⁷³⁸ T. Maschmeyer y L. van de Water, *An Overview of Zeolite, Zeotype and Mesoporous Solids Chemistry: Design, Synthesis and Catalytic Properties* (en *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, 2006), Capítulo 1, pp. 1–38.
- ⁷³⁹ S. M. Babitz, B. A. Williams, J. T. Miller, R. Q. Snurr, W. O. Haag, y H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* **179**, 71 (1999).
- ⁷⁴⁰ B. A. Williams, W. Ji, J. T. Miller, R. Q. Snurr, y H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* **203**, 179 (2000).
- ⁷⁴¹ D. C. Tranca, P. M. Zimmerman, J. Gomes, D. Lambrecht, F. J. Keil, M. Head-Gordon, y A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **119**, 28836 (2015).
- ⁷⁴² D. W. Breck y J. V. Smith, *Sci. Am.* **200**, 85 (1959).
- ⁷⁴³ D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **41**, 678 (1964).
- ⁷⁴⁴ D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. (Wiley, New York 1973).
- ⁷⁴⁵ E. M. Flanigen, Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, en H. van Bekkum, E. Flanigen, y J. Jansen, Eds., *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Elsevier 1991), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 58, pp. 13–34.
- ⁷⁴⁶ A. F. Masters y T. Maschmeyer, *Microporous Mesoporous Mat.* **142**, 423 (2011).
- ⁷⁴⁷ C. Baerlocher, D. H. Olson, y W. M. Meier, *Atlas of Zeolite Framework Types* (Elsevier, Amsterdam 2007).
- ⁷⁴⁸ H. Gies y B. Marker, *Zeolites* **12**, 42 (1992).
- ⁷⁴⁹ M. M. Helmkamp y M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **25**, 161 (1995).
- ⁷⁵⁰ R. F. Lobo, S. I. Zones, y M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **21**, 47 (1995).

- ⁷⁵¹ M. L. Occelli y H. Kessler, *Synthesis of Porous Materials* (Taylor & Francis Inc., New York 1997).
- ⁷⁵² R. M. Barrer y M. B. Makki, *Can. J. Chem.* **42**, 1481 (1964).
- ⁷⁵³ I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, y S. I. Zones, *Chem. Mat.* **5**, 1805 (1993).
- ⁷⁵⁴ P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Cambor, A. Navrotsky, y M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10001 (2000).
- ⁷⁵⁵ A. Navrotsky, O. Trofymuk, y A. A. Levchenko, *Chem. Rev.* **109**, 3885 (2009).
- ⁷⁵⁶ N. J. Henson, A. K. Cheetham, y J. D. Gale, *Chem. Mat.* **6**, 1647 (1994).
- ⁷⁵⁷ J. Boerio-Goates, R. Stevens, B. K. Hom, B. F. Woodfield, P. M. Piccione, M. E. Davis, y A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 205 (2002).
- ⁷⁵⁸ F.-X. Coudert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16012 (2013).
- ⁷⁵⁹ M. Fischer y R. G. Bell, *J. Phys. Chem. C* **117**, 17099 (2013).
- ⁷⁶⁰ V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, y C. R. A. Catlow, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7044 (2015).
- ⁷⁶¹ A. V. Larin, D. N. Trubnikov, y D. P. Vercauteren, *Int. J. Quantum Chem.* **102**, 971 (2005).
- ⁷⁶² E. L. Uzunova, F. Göttl, G. Kresse, y J. Hafner, *J. Phys. Chem. C* **113**, 5274 (2009).
- ⁷⁶³ F. Labat, A. H. Fuchs, y C. Adamo, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 763 (2010).
- ⁷⁶⁴ C. M. Nguyen, M.-F. Reyniers, y G. B. Marin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9481 (2010).
- ⁷⁶⁵ F. Göttl, A. Grüneis, T. Bučko, y J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **137**, 114111 (2012).
- ⁷⁶⁶ F. Göttl y J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **136**, 064501 (2012).
- ⁷⁶⁷ F. Göttl y J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **136**, 064502 (2012).
- ⁷⁶⁸ F. Göttl y J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **136**, 064503 (2012).
- ⁷⁶⁹ J. Van der Mynsbrugge, K. Hemelsoet, M. Vandichel, M. Waroquier, y V. Van Speybroeck, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5499 (2012).
- ⁷⁷⁰ F. Göttl y J. Hafner, *Microporous Mesoporous Mat.* **166**, 176 (2013).
- ⁷⁷¹ C. O. Arean, M. R. Delgado, P. Nachtigall, H. V. Thang, M. Rubeš, R. Bulánek, y P. Chlubná-Eliášová, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 10129 (2014).
- ⁷⁷² C. Chiu, G. N. Vayssilov, A. Genest, A. Borgna, y N. Rösch, *J. Comput. Chem.* **35**, 809 (2014).
- ⁷⁷³ F. Göttl y P. Sautet, *J. Chem. Phys.* **140**, 154105 (2014).
- ⁷⁷⁴ Z. Nour y D. Berthomieu, *Mol. Simul.* **40**, 33 (2014).
- ⁷⁷⁵ J. Shang, G. Li, R. Singh, P. Xiao, D. Danaci, J. Z. Liu, y P. A. Webley, *J. Chem. Phys.* **140**, 084705 (2014).
- ⁷⁷⁶ K. Valdiviés Cruz, A. Lam, y C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. A* **118**, 5779 (2014).
- ⁷⁷⁷ M. Fischer, *Z. Kristallogr.* **230**, 325 (2015).
- ⁷⁷⁸ M. Fischer, M. R. Delgado, C. O. Areán, y C. O. Duran, *Theor. Chem. Acc.* **134**, 91 (2015).
- ⁷⁷⁹ C. E. Hernandez-Tamargo, A. Roldan, y N. H. de Leeuw, *J. Solid State Chem.* **237**, 192 (2016).
- ⁷⁸⁰ H. Hay, G. Ferlat, M. Casula, A. P. Seitsonen, y F. Mauri, *Phys. Rev. B* **92**, 144111 (2015).
- ⁷⁸¹ M. Fischer, F. O. Evers, F. Formalik, y A. Olejniczak, *Theor. Chem. Acc.* **135**, 257 (2016).
- ⁷⁸² M. Fischer y R. J. Angel, *J. Chem. Phys.* **146**, 174111 (2017).
- ⁷⁸³ E. I. Román-Román y C. M. Zicovich-Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **619**, 109 (2015).

- ⁷⁸⁴ A. Schäfer, C. Huber, y R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- ⁷⁸⁵ B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano, y P. Ugliengo, *CrystEngComm* **10**, 405 (2008).
- ⁷⁸⁶ C. M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, A. Monge, y M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3461 (2010).
- ⁷⁸⁷ K. Kihara, *Eur J. Mineral.* **2**, 63 (1990).
- ⁷⁸⁸ L. A. Villaescusa, P. Lightfoot, S. J. Teat, y R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5453 (2001).
- ⁷⁸⁹ C. Tuma y J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3955 (2006).
- ⁷⁹⁰ M. Neumann, F. Leusen, y J. Kendrick, *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 2427 (2008).
- ⁷⁹¹ S. L. Price, *Acc. Chem. Res.* **42**, 117 (2009).
- ⁷⁹² B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, V. R. Saunders, y R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 394 (1998).
- ⁷⁹³ R. Astala, S. M. Auerbach, y P. A. Monson, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9208 (2004).
- ⁷⁹⁴ M. A. Zwijnenburg, F. Corá, y R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B* **111**, 6156 (2007).
- ⁷⁹⁵ K. Johnston, J. Kleis, B. I. Lundqvist, y R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **77**, 121404 (2008).
- ⁷⁹⁶ F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, y K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **75**, 115131 (2007).
- ⁷⁹⁷ P. Haas, F. Tran, y P. Blaha, *Phys. Rev. B* **79**, 085104 (2009).
- ⁷⁹⁸ R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, y R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 406 (2010).
- ⁷⁹⁹ T. Risthaus y S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1580 (2013).
- ⁸⁰⁰ K. Remya y C. H. Suresh, *J. Comput. Chem.* **34**, 1341 (2013).
- ⁸⁰¹ J. Binns, M. R. Healy, S. Parsons, y C. A. Morrison, *Acta Crystallogr. Sect. B* **70**, 259 (2014).
- ⁸⁰² D. J. Carter y A. L. Rohl, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3423 (2014).
- ⁸⁰³ M. Råsander y M. A. Moram, *J. Chem. Phys.* **143**, 144104 (2015).
- ⁸⁰⁴ J. Řezáč y P. Hobza, *Chem. Rev.* **116**, 5038 (2016).
- ⁸⁰⁵ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- ⁸⁰⁶ J. Gräfenstein y D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **130**, 124105 (2009).
- ⁸⁰⁷ E. R. Johnson, I. D. Mackie, y G. A. DiLabio, *J. Phys. Org. Chem.* **22**, 1127 (2009).
- ⁸⁰⁸ S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- ⁸⁰⁹ A. Heßelmann, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 273 (2013).
- ⁸¹⁰ J. Hermann y O. Bludský, *J. Chem. Phys.* **139**, 034115 (2013).
- ⁸¹¹ S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, y C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **116**, 5105 (2016).
- ⁸¹² J. Klimeš y A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **137**, 120901 (2012).
- ⁸¹³ K. E. Riley y P. Hobza, *J. Phys. Chem. A* **111**, 8257 (2007).
- ⁸¹⁴ A. Albavera-Mata, C. M. Zicovich-Wilson, J. L. Gázquez, S. B. Trickey, y A. Vela, *Theor. Chem. Acc.* **137**, 26 (2018).
- ⁸¹⁵ D. Tunega, T. Bučko, y A. Zaoui, *J. Chem. Phys.* **137**, 114105 (2012).
- ⁸¹⁶ E. V. Ludeña, F. Illas, y A. Ramirez-Solis, *Int. J. Mod. Phys. B* **22**, 4642 (2008).
- ⁸¹⁷ E. V. Ludeña, F. J. Torres, y C. Costa, *J. Mod. Phys.* **4**, 391 (2013).
- ⁸¹⁸ D. A. Mazziotti, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 419 (1998).

- ⁸¹⁹ D. A. Mazziotti, *Phys. Rev. A* **60**, 3618 (1999).
- ⁸²⁰ D. A. Mazziotti, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 212 (2000).
- ⁸²¹ W. Kutzelnigg y D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 567 (2000).
- ⁸²² M. Piris, *Natural Orbital Functional Theory* (en *Reduced-Density-Matrix Mechanics: With Application to Many-Electron Atoms and Molecules*, 2007), Capítulo 14, pp. 385–427.
- ⁸²³ M. Piris, J. M. Matxain, X. Lopez, y J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.* **133**, 111101 (2010).
- ⁸²⁴ M. Piris, X. Lopez, F. Ruipérez, J. M. Matxain, y J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.* **134**, 164102 (2011).
- ⁸²⁵ J. M. Matxain, M. Piris, J. Uranga, X. Lopez, G. Merino, y J. M. Ugalde, *ChemPhysChem* **13**, 2297 (2012).
- ⁸²⁶ M. Piris, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 620 (2013).
- ⁸²⁷ W. Hujo y S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3866 (2011).
- ⁸²⁸ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- ⁸²⁹ P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- ⁸³⁰ G. Kresse y D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- ⁸³¹ D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- ⁸³² M. Marsman y G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **125**, 104101 (2006).
- ⁸³³ S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: A Step-by-Step Introduction* (<http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium 2013).
- ⁸³⁴ O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- ⁸³⁵ D. D. Koelling y G. O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- ⁸³⁶ D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- ⁸³⁷ P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, y K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- ⁸³⁸ E. Sjöstedt, L. Nordström, y D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- ⁸³⁹ Y. Yao y Y. Kanai, *J. Chem. Phys.* **146**, 224105 (2017).
- ⁸⁴⁰ M. Chen, H.-Y. Ko, R. C. Remsing, M. F. Calegari Andrade, B. Santra, Z. Sun, A. Selloni, R. Car, M. L. Klein, J. P. Perdew, y X. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 10846 (2017).
- ⁸⁴¹ Y. Fu y D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 207201 (2018).
- ⁸⁴² F. Dorner, Z. Sukurma, C. Dellago, y G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 195701 (2018).
- ⁸⁴³ L. Bonati y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 265701 (2018).
- ⁸⁴⁴ E. B. Isaacs y C. Wolverton, *Phys. Rev. Materials* **2**, 063801 (2018).
- ⁸⁴⁵ A. P. Bartók y J. R. Yates, *J. Chem. Phys.* **150**, 161101 (2019).