



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**PSEUDOPOTENCIALES TRANSFERIBLES PARA ELEMENTOS DE
TRANSICIÓN EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.**

Autora: Verónica Villa Ortega

Tutores: Luis Carlos Balbás Ruesgas

José Manuel López Rodríguez

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GRADUADA EN FÍSICA.
REALIZADA POR: VERÓNICA VILLA ORTEGA
FECHA: 10/07/2017
TUTORES: LUIS CARLOS BALBÁS RUESGAS
JOSÉ MANUEL LÓPEZ RODRÍGUEZ

PSEUDOPOTENCIALES TRANSFERIBLES PARA ELEMENTOS DE TRANSICIÓN EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

El presente trabajo tiene como objetivo la adquisición de conocimientos, tanto teóricos como prácticos, sobre simulaciones computacionales *ab-initio* de propiedades de materiales nanométricos complejos mediante el uso del código SIESTA (del inglés, *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*).

Se entenderán como sistemas complejos aquellos que contengan elementos químicos de transición, cuya principal característica es que presentan electrones localizados del tipo nd^x . Algunos ejemplos de este tipo de sistemas pueden ser los óxidos metálicos, los compuestos organometálicos, o las impurezas magnéticas en aleaciones, mientras que entre sus numerosas aplicaciones prácticas están la catálisis, los sensores, la geofísica, el magnetismo, la metalurgia, nuevos materiales nanométricos, etc...

Las simulaciones *ab-initio* (o de primeros principios) describen el comportamiento cuántico de la materia y complementan (y, a veces, sustituyen) a los tradicionales métodos de *prueba y error*, debido al ahorro de tiempo y dinero en la fabricación de materiales y dispositivos.

Interesa, por tanto, que los resultados de estas simulaciones sean muy fiables. Las simulaciones de primeros principios se realizan hoy día en base a la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*: DFT).

Para alcanzar dicho objetivo, el trabajo fue dividido en una fase de investigación bibliográfica y una fase de aplicación. En la fase bibliográfica se estudió la teoría DFT, las características básicas de sus implementaciones (códigos de computación existentes), y sus logros y debilidades. Una de las principales dificultades de la teoría es describir bien (con buena aproximación) sistemas que contengan átomos de elementos de transición (con electrones nd).

La fase de aplicación se realizó mediante el código SIESTA, que usa como datos de entrada pseudopotenciales (PS's) atómicos no locales y bases de orbitales atómicos numéricos (NAO's), y estuvo centrada en el estudio de la *transferibilidad* de dichos PS's y NAO's para los elementos V, Co, Rh, y Pd.

Así, para cada uno de los elementos anteriores, se partió de PS's y NAO's previamente optimizados para reproducir propiedades experimentales de sistemas periódicos infinitos (*bulks*) como la energía de cohesión, o el módulo de compresibilidad, y se comprobó su capacidad para reproducir las propiedades típicas de los dímeros, tales como la energía de disociación, la distancia

de enlace, la multiplicidad de espín y la frecuencia de vibración. En todos los casos se usó la aproximación de gradientes generalizados (GGA) de Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE) para el funcional de intercambio y correlación.

El resultado final es un informe sobre los objetivos propuestos: adquirir los conocimientos necesarios para realizar simulaciones *ab-initio* mediante la Teoría del Funcional de la Densidad, llevar a cabo su implementación en el código SIESTA, y ser capaz de caracterizar pseudopotenciales no locales transferibles para aplicaciones que contengan elementos de transición con electrones *3d* y *4d*.

Durante la realización de este trabajo, se han aplicado numerosos recursos y conocimientos adquiridos durante el Grado, siendo de mayor utilidad aquellos referidos a las asignaturas de Mecánica Cuántica, Física Atómica y Física del Estado Sólido.

TRANSFERABLE PSEUDOPOTENTIALS FOR TRANSITION ELEMENTS WITHIN DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

The target of the present work is twofold: firstly, we like to adquire theoretical insights and updated knowledge about Density Functional Theory (DFT); second, we will perform applications to transition metal dimers (TM_2), using the DFT code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), in order to characterize *transferible* ab-initio pseudopotentials. This will have interest for future applications to complex systems formed by elements of the transition metals periods. Here, complex systems are those containing transition metal elements, which have non complete shells, nd^x , of localized d electrons. For example, metal-oxide particles, organometallic compounds, alloys with nd^x impurities, etc..., are complex systems with applications in catalysis, sensors devices, geophysics, magnetism, metallurgy, new nono-materials, ... Such systems are presently modeled by *ab-initio DFT simulations*, in combination with traditional *test and error* procedures in the laboratory. So, it is needed a good performance of DFT as a reliable method of simulation.

This memory consist of a first chapter where DFT is resumed and addressed in perspective, and a second chapter where specific test of *ab-initio* pseudopotentials for V, Co, Rh, and Pd atoms are conducted. The idea is to test the **transferability** of these pseudopotentials, that is, that they can be used for all system sizes, from bulk to small molecules. *Ab-initio* pseudopotentials are important pieces of first-principles calculations allowing a drastic reduction of the computational effort without paying a significant loss of accuracy. The other important piece of first-principles calculations, as performed by SIESTA code, is the basis set which expands the wave function of the systems (a single Slater determinant, composed of the single electron pseudo-wave functions of the occupied states). We will test both, pseudopotentials (PS's) and numerical basis set functions (NAO's), for dimers TM_2 ($\text{TM} = \text{V}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{and Pd}$), starting with those PS's and NAO's already probed to predict good values of the cohesive energy and lattice constant of the corresponding bulk materials. Then, we can ascertain the *transferability*, or not, of the PS's and NAO's used as input for the SIESTA code. Conclusions are given in Chapter 3 of this memory.

In summary, we pursued two objectives: 1) review and update the DFT method, and 2) test of the transferability of the TM pseudopotentials used in this memory. In two words: verification and validation.

During the accomplishment of this work, numerous resources and knowledge acquired during the Degree have been applied, being more useful those referring to the subjects of Quantum Mechanics, Atomic Physics and Solid State Physics.

Índice general

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Teoría de la energía como funcional de la densidad. | 1 |
| 1.1. Introducción. | 1 |
| 1.1.1. Historia de la Teoría del Funcional de la Densidad. | 3 |
| 1.1.2. Organización de la memoria. | 4 |
| 1.2. Teoría variacional de Hohenberg-Kohn y ecuación de Kohn-Sham. | 5 |
| 1.3. Funcionales de intercambio y correlación: la escalera de Jacob. | 7 |
| 1.4. Implementación de la ecuación de Kohn-Sham. El código SIESTA. | 14 |
| 1.4.1. Bases de orbitales atómicos numéricos. | 17 |
| 1.4.2. Pseudopotenciales atómicos (<i>ab-initio</i>). | 19 |
| 1.4.3. El código SIESTA. | 21 |
| 2. Pseudopotenciales Troullier-Martins para V, Co, Rh, y Pd. | 23 |
| 2.1. Introducción. | 23 |
| 2.2. Códigos y programas utilizados. | 24 |
| 2.2.1. ATOM | 24 |
| 2.2.2. SIESTA | 25 |
| 2.2.3. VIBRA | 26 |
| 2.3. Datos iniciales. | 26 |

| | |
|----------------------------------------------------|-----------|
| 2.4. Paladio. Método completo. | 28 |
| 2.4.1. Generación del pseudopotencial. | 28 |
| 2.4.2. Cálculos mediante el código SIESTA. | 30 |
| 2.4.3. Resultados. | 36 |
| 2.5. Vanadio. | 37 |
| 2.5.1. Resultados. | 39 |
| 2.6. Cobalto. | 40 |
| 2.6.1. Resultados. | 40 |
| 2.7. Rodio. | 42 |
| 2.7.1. Resultados. | 42 |
| 3. Conclusiones. | 44 |

Capítulo 1

Teoría de la energía como funcional de la densidad.

1.1. Introducción.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) fue creada por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 [1] y desarrollada por Walter Kohn y Lu Sham en 1965 [2] continuando un trabajo existente, pero menos riguroso, de Thomas, Fermi y Slater, entre otros. Se hizo muy popular en el campo de la Física de Materia Condensada a partir de 1970 y, tras el desarrollo de funcionales mejorados que inició David Langreth [3], se introdujo en la Química Cuántica a partir de 1980. Posteriormente, el químico teórico Mel Levy [4] realizó un gran desarrollo del formalismo, así como Von Barth, Gunnarsson, Lundqvist, Jones y Vosko, entre otros físicos. En 1998, Walter Kohn recibió el Premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría, compartiendo el premio con el químico teórico John Pople, quien había desarrollado poderosos métodos y códigos computacionales para teorías basadas tanto en funciones de onda como en la densidad electrónica.

NOTA: Walter Kohn falleció recientemente, el 19 de Abril de 2016, a la edad de 93 años. Pasando por una infancia y adolescencia perseguido por el régimen Nazi y refugiado en varios países, llegó a ser un gran físico teórico, influyendo en muchas áreas de la Física de la Materia Condensada: estructura de bandas, interacciones de Van der Waals, defectos en semiconductores, y un largo etcétera. Su trabajo inspiró a varias generaciones de físicos y químicos, y sentó los fundamentos para el desarrollo moderno de la Teoría de la Estructura Electrónica. Se le considera fundador y padre de la actual Ciencia de Materiales Computacional, cuyo impacto, en términos de publicaciones y patentes, puede verse en el panel e) de la Figura 1.1. Por otro lado, sus trabajos sentando las bases sobre la Teoría del Funcional de la Densidad [1, 2] están entre los 3 más citados de todos los tiempos.

La teoría DFT debe su popularidad no sólo a la descripción en buena aproximación que realiza de las propiedades de átomos, moléculas, y sólidos, sino a su gran eficiencia desde el punto de vista computacional.

El progreso en el campo de la computación, tanto en el desarrollo de hardware como en la mejora de los códigos, es un pilar fundamental de varias áreas de investigación de actividad creciente (ver Figura 1.1), de forma que, en el futuro, una parte de nuestro desarrollo tecnológico y de nuestro PIB (Producto Interior Bruto) dependerá de aplicaciones de computación, en particular en áreas como la Ciencia de Materiales y la Nanotecnología. Las simulaciones *ab-initio* basadas en la teoría DFT están haciendo grandes progresos en esos campos, ya que permiten cálculos libres de parámetros de las propiedades de los materiales.

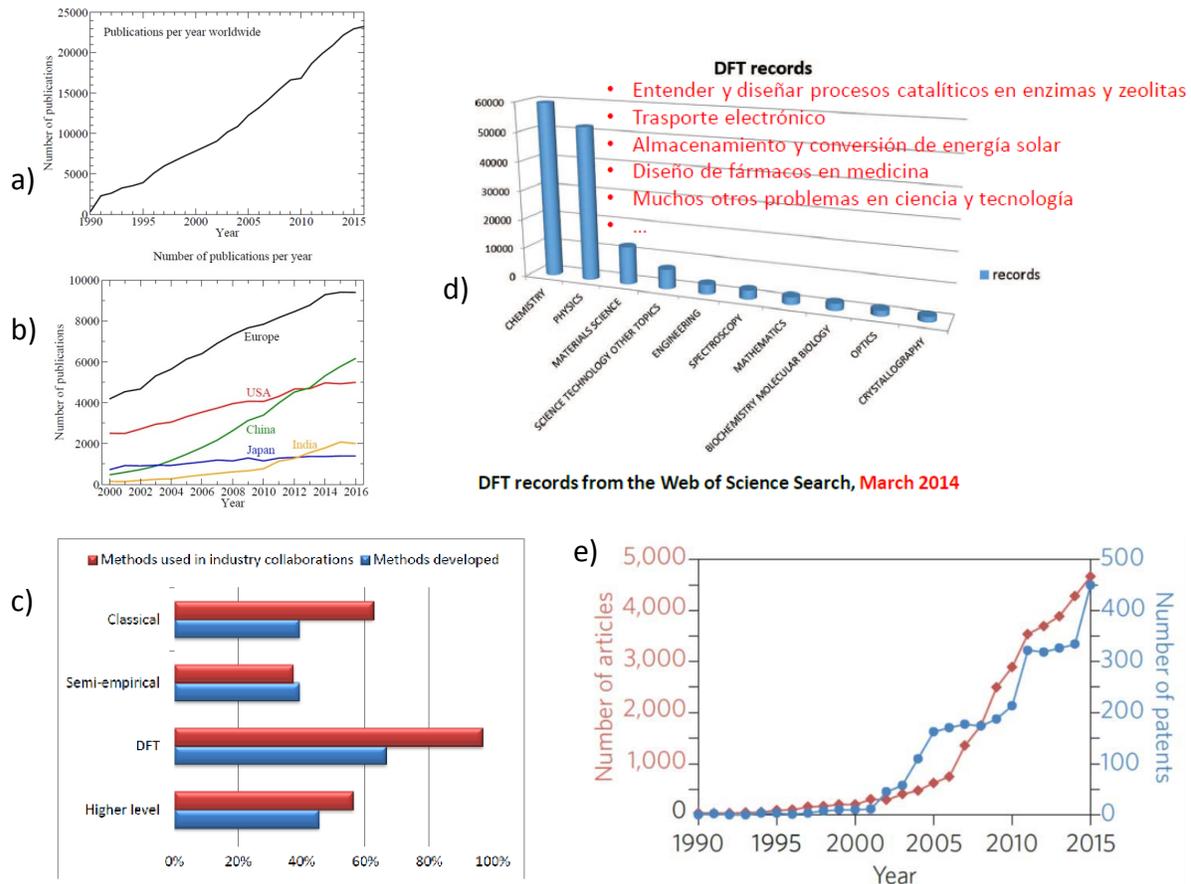


Figura 1.1:

- a) Evolución del número de trabajos que usan DFT, publicados entre 1990 y 2016.
 b) Misma evolución, dividida por autores de diferentes áreas geográficas del mundo.
 c) Aplicaciones a la industria de diferentes técnicas de simulación.
 d) Diferentes áreas de aplicación de DFT.
 e) Publicaciones y patentes de DFT en Física de Materiales entre 2000 y 2015.
 [a) y b) tomadas del estudio *Statistical Data about Density Functional Calculations*, P. Mavropoulos and P. Dederichs, Ψ_k -Newsletter, Scientific Highlight Of The Month, 135, April 2017.
 c) y d) tomados del informe *The economic impact of molecular modeling: Impact of the field on research, industry and economic development*, publicado en 2012 por Goldbeck Consulting Ltd.
 e) Tomado del Obituario de Walter Kohn, en Ψ_k -Newsletter, June 2016]

Un claro ejemplo de este auge es que en 2016 se publicaron cerca de 24.000 artículos que aplicaban DFT en áreas como Física, Química, Ciencia de Materiales, y campos orientados a la Biología, mientras que antes de 1990 se publicaban menos de 500 artículos al año relativos a este tema (ver Figura 1.1). En dicha Figura se puede ver que los casi 24.000 artículos usando DFT publicados en 2016, se distribuyen como sigue: países europeos 9.500, USA 5.000, China 6.100, India 2.000 y Japon 1.200.

1.1.1. Historia de la Teoría del Funcional de la Densidad.

Todas las propiedades químicas de las moléculas y las propiedades eléctricas de los sólidos están determinadas por electrones en interacción entre sí y con los núcleos atómicos. En los años 1930, los físicos conocían las ecuaciones mecano-cuánticas que gobiernan los sistemas de muchos electrones, y eran conscientes de la imposibilidad de resolverlas salvo en los casos más sencillos. Desarrollaron varios esquemas aproximados, pero ninguno tuvo éxito. En 1964, Walter Kohn y Pierre Hohenberg demostraron una idea que resultó básica para construir un esquema que resuelve el problema de muchos electrones, conocida como Teoría del Funcional de la Densidad (DFT): si se conoce la densidad promedio de los electrones en todos los puntos del espacio, puede determinarse unívocamente la energía total, y, por consiguiente, el resto de las propiedades del sistema. Otros métodos ya disponibles entonces, como el de Hartree-Fock, requerían las funciones de onda de cada electrón del sistema, suponiendo un cálculo con $3N$ variables, mucho más complicado que el uso la densidad.

En el trabajo de 1965 que Khon publicó junto a Lu Sham, se describía un procedimiento para obtener la densidad electrónica y la energía, basándose en resolver ecuaciones para un sistema equivalente de electrones sin interacción mutua, el cual es mucho más fácil de tratar. La parte más ingeniosa fue el punto de partida, por el cual habría de suponerse inicialmente una relación (conocida como “funcional de la densidad”) entre la energía y la función densidad. Aunque la forma explícita de la densidad depende de cada problema, el trabajo previo de Kohn y Hohenberg había ya demostrado la existencia de un funcional *universal* de la densidad, válido para todos los problemas.

Kohn y Sham proporcionaron una aproximación sencilla para dicho funcional, basada en una relación exacta para la energía de intercambio, y una aproximación numérica para la energía de correlación coulombiana, ambas correspondientes a un sistema homogéneo de electrones. Dicha aproximación, conocida como Aproximación de la Densidad Local (LSDA, por sus siglas en inglés: *Local Spin Density Approximation*), ha servido durante décadas para el estudio de la Física del Estado Sólido, permitiendo la mayor parte de los cálculos modernos de la *estructura de bandas*. Sin embargo, el funcional LSDA de Kohn-Sham no era lo bastante aproximado como para calcular la energía de enlace químico y la estructura de las moléculas, por lo que, a finales de la década de 1980, los físicos empezaron a modificarlo para mejorar su precisión.

En 1992, John Pople añadió los funcionales mejorados a su programa de computador GAUSSIAN, ampliamente usado para el estudio de la estructura y las reacciones químicas. De este modo, dicho código adquirió tal precisión y eficiencia (velocidad de cálculo) que desde entonces químicos, bioquímicos, diseñadores de fármacos, químicos de la atmósfera, e incluso astrofísicos, han progre-

sado enormemente en sus trabajos mediante el estudio computacional de moléculas complejas y sus reacciones.

NOTA. En la revista *Physics Today*, número de Junio de 2005, se publicó una lista de los artículos que habían obtenido más de 1000 citaciones en las revistas *Physical Review, A, B, C, D, PRL, RMP*, desde 1893 hasta diciembre de 2003. Los 4 primeros artículos de esa lista se refieren a DFT, y son las referencias [2], [1], [5], y [6], con 3227, 2460, 2079, y 1701 citaciones, respectivamente. Considerando todas las revistas de física existentes, ese número de citaciones se multiplicaría por 5, aproximadamente. El 5° artículo de la lista es el famoso trabajo de Bardeen, Cooper, y Schrieffer sobre superconductividad (modelo BCS, 1364 citas), y el 6°, el artículo de Steven Weinberg sobre el modelo de leptones (unificación electro-débil, 1306 citas).

1.1.2. Organización de la memoria.

En la Sección 1.2 de este capítulo, se describirá brevemente la Teoría (variacional) del Funcional de la Densidad. Se verá cómo el complicado problema de resolver la ecuación de Schrödinger para el estado fundamental de un sistema de N electrones en interacción (con $3N$ grados de libertad más N espinores), es reducido a una ecuación variacional de tipo Euler que permite determinar la función densidad $\rho(x,y,z)$ y el espín σ del sistema, quedando así 3 grados de libertad, más el espín.

A continuación, se probará que este problema puede ser reformulado en términos de una ecuación de onda tipo Schrödinger, para una partícula independiente, en un potencial efectivo creado por el conjunto de las N partículas del sistema en su estado fundamental (consideradas independientes en dicho potencial) y que depende únicamente de la densidad electrónica del sistema (para cada canal de espín).

Esta conexión biunívoca entre el potencial efectivo y la densidad electrónica del estado fundamental, llevará a la ecuación de Kohn-Sham: sumando el cuadrado de las N pseudo-funciones de onda *de un electrón* con los N autovalores más bajos, se obtiene la densidad del sistema, la cual, a su vez, determina el potencial efectivo de electrones independientes. Esta ecuación debe resolverse, por tanto, de forma autoconsistente: partiendo de una hipótesis para el potencial inicial, se obtiene un conjunto inicial de N pseudo-funciones de onda, las cuales, a su vez, determinan un mejor potencial efectivo, y este a su vez determina un nuevo conjunto de N pseudo-funciones de onda de electrones independientes, y la correspondiente densidad que determina el potencial. De este modo, se realizan las iteraciones que sean necesarias para conseguir autoconsistencia entre el potencial efectivo y la densidad electrónica.

Posteriormente, en la Sección 1.3, se hará un estudio de las distintas aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación, que no es conocido. Este funcional es esencial si quieren conseguirse aproximaciones con errores menores de 1 mH (mili-Hartree) en los cálculos con DFT, algo muy útil en la obtención de las entalpías de formación de los compuestos.

En la Sección 1.4, se verán varias de las implementaciones y detalles técnicos existentes para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Se hará especial énfasis en la explicación de las bases de orbitales atómicos, los pseudopotenciales, y el código SIESTA, que son los mimbres básicos para

las aplicaciones que se desarrollarán en el Capítulo 2.

La segunda parte de esta memoria (Capítulo 2) estará dedicada al estudio de los pseudopotenciales Troullier-Martins del Vanadio, el Cobalto, el Rodio, y el Paladio. Se comprobará, en particular, si los pseudopotenciales de dichos elementos, aplicados previamente en el estudio de los *bulks* correspondientes, son o no transferibles para estudiar las moléculas pequeñas, en particular los dímeros TM_2 de dichos elementos.

En el Capítulo 3 se enumerarán brevemente las conclusiones del trabajo.

1.2. Teoría variacional de Hohenberg-Kohn y ecuación de Kohn-Sham.

El hamiltoniano de Coulomb, no relativista, para N electrones en interacción sujetos a un potencial externo W , tiene la forma

$$H = T + W + H_2, \quad (1.1)$$

siendo T la energía cinética

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (1.2)$$

el potencial externo W la suma de los potenciales de atracción de los núcleos atómicos

$$W = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i), \quad (1.3)$$

con

$$U(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_i}{r_i}, \quad (1.4)$$

y H_2 la energía de repulsión entre los electrones

$$H_2 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.5)$$

Si la correspondiente función de onda del estado fundamental es

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.6)$$

la cual incluye todos los efectos de intercambio y correlación, la densidad de electrones será

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (1.7)$$

En 1964, Hohenberg y Kohn probaron dos teoremas básicos de la Teoría del Funcional de la Densidad:

a) Todo observable de un sistema estacionario de electrones está determinado por la densidad del estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$.

b) Existe un funcional universal de la densidad, $F[\rho]$, tal que, para un potencial externo $W(\mathbf{r})$ dado, tanto la densidad, $\rho(\mathbf{r})$, como la energía exacta del estado fundamental, E_0 , pueden obtenerse minimizando el funcional $E_0[\rho] = F[\rho] + \int W(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ respecto a variaciones de ρ , sujeta a la condición de normalización $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$.

El valor mínimo del funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ es igual al valor esperado de $T + H_2$. Por desgracia, no se conoce la forma funcional de $F[\rho]$. La prueba de estos teoremas puede verse en la referencia original [1].

En 1979, M. Levy reformuló los teoremas anteriores, demostrando que $F[\rho]$ se obtendría minimizando el funcional $\langle \Phi|T + H_2|\Phi \rangle$ en el espacio de las funciones de onda normalizadas Φ , tales que dan la densidad del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$:

$$F[\rho] = \text{Min} \langle \Phi|T + H_2|\Phi \rangle_{\Phi \rightarrow \rho} \quad (1.8)$$

Se han usado aproximaciones a $F[\rho]$ calculando $\langle \Phi|T + H_2|\Phi \rangle$ mediante el método variacional de Thomas-Fermi, pero la formulación más usada es la de Kohn-Sham. En dicha formulación, se introduce un conjunto de N orbitales independientes de un electrón, $\varphi_i(\mathbf{r})$, $i = 1, 2, \dots, N$, funciones de onda auxiliares cuya densidad $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$ es igual a la del sistema de electrones con interacción mutua.

El correspondiente valor esperado de la energía cinética del sistema sin interacción

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} |\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.9)$$

se diferencia de la verdadera energía cinética del sistema de electrones en interacción en una cantidad pequeña, llamada energía cinética de correlación: $\Delta T_{corr}[\rho_{min}]$. La densidad ρ_{min} resulta de minimizar el funcional

$$E_0[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{xc}, \quad (1.10)$$

donde la integral doble del segundo término representa la energía coulombiana de interacción entre electrones independientes (energía de Hartree $E_{Hartree}$), mientras que

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - E_{Hartree} + \Delta T_{corr}[\rho] \quad (1.11)$$

es la energía de intercambio-correlación, que incluye todos los efectos de muchos cuerpos, y es la parte desconocida del funcional de Hohenberg y Kohn.

Minimizando la energía $E_0[\rho]$ con respecto a variaciones de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ (sujeta a normalización: $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$) se llega a las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + W(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

para los casos en los que N es grande (de algunas decenas). Por tanto, son necesarias algunas aproximaciones y simplificaciones del problema.

Afortunadamente, la energía de intercambio y correlación es una parte relativamente pequeña de la energía total de un sistema coulombiano típico, aunque es significativamente la mayor parte de la energía que contribuye al enlace y mantiene juntos a los átomos. Esto ocurre porque los electrones no se mueven al azar entre la densidad electrónica, sino que se evitan entre sí, lo cual provoca que la energía de repulsión electrón-electrón disminuya.

La energía de intercambio-correlación, E_{xc} , tiene tres contribuciones. La primera es la energía *potencial* de intercambio (la integral de Fock con orbitales de Kohn-Sham, incluyendo la corrección de autointeracción o auto-intercambio). La segunda es la energía potencial de correlación debida a la repulsión de Coulomb sobre la función de onda real (la del sistema con interacciones entre partículas). Esas dos energías potenciales son negativas, ya que llevan a una reducción del valor esperado de la repulsión de Coulomb electrón-electrón. La tercera contribución a E_{xc} es una pequeña energía cinética de correlación positiva debida al movimiento extra de los electrones evitándose unos a otros.

En 1965, Kohn y Sham [2], usando la Aproximación de la Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés: *Local Density Approximation*), propusieron el siguiente funcional

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (1.16)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por partícula, de un gas de electrones no homogéneo, con densidad ρ . Esta aproximación es buena si la densidad es casi constante [1], y también funciona para densidades altas, donde la energía cinética domina sobre los términos de intercambio y correlación. Sin embargo, no es válida en la *superficie* de los átomos, ni en las regiones de solapamiento de las moléculas, así que Kohn y Sham no esperaban de ella que diera una buena descripción del enlace químico, lo que retrasó la aplicación de DFT en el campo de la Química.

La generalización a sistemas con polarización de espín, fue obra de las parejas Barth-Hedin [7] y Rajagopal-Callaway [8]. La Aproximación de la Densidad Local de Espín (LSDA, por *Local Spin Density Approximation*) puede escribirse como

$$E_{xc}^{LSDA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})], \quad (1.17)$$

donde

$$\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (1.18)$$

es la energía de intercambio y correlación por partícula, de un gas de electrones homogéneo, con polarización de espín y densidad de espín *up*: $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y de espín *down*: $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

El siguiente escalón en la búsqueda del funcional E_{xc} lo constituyen las Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA, por *Generalized Gradient Approximations*) [9, 10, 11], que incluyen una dependencia con el gradiente de la densidad ($\nabla\rho(\mathbf{r})$), y que se hicieron populares en el ámbito de la Química Cuántica porque *casi* fueron capaces de predecir energías de enlace moleculares con precisión química (varios meV).

Este funcional tiene la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} f[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (1.19)$$

Así, mientras que el funcional $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ que define la aproximación LSDA es único, porque hay un sistema posible donde ρ_{\uparrow} y ρ_{\downarrow} son constantes y LSDA es exacta, no hay un funcional único $f[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}]$ para la aproximación GGA, lo que ha llevado a una proliferación exagerada de funcionales propuestos, como se puede ver en la Figura 1.2. Actualmente, puede decirse que los científicos se ha dividido en dos caminos de investigación distintos, con el objetivo de encontrar el funcional E_{xc} único, predicho por Hohenberg y Kohn.

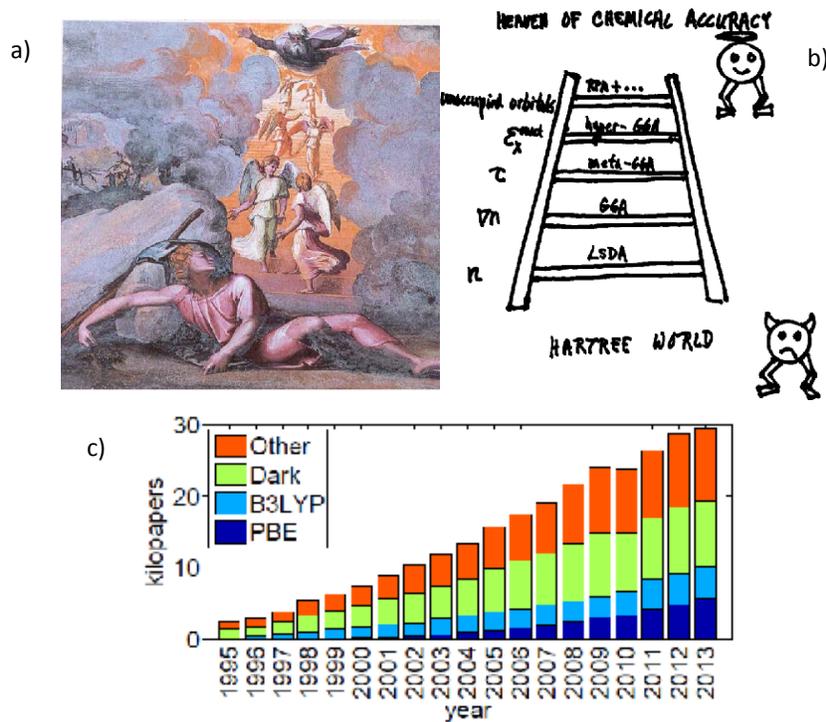


Figura 1.3: Representación de diferentes funcionales $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, en aproximación creciente, hasta llegar al funcional único.

a) *Escalera de Jacob*, cuadro de Alonso Berruguete.

b) La “escalera de Jacob” de funcionales de intercambio-correlación *no empíricos*, que añade ingredientes *locales* sucesivamente, y que lleva desde el mundo de Hartree ($E_{xc} = 0$), con enlace nulo o muy débil, al “cielo” de la aproximación química (con errores en la energía del orden de 1 kcal/mol = 0.0434 eV) (Tomado de J. P. Perdew, referencia [12]).

c) Las aproximaciones GGA-no-empírica PBE, y la GGA-híbrida B3LYP, son los funcionales E_{xc} más usados en Física de Materiales y en Química, respectivamente. (Tomado de Kieron Burke [13])

Por un lado, la tendencia más empleada en el área de la Física, especialmente en la Física de Materiales, es la búsqueda de un funcional GGA único, pero que mantenga los aspectos formalmente correctos de la aproximación LSDA, y posea un método sistemático para incluir otras

condiciones exactas. Este método también sugiere como avanzar y profundizar en las ideas de la aproximación GGA: es la llamada *escalera de Jacob* (ver Figura 1.3).

Por otro lado, existe una multitud de funcionales E_{xc} empíricos, es decir, que incluyen varios parámetros ajustables a valores experimentales de las energías y longitudes de enlace (entre otras propiedades) de conjuntos de moléculas predeterminados.

El ejemplo típico de la primera tendencia (más física) es el funcional GGA de Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE) [11], y el de la segunda tendencia (más química) sería el funcional de Becke, Lee, Yang, y Parr (B3LYP), que mezcla un 70 % del funcional de intercambio de Becke [10] con un 30 % del intercambio *exacto* de Hartree-Fock, y añade el funcional de correlación de Lee, Yang, y Parr [14]. Dichos funcionales son los más usados actualmente en las aplicaciones DFT a sistemas reales (ver Figura 1.3-c).

A continuación se mostrarán dos tablas de errores. La Tabla 1.1 muestra los errores relativos típicos de los cálculos Kohn-Sham usando las aproximaciones LSDA y GGA. La Tabla 1.2 muestra el error absoluto promedio en las energías de atomización de 20 moléculas calculadas con las aproximaciones unrestricted-Hartree-Fock, LSDA y GGA. Considérese que Hartree-Fock trata exactamente el intercambio, pero sin embargo desprecia por completo la energía de correlación. Así, mientras que Hartree-Fock es un límite superior a la energía del estado fundamental, las energías LSDA y GGA no lo son.

| Propiedad | LSDA | GGA |
|---------------------|-------------------------------|-------------------|
| E_x (intercambio) | 5 % (no lo bastante negativa) | 0.5 % |
| E_c (correlación) | 100 % (muy negativa) | 5 % |
| longitud de enlace | 1 % (muy baja ↓) | 1 % (muy alta ↑) |
| estructura | favorece las compactas | más correcta |
| barrera de energía | 100 % (muy baja ↓) | 30 % (muy baja ↓) |

Tabla 1.1: Errores típicos para átomos, moléculas, y sólidos dentro de los cálculos Kohn-Sham usando las aproximaciones LSDA y GGA para el funcional de intercambio y correlación. Observar que hay cancelación de errores entre las contribuciones de intercambio y de correlación. La *barrera de energía* es la barrera en una reacción química que aparece en un estado intermedio mucho menos ligado que el estado fundamental.

| Aproximación | Error absoluto promedio (eV) |
|------------------------------|------------------------------|
| Unrestricted Hartree-Fock | 3.1 (↓) |
| LSDA | 1.3 (↑) |
| GGA | 0.3 (mayormente ↑) |
| aproximación química deseada | 0.05 |

Tabla 1.2: Error absoluto promedio (en eV) de la energía de atomización para 20 moléculas, evaluado para diferentes aproximaciones.

En la mayoría de los casos únicamente serán interesantes cambios pequeños en la energía de los

electrones de valencia, a la cual no contribuyen los electrones internos (o del *core*). En estos casos, podrá reemplazarse el *core* (suma de los electrones internos más el núcleo) por un pseudopotencial que afecte de igual forma a los electrones de valencia. De esta forma, se podrán expresar los orbitales de valencia en términos de una *base de ondas planas* más económica y conveniente. Los pseudopotenciales se combinan de forma rutinaria con los funcionales de la densidad.

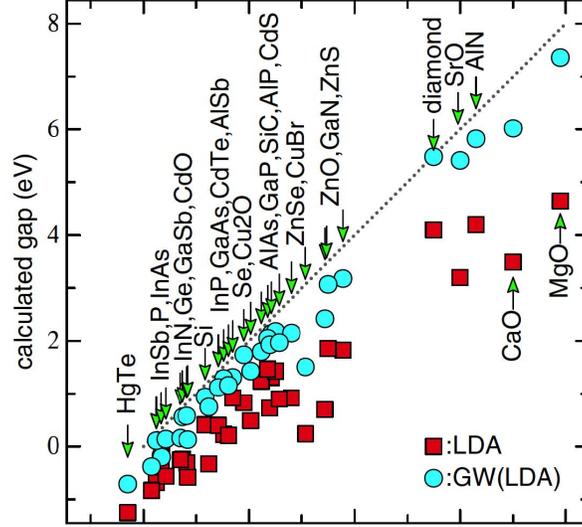


Figura 1.4: Mejora en la predicción del Gap de semiconductores típicos al usar DFT con correcciones GW en las que se usan funciones de Green.

En el trabajo pionero de Perdew y Zunger [5], se analizan los principales fallos de la aproximación LSDA, que son:

- i) Incorrecto comportamiento asintótico del potencial de intercambio y correlación, que debería ser $V_{xc} \rightarrow \propto 1/r$ (siendo r la distancia interatómica).
- ii) Incorrecta predicción de la energía de promoción de electrones $nd \rightarrow (n+1)d$ ($nd^x \rightarrow nd^{x-1}(n+1)d$), y de electrones s a electrones d .
- iii) Incorrecta predicción del GAP entre los niveles HOMO y LUMO (del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital* y *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, respectivamente).

El primer fallo (i), es debido a que LSDA contiene la autointeracción de un electrón consigo mismo, lo que se corrige usando la Corrección de Autointeracción (SIC, por sus siglas en inglés: *Self-Interaction Correction*), que puede implementarse de varias maneras.

El segundo fallo (ii) es debido a que los elementos de transición son de capa abierta, por lo que requieren más de un determinante de Slater para una buena descripción.

El tercer problema (iii) es difícil de corregir, aunque para sólidos ya se han introducido diferentes correcciones de *muchos cuerpos* a la teoría DFT que consiguen buenas descripciones del GAP, ver Figura 1.4.

Un trabajo reciente que compara las predicciones de propiedades de los sólidos que hacen funcionales E_{xc} de última generación puede verse en la referencia [15]. Una estrategia para presentar de forma sistemática los resultados de diferentes códigos DFT se ha propuesto en la referencia [16].

Se describirán ahora los fallos que ocasiona la teoría DFT en sistemas finitos de átomos de capa abierta con electrones localizados *nd*. En un trabajo reciente, Makov y colaboradores [17] obtuvieron que para todos los átomos con un número atómico Z entre 1 y 29, el espín total calculado concordaba con los experimentos, excepto para los átomos de Titanio y Vanadio. Además, el Hierro y el Cobalto neutros, así como los cationes de Escandio (Sc^+) y Titanio (Ti^+), resultaron tener números de ocupación fraccionarios cuando se describían mediante el sistema Kohn-Sham (KS). Más aun, la configuración Kohn-Sham del Níquel resultaba diferente de la experimental, aunque el espín total coincidía con el de la configuración experimental empírica. Para iones con Z entre 1 y 29 con carga mayor que 1, dichos autores obtuvieron que las configuraciones Kohn-Sham, tanto en la aproximación LSDA como en la GGA/PBE, concordaban con las experimentales. Es decir, que pueden describirse con números de ocupación enteros (un solo determinante de Slater). Este comportamiento no es extraño, puesto que en iones muy cargados domina la interacción electrón-núcleo y, por tanto, aumenta la separación entre los niveles $3d$ y $4s$.

En un trabajo posterior [18], Makov y colaboradores encontraron que el error relativo en la energía total *no relativista*, disminuía al aumentar el número atómico Z . El menor error se obtenía con GGA/PBE, después con HF, y el mayor error lo daba la aproximación LSDA. Las energías de ionización se reproducían con un error (negativo) menor del 1%, el cual decrecía al aumentar Z . Este error dependía fuertemente de la configuración de transición en todas las aproximaciones probadas (cálculos LSDA, PBE-GGA, LSDA-SIC, y HF).

Por último, se resumirá literatura reciente acerca de las dificultades al tratar electrones localizados *nd* (elementos de transición) en moléculas pequeñas y *clusters*.

Los funcionales E_{xc} híbridos, como el B3LYP que mezcla un 30% de intercambio Hartree-Fock con el funcional E_{xc} de Becke [19] y tiene tres parámetros ajustables, se han impuesto en Química porque consiguen errores absolutos promedio de ~ 10 kJ/mol para la entalpía de formación, y de 0.013 Å para las distancias de enlace, dentro del grupo de moléculas G2, formadas por elementos de los grupos principales de la tabla periódica (no contienen elementos de transición). Sin embargo, fuera de los test en el conjunto G2, particularmente para moléculas que involucran metales de los grupos *d* y *f*, la validez de los funcionales híbridos no está garantizada. Existen varios trabajos donde se hacen test de diversos funcionales considerando moléculas que contienen metales de transición.

Por ejemplo, en la referencia [20] se comparan dos funcionales híbridos (PBE0 y B3LYP) con tres funcionales GGA sin parámetros (BP86, PBE, y BLYP) respecto a la predicción de varios datos experimentales (espín, distancias y energías de enlace, momentos dipolares, y potenciales de ionización) de moléculas diatómicas TM-X, donde TM son los elementos de transición de la primera fila ($3d$) desde Sc hasta Zn, y X=H, F, Cl, Br, N, C, O, S. Todos los cálculos se hicieron con el mismo código (TURBOMOLE) y la base TZVP. Respecto al espín, los cinco funcionales predicen *bien* el valor correcto (aciertan ~ 58 de 65 casos) aunque hay una tendencia de los híbridos a dar estados de espín altos (PBE0 > B3LYP > PBE \sim BP86 > BLYP). Respecto a las distancias de enlace, BP86 y PBE son ligeramente mejores que los otros funcionales, con errores absolutos de solo

0.020 Å. Los funcionales híbridos sobreestiman la distancia por unos pocos picómetros. Respecto a la energía de enlace, los híbridos infraestiman su valor mientras que los GGA lo sobreestiman, ambos con errores 42-53 kJ/mol. La misma tendencia se obtiene para la energía de ionización (BLYP el mejor y PBE0 el peor) y los momentos dipolares (los híbridos mayores que los GGA). En resumen, parece que cada propiedad requiere un funcional, lo cual indica que hacen falta más pruebas de verificación y validación.

Otra prueba [21] de funcionales E_{xc} se hizo sobre las distancias, energías de enlace, frecuencias de vibración, espín, y configuraciones electrónicas de varios dímeros homonucleares (TM_2) de metales de transición $3d$: $TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$. Estos dímeros cubren una amplia variedad de estructuras electrónicas y químicas, desde el enlace s y d convencional del Sc_2 al séxtuple enlace del Cr_2 , y desde el acoplo magnético del Mn_2 al estado supermezclado del Ni_2 . Los funcionales fueron de tipo *spin-unrestricted* Hartre-Fock (UHF), LSDA, GGA (BLYP y BP86), y híbridos (B3LYP y B3P86). Los cálculos se hicieron con el código Gaussian-94 y los conjuntos de funciones base contenían ($14s9p5d$) más funciones difusas $3d$ y $4p$ (ver detalles en [21]). Los resultados fueron muy dependientes del funcional empleado, con una tendencia general de los funcionales GGA puros a dar mejores resultados que los híbridos.

Otra prueba sobre las predicciones de funcionales E_{xc} respecto a la distancia de enlace y energía de disociación de moléculas diatómicas formadas por metales de transición ($Cr_2, V_2, Mo_2, Rh_2, VCr, VNb, ScCo, YCo, NbCr$), se realizó recientemente por Truhlar y colaboradores [22]. Como se ha dicho más arriba, los metales de transición son difíciles de tratar con una teoría de un solo determinante de Slater (formado por las funciones de onda solución de las ecuaciones de Kohn-Sham), en parte porque los sistemas que forman son de carácter multi-configuracional (fuertemente correlacionados o multireferenciados). En el trabajo de Truhlar y colaboradores [22] se prueban 50 funcionales E_{xc} , incluyendo LDA, GGA, meta-GGA, híbridos, y otros con muchos parámetros ajustables (tipo MN15 de los “Minnesota functional”) ajustados por el grupo de Truhlar [23]. Resulta que la mayoría de ellos dan una longitud de enlace mayor de 0.08 Å que la experimental, y, para la energía de enlace, el error en la mitad de esos funcionales es mayor de 20 kcal/mol. Algunos de esos funcionales dan esos valores significativamente mejor que otros, en particular, BLYP, M06-L, N12-SX, OreLYP, RPBE, y revPBE, se recomiendan para calcular energías y distancias de enlace en dímeros de metales de transición. Respecto a los funcionales híbridos se obtienen distancias de enlace bastante mayores que las experimentales, lo que se atribuye al porcentaje de Hartree-Fock en dichos funcionales, lo cual incluye cierto error en la correlación estática. También se detectan diferencias entre los cálculos *all-electron* y los hechos con pseudopotenciales. Mediante el análisis de resultados, predicen una distancia de enlace del Rodio de 2.22 Å (no hay valor experimental conocido).

Respecto a cálculos de *clusters* monoatómicos de metales de transición, TM_n , el más reciente y completo es el de Juarez y colaboradores [24], donde calculan tamaños desde $n=2$ a $n=15$ para los 30 elementos de transición de los grupos $3d$, $4d$, y $5d$. Usan el funcional PBE y el código *all-electron* FHI-aims (de *Fritz-Haber Institute*) con sus propias bases de orbitales numéricos. De estos cálculos pueden inferirse una serie de tendencias con el tamaño para las propiedades estructurales y electrónicas de los clusters TM_n . Sin embargo, sus predicciones para la energía de enlace por átomo y la distancia de enlace de los dímeros TM_2 no son muy satisfactorias. Algunos casos (V_2 (1.744 Å 1.698 eV), Co_2 (1.966 Å 1.266 eV), Rh_2 (2.211 Å 1.716 eV), y Pd_2 (2.478 Å 0.651 eV)) serán comentados en el Capítulo 2 de esta memoria.

1.4. Implementación de la ecuación de Kohn-Sham. El código SIESTA.

En la figura 1.5 se da un esquema con las diferentes opciones a la hora de implementar códigos de computación que resuelvan numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham. Como ya se vio en la Sección anterior, la elección del funcional de intercambio y correlación que determina el potencial V_{xc} es una parte muy importante del proceso.

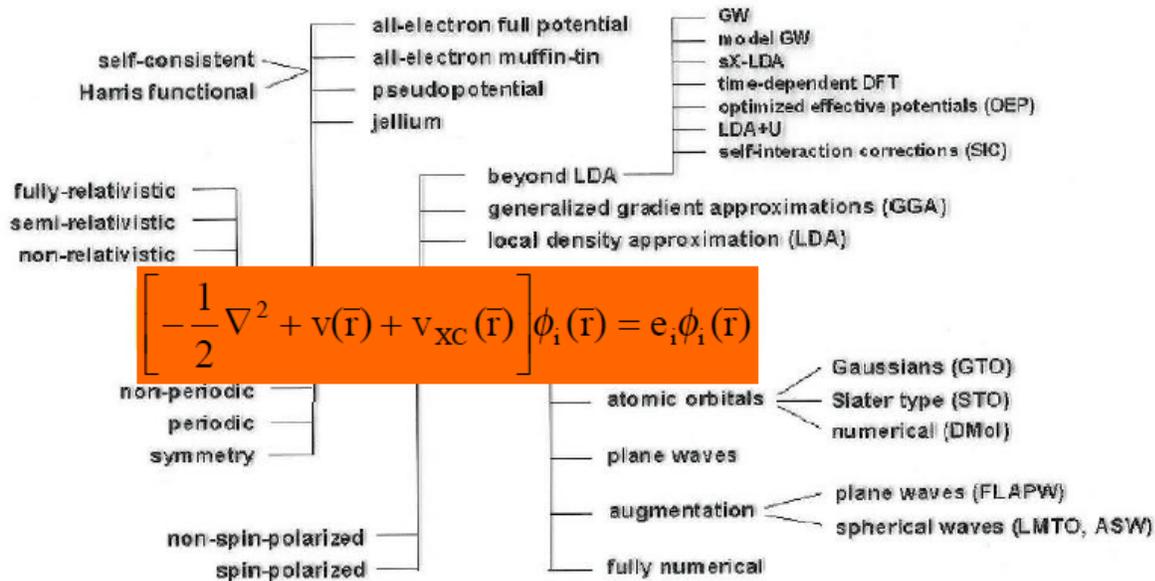


Figura 1.5: Diferentes implementaciones de la ecuación de Kohn-Sham. En este esquema, $V(\mathbf{r}) = \mathbf{W}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$, contiene el potencial atractivo externo, $W(\mathbf{r})$, el debido a los núcleos atómicos, y $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$ es el potencial repulsivo coulombiano clásico, creado por el conjunto de los N electrones del sistema. Por otro lado, $V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es el potencial que contiene el resto de las interacciones de muchos electrones, y es la parte desconocida del Funcional de la Densidad, cuyas aproximaciones, más o menos sistemáticas, se agrupan bajo el nombre de *Escalera de Jacob*. (Tomado de E. Wimmer, *Computer aided material design*, 1993.)

Por otro lado, en la Tabla 1.3, se listan los códigos de estructura electrónica modernos que han recibido más de 100 citas en el periodo 2011-2015. Esta tabla ha sido publicada en el número 131 de la *Ψ_k-Scientific Highlight Of The Month* de Julio de 2016. El número de citas fue determinado mediante *Google Scholar*, buscando el nombre del código (dado en la primera columna) y el nombre de los principales autores o compañía comercial (dado en la segunda columna). El número de citas en el periodo 2011-2015 se da en la tercera columna. En la cuarta columna se listan las características principales de cada código, y en la quinta columna aparece el tipo de licencia.

El significado de las abreviaturas de la cuarta columna (“Descripción”), es el siguiente:

AE: *All-Electron*.

PSP: *Pseudopotential* (que incluye también ECP: *Effective Core Potential*).

PW: *Plane Wave*, ondas planas.

GTO: *Gaussian-Type Atomic Orbitals*, orbitales atómicos gaussianos.

STO: *Slater-Type Orbitals*, orbitales de tipo Slater.

LAPW: *Linearized Augmented Plane Wave*.

PAW: *Projector Augmented Wave*.

RS: *Real Space*, espacio real.

LAO: *London Atomic Orbitals*, orbitales atómicos tipo London.

LMTO/NMTO: *Linear Muffin-Tin Orbitals/Nth-order MTO*.

WLT: *Wavelet*.

La primera elección a la hora de hacer una simulación DFT es elegir el código adecuado y la aproximación del funcional de intercambio y correlación, E_{xc} . Para ello se considera la complejidad del sistema (que influye en la dificultad del cálculo, medida en tiempo de computación) y la precisión que se requiere. En este trabajo se usará el código SIESTA [25], descrito someramente a continuación, y el funcional de Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE) [11].

En las siguientes subsecciones se describen respectivamente:

1.4.1) Las bases de orbitales atómicos numéricos.

1.4.2) Los pseudopotenciales *ab-initio* de Troullier-Martins.

1.4.3) El código SIESTA.

| Código | Autor (búsqueda) | Citaciones (2011-2015) | Descripción | Licencia |
|------------------|---------------------|---------------------------|--------------|----------|
| Gaussian | Frisch | 18700 | AE, PSP, GTO | C |
| VASP | Kresse | 16500 | PSP, PW, PAW | C(O)(a) |
| CASTEP | Payne | 5970 | PSP, PW, PAW | C(O)(b) |
| GAMESS | Gordon | 5360 | AE, PSP, GTO | F |
| WIEN2k | Blaha | 4880 | AE, (L)APW | C |
| Quantum ESPRESSO | Giannozzi | 4810 | PSP, PW | G |
| Molpro | Werner | 4190 | AE, PSP, GTO | C |
| SIESTA | Soler | 4040 | PSP, NAO | G |
| TURBOMOLE | Ahlrichs | 3730 | AE, PSP, GTO | C |
| ADF | Baerends | 2860 | AE, STO | C |

Continúa en la página siguiente

| Código | Autor (búsqueda) | Citaciones (2011-2015) | Descripción | Licencia |
|---------------|------------------|------------------------|----------------------------|----------|
| DMol3 | Delley | 2893 | AE, PSP, NAO | C |
| ORCA | Neese | 2540 | AE, PSP, GTO | F |
| CRYSTAL | Dovesi | 2225 | AE, PSP, GTO | C(b,c) |
| MOPAC | Stewart | 2070 | PSP, STO | F(O)(d) |
| ABINIT | Gonze | 1870 | PSP, PW, PAW, WLT | G |
| Q-Chem | Shao | 1740 | AE, PSP, GTO | C |
| Jaguar | Schrödinger | 1670 | AE, PSP, GTO, STO | C |
| Dalton | Ågren | 1580 | PSP, GTO | F |
| NWChem | Valiev | 1410 | AE, PSP, GTO, PW, PAW | G |
| MOLCAS | Lindh | 1200 | AE, PSP, GTO | C(e) |
| CP2K | Hutter | 1190 | AE, PSP, GTO, PW | G |
| ACES III | Bartlett | 1150 | PSP, GTO | G |
| CPMD | Hutter | 938 | PW, PSP | F |
| TB-LMTO-ASA | Andersen | 840 | AE, LMTO, NMTO | G |
| octopus | Rubio | 792 | PSP, RS | G |
| CFOUR | Stanton | 738 | AE, PSP, GTO | F |
| GPAW | Mortensen | 624 | PSP, PW, PAW, RS, NAO | G |
| DIRAC | Saue | 579 | AE, LAO | F(O) |
| CASINO | Needs | 475 | AE, PSP, PW, GTO, STO, NAO | F(d) |
| FPLO | Koepernik | 459 | AE, NAO | C |
| FHI-aims | Blum | 407 | AE, NAO | C(O) |
| OpenMX | Ozaki | 359 | PSP, NAO | G |
| COLUMBUS | Lischka | 333 | AE, GTO | F |
| Smeagol | Lambert | 302 | PSP, NAO | F |
| Elk | Dewhurst | 225 | AE, LAPW | G |
| Yambo | Marini | 220 | PSP, PW | G |
| FLEUR | Blügel | 212 | AE, LAPW | F(O) |
| ONETEP | Skylaris | 204 | PSP, PW/RS, PAW, NAO | C(O) |
| CONQUEST O(N) | Bowler | 201 | AE, PSP, NAO, PW | I |
| Psi4 | Sherrill | 187 | AE, GTO | F(O) |
| TeraChem | Martinez | 175 | AE, PSP, GTO | C |
| exciting | Draxl | 171 | AE, LAPW | G |
| BigDFT | Genovese | 141 | PSP, WLT | G |
| BerkeleyGW | Louie | 140 | AE, PSP, PW, NAO, RS | F(O) |
| PARSEC | Saad | 135 | PSP, RS | G |
| ATOMPAW | Holzwarth | 105 | AE, PSP, PW, PAW | F(O) |

Tabla 1.3: Lista de códigos DFT con más de 100 citas en el periodo 2011-2015.

1.4.1. Bases de orbitales atómicos numéricos.

El problema de las bases en la mayoría de códigos DFT es de gran importancia, como puede apreciarse en la Figura 1.6, tomada de la referencia [26].

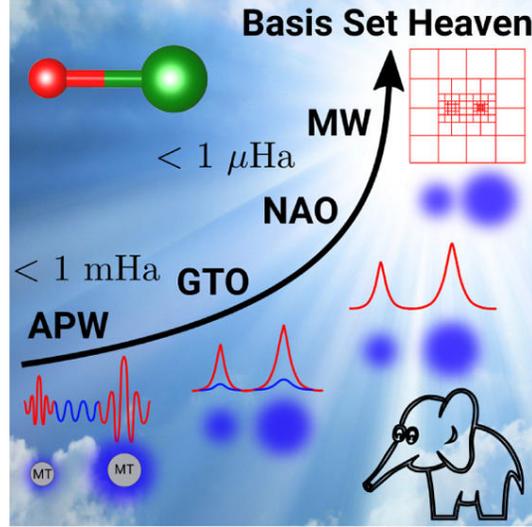


Figura 1.6: Diferentes conjuntos base (APW, GTO, NAO, multiwavelets-MW) con aproximación creciente desde mili-Hartree a micro-Hartree. Tomado de [26]

La solución de la ecuación de Kohn-Sham implica conocer el valor de las funciones $\phi(\mathbf{r})$ en todo \mathbf{r} . Esto es sencillo si se llega a una solución analítica de la función, pero la resolución numérica implica tener que almacenar un valor diferente para cada punto del espacio, o por lo menos, para cada punto definido por una red espacial lo suficientemente fina para que la función esté bien definida. Este tratamiento es claramente muy poco eficiente, y resulta mucho más fácil expandir la función de onda en otra base de estados, de funciones numéricas o analíticas, más sencilla y que reproduzca correctamente la función a través del peso de cada elemento de la base sobre la misma:

$$\phi_i = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (1.20)$$

El conjunto de funciones $\{\varphi_{\alpha}\}$ debe ser finito, de forma que el problema continuo se convierte en un problema de álgebra lineal. Una de las opciones más comunes es expandir la función de onda en una *base de ondas planas*, de la forma:

$$\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp^{i\mathbf{G}_{\alpha}\mathbf{r}} \quad (1.21)$$

donde \mathbf{G}_{α} es un vector de la red recíproca y Ω es el volumen del sistema de estudio. Las condiciones de contorno provocan una discretización en los valores de \mathbf{G}_{α} , mientras que el número de funciones de la base viene limitado por un valor de \mathbf{G}_{max} (en general escrito en forma de criterio energético). Cuanto más suaves sean las funciones de onda (y los pseudo-potenciales), menor será el valor necesario de \mathbf{G}_{max} para describirla y más sencillo resultará el cálculo. Este tipo de bases tienen la ventaja de ser independientes del sistema de estudio, y con ellas es sencillo aumentar la precisión de los cálculos aumentando el valor de \mathbf{G}_{max} . Sin embargo, tienen la desventaja de ser bases que

pueden llegar a ser muy grandes en algunas ocasiones, y físicamente poco intuitivas, por lo que la obtención de información del sistema resulta en ocasiones oscura.

Frente a este tipo de bases se sitúan las bases localizadas sobre los átomos. Estas bases se basan en la idea de que la función de onda φ_α debe estar bien definida como una combinación lineal de las funciones de onda de cada estado electrónico de cada átomo individual (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO). En general, se puede escribir:

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{nlmz}^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (1.22)$$

donde el índice i recorre todos los átomos del sistema, nlm se refiere a los números cuánticos atómicos de los estados de valencia, y z da cuenta de la posibilidad de incluir más de una función de onda para cada tipo de orbital para mejorar la precisión. Así, existen bases de tipo Simple Zeta (o ζ) SZ, Doble Zeta DZ, Triple Zeta TZ,... según el número de funciones utilizadas para describir cada orbital. Mediante la polarización de orbitales de momento angular l se pueden obtener nuevos orbitales con momento angular $l + 1$, que se pueden incluir también en la base, produciendo así bases Polarizadas P, Doblemente Polarizadas DP,... según el número de orbitales polarizados que presenten.

Dentro de esta familia de bases existen varios tipos según la forma de la función que se utilice para representar los orbitales atómicos. Una de las opciones más utilizadas es el uso de funciones gaussianas. Si bien estas funciones no son individualmente una gran aproximación a un orbital atómico real, la combinación lineal de 2 o 3 de ellas puede dar resultados correctos, y presentan la ventaja de ser computacionalmente muy cómodas, ya que la integral del producto de dos funciones gaussianas da como resultado otra función gaussiana. Otra opción es utilizar bases con funciones numéricas, basadas en la solución de la ecuación de Schrödinger atómica. El tratamiento de estas bases es más complejo, ya que exigen el conocimiento del valor de la función en todos los puntos de la red real (hasta un radio de corte r_c , a partir del cual se considera la función nula), pero permite un tratamiento algo más realista del sistema que las bases gaussianas.

Frente a las ondas planas, las bases localizadas tienen la ventaja de incluir en sí mismas información atómica, de forma que se pueden obtener resultados de precisión similar a un cálculo de ondas planas con muchas menos funciones en la base. El hecho de que las funciones de la base estén localizadas provoca que la mayor parte de términos cruzados de la matriz hamiltoniana se anulen, con lo que esta matriz es poco densa y su resolución se simplifica. Sin embargo, frente a las ondas planas este tipo de bases tiene el inconveniente de depender del sistema de estudio, y el aumento de la precisión de los cálculos no es tan sistemático como en el caso de ondas planas.

En un trabajo reciente, Stefan Goedecker y colaboradores [26] han abordado el problema de la precisión de los diferentes tipos de bases (ondas planas-APW, Gaussianas-GTO, numéricas-NAO, multiwavelets-MW) en relación con dos tipos de funcionales (PBE-GGA y PBE0-híbrido) en cálculos *all-electron* con dos implementaciones diferentes (NWChem y FHI-aims). Usaron un conjunto de prueba con 211 moléculas de los grupos principales y probaron diferentes magnitudes (energías totales y de atomización, momento dipolar). El problema de las bases está muy imbricado con el resto de las piezas del cálculo DFT y es el típico caso del *elefante en la habitación* cuando se habla de DFT. Un resumen de los resultados se ve esquemáticamente en la Figura 1.6. Más concretamente:

1. El código FHI-aims con NAO's da mejores energías totales que NWChem con GTO's si las bases son de tamaño comparable (por ejemplo, *tier4* versus *aug-cc-pV5Z*).
2. Para las energías de atomización, tanto NAO's como GTO's ocurre una cancelación de errores (especialmente en GTO's), sobre todo cuando las bases son pequeñas.
3. Los dos funcionales (GGA-PB y PBE0-híbrido) dan resultados muy parecidos.
4. Los momentos dipolares se consideran bien predichos si el error es menor de 0.01 Debye, lo cual solo se consigue con bases grandes tanto en GTO's como en NAO's. Para tamaños de base moderados el error típico es 0.1 Debye.
5. No se hicieron test extensivos con ondas planas (APW) por la dificultad de converger los cálculos (sobre todo los de tipo *all-electron*). En general, puede esperarse que los códigos que usan APW's pueden alcanzar precisiones en torno a 1 kcal/mol para las energías de atomización.

En resumen, los NAO's son las bases que dan mejor precisión, incluso para tamaños de base moderados, porque tales bases pueden construirse de modo que muestren el comportamiento numérico correcto, para cada funcional E_{xc} , tanto en la región del núcleo como en la región asintótica. Por otro lado, el error en la base puede ser mayor que los errores asociados al funcional E_{xc} .

El método SIESTA usa bases de NAO's compuestas de un armónico esférico y una función radial, la cual se anula a distancias mayores que un radio de corte R_c . Estas bases pueden elegirse con absoluta libertad: dónde centrar tales orbitales, cuántos canales de momento angular en torno a cada centro, cuántas funciones radiales por canal, qué R_c y qué forma radial usar para cada orbital. La dicotomía eficiencia-aproximación puede optimizarse optimizando el tamaño y forma de las bases. El código SIESTA incorpora diferentes maneras de introducir las funciones base, y también incorpora algoritmos y criterios recientes para definir bases razonables de forma *automática*. Véase la referencia [27] para más detalles.

1.4.2. Pseudopotenciales atómicos (*ab-initio*).

Las ecuaciones planteadas hasta aquí permiten la resolución de toda la estructura electrónica de un sistema (cálculo *all-electron*). Sin embargo, este tipo de cálculo puede resultar muy costoso, especialmente cuando el número atómico de los átomos involucrados aumenta. En general, solamente los electrones más externos (de valencia) participan en el enlace, mientras que los más internos (de *core*) mantienen sus niveles de energía y funciones de onda del átomo aislado casi inalterados. Así, se puede hacer la aproximación de considerar los electrones de *core* estáticos, de forma que sólo los electrones de valencia entran explícitamente en el cálculo, en el seno de un potencial efectivo, o *pseudopotencial*, que incluye tanto la interacción con el núcleo atómico, como con los electrones del core.

En esta memoria se han utilizado pseudopotenciales que conservan la norma (en inglés *Norm Conserving*) de la función de onda orbital $\Phi_{nlm}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm}(r)$. Para generar este tipo de

pseudopotenciales, ha de crearse un pseudo-orbital tomando la parte radial $R_{nl}(r)$ de cada orbital y eliminando todos sus nodos, definiendo un radio de corte r_i^c a partir del cual la función *all-electron* $R_{nl}^{ae}(r)$ y la del pseudo-orbital $R_{nl}^{ps}(r)$ sea iguales, y ajustando el tramo de 0 a r_i^c con algún tipo de parametrización (en nuestro caso, Troullier-Martins [28]), de forma que se verifique:

$$\int_0^{r_i^c} |R_{nl}^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_i^c} |R_{nl}^{ae}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.23)$$

A partir del pseudo-orbital, puesto que es una función de signo definido, se puede obtener el pseudopotencial apantallado invirtiendo la ecuación de Schrödinger radial:

$$V_{nl}^a(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{2rR_{nl}^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}] \quad (1.24)$$

El pseudopotencial final se obtiene eliminando el efecto de apantallamiento de los electrones de valencia, de forma:

$$V_{nl}(r) = V_{nl}^a(r) - V_H[\rho_v(r)] - V_{xc}[\rho_v(r), \dots] \quad (1.25)$$

Debe advertirse que en este cálculo influye la elección del potencial de intercambio y correlación, por lo que dicha elección debe ser coherente entre la generación del pseudopotencial y el posterior cálculo electrónico. En el caso de átomos con un importante solapamiento entre estados del *core* y de la valencia (por ejemplo los metales de transición), es aconsejable incluir en la generación del pseudopotencial correcciones de core no lineales [29], debido a que las contribuciones al potencial de intercambio y correlación de los electrones de *core* y los de valencia no pueden separarse en las regiones en las que ambas cargas tienen un peso importante.

Esta no es la única aproximación posible que incorpora el concepto de pseudopotencial. Los pseudopotenciales *ultrasoft* (ver ref. [15] para un contexto moderno) no verifican la condición de conservación de la norma, a cambio de una formulación matemática más compleja. Esto permite que la forma de la función de onda dentro de la región de *core* sea más suave, y numéricamente más fácil trabajar, especialmente cuando se utiliza una base de estados de ondas planas. En los últimos años ha ganado popularidad el método PAW (*Projector Augmented Wave*) [30, 31]. A diferencia de los anteriores, este no es un método que utilice pseudopotenciales, si no que también considera los electrones del *core* estáticos, pero las regiones más profundas de la función de onda, en las que suelen aparecer fuertes oscilaciones, se transforman (de forma reversible) en otras más suaves y que resultan más sencillas de tratar de forma computacional.

Se tratará brevemente la generación de un pseudopotencial de Troullier-Martins (TM). Inicialmente, es necesario igualar en la zona de valencia las autoenergías y autofunciones del pseudopotencial con las del cálculo *all-electron* para una configuración de referencia (que es, típicamente, la del estado fundamental del átomo aislado). En el esquema TM se escribe la función de onda KS radial dentro de la zona de *core* (es decir, para radios $r < r_c$, con $r_c =$ radio de *core*), como

$$R^{ps}(r) = r^{l+1} e^p(r), \quad (1.26)$$

donde la función polinómica viene dada por

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (1.27)$$

Los coeficientes de $p(r)$ se determinan unívocamente, ya que deben satisfacer un conjunto de condiciones para cada r_c escogido. Además de la conservación de la norma de la pseudo-función de onda, y de asegurar que el pseudopotencial sea *suave* en el origen $r = 0$, se requiere la continuidad de la función de onda y sus derivadas hasta el 4° orden en $r = r_c$. Esto proporciona las ecuaciones suficientes para determinar los coeficientes de $p(r)$ de forma unívoca. Con estos datos es posible obtener la pseudo-densidad y la pseudo-energía cinética a partir de $R^{ps}(r)$. Finalmente, el potencial apantallado para $r \leq R_c$ se obtiene a partir del potencial efectivo que crean los electrones de valencia, $V_\tau(r)$, mediante la inversión de la ecuación de KS, es decir:

$$V_l^{scr}(r) = \varepsilon + \frac{1}{2}(l + V_\tau(r))\left(\frac{2l + 1}{r}p'(r) + p'(r)^2 + p''(r)\right) + \frac{dV_\tau(r)}{dr}\left(\frac{l}{r} + p'(r)\right) \quad (1.28)$$

Obsérvese que $\frac{dV_\tau(r)}{dr}$ debe converger a cero tan rápido como r , pues, de otro modo, el último término divergería para cualquier $l > 0$. La forma final del pseudopotencial no-local (uno para cada valor del momento angular l), se obtiene restando de $V_l^{scr}(r)$ las contribuciones de los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación (V_{xc}).

1.4.3. El código SIESTA.

SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [25] es un código DFT (y un método de resolución) que permite la simulación de sistemas, tanto periódicos como aislados, de unos pocos átomos hasta del orden del millar con una alta precisión. SIESTA permite utilizar diferentes aproximaciones de tipo LDA y GGA para el potencial de intercambio y correlación, así como la creación de potenciales híbridos. En las últimas versiones se incluye también un nuevo potencial no local que mejora la descripción de las interacciones de Van der Waals.

SIESTA utiliza pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins [28] descritos de forma completamente no local (Kleinman-Bylander [32]). Como base de estados, utiliza funciones numéricas localizadas sobre los átomos basadas en los estados de valencia. Esta localización permite que el coste temporal de los cálculos escale de forma (casi) lineal con el número de átomos en el cálculo. Los cálculos realizados en el espacio real se realizan sobre una red de puntos homogénea, que se define a través de un criterio energético. En el caso más sencillo de una celda cúbica de lado L con un criterio energético E_c (en Rydberg) N puntos definen la red en cada dirección, de forma que:

$$E = \frac{\pi^2 N^2}{L^2} > E_c \quad (1.29)$$

La versatilidad de SIESTA lo hace uno de los códigos *ab initio* - DFT más populares entre la comunidad científica, y es la herramienta básica en la parte aplicada de esta memoria.

Aunque en esta memoria solamente se presentan resultados estructurales obtenidos con SIESTA, existen una gran multitud de códigos DFT, con mayor o menor fama, y algunos de ellos han sido utilizados en diferentes tests hechos sobre los resultados aquí obtenidos. El código VASP [30, 31] es uno de los códigos de ondas planas más famoso en la actualidad (ver Tabla 1.3). Su gran

eficiencia permite realizar cálculos con ondas planas con un consumo de tiempo cercano al de los códigos con bases localizadas. Quantum Espresso es un código similar, que también utiliza ondas planas, pero gratuito. GAUSSIAN es un ejemplo de código que utiliza funciones gaussianas como base de estados.

Capítulo 2

Pseudopotenciales Troullier-Martins para V, Co, Rh, y Pd.

2.1. Introducción.

En este capítulo se desglosarán en detalle los cálculos realizados en referencia a la transferibilidad de los pseudopotenciales *ab-initio* escogidos para el estudio. Todos los pseudopotenciales utilizados fueron no locales, del tipo Troullier-Martins (TM), que se caracterizan por conservar la norma de las funciones de onda.

Los elementos químicos para los que se llevó a cabo dicho análisis fueron el Vanadio (V) y el Cobalto (Co) pertenecientes a la serie $4s3d$ y el Rodio (Rh) y el Paladio (Pd) situados en la serie $5s4d$.

| 4 | IVB | 5 | VB | 6 | VIB | 7 | VII B | 8 | VIII B | | 11 | IB |
|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|---|--------|--|----|----|
| 22 47.867 | 23 50.942 | 24 51.996 | 25 54.938 | 26 55.845 | 27 58.933 | 28 58.693 | 29 63.546 | | | | | |
| Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | | | | | |
| TITANIO | VANADIO | CROMO | MANGANESO | HIERRO | COBALTO | NIQUEL | COBRE | | | | | |
| 40 91.224 | 41 92.906 | 42 95.95 | 43 (98) | 44 101.07 | 45 102.91 | 46 106.42 | 47 107.87 | | | | | |
| Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | | | | | |
| CIRCONIO | NIOBIO | MOLIBDENO | TECNECIO | RUTENIO | RODIO | PALADIO | PLATA | | | | | |

Figura 2.1: Recorte de una Tabla Periódica donde pueden verse situados los elementos que se estudiarán.

La elección de estos elementos en concreto se hizo con el objetivo de realizar ciertas comparaciones entre ellos. Así, se podrá comparar el Vanadio, con menos de media capa $3d$ ocupada, con el caso del Cobalto, que tiene más de media capa $3d$ llena. Por otro lado, se podrá comparar el Cobalto con el Rodio por tener ambos el mismo número de electrones de valencia (7), pero los del primero ser $3d$ y los del segundo $4d$. Por último, se podrán comparar los casos del Rodio y el Paladio, con 8 y 9 electrones $4d$ de valencia, respectivamente.

El test de transferibilidad realizado en este trabajo ha consistido en usar los pseudopotenciales y bases de orbitales atómicos numéricos (NAO) optimizados para los sólidos (o *bulks*) de cada uno de los elementos, para posteriormente calcular ciertas propiedades de los dímeros V_2 , Co_2 , Rh_2 y Pd_2 , como son la distancia de enlace, la energía de enlace, la frecuencia de vibración y el estado magnético (o multiplicidad de espín $2S + 1$). Solo si el acuerdo con los datos experimentales es bueno, podrá decirse que los pseudopotenciales TM usados son transferibles.

El resto del capítulo se ha estructurado de la siguiente forma: inicialmente se hará una breve introducción de los códigos utilizados durante los diferentes cálculos; posteriormente se presentarán los datos iniciales y su procedencia; y por último se presentarán los resultados obtenidos para cada elemento, profundizando en el cálculo de un elemento concreto a modo de ejemplo.

2.2. Códigos y programas utilizados.

Los siguientes programas se presentarán en orden de uso, con el objetivo de facilitar la posterior explicación del método completo.

2.2.1. ATOM

El código de ATOM fue escrito originalmente alrededor de 1982, pero no fue hasta 1990 cuando Norman Troullier y Jose Luis Martins lo modificaron, definiendo la estructura que presenta actualmente, mantenida por Alberto García.

El programa incluye una serie de *scripts* que automatizan el proceso de ejecutar ATOM y analizar los resultados, y que están preparados para realizar una función concreta. Estos *scripts* son:

- **ae.sh:** Realiza cálculos DFT *all-electron* para configuraciones electrónicas arbitrarias.
- **pg.sh:** Genera pseudopotenciales *ab-initio*.
- **pt.sh:** Realiza un test interno que permite comprobar la capacidad de los pseudopotenciales generados de reproducir los resultados *all-electron*.

En este trabajo únicamente se manejaron los dos últimos, siendo el más relevante el generador de pseudopotenciales. Algunos de los parámetros más importantes del *input* de este generador son: el

tipo de pseudopotencial y de funcional de intercambio-correlación (Troullier-Martins y GGA/PBE en este caso), si el cálculo se realiza de forma relativista o no, y los radios de core de los distintos orbitales, acompañados de unas posibles correcciones de core. Todos estos parámetros estarán indicados en los datos iniciales que se presentarán posteriormente.

Este *script* genera, además, una serie de ficheros de datos que pueden representarse mediante la herramienta *Gnuplot* y que permiten una visualización directa de algunas de las características del pseudopotencial.

Por otro lado, el test interno únicamente precisa de un pseudopotencial previamente generado, y una serie de configuraciones electrónicas cercanas a la inicial, para estimar la transferibilidad del pseudopotencial al cambiar de una configuración a otra.

2.2.2. SIESTA

El código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [25] es, a la vez, un método y un programa de computación para realizar simulaciones de dinámica molecular *ab-initio* de moléculas y sólidos. Sus características principales son:

- Usa el método Kohn-Sham estándar autoconsistente de DFT en las aproximaciones LDA-LSDA y GGA, con o sin correcciones escalar-relativistas.
- Usa pseudopotenciales que conservan la norma (Troullier-Martins y otros) en su forma no-local completa (Kleiman-Bylander)
- Usa orbitales atómicos como conjuntos base, y permite multiple-zetas y momento angular ilimitado, así como orbitales de polarización no centrados en núcleos. La forma radial de cada orbital es numérica y el usuario puede incluir cualquier forma con la única condición de que sea de soporte finito, es decir, estrictamente cero más allá de una distancia desde el núcleo fijada por el usuario. Estas bases son la clave para calcular el Hamiltoniano y la matrices de solapamiento en un numero de operaciones lineal con el número de electrones: $O(N)$.
- Proyecta las funciones de onda de un electrón y la densidad sobre una rejilla (*grid*) en el espacio real a la hora de calcular los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación, y sus elementos de matriz.
- Además del método de Rayleigh-Ritz para los estados propios, permite usar combinaciones lineales localizadas de orbitales ocupados (funciones de Wannier o *valence-bond*), lo que hace que tiempo y memoria de computación escalen linealmente con el número de átomos. Permite hacer simulaciones de sistemas con cientos de átomos en un modesto *laptop*.
- Está escrito en Fortran 95, con memoria dinámica. Puede compilarse en serie y en paralelo.

SIESTA calcula, de forma rutinaria, las energías totales y parciales, las fuerzas atómicas, el tensor de esfuerzo, el momento dipolar, las poblaciones (Mulliken) atómicas, orbitales y de enlace,

la densidad electrónica. Además puede hacer relajación de geometrías (con celda fija o variable), dinámica molecular a temperatura constante (termostato de Nose), dinámica con celda variable (Parrinello-Rahman), cálculos con polarización de espín (colineales o no), muestreo de puntos-k de la zona de Brillouin, densidad de estados local y proyectada en orbitales, polarización dieléctrica, vibraciones (fonones), estructura de bandas, transporte balístico de electrones (mediante el módulo *TranSiesta*).

2.2.3. VIBRA

VIBRA es un paquete del código SIESTA especializado en el estudio de los fonones de los sistemas atómicos. Contiene dos programas:

- **fcbuild:** Construye la "supercelda" necesaria para que SIESTA calcule las constantes de fuerza del sistema.
- **vibrator:** Lee las constantes de fuerza calculadas y crea un archivo que contiene el espectro de frecuencias.

Para obtener la frecuencia de vibración de cada uno de los dímeros se usaron ambos programas. Se obtuvo, además, una energía de punto cero, necesaria para completar el cálculo de las energías de disociación.

2.3. Datos iniciales.

En esta sección se indicarán los datos de entrada que precisan los programas descritos en el apartado anterior para la realización de los cálculos. Como se ha comentado anteriormente, en todos los casos se usarán pseudopotenciales Troullier-Martins y el funcional de intercambio y correlación GGA/PBE [11]. Además, todos los cálculos se realizarán con el código SIESTA [25] y con bases de orbitales atómicos numéricos (NAO) doble-zeta polarizadas (DZP).

Para el primer caso del Vanadio y el único cálculo del Paladio, se han tomado los pseudopotenciales TM previamente optimizados por Jaime Ferrer y colaboradores[33] para reproducir los datos experimentales de los *bulks* de Vanadio y Paladio, en particular su constante de red y energía cohesiva. Más exactamente, en el trabajo de J. Ferrer y colaboradores se reproducen con el código SIESTA los mismos resultados que se obtienen con el código VASP [30, 31] para *bulks* de varios elementos. Para estos casos también se tomaron las bases de NAO's optimizadas por J. Ferrer y colaboradores.

Para el segundo cálculo del Vanadio y ambos casos del Cobalto y del Rodio se usaron los pseudopotenciales TM de la base de datos del código de ondas planas ABINIT [34], los cuales reproducen los datos experimentales de los *bulks* correspondientes, y vienen dados en la base

de datos del código SIESTA (<https://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases>). Las bases de NAO's en estos casos serán las que proporciona SIESTA por defecto.

Para el último cálculo del Vanadio se tomó el pseudopotencial TM optimizado para la superficie (001) de V y para las moléculas VO y VN en la referencia [35].

En la Tabla 2.1 se listan las configuraciones de referencia y los radios de corte de cada momento orbital para los pseudopotenciales de V, Co, Rh, y Pd que se han examinado en esta memoria, además de especificar si se trata de un cálculo relativista o no.

En la Tabla 2.2 se dan las correspondientes bases DZP usadas con los potenciales de la Tabla 2.1.

| Elemento | Configuración | Rel. | s | p | d | f | r_{cfac} | r_{nlcc} |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------------------|-------------------|
| V(1) ^a | [Ar]4s ² 3d ³ | Sí | 2.73 | 2.74 | 2.08 | 2.20 | 0.012 | -1.000 |
| V(2) ^b | [Ar]4s ² 3d ³ | - | 2.66 | 2.66 | 2.50 | 2.50 | 0.010 | -1.000 |
| V(3) ^c | [Ne3s ²]3p ⁶ 4s ² 3d ³ | Sí | 2.56 | 1.08 | 1.39 | 2.17 | 0.000 | 0.400 |
| Co(1) ^b | [Ar]4s ² 3d ⁷ | - | 2.38 | 2.44 | 2.26 | 2.26 | 0.010 | -1.000 |
| Co(2) ^b | [Ar]4s ² 3d ⁷ | Sí | 2.38 | 2.44 | 2.26 | 2.26 | 0.010 | -1.000 |
| Rh(1) ^b | [Kr]5s ¹ 4d ⁸ | - | 2.57 | 2.70 | 2.44 | 2.44 | 0.010 | -1.000 |
| Rh(2) ^b | [Kr]5s ¹ 4d ⁸ | Sí | 2.57 | 2.70 | 2.44 | 2.44 | 0.010 | -1.000 |
| Pd ^a | [Kr]5s ¹ 4d ⁹ | Sí | 2.48 | 2.48 | 2.16 | 2.48 | 0.014 | 0.000 |

Tabla 2.1: Configuraciones, radios de core orbitales y radios de corrección no lineal (en u.a.) para los elementos estudiados en este trabajo. ^a optimizados para el *bulk* por J. Ferrer y colaboradores [33]; ^b optimizados para el *bulk* con el código ABINIT [34]; ^c optimizados para la superficie (001) de V y para las moléculas VO y VN en la referencia [35].

| Elemento | Base | | |
|--------------------|---------------|--------|---------------|
| V | 4s | 4p | 3d |
| V(1) ^a | 4.632 , 2.540 | 4.824 | 6.627 , 3.927 |
| V(2) ^d | 9.389 , 6.699 | 12.673 | 6.293 , 2.559 |
| V(3) ^d | 9.389 , 6.616 | 3.631 | 6.293 , 2.591 |
| Co | 4s | 4p | 3d |
| Co(1) ^d | 8.621 , 5.851 | 12.543 | 5.100 , 1.900 |
| Co(2) ^d | 8.408 , 5.799 | 12.543 | 5.100 , 1.923 |
| Rh | 5s | 5p | 4d |
| Rh(1) ^d | 9.663 , 6.895 | 14.416 | 6.162 , 2.667 |
| Rh(2) ^d | 9.425 , 6.559 | 14.416 | 6.162 , 2.700 |
| Pd | 5s | 5p | 4d |
| Pd ^a | 7.881 , 3.823 | 5.474 | 7.555 , 4.763 |

Tabla 2.2: Bases (en u. a.) ^a optimizadas para el *bulk* por J. Ferrer y colaboradores [33] ; ^d calculadas por defecto mediante SIESTA.

2.4. Paladio. Método completo.

2.4.1. Generación del pseudopotencial.

Primeramente, se generará un pseudopotencial mediante el *script* **pg.sh** de ATOM. Para ello, se creará un fichero *input* con formato **.inp**, que incluirá todos los parámetros previamente mencionados. En la Figura 2.2 se mostrará un ejemplo de *input*, con el objetivo de ilustrar dichos parámetros.

```
pe Pd -- TM2 Pseudopotential
      tm2      2.5
Pd  pbr
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
8 4
5 0 1.000 0.000 #5s
5 1 0.000 0.000 #5p
4 2 9.000 0.000 #4d
4 3 0.000 0.000 #4f
2.48 2.48 2.16 2.48 0.014 0.0

#2345678901234567890123456789012345678901234567890 Ruler
```

Figura 2.2: *Input* del pseudopotencial de Pd, donde: tm2 \equiv Troullier-Martins; pbr \equiv PBE, relativista.

Posteriormente, se correrá el programa mediante el comando **sh ../pg.sh *.inp**. Esto dará como resultado la creación de una serie de ficheros, siendo el más importante el de extensión **.psf**, pues será el pseudopotencial recurrentemente usado durante el resto del proceso.

Por otro lado, el programa genera ficheros de datos y *scripts* que pueden ejecutarse mediante la herramienta *Gnuplot*. En la Figura 2.3 puede verse el resultado de ejecutar el *script* **pseudo.gplot**.

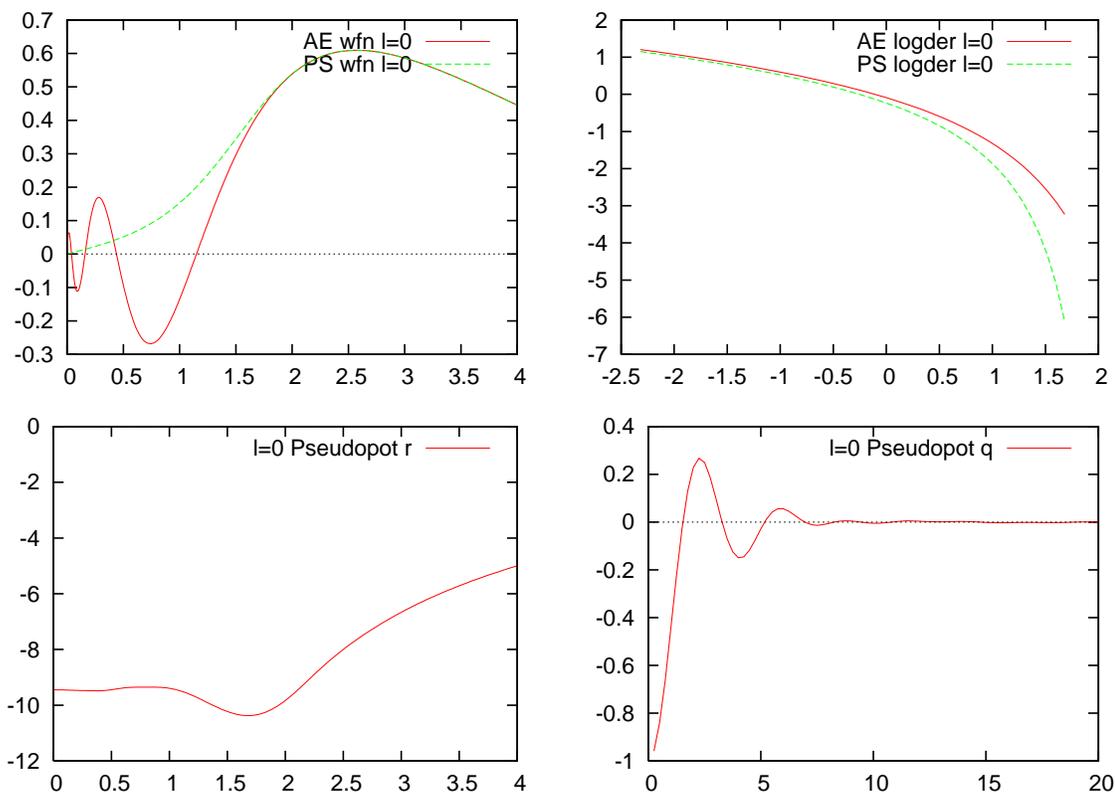


Figura 2.3: Arriba-Izquierda: Comparación de la función de onda radial $5s$ del Pd del cálculo *all-electron*, en rojo, con la pseudofunción $5s$ en verde (puede verse que no tiene nodos). Arriba-Derecha: Comparación entre la derivada logarítmica de la función de onda s del Pd en el cálculo *all-electron*, en rojo, y en el cálculo usando el pseudopotencial generado, en verde. Véase que ambas coinciden a partir de una energía de 2.5 Ry. Abajo-Izquierda: Pseudopotencial para la pseudo-función de onda s del Pd. Abajo-Derecha: Transformada de Fourier de la función de onda, en función del momento \mathbf{k} , en unidades atómicas.

A continuación se realiza el test interno de transferibilidad que proporciona ATOM, usando la herramienta **pt.sh**. Para ello, se definen unas configuraciones electrónicas cercanas a la que se ha usado en la generación del pseudopotencial, y que suelen diferir de esta en que presentan electrones (o *fracciones* de electrones) que han promocionado de un nivel a otro. El programa realiza dos cálculos para cada una de estas configuraciones, siendo el primero un cálculo *all-electron* (AE), y el segundo un cálculo usando el pseudopotencial recién generado (PS). Como resultado se obtiene un fichero OUT que permite comparar las diferencias de energía entre configuraciones para ambos tipos de cálculo. Típicamente, un pseudopotencial podría clasificarse como transferible si la misma diferencia de energías en los cálculos AE y PS no difiere mucho más que 1 mRy.

Se presentarán a continuación dos tablas de datos donde se verán reflejados los resultados del test realizado. En la Tabla 2.3 aparecerán las diferencias de energías entre las distintas configuraciones, obtenidas directamente de la salida del programa, mientras que en la Tabla 2.4 se mostrarán las diferencias de energías entre el cálculo AE y el PS.

| | AE | | | | PS | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | 5s ¹ 4d ⁹ | 5s ⁰ 4d ¹⁰ | 5s ² 4d ⁸ | 5s ^{0,5} 4d ^{9,5} | 5s ¹ 4d ⁹ | 5s ⁰ 4d ¹⁰ | 5s ² 4d ⁸ | 5s ^{0,5} 4d ^{9,5} |
| 5s ¹ 4d ⁹ | 0.0000 | | | | 0.0000 | | | |
| 5s ⁰ 4d ¹⁰ | -0.1127 | 0.0000 | | | -0.1095 | 0.0000 | | |
| 5s ² 4d ⁸ | 0.2435 | 0.3563 | 0.0000 | | 0.2488 | 0.3583 | 0.0000 | |
| 5s ^{0,5} 4d ^{9,5} | -0.0712 | 0.0415 | -0.3148 | 0.0000 | -0.0704 | 0.0392 | -0.3192 | 0.0000 |

Tabla 2.3: Diferencias de energía entre las distintas configuraciones (en Ry), dadas por el programa.

| Pd | AE - PS | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | 5s ¹ 4d ⁹ | 5s ⁰ 4d ¹⁰ | 5s ² 4d ⁸ | 5s ^{0,5} 4d ^{9,5} |
| 5s ¹ 4d ⁹ | 0.0 | | | |
| 5s ⁰ 4d ¹⁰ | 3.2 | 0.0 | | |
| 5s ² 4d ⁸ | 5.3 | 2.0 | 0.0 | |
| 5s ^{0,5} 4d ^{9,5} | 0.8 | 2.3 | 4.4 | 0.0 |

Tabla 2.4: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

Como se puede ver en la Tabla 2.4, el pseudopotencial no cumpliría la condición de transferibilidad establecida previamente, ya que las diferencias entre ambos cálculos son superiores a 1 mRy en la mayoría de los casos. Sin embargo, se considerará una transferibilidad aceptable, comparada con la de otros pseudopotenciales que se presentarán más adelante.

Otra opción que ofrece este test, es realizar una comprobación semejante a partir de los autovalores. Sin embargo, no se reflejará en este estudio por arrojar conclusiones semejantes a las del método anterior.

2.4.2. Cálculos mediante el código SIESTA.

En esta segunda parte del proceso se realizarán los cálculos de las siguientes magnitudes:

Dímero.

- **Energía de disociación:** En este tipo de cálculos se trabaja con dos energías de disociación, D_e y D_o . La primera, D_e , se calcula con las energías finales halladas mediante SIESTA, de la forma:

$$D_e = 2 \cdot E_{\text{átomo}} - E_{\text{dímero}}. \quad (2.1)$$

La segunda, D_o , es la energía de disociación experimental, y se calcula sustrayendo de la primera la energía de punto cero (ZPE: *Zero Point Energy*), de forma que:

$$D_o = D_e - ZPE. \quad (2.2)$$

Ambas vendrán dadas en eV.

- **Longitud de enlace:** Para medir la longitud de enlace r_e se hará uso de la herramienta *Xmakemol*, que permite además obtener una visualización del proceso de minimización de energía que realiza SIESTA, a través de la variación de la longitud de enlace. Su unidad por defecto serán los Angstrom (\AA).
- **Frecuencia de vibración:** En el caso de la frecuencia de vibración, ϖ_e , se utilizarán los *scripts* del paquete VIBRA que se detallaron anteriormente. Su unidad serán los cm^{-1} .

Bulk.

- **Energía cohesiva:** Para calcular la energía cohesiva por átomo, E_{Coh} , se tomará la energía total por celdilla que proporciona el cálculo con SIESTA, se le sustraerá la energía de todos los átomos de dicha celdilla, y posteriormente se dividirá por el número de átomos, de la forma:

$$E_{Coh} = \frac{E_{tot} - N \cdot E_{\text{átomo}}}{N} \quad (2.3)$$

Esta energía vendrá dada en eV/átomo.

- **Constante de red:** Esta magnitud se calculará a partir de los módulos de los vectores primitivos de la celdilla unidad, previamente optimizados por SIESTA, y vendrá dada en \AA .

Átomo.

```

SystemName          Pd
SystemLabel         Pd
NumberOfAtoms       1
NumberOfSpecies     1

%block ChemicalSpeciesLabel
1 46 Pd
%endblock ChemicalSpeciesLabel

%block PAO.Basis
Pd 3 # Define Basis set
# Species label, number of l-shells
n=5 0 2 # n, l, Nzeta
7.881 3.823
n=5 1 1 # n, l, Nzeta
5.474
n=4 2 2 # n, l, Nzeta
7.555 4.763
%endblock PAO.Basis

AtomicCoordinatesFormat Ang

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
0.00 0.000 0.000 1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

MeshCutoff          250.0000000 Ry
MaxSCFIterations    1500
DM.Tolerance        0.0001
DM.NumberPulay      4
DM.MixSCF1          F # Default value
DM.PulayOnFile      F # Default value
DM.MixingWeight     0.01
DM.NumberKick       0 # Default value
DM.KickMixingWeight 0.5 # Default value
DM.UseSaveDM        T
MD.TypeOfRun        CG
MD.NumCGsteps       500
PAO.BasisSize       DZP
PAO.SplitNorm       0.20
SpinPolarized       T
XC.functional        GGA
XC.authors           PBE
PAO.EnergyShift     20 meV
MD.MaxForceTol      0.001 eV/Ang
NetCharge            0
WriteMDXmol         T
LatticeConstant     20.000 Ang

```

Figura 2.4: *Input* del átomo de Paladio.

Inicialmente, se rellenará un *input* de SIESTA, de extensión **.fdf*, con los siguientes datos del elemento: símbolo, número de átomos, número atómico, base, y coordenadas iniciales, siendo este formato válido también en el caso del dímero. Por otro lado, se configurarán en dicho *input* los

detalles del cálculo, siendo éste CG (mediante Gradientes Conjugados), con base DZP, y funcional GGA/PBE.

En la Figura 2.4 se presenta un modelo de fichero de entrada, con el objetivo de ilustrar el párrafo anterior. En la primera columna aparecen los datos del elemento, mientras que la segunda muestra los parámetros del cálculo. De todos estos parámetros, merece prestar atención a aquellos que podrían facilitar la convergencia del cálculo mediante su variación, como son el `DM.NumberPulay`, el `DM.MixingWeight` o el `MD.MaxForceTol`.

Posteriormente, se correrá el programa mediante el comando `(path)/siesta <*.fdf >*.out`. Una vez terminado el cálculo, se extraerán los resultados del fichero de salida `.out`. Los datos más relevantes serán: la energía total del átomo, para calcular la energía de disociación, y la multiplicidad de espín, para compararla con la experimental.

En este caso, se obtuvo una muy buena correspondencia de la multiplicidad de espín, coincidiendo el valor de la calculada por SIESTA con el dato experimental, que es 1.

Dímero.

El *input* para el cálculo del dímero será muy semejante al del átomo, cambiando únicamente el número de átomos a 2, y las coordenadas iniciales, que se calcularán a partir de una distancia de enlace experimental y que servirán como dato de partida. Por el contrario, resulta conveniente no variar, en la medida de lo posible, los parámetros del cálculo, con el objetivo de que ambos se desarrollen de igual manera y lleven a resultados más fiables.

En la Figura 2.5, se reflejarán los detalles de estas modificaciones.

```

systemName      Pd
SystemLabel     Pd2
NumberOfAtoms   2
NumberOfSpecies 1

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 46 Pd
%endblock ChemicalSpeciesLabel

%block PA0.Basis      # Define Basis set
Pd                    # Species label, number of l-shells
n=5  0  2             # n, l, Nzeta
  7.881  3.823
n=5  1  1             # n, l, Nzeta
  5.474
n=4  2  2             # n, l, Nzeta
  7.555  4.763
%endblock PA0.Basis

AtomicCoordinatesFormat Ang

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  1.2500000  0.0000000  0.0000000  1
 -1.2500000  0.0000000  0.0000000  1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

Figura 2.5: *Input* del dímero de Paladio.

Se correrá el programa mediante el mismo comando que en el caso del átomo: `(path)/siesta <*.fdf >*.out`, y se extraerán los mismos datos del fichero de salida: la energía total calculada para el dímero, y su multiplicidad de espín.

Por otro lado, se abrirá el fichero `.ANI` mediante la herramienta `Xmakemol` y se medirá la distancia de enlace.

```

SystemName          Pd2
SystemLabel         Pd2

%include atom.dat

NumberOfSpecies     1

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 46 Pd
%endblock ChemicalSpeciesLabel

%block PA0.Basis
Pd
  n=5  0  2
    7.936  3.843
    1.000  1.000
  n=5  1  1
    5.454
    1.000
  n=4  2  2
    7.549  4.813
    1.000  1.000
%endblock PA0.Basis

BandLinesScale      pi/a

%block BandLines
  1 0.000 0.000 0.000 \Gamma
%endblock BandLines

Eigenvectors T
BornCharge T
Intensities T

%block PolarizationGrids
  7 3 3
  3 7 3
  3 3 7
%endblock PolarizationGrids

```

Figura 2.6: *Input* para el cálculo de la “supercelda”.

```

SystemLabel         Pd2
NumberOfAtoms       2
NumberOfSpecies     1

LatticeConstant     20.000000 Ang

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  1.26354744  0.00000000  0.00000000  1
 -1.26354744  0.00000000  0.00000000  1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

AtomicCoordinatesFormat NotScaledCartesianAng

%block LatticeVectors
  1.0 0.0 0.0
  0.0 1.0 0.0
  0.0 0.0 1.0
%endblock LatticeVectors

```

Figura 2.7: Fichero de datos referenciado en el *input*.

Para finalizar los cálculos correspondientes al dímero, se ejecutarán los programas contenidos en el paquete VIBRA. Se comenzará por configurar un fichero de entrada de formato `.fdf`, que contendrá toda la información del dímero. En este caso, no se tomará la base del artículo de J. Ferrer y colaboradores [33], sino que se usará la base optimizada por SIESTA, extraída del *output* del cálculo del dímero. Lo mismo sucederá para las coordenadas atómicas, que serán sustituidas por las coordenadas relajadas calculadas por SIESTA, y que se encuentran en el mismo fichero de salida. La parte del *input* que contiene los detalles del cálculo no sufrirá ninguna variación respecto a los casos anteriores.

La Figura 2.6 muestra en detalle la primera parte del *input*, mientras que la Figura 2.7 incluye los datos contenidos en el fichero `.dat` al que se hace referencia en dicho *input*.

Después de generar el fichero de entrada, se ejecutará el programa **fcbuild** mediante el comando `(path)/fcbuild <*.fdf`. Esto dará como resultado la generación de un fichero `FC.fdf`, la “supercelda” sobre la que SIESTA calculará las constantes de fuerza del sistema. Se mostrará en detalle este fichero en la Figura 2.8. Puede verse que el tipo de cálculo que realizará SIESTA para hallar los modos de vibración del dímero (`MD.TypeOfRun`) será FC (del inglés *Force-Constant*). Este método consiste en el desplazamiento por parte del programa de los dos átomos del sistema a lo largo de las distintas direcciones espaciales, moviéndolos de manera individual, y registrando los cambios en la energía. Mediante el parámetro `MD.FCDispl`, puede modificarse la longitud de dicho desplazamiento.

```

NumberOfAtoms          2

LatticeConstant    37.794537555  Bohr

%block LatticeVectors
  1.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
  0.0000000000    1.0000000000    0.0000000000
  0.0000000000    0.0000000000    1.0000000000
%endblock LatticeVectors

AtomicCoordinatesFormat  NotScaledCartesianBohr

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  2.3877595587    0.0000000000    0.0000000000
 -2.3877595587    0.0000000000    0.0000000000
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

MD.TypeOfRun          FC
MD.FCfirst            1
MD.FClast             2
MD.FCdispl            0.0400000000  Bohr

```

Figura 2.8: Supercelda para el cálculo de las constantes de fuerza del sistema.

A continuación, se incluirá el fichero `FC.fdf` recién generado en el *input* de SIESTA, mediante el comando `%include`, y se correrá el programa con la instrucción: `(path)/siesta <*.fdf >*.out`. Una vez terminado el cálculo, se incluirán las masas atómicas de cada uno de los elementos en el bloque `%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies` del fichero `FC.fdf`, y se ejecutará el programa **vibrator**, de la forma: `(path)/vibrator <*.fdf >salida.out`. Será en este fichero `salida.out` donde se encuentren los modos vibracionales del sistema, así como la energía de punto cero. En la Figura 2.9, se muestran dichos datos.

Computing Eigenvalues and Eigenvectors

```
eigenvalue #      1  omega= -10.3892831614253
eigenvalue #      2  omega= -10.3889564281026
eigenvalue #      3  omega= -1.209788024425507E-007
eigenvalue #      4  omega= -8.554493158695523E-008
eigenvalue #      5  omega=  1.935660839080811E-006
eigenvalue #      6  omega=  194.202009187071
```

Zero point energy = 0.012039 eV

Figura 2.9: Fragmento del *output salida.out*. Los primeros 6 datos pertenecen a las frecuencias de vibración del sistema, siendo las dos primeras de tipo rotacional, las tres siguientes traslacionales (y prácticamente nulas), y la última la frecuencia de vibración del enlace. El otro dato es la energía de punto cero, que completa el cálculo de la energía de disociación D_0 .

Bulk.

Por último, y a modo de comprobación, se realizará el cálculo de algunas propiedades relativas al sólido, o *bulk*, con el objetivo de certificar la optimización de los pseudopotenciales utilizados a los sistemas de dimensión infinita.

Para ello, se realizará otro cálculo con SIESTA. En el *input* de este cálculo han de definirse los vectores primitivos de la celdilla unidad del sólido, así como los átomos pertenecientes a la base estructural. En la mayoría de los casos, la celdilla será algún tipo de cúbica (cúbica simple (cs), cúbica centrada en el cuerpo (bcc) o cúbica centrada en las caras (fcc)), por lo que se suele optar por un proceso similar al que se realiza en cristalografía: tomar cualquier celdilla cúbica como una cs y añadirle los átomos necesarios a la base estructural (1 en el caso cs, 2 para una celdilla bcc y 4 para las de tipo fcc). Sin embargo, en el caso del Paladio, este procedimiento llevaba a un fallo en la convergencia del problema de autovalores, por lo que se decidió tratar el problema directamente como una celdilla fcc. En la Figura 2.10 se muestra una parte del *input* del *bulk* de Paladio.

Se correrá el *input* con SIESTA, mediante el comando `(path)/siesta <*.fdf >*.out`. Una vez terminado el cálculo, se extraerán del *output .out* los datos de la energía cohesiva y el parámetro de red.

```

SystemName      Pd
SystemLabel     Pd-bulk
NumberOfSpecies 1
NumberOfAtoms   1

SpinPolarized   T
NonCollinearSpin F
XC.functional   GGA
XC.authors      PBE
MeshCutoff      300 Ry

%block ChemicalSpeciesLabel
1 46 Pd
%endblock ChemicalSpeciesLabel

%block PAO.Basis
Pd 3
n=5 0 2
7.936 3.843
1.000 1.000
n=5 1 1
5.454
1.000
n=4 2 2
7.549 4.813
1.000 1.000
%endblock PAO.Basis

LatticeConstant 3.890 Ang #Dato Experimental
AtomicCoordinatesFormat ScaledCartesian

%block LatticeVectors
0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5 #Matriz fcc
0.5 0.5 0.0
%endblock LatticeVectors

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
0.000000 0.000000 0.000000 1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

%block kgrid_Monkhorst_Pack
20 0 0 0.0
0 20 0 0.0
0 0 20 0.0
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack

SolutionMethod diagon
ElectronicTemperature 300 K
DM.Tolerance 1.d-4
MaxSCFIterations 200000
DM.MixingWeight 0.01
DM.NumberPulay 4
DM.UseSaveDM T
DM.MixSCF1 T
WriteMullikenPop 1
WriteForces T
WriteCoorXmol T

MD.TypeOfRun CG
MD.NumCGsteps 200
MD.MaxCGDispl 0.005 Ang
MD.MaxForceTol 0.005 eV/Ang
MD.VariableCell T
MD.MaxStressTol 1.0 GPa

```

Figura 2.10: *Input* del *bulk* de Paladio.

2.4.3. Resultados.

En la Tabla 2.5 se presentan condensados los resultados obtenidos en este estudio y los datos experimentales existentes, para su posterior comparación y análisis. Para la mayoría de dímeros de metales de transición no existen datos experimentales completamente fiables, por lo que en las tablas de resultados aparecerán normalmente varias referencias a distintos experimentos, o a otros cálculos computacionales.

Como puede verse en la Tabla 2.5, los resultados obtenidos para el Paladio son relativamente aceptables. Las multiplicidades de espín del átomo y del dímero concuerdan con sus valores experimentales (1 y 3, respectivamente), y tanto la energía de disociación D_o (diferencia de 0.62 eV con la referencia ^b y de 0.04 eV con la referencia ^c) como la distancia de enlace (diferencia de 0.12 Å con ambas referencias) resultan valores cercanos a dichos datos. No es así el caso de la frecuencia de vibración, que se diferencia en 61 cm⁻¹ de los valores tomados como referencia experimental. Que la distancia de enlace sea 0.12 Å menor que el valor experimental es lo que ha provocado que la energía D_o y la frecuencia de vibración sean mayores que los valores experimentales. Por otro lado, comparando con el cálculo GGA/PBE *all-electron* de la referencia [24], los resultados

obtenidos en este trabajo se aproximan mejor a los experimentos. Esto indica que la base utilizada en esta memoria es mejor que la usada en [24].

| Pd | Dímero | | | | <i>Bulk</i> | |
|----------------------|----------|------------|-----------|--------------------------------|----------------|---------|
| | $2S + 1$ | D_o (eV) | r_e (Å) | ϖ_e (cm ⁻¹) | E_{Coh} (eV) | a (Å) |
| Exp ^{a,b} | 3 | 1.03±0.16 | 2.65 | 133 | 3.89 | 3.89 |
| Exp ^c | 3 | 1.69±0.16 | 2.65 | 133 | 3.89 | 3.89 |
| GGA/PBE ^d | 3 | 1.65 | 2.53 | 194 | 3.81 | 3.98 |
| GGA/PBE ^e | 3 | 0.651 | 2.48 | | | |

Tabla 2.5: Comparación entre los cálculos realizados para el Paladio y los datos experimentales disponibles. Se indicará la procedencia de los datos mediante superíndices.

^a Datos del dímero: M. D. Morse, *Clusters of Transition-Metal Atoms*, Chem. Rev. 1988, **86**, 1049-1109: citando a Shim y Gingerich, J. Chem. Phys. 1984, **80**, 5107.

^b Datos del *bulk*: Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed. Hoboken, NJ John Wiley Inc 2005.

^c Como ^a, pero usando condiciones experimentales de S. S. Lin, B. Strauss, y A. J. Kant, Chem. Phys. 1969, **51**, 2282.

^d Cálculo realizado en este trabajo.

^e Cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores [24].

En el caso del *bulk*, se ha obtenido una constante de red más grande que la experimental. En el trabajo de J. Ferrer y colaboradores [33], estos obtienen un valor un poco más próximo, usando el mismo pseudopotencial (pero mediante una rejilla de integración más fina) y muy cercano al cálculo con el código VASP. La energía cohesiva calculada resulta muy próxima a la experimental (0.08 eV/átomo de diferencia).

2.5. Vanadio.

En el caso del Vanadio se trabajará con tres pseudopotenciales diferentes, como podía verse en la Tabla 2.1. Para cada uno de ellos se seguirá el procedimiento de cálculo descrito en la Sección 2.4.

V(1).

En la Tabla 2.6 aparecen reflejados los resultados del test interno de transferibilidad de ATOM para el pseudopotencial extraído del artículo de J. Ferrer y colaboradores [33]. En este caso, puede verse cómo las diferencias de energía difieren entre sí valores mucho más grandes que 1 mRy, por lo que puede deducirse que los resultados que se obtendrán de los cálculos no serán muy realistas.

| V(1) | AE - PS | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | 4s ² 3d ³ | 4s ^{1,5} 3d ^{3,5} | 4s ¹ 3d ⁴ | 4s ^{0,5} 3d ^{4,5} |
| 4s ² 3d ³ | 0.0 | | | |
| 4s ^{1,5} 3d ^{3,5} | 2.0 | 0.0 | | |
| 4s ¹ 3d ⁴ | 6.9 | 5.0 | 0.0 | |
| 4s ^{0,5} 3d ^{4,5} | 13.2 | 11.2 | 6.2 | 0.0 |

Tabla 2.6: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

V(2).

Para el pseudopotencial de la base de datos de SIESTA, el test de transferibilidad reflejado en la Tabla 2.7 tampoco asegura buenos resultados en los cálculos que se realizarán para el dímero.

| V(2) | AE - PS | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | 4s ² 3d ³ | 4s ^{1,5} 3d ^{3,5} | 4s ¹ 3d ⁴ | 4s ^{0,5} 3d ^{4,5} |
| 4s ² 3d ³ | 0.0 | | | |
| 4s ^{1,5} 3d ^{3,5} | 5.8 | 0.0 | | |
| 4s ¹ 3d ⁴ | 7.8 | 1.9 | 0.0 | |
| 4s ^{0,5} 3d ^{4,5} | 6.8 | 1.0 | 0.8 | 0.0 |

Tabla 2.7: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

V(3).

Por último, el tercer pseudopotencial, que se caracteriza por tener una corrección de *semicore* (se incluye la última capa del *core* como electrones de valencia), parece que resultará ser el más transferible de los tres, como puede verse en la Tabla 2.8.

| V(3) | AE - PS | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | 4s ² 3d ³ | 4s ^{1,5} 3d ^{3,5} | 4s ¹ 3d ⁴ | 4s ^{0,5} 3d ^{4,5} |
| 4s ² 3d ³ | 0.0 | | | |
| 4s ^{1,5} 3d ^{3,5} | 1.2 | 0.0 | | |
| 4s ¹ 3d ⁴ | 3.8 | 2.7 | 0.0 | |
| 4s ^{0,5} 3d ^{4,5} | 0.4 | 1.5 | 4.3 | 0.0 |

Tabla 2.8: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

2.5.1. Resultados.

En la Tabla 2.9 se presentan los resultados obtenidos para los tres pseudopotenciales de Vanadio, y los datos experimentales existentes.

| V | | Dímero | | | | <i>Bulk</i> | |
|----------------------|------|----------|------------|-----------|--------------------------------|----------------|---------|
| | | $2S + 1$ | D_o (eV) | r_e (Å) | ϖ_e (cm ⁻¹) | E_{Coh} (eV) | a (Å) |
| Exp. ^{a,b} | | 3 | 2.75 | 1.77 | 537 | 5.31 | 3.03 |
| GGA/PBE ^c | V(1) | 1 | 34.41 | 0.85 | 434 | 6.24 | 3.03 |
| | V(2) | 1 | 38.74 | 0.93 | 3257 | 3.44 | 3.04 |
| | V(3) | 3 | 2.15 | 2.21 | 327 | 10.78 | 2.98 |
| GGA/PBE ^d | | | 1.698 | 1.744 | | | |

Tabla 2.9: Comparación entre los cálculos realizados para cada caso de Vanadio y los datos experimentales conocidos.

^a Datos del dímero: C. Barden, J. Rienstra-Kiracofe y F. Schaefer III, J. Chem. Phys, **113**, 690 (2000).

^b Datos del *bulk*: Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed. Hoboken, NJ John Wiley Inc 2005.

^c Cálculo realizado en este trabajo.

^d Cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores [24]

Observando dicha Tabla, puede verse que los resultados de los cálculos para el dímero realizados con los pseudopotenciales V(1) y V(2), han resultado ser pésimos, concordando con la predicción del test de transferibilidad. Sin embargo, y puesto que estaban optimizados para ello, dan una aproximación aceptable de las propiedades del *bulk*, en especial de la constante de red.

Por otro lado, el pseudopotencial con corrección de *semicore*, V(3), optimizado para una superficie de Vanadio, reproduce aceptablemente ciertas propiedades del dímero, siendo la más notable la energía de disociación, que se diferencia 0.6 eV del valor experimental. Sin embargo, este pseudopotencial tampoco podría clasificarse como *muy* transferible, vistas las diferencias existentes entre los resultados obtenidos para las propiedades del *bulk* y los datos experimentales.

Por último, se hará notar que el cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores consigue hallar la distancia de enlace del dímero casi con total precisión, no siendo así la energía de disociación, que resulta incluso más baja que la calculada en este trabajo.

NOTA: Ninguno de los valores de la multiplicidad de espín del átomo coincide con el dato experimental, que es 4, lo cual está de acuerdo con el cálculo (esencialmente exacto) de la referencia [17].

2.6. Cobalto.

Para el Cobalto se han tomado dos pseudopotenciales con los mismos radios de *core*, con la única diferencia de que el primero no será un cálculo relativista, mientras que el segundo sí. En cada caso se aplicará el método de cálculo descrito en la Sección 2.4.

Co(1).

El resultado del test de transferibilidad de ATOM para el pseudopotencial no relativista aparecerá reflejado en la Tabla 2.10. Como puede verse en dicha Tabla, las diferencias de energía difieren mucho más de 1 mRy respecto de cada tipo de cálculo. Como se ha visto antes, esto es un claro indicador de la no transferibilidad del pseudopotencial.

| Co(1) | AE - PS | | | |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|
| | $4s^2 3d^7$ | $4s^{1,5} 3d^{7,5}$ | $4s^1 3d^8$ | $4s^0 3d^9$ |
| $4s^2 3d^7$ | 0.0 | | | |
| $4s^{1,5} 3d^{7,5}$ | 11.2 | 0.0 | | |
| $4s^1 3d^8$ | 16.5 | 5.3 | 0.0 | |
| $4s^0 3d^9$ | 13.4 | 2.1 | 3.2 | 0.0 |

Tabla 2.10: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

Co(2).

De la misma forma, el test de transferibilidad para el pseudopotencial relativista reflejado en la Tabla 2.11, tampoco augura buenos resultados en los cálculos que se realizarán para el dímero.

| Co(2) | AE - PS | | | |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|
| | $4s^2 3d^7$ | $4s^{1,5} 3d^{7,5}$ | $4s^1 3d^8$ | $4s^0 3d^9$ |
| $4s^2 3d^7$ | 0.0 | | | |
| $4s^{1,5} 3d^{7,5}$ | 1.1 | 0.0 | | |
| $4s^1 3d^8$ | 5.4 | 4.3 | 0.0 | |
| $4s^0 3d^9$ | 1.9 | 20.7 | 16.4 | 0.0 |

Tabla 2.11: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

2.6.1. Resultados.

En la Tabla 2.12 se presentan tanto los resultados obtenidos para los dos pseudopotenciales de Cobalto, como los datos experimentales existentes. Como puede verse, en este caso aparecen

dos constantes de red distintas, “a” y “c”. Esto se debe a que la estructura cristalina del Cobalto es de tipo hexagonal compacta (HCP, por su nombre en ingles, *Hexagonal Close-Packed.*)

| Co | | Dímero | | | | <i>Bulk</i> | | |
|----------------------|-------|----------|------------|-----------|--------------------------------|----------------|-------|-------|
| | | $2S + 1$ | D_o (eV) | r_e (Å) | ϖ_e (cm ⁻¹) | E_{Coh} (eV) | a (Å) | c (Å) |
| Exp. ^{a,b} | | 5 | 1.69±0.26 | 2.02 | 297 | 4.39 | 2.51 | 4.07 |
| GGA/PBE ^d | Co(1) | 7 | 4.43 | 2.36 | 135 | 5.34 | 2.56 | 4.19 |
| | Co(2) | 7 | 4.37 | 2.32 | 450 | 5.36 | 2.55 | 4.16 |
| GGA/PBE ^e | | | 1.266 | 1.966 | | | | |

Tabla 2.12: Comparación entre los cálculos realizados para cada caso de Cobalto y los datos experimentales conocidos.

^a Datos del dímero: C. Barden, J. Rienstra-Kiracofe y F. Schaefer III, J. Chem. Phys, **113**, 690 (2000).

^b Datos del *bulk*: Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed. Hoboken, NJ John Wiley Inc 2005.

^d Cálculo realizado en este trabajo.

^e Cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores [24].

Lo primero que se observa en dicha Tabla es que, para ambos pseudopotenciales, el estado de menor energía del dímero no es el quintuplete, como pasa en el caso experimental, sino el septuplete. Sin embargo, la multiplicidad de espín del átomo sí coincide con su valor experimental, que es 4. Esto provoca la gran diferencia existente entre la energía de disociación calculada y el experimento (2.7 eV), y los 0.30 Å de diferencia entre los valores de la distancia de enlace. Por otro lado, ninguno de los dos pseudopotenciales se aproxima al valor de la frecuencia de vibración medida experimentalmente, quedando el primero por debajo, con una diferencia de 162 cm⁻¹, y el segundo por encima, con una diferencia de 153 cm⁻¹. Además, este es el único parámetro en el que la relatividad parece jugar un papel importante, puesto que el resto de resultados, tanto del dímero como del *bulk*, se acercan a los mismos valores para ambos pseudopotenciales.

En el caso del *bulk*, se han obtenido constantes de red ligeramente superiores a las experimentales, con diferencias del orden de 0.05 Å para la constante “a” y del orden de 0.1 Å para el parámetro “c”. Además, la energía cohesiva para ambos pseudopotenciales también supera el valor experimental, con diferencias del orden de 1 eV en ambos casos.

Por último, en el caso del cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores, la energía D_o , así como la distancia de enlace r_e , sí están bien aproximadas a sus valores experimentales, quedando ambas por debajo: la primera con una diferencia de 0.43 eV, y la segunda por una cantidad de 0.02 Å.

2.7. Rodio.

En el caso del Rodio, al igual que con el Cobalto, se estudiarán dos pseudopotenciales cuya única diferencia es la contribución relativista, presente en el segundo de ellos. Para ambos, se realizará un proceso de cálculo como el descrito en la Sección 2.4.

Rh(1).

En la Tabla 2.13 aparecen reflejados los resultados del test interno de transferibilidad de ATOM para el pseudopotencial de Rodio no relativista. Al igual que en el caso del Paladio (ver Tabla 2.4), estas diferencias de energía entrarían dentro del rango de una transferibilidad aceptable.

| Rh(1) | AE - PS | | | |
|--------------------|------------|---------------|------------|--------------------|
| | $5s^14d^9$ | $5s^04d^{10}$ | $5s^24d^8$ | $5s^{0,5}4d^{9,5}$ |
| $5s^14d^9$ | 0.0 | | | |
| $5s^04d^{10}$ | 3.6 | 0.0 | | |
| $5s^24d^8$ | 5.2 | 1.6 | 0.0 | |
| $5s^{0,5}4d^{9,5}$ | 1.0 | 2.6 | 4.2 | 0.0 |

Tabla 2.13: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

Rh(2).

De la misma forma, el test de transferibilidad para el pseudopotencial relativista reflejado en la Tabla 2.14, también predice unos resultados aceptables en los cálculos que se realizarán para el dímero.

| Rh(2) | AE - PS | | | |
|--------------------|------------|---------------|------------|--------------------|
| | $5s^14d^9$ | $5s^04d^{10}$ | $5s^24d^8$ | $5s^{0,5}4d^{9,5}$ |
| $5s^14d^9$ | 0.0 | | | |
| $5s^04d^{10}$ | 3.1 | 0.0 | | |
| $5s^24d^8$ | 4.5 | 1.4 | 0.0 | |
| $5s^{0,5}4d^{9,5}$ | 0.9 | 2.2 | 3.7 | 0.0 |

Tabla 2.14: Diferencias de energía entre los dos tipos de cálculo (en mRy), dadas en valor absoluto.

2.7.1. Resultados.

En la Tabla 2.15 se presentan los resultados obtenidos en los cálculos para los distintos pseudopotenciales de Rodio, y los datos experimentales existentes.

| Rh | | Dímero | | | | <i>Bulk</i> | |
|----------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|----------------|---------|
| | | $2S + 1$ | D_o (eV) | r_e (Å) | ϖ_e (cm ⁻¹) | E_{Coh} (eV) | a (Å) |
| Exp. ^d | | 5 ^a | 2.406 ^a | 2.22 ^b | 267 ^c | 5.75 | 3.80 |
| GGA/PBE ^e | Rh(1) | 5 | 3.35 | 2.31 | 267 | 5.07 | 3.86 |
| | Rh(2) | 5 | 3.96 | 2.26 | 296 | 5.73 | 3.88 |
| GGA/PBE ^f | | | 1.716 | 2.211 | | | |

Tabla 2.15: Comparación entre los cálculos realizados para cada caso de Rodio y los datos experimentales conocidos.

^a C. Barden, J. Rienstra-Kiracofe y F. Schaefer III, J. Chem. Phys., **113**, 690 (2000).

^b No existen datos experimentales. Dato estimado en la referencia [22].

^c D. L Cocke y K. A. Gingerich, J. Chem. Phys., **1974**, 60 (1958).

^d Datos del *bulk*: Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed. Hoboken, NJ John Wiley Inc 2005.

^e Cálculo realizado en este trabajo.

^f Cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores [24].

Como puede observarse en la Tabla, los resultados obtenidos para el Rodio son relativamente aceptables. La multiplicidad de espín del dímero coincide en ambos casos con su valor experimental, no así la del átomo, que debería ser 4, valor que iguala el cálculo relativista, pero que no consigue alcanzar el no relativista, que se queda con un espín fraccionario entre 3 y 4. Por otro lado, las energías de disociación calculadas para los dos pseudopotenciales superan el valor experimental, siendo el relativista el que más se aleja del experimento, con una diferencia de 1.55 eV. En el caso de las distancias de enlace, ambas se aproximan relativamente al valor estimado recientemente por Lucas Bao y colaboradores [22], quedando ambas por encima, con una diferencia de 0.09 Å para la primera, y de 0.04 Å para la segunda. Para la frecuencia de vibración del enlace, el cálculo realizado con el pseudopotencial no relativista reproduce muy acertadamente el valor experimental de 267 cm⁻¹, no así el cálculo relativista, que se excede en una cantidad de 29 cm⁻¹.

En el caso de los cálculos relativos al *bulk*, ambos pseudopotenciales reproducen bastante adecuadamente la energía cohesiva (dando mejor resultado el cálculo relativista), algo notable vistos los resultados obtenidos para otros elementos. Por otro lado, la diferencia de ambas constantes de red respecto a su valor experimental no supera los 0.1 Å .

Por último, puede verse que el cálculo *all-electron* de Juarez y colaboradores reproduce con bastante fidelidad la distancia de enlace r_e , no así la energía D_o , que queda 0.69 eV por debajo del valor experimental.

Capítulo 3

Conclusiones.

En esta memoria se ha trabajado con cuatro elementos químicos particulares, todos pertenecientes al grupo de metales de transición. Sin embargo, existen algunas conclusiones que serían aplicables a todos los elementos en este tipo de cálculos.

La primera conclusión extraíble de este trabajo, es que las correlaciones entre el espín y el momento angular en los metales de transición, producen una gran diversidad de estados electrónicos fundamentales, acoplamientos magnéticos, y reactividad química, y que sus efectos son detectables incluso en las moléculas diatómicas. Así, muchos datos experimentales y teóricos entran en conflicto entre sí, e incluso para algunas magnitudes aún no existen experimentos fiables. Por tanto, las moléculas diatómicas de metales de transición representan un reto para los métodos de cálculo *ab-initio* de estructura electrónica.

La segunda conclusión general a la que se llega, es que el funcional de intercambio y correlación GGA/PBE, los pseudopotenciales Troullier-Martins y las bases de orbitales atómicos numéricos, no son lo suficientemente precisos como para garantizar la transferibilidad de los pseudopotenciales en sistemas atómicos tan distintos como un *bulk* y una molécula pequeña. Así, dependiendo del sistema a estudiar, se han de tomar unos pseudopotenciales optimizados para ese tipo de sistema o, en su defecto, optimizarlos previamente. Lo que no se debe hacer, en ningún caso, es validar el resultado de un cálculo realizado mediante un pseudopotencial no correctamente optimizado, ya que es probable que no sea transferible.

La tercera conclusión que se extrae del proceso de cálculo, es la validez del test interno de transferibilidad de ATOM, ya que ha demostrado predecir con bastante acierto qué pseudopotenciales iban a ser más transferibles, y cuáles iban a dar unos resultados muy alejados de los valores experimentales. Esta conclusión es importante, ya que proporciona una herramienta de comprobación muy rápida de cómo de transferible será el pseudopotencial para el sistema que se esté estudiando.

Una cuarta conclusión sería resaltar la importancia de los cálculos computacionales, ya que permiten la obtención de datos numéricos de sistemas físicos que no pueden ser medidos de manera experimental. Esto permite que se puedan predecir o explicar ciertos comportamientos de dichos

sistemas, sobretodo ante la exposición de altos campos magnéticos, o bajas temperaturas.

La conclusión final de este Trabajo de Fin de Grado es hacer notar la gratificación que supone la resolución de problemas de sistemas físicos reales, ya sea de forma teórica, práctica, o mediante simulaciones, ya que permite al alumno poner de manifiesto los conocimientos adquiridos a lo largo del Grado, y le sitúa en una perspectiva más cercana al mundo laboral.

Bibliografía

- [1] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [2] W. Kohn and L.J. Sham. SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS. *Phys. Rev.*, A140:1133, 1965.
- [3] D.C. Langreth and J.P. Perdew. THEORY OF NONUNIFORM ELECTRONIC SYSTEMS. I. ANALYSIS OF THE GRADIENT APPROXIMATION AND A GENERALIZATION THAT WORKS. *Physical Review B*, 21:5469, 1980.
- [4] M. Levy and J.P. Perdew. HELLMANN-FEYNMAN, VIRIAL, AND SCALING REQUISITES FOR THE EXACT UNIVERSAL DENSITY FUNCTIONALS; SHAPE OF THE CORRELATION POTENTIAL AND DIAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY FOR ATOMS. *Physical Review A*, 32:2010, 1985.
- [5] J. P. Perdew and A. Zunger. SELF-INTERACTION CORRECTION TO DENSITY FUNCTIONAL APPROXIMATIONS FOR MANY ELECTRON SYSTEMS. *Physical Review B*, 23:5048, 1981.
- [6] D. M. Ceperley and B. J. Alder. GROUND STATE OF THE ELECTRON GAS BY A STOCHASTIC METHOD. *Physical Review Letters*, 45:566, 1980.
- [7] U. von Barth and L. Hedin. LOCAL EXCHANGE-CORRELATION POTENTIAL FOR SPIN-POLARIZED CASE: I. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [8] A. K. Rajagopal and J. Callaway. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS. *Phys. Rev. B*, 7:1912, 1973.
- [9] J. P. Perdew. ACCURATE DENSITY FUNCTIONAL FOR THE ENERGY: REAL-SPACE CUTOFF OF THE GRADIENT EXPANSION FOR THE EXCHANGE HOLE. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2370, 1985.
- [10] A. D. Becke. DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS OF MOLECULAR BOND ENERGIES. *J. Chem. Phys.*, 84:4524, 1986.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION MADE SIMPLE. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [12] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Lucian A. Constantin, Jianwei Sun, and Gábor I. Csonka. SOME FUNDAMENTAL ISSUES IN GROUND-STATE DENSITY FUNCTIONAL THEORY: A GUIDE FOR THE PERPLEXED. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5:902, 2009.
- [13] A. D. Becke. PERSPECTIVE: FIFTY YEARS OF DENSITY-FUNCTIONAL THEORY IN CHEMICAL PHYSICS. *J. Chem. Phys.*, 140:18A301, 2014.

- [14] C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr. DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON DENSITY. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [15] Yi Yao and Yosuke Kanai. PLANE-WAVE PSEUDOPOTENTIAL IMPLEMENTATION AND PERFORMANCE OF SCAN META-GGA EXCHANGE-CORRELATION FUNCTIONAL FOR EXTENDED SYSTEMS. *J. Chem. Phys.*, 146:224105, 2017.
- [16] Giovanni Pizzi, Andrea Cepellotti, Riccardo Sabatini, Nicola Marzari, and Boris Kozinsky. AiiDA: AUTOMATED INTERACTIVE INFRASTRUCTURE AND DATABASE FOR COMPUTATIONAL SCIENCE. *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE*, 111:218, 2016.
- [17] Eli Kraisler, Guy Makov, and Itzhak Kelson. ENSEMBLE V-REPRESENTABLE AB INITIO DENSITY-FUNCTIONAL CALCULATION OF ENERGY AND SPIN IN ATOMS: A TEST OF EXCHANGE-CORRELATION APPROXIMATIONS. *Phys. Rev. A*, 82:042516, 2010.
- [18] Uri Argaman, Guy Makov, and Eli Kraisler. HIGHER IONIZATION ENERGIES OF ATOMS IN DENSITY-FUNCTIONAL THEORY. *Phys. Rev. A*, 88:042504, 2013.
- [19] A. D. Becke. DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY. III. THE ROLE OF EXACT EXCHANGE. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [20] Kasper P. Jensen, Björn O. Roos, and Ulf Ryde. PERFORMANCE OF DENSITY FUNCTIONALS FOR FIRST ROW TRANSITION METAL SYSTEMS. *J. Chem. Phys.*, 126:014103, 2007.
- [21] Christopher J. Barden, Jonathan C. Rienstra-Kiracofe, and Henry F. Schaefer III. HOMONUCLEAR 3D TRANSITION-METAL DIATOMICS: A SYSTEMATIC DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY. *J. Chem. Phys.*, 113:690, 2000.
- [22] Junwei Lucas Bao, Xin Zhang, Xuefei Xu, and Donald G. Truhlar. PREDICTING BOND DISSOCIATION ENERGY AND BOND LENGTH FOR BIMETALLIC DIATOMIC MOLECULES: A CHALLENGE FOR ELECTRONIC STRUCTURE THEORY. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 19:5839, 2017.
- [23] H. S. Yu, S. L. Li, and D. G. Truhlar. PERSPECTIVE: KOHN-SHAM DENSITY FUNCTIONAL THEORY DESCENDING A STAIRCASE. *J. Chem. Phys.*, 145:130901, 2016.
- [24] Anderson S. Chaves, Maurício J. Piotrowski, and Juarez L. F. Da Silva. EVOLUTION OF THE STRUCTURAL, ENERGETIC, AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE 3D, 4D, AND 5D TRANSITION-METAL CLUSTERS (30 TMN SYSTEMS FOR $N = 2-15$): A DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATION. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 19:15484, 2017.
- [25] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, Pablo Ordejón, and D. Sánchez-Portal. THE SIESTA METHOD FOR AB INITIO ORDER-N MATERIALS SIMULATION. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2745, 2002.
- [26] Stig Rune Jensen, Santanu Saha, José A. Flores-Livas, William Huhn, Volker Blum, Stefan Goedecker, and Luca Frediani. THE ELEPHANT IN THE ROOM OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY CALCULATIONS. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8:1449, 2017.
- [27] Emilio Artacho, E Anglada, O. Diéguez, J D Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler. THE SIESTA METHOD; DEVELOPMENTS AND APPLICABILITY. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:064208, 2008.

- [28] N. Troullier and J. L. Martins. EFFICIENT PSEUDOPOTENTIALS FOR PLANE-WAVE CALCULATIONS. *Phys. Rev. B.*, 43:1993, 1991.
- [29] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. NONLINEAR IONIC PSEUDOPOTENTIALS IN SPIN-DENSITY CALCULATIONS. *Phys. Rev. B*, 26:1738, 1982.
- [30] G. Kresse and J. Hafner. AB-INITIO MOLECULAR DYNAMICS FOR LIQUID METALS. *Phys. Rev. B*, 47:R558, 1993.
- [31] G. Kresse and J. Furthmüller. EFFICIENT ITERATIVE SCHEMES FOR AB INITIO TOTAL-ENERGY CALCULATIONS. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [32] L. Kleinman and D. M. Bylander. EFFICACIOUS FORM FOR MODEL PSEUDOPOTENTIALS. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425, 1982.
- [33] Pablo Rivero, Víctor Manuel García-Suárez, Yurong Yang, Laurent Bellaiche, Kyungwh Park, and Jaime Ferrer Salvador Barraza-Lopez. SYSTEMATIC PSEUDOPOTENTIALS AND NUMERICAL ATOMIC ORBITALS FROM REFERENCE EIGENVALUE SETS FOR SIESTA DENSITY-FUNCTIONAL THEORY CALCULATIONS. *Computer Physics Communications*, xx:draft, 2010.
- [34] X.Gonze, F.Jollet, F.Abreu Araujo, D.Adams, B.Amadon, T.Applencourt, C.Audouze, J.-M.Beuken, J.Bieder, A.Bokhanchuk, E.Bousquet, F.Bruneval, D.Caliste, M.Cote, F.Dahm, F.Da Pieve, M.Delaveau, M.Di Gennaro and B.Dorado, C.Espejo, G.Geneste, L.Genovese, A.Grossier, M.Giantomassi, Y.Gillet, D.R.Hamann, L.He, G.Jomard, J.Laflamme Janssen, S.Le Roux, A.Levitt, A.Lherbier, F.Liu, I.Lukacevic, A.Martin, C.Martins, M.J.T.Oliveira, S.Ponce, Y.Pouillon, T.Rangel, G.-M.Rignanese, A.H.Romero, B.Rousseau, O.Rubel, A.A.Shukri, M.Stankovski, M.Torrent, M.J.Van Setten, B.Van Troeye, M.J.Verstraete, D.Waroquier, J.Wiktor, B.Xue, A.Zhou, and J.W.Zwanziger. RECENT DEVELOPMENTS IN THE ABINIT SOFTWARE PACKAGE. *Computer Physics Communications*, 205:106, 2016.
- [35] E. M. Fernández, M. B. Torres, and L. C. Balbás. TRENDS IN THE BONDING OF THE FIRST-ROW TRANSITION METAL COMPOUNDS: V(001) SURFACE, TM-OXIDE AND NITRIDE MOLECULES, AND Au_nTi ($2 \leq n \leq 7$) CLUSTERS. *Int. J. Quantum Chem.*, 99:39, 2004.