

Efectos de intercambio y correlación en las propiedades estructurales y electrónicas del TiO₂ en la fase rutilo

Exchange and correlation effects on the structural and electronic properties of TiO₂ on the rutile phase

Víctor Mendoza Estrada ^a
Edgar Castaño González ^a
Alvaro González García ^a
Rafael González Hernández ^{a*}

Recepción: 27 de mayo de 2016
Aceptación: 28 de diciembre de 2016

Resumen

En este trabajo, se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas del TiO₂ en la fase rutilo a partir de cálculos de primeros principios. Los efectos de intercambio y correlación electrónica fueron estudiados utilizando funcionales en la aproximación de densidad local (LDA), la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBEsol), Perdew-Wang 91 (PW91) y revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE), y la aproximación de gradiente meta-generalizado (meta-GGA) de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) y revised-TPSS (RTPSS), en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Encontramos que el funcional PBEsol proporciona mejores resultados para el cálculo de los parámetros de red (a y c) y las longitudes ecuatorial y axial (d_{eq} y d_{ax}); mientras que para la energía de cohesión (E_{coh}), el módulo volumétrico (B_0) y los ángulos (2θ y α) los funcionales PBE, rPBE y TPSS, respectivamente, se acercan más a los valores experimentales. Se confirma que el TiO₂ presenta propiedades de semiconductor directo en $\Gamma - \Gamma$.

Palabras clave: Cálculo de primeros principios, DFT, GGA, meta-GGA, rutilo.

Abstract

In this work, we study the structural and electronic properties of TiO₂ in the rutile phase based on first principles calculations. The electronic exchange and correlation effects were studied using functionals in the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation (GGA) by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBEsol), Perdew-Wang 91 (PW91) and revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE), and the meta-generalized gradient approximation (meta-GGA) by Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) and revised-TPSS (RTPSS) in the frame of the Density Functional Theory (DFT). We found that the PBEsol functional provides better results for the lattice parameter values (a y c) and the equatorial and axial lengths (d_{eq} and d_{ax}); while for the cohesion energy (E_{coh}), volumetric module (B_0) and angles (2θ y α) the PBE, rPBE and TPSS functionals respectively, are closer to the experimental values. It is confirmed that the TiO₂ presents properties of direct semiconductor in $\Gamma - \Gamma$.

Keywords: First principles calculations, DFT, GGA, meta-GGA, rutile.

^aGrupo de Investigación en Física Aplicada. Departamento de Física, Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia.

*Autor de correspondencia: rhernandezj@uninorte.edu.co

1. Introducción

El dióxido de titanio (TiO₂) ha sido estudiado ampliamente en los últimos años, tanto en el campo científico como en el industrial, debido a sus aplicaciones potenciales en la fabricación de una amplia gama de productos tales como: soporte catalizador convencional, sustrato fotocatalítico y materiales fotoelectroquímicos. El dióxido de titanio tiene muchos polimorfos, entre ellos se encuentran, rutilo, anatasa y brookita. Las fases de rutilo y anatasa han sido ampliamente estudiadas en los últimos años por sus aplicaciones en fotocatalisis y fotoelectroquímicos. Mientras que la fase brookita ha sido menos estudiada, debido a que no se utiliza comercialmente y su estructura es relativamente complicada, todo esto ha despertado interés en el estudio de sus propiedades [1, 2]. La fase rutilo posee una estructura tetragonal con grupo espacial P4₂/mnm y parámetros de red $a = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.954 \text{ \AA}$, y $u = 0.305 \text{ \AA}$ [3], los cuales fueron determinados y verificados usando las técnicas de rayos X [4, 5] y difracción de neutrones [3, 6]. Experimentalmente se ha medido una brecha de energía prohibida directa alrededor de 3.0 eV [3 - 6]. Estudios computacionales pueden proporcionar una base firme para la interpretación de los datos experimentales y arrojar luz sobre la física subyacente de tales sistemas. De hecho, se han reportado cálculos de primeros principios basados en la teoría DFT de parámetros estructurales, energía de cohesión y brecha de energía prohibida [7, 8, 9]. Sin embargo, estos estudios arrojan resultados muy variables, una causa de las diferencias entre los diversos cálculos es la descripción del efecto de intercambio y correlación electrónica. En algunos cálculos han usado la aproximación de densidad local (LDA) [7, 9], en donde la energía de intercambio y correlación de las partículas en cada punto en el espacio se aproxima por la de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad local; otros [7, 8] han utilizado diferentes parametrizaciones de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), donde los errores debido a la homogeneidad se corrigen mediante la introducción del gradiente de la densidad en la energía de intercambio y correlación. También se han utilizado funcionales híbridos como el B3LYP y PBE0 [7], en donde una fracción de la energía exacta de intercambio (Hartree-Fock), así como fracciones de intercambio y correlación de gradiente-correctado, se mezclan de una manera empíricamente determinada.

En esta investigación, se estudia sistemáticamente los efectos de intercambio y correlación electrónica de una amplia gama de funcionales en las propiedades estructurales y electrónicas del TiO₂ en la fase rutilo. Los cálculos presentados se comparan con resultados teóricos y experimentales reportados en la literatura.

2. Metodología

Para el estudio y análisis del compuesto TiO₂ en la fase rutilo se realizaron cálculos *ab initio* en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los efectos de intercambio y correlación electrónica fueron estudiados utilizando funcionales en la aproximación de densidad local (LDA) [10], la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [11], Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBEsol) [12], Perdew-Wang 91 (PW91) [13] y revised Perdew-Burke-Ernzerhof (rPBE) [14], y la aproximación de gradiente meta-generalizado (meta-GGA) de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) [15] y revised-TPSS (RTPSS) [16]. Debido a la fuerte correlación de los orbitales 3d en los metales de transición, adicionamos el método LDA+U para las propiedades electrónicas, los correspondientes parámetros U y J utilizados para los orbitales 3d-Ti fueron 6.6 eV y 0.78 eV [17]. Se utilizó el código computacional VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [18]. Los cálculos se realizaron usando los valores optimizados de una malla de 8×8×12 puntos k, centrada en el punto Γ correspondiente a 105 puntos en la zona irreducible de Brillouin y una energía de corte de 460 eV. Para los pseudopotenciales del titanio y oxígeno, fueron considerados los electrones de valencia en los estados 3d²4s² y 2s²2p⁴ respectivamente. Las posiciones del sistema de estudio fueron (0, 0, 0) y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ para los átomos de Ti y $(u, u, 0)$, $(1-u, 1-u, 0)$, $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$, y $(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2})$ para los átomos de O.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la estructura cristalina del TiO₂ en la fase rutilo. En esta se puede observar que los cationes de titanio Ti⁴⁺ están coordinados a seis aniones de oxígeno O²⁻, formando octaedros TiO₆ distorsionados con cuatro enlaces de Ti-O de

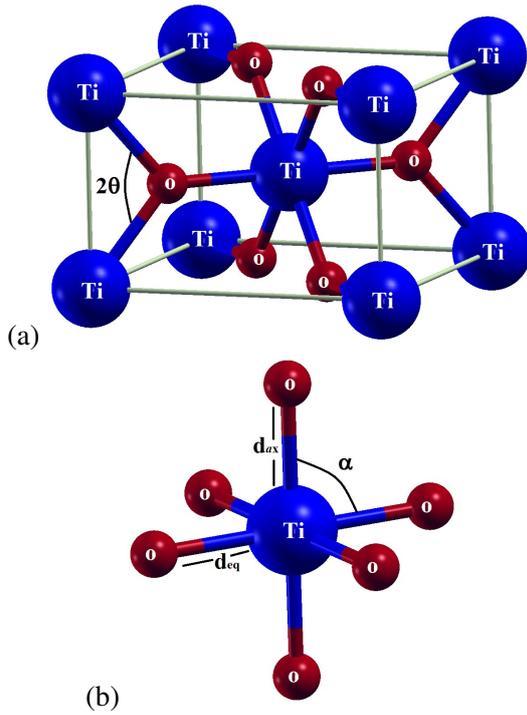


Figura 1. Estructura del TiO_2 en la fase rutilo. (a) Celda cristalina tetragonal. (b) Estructura atómica del octaedro TiO_6 .

longitud d_{eq} y dos largos de longitud d_{ax} . Cada anión está coordinado a tres cationes formando OTi_3 . Los enlaces Ti-O-Ti, crean ángulos 2θ mientras que los enlaces O-Ti-O ángulos más pequeños α . Los valores para 2θ y α fueron calculados con los funcionales mencionados anteriormente (LDA, GGA: PBE, PBEsol, PW91 rPBE y meta-GGA: TPSS y RTPSS), los cuales se presentan en la tabla 1. En ella se puede observar que los resultados de d_{eq} , d_{ax} , 2θ y α , están de acuerdo con los resultados experimentales [3 - 6] y teóricos [7, 8] reportados previamente en la literatura. La desviación de los resultados con los valores experimentales para d_{eq} , d_{ax} , 2θ y α son respectivamente: -0.595, -1.040, -0.64 y 0.82 %, para LDA. 0.739, 1.081, -0.59 y 0.74 %, para PBE. 0.123, -0.080, -0.65 y 0.80 %, para PBEsol. 0.687, 0.980, -0.56 y 0.68 %, para PW91. 1.20, 2.04, -0.58 y 0.70 %, para rPBE. 0.430, 0.472, -0.55 y 0.66 %, para TPSS y 0.581, 0.422, -0.68 y 0.81 %, para RTPSS. Al analizar los resultados obtenidos utilizando los diferentes funcionales, logramos inferir que el funcional PBEsol predijo el cálculo de las longitudes d_{eq} y d_{ax} de una manera más precisa; mientras que para los ángulos 2θ y α , el TPSS se acerca más a los valores reportados experimentalmente [3 - 6].

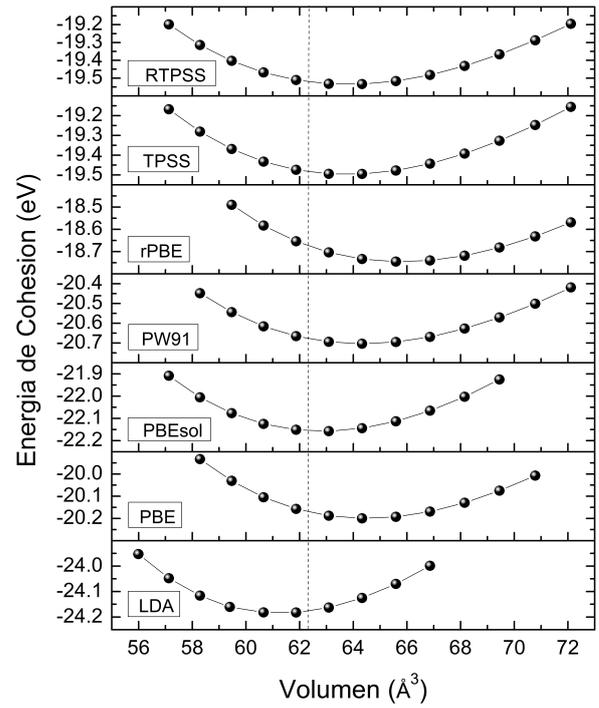


Figura 2. Energía de cohesión versus volumen de TiO_2 calculada con diferentes funcionales. El volumen de equilibrio experimental es indicado por la línea discontinua vertical.

En la Figura 2 se presentan los resultados de la energía de cohesión en función del volumen para los funcionales LDA, GGA: PBE, PBEsol, PW91 y rPBE, y meta-GGA: TPSS y RTPSS. En la gráfica es claro que existe un mínimo de energía y que por tanto el material es estable energéticamente. Los parámetros de red, módulo volumétrico y su derivada para los distintos funcionales fueron determinados ajustando la curva de energía de cohesión versus volumen a la ecuación de estado de Murnaghan [19]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Donde B_0 es el módulo volumétrico, B'_0 su primera derivada, V_0 es el volumen de equilibrio y E_0 es la energía de equilibrio de la estructura. En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos para las magnitudes anteriores, junto con la energía de cohesión, la brecha de energía prohibida y los resultados experimentales y teóricos reportados por otros autores. La energía de cohesión para el TiO_2 fue determinada utilizando la siguiente relación:

$$E_{coh} = \frac{E_{Bulk} - N_{Ti} E_{Ti} - N_O E_O}{N_{TiO_2}} \quad (2)$$

Tabla 1. Parámetros estructurales a y c , parámetro interno u el cual describe las posiciones de los átomos de oxígeno en la celda, distancia entre enlaces Ti-O ecuatorial d_{eq} y axial d_{ax} del octaedro TiO_6 , ángulos 2θ y α entre enlaces Ti-O-Ti y O-Ti-O respectivamente, volumen V_0 de la celda con dos moléculas de TiO_2 , módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 , energía de cohesión E_{coh} y energía del gap E_{gap} , para el TiO_2 en la fase rutilo, calculados con diferentes funcionales.

	a (Å)	c (Å)	u (Å)	d_{eq} (Å)	d_{ax} (Å)	2θ (°)	α (°)	V_0 (Å ³)	B_0 (Gpa)	B'_0	E_{coh} (eV)	E_{gap} (eV)
	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)	Err(%)
LDA	4.565	2.926	0.303	1.937	1.959	98.11	81.88	60.998	275.20	4.46	24.18	1.562
	-0.480	-0.947	-0.655	-0.595	-1.040	-0.68	0.82	2.246	30.42	-31.38	21.50	-47.93
PBE	4.648	2.967	0.304	1.963	2.001	98.20	81.81	64.114	237.16	4.51	20.20	1.537
	1.330	0.440	-0.327	0.739	1.081	-0.59	0.74	-2.746	12.40	-30.61	1.50	-48.76
PBEsol	4.605	2.948	0.303	1.951	1.978	98.14	81.86	62.533	255.86	4.51	22.16	1.565
	0.392	-0.203	-0.655	0.123	-0.080	-0.65	0.80	0.213	21.26	-30.61	11.35	-47.83
PW91	4.643	2.967	0.304	1.962	1.999	98.23	81.77	63.962	239.12	4.58	20.70	1.532
	1.221	0.440	-0.327	0.687	-0.980	-0.56	0.68	2.503	13.32	-29.53	4.02	-48.93
rPBE	4.682	2.981	0.305	1.972	2.020	98.21	81.78	65.364	221.98	4.64	18.74	1.578
	2.071	0.914	0.000	1.200	2.040	-0.58	0.70	4.750	5.20	-28.61	-5.83	-47.40
TPSS	4.624	2.961	0.304	1.957	1.989	98.25	81.75	63.320	249.66	4.58	19.48	—
	0.806	0.236	-0.327	0.431	0.474	-0.55	0.66	1.474	18.32	-29.53	-2.06	—
RTPSS	4.627	2.961	0.304	1.960	1.988	98.12	81.87	63.412	251.32	4.53	19.53	—
	0.872	0.236	-0.327	0.581	0.424	-0.68	0.81	1.621	19.10	-30.30	-1.86	—
Otros trabajos												
HF ¹	4.575	2.987	0.307	1.947	1.985	100.16	79.87	62.50	—	—	—	12.14
LDA ¹	4.555	2.929	0.304	1.932	1.962	98.62	81.38	60.77	—	—	—	1.85
PBE ¹	4.653	2.975	0.306	1.960	2.014	98.78	81.21	64.40	—	—	—	1.88
B3LYP ¹	4.639	2.974	0.307	1.954	2.013	99.09	80.91	64.00	—	—	—	3.53
PBE0 ¹	4.591	2.955	0.306	1.940	1.989	99.20	80.80	62.29	—	—	—	4.05
LDA ²	4.653	2.965	0.305	—	—	—	—	64.84	240	4.63	21.1	2.00
PW91 ³	4.6558	2.9674	0.3046	1.96	2.01	—	—	—	215	—	—	1.64
Valores experimentales												
	4.587 ⁴	2.954 ⁴	0.305 ⁴	1.9486 ⁴	1.9796 ⁴	98.79 ⁴	81.21 ⁴	62.40 ⁴	211 ⁵	6.5 ⁵	19.9 ⁶	3.00 ⁴

¹ Referencia 7, conjunto de bases Ti*-O*

² Referencia 9

³ Referencia 8

⁴ Referencias 3, 4, 5 y 6

⁵ Referencia 20

⁶ Referencia 21

Donde E_{Ti} y E_O son las energías de los átomos aislados del titanio y Oxígeno respectivamente. N_{Ti} , N_O y N_{TiO_2} son el número de átomos de titanio, oxígeno y moléculas TiO_2 contenidos en la unidad de celda; y, finalmente, E_{Bulk} representa la energía total de la celda.

En la tabla 1 se puede observar que los valores obtenidos en esta investigación para los parámetros estructurales (a , c , u , B_0) y la energía de cohesión (E_{coh}), mediante siete diferentes funcionales (LDA, GGA: PBE, PBEsol, PW91 y rPBE y meta-GGA:

TPSS y RTPSS), se aproximan a los valores experimentales [3 - 6, 20, 21] y teóricos [7, 8, 9] reportados por otros autores. La aproximación de la densidad local LDA, tiende a subestimar los valores de los parámetros de red $a=4.565$ Å y $c=2.926$ Å en -0.48 y -0.94% respectivamente con respecto a los valores experimentales. En tanto que sobrestima el módulo volumétrico de 275.20 GPa en 30.42%. En contraste con LDA, la mayoría de los funcionales utilizados en la aproximación GGA y todos los meta-GGA, corrigen la subestimación (sobrestimación) de los

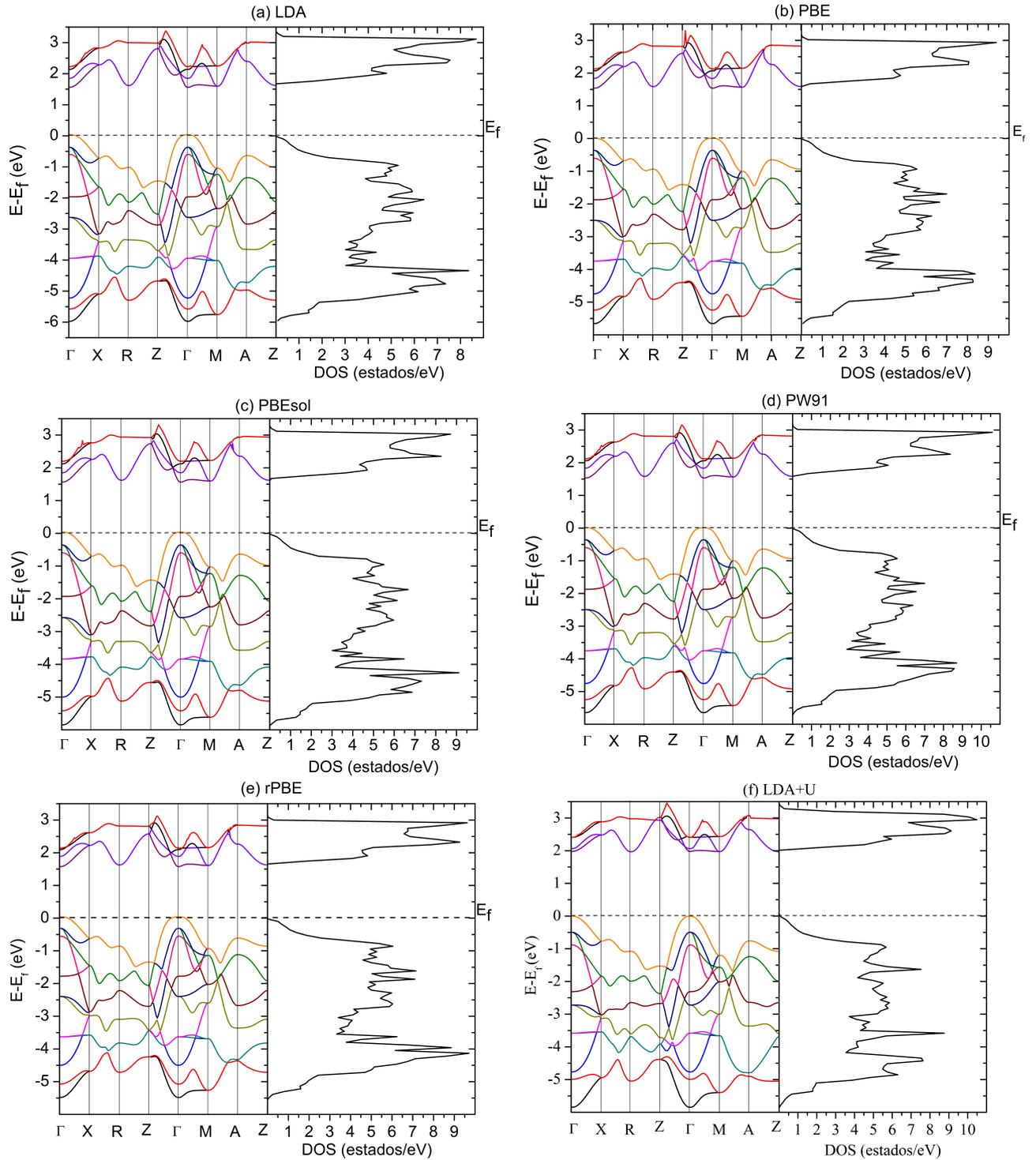


Figura 3. Estructura de bandas y densidad de estados del TiO_2 en la fase rutilo, obtenidas utilizando los funcionales, LDA (a), GGA: PBE (b), PBEsol (c), PW91 (d), rPBE (e) y meta-GGA: MBJ (f). El nivel de Fermi es indicado por la línea discontinua horizontal.

parámetros de red (módulo volumétrico); sin embargo, éstos tienden a sobrestimar dichos valores, siendo los funcionales en la aproximación GGA, los que proporcionan resultados más cercanos a los reportados experimentalmente [3 - 6, 20].

Los parámetros de red y módulo volumétrico obtenidos mediante los diferentes funcionales (con sus errores porcentuales respecto a los valores experimentales) son: $a = 4.648 \text{ \AA}$ (1.33%), $c = 2.967$ (0.44%) y $B_0 = 237.16 \text{ GPa}$ (12.40%), para PBE, $a = 4.605 \text{ \AA}$

(0.39 %), $c = 2.948 \text{ \AA}$ (-0.20 %) y $B_0 = 255.86 \text{ GPa}$ (21.26 %), para PBEsol, $a = 4.643 \text{ \AA}$ (1.22 %), $c = 2.967 \text{ \AA}$ (0.44 %) y $B_0 = 239.12 \text{ GPa}$ (13.32 %), para PW91. $a = 4.682 \text{ \AA}$ (2.07 %), $c = 2.981 \text{ \AA}$ (0.91 %) y $B_0 = 221.98 \text{ GPa}$ (5.20 %), para rPBE. $a = 4.624 \text{ \AA}$ (0.80 %), $c = 2.961 \text{ \AA}$ (0.23 %) y $B_0 = 249.66 \text{ GPa}$ (18.32 %), para TPSS y $a = 4.627 \text{ \AA}$ (0.87 %), $c = 2.961 \text{ \AA}$ (0.23 %) y $B_0 = 251.32 \text{ GPa}$ (19.10 %), para RTPSS. Al analizar los resultados obtenidos utilizando los diferentes funcionales se observa que el funcional PBEsol predijo el cálculo de los parámetros de red de una manera más precisa; mientras que para el cálculo del módulo volumétrico fue más eficiente el funcional rPBE, debido a que estos valores estuvieron acordes a los obtenidos experimentalmente y reportados en la literatura [20]. Los cálculos de la energía de cohesión en esta investigación evidenciaron cierta discrepancia de aproximadamente 21.50 % (LDA), 1.50 % (PBE), 11.35 %, (PBEsol), 4.02 % (PW91), -5.83 % (rPBE), -2.06 % (TPSS) y -1.86 % (RTPSS) con respecto a los resultados experimentales. Siendo el PBE, el funcional con mejor concordancia. Con respecto a la derivada del módulo volumétrico B'_0 , nuestros resultados están de acuerdo con los reportados teóricamente en la literatura [9]. Sin embargo, en comparación con el valor obtenido experimentalmente [20], los resultados hallados por el ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan fueron muy pequeños, 4.46 (LDA), 4.51 (PBE), 4.51 (PBEsol), 4.58 (PW91), 4.64 (rPBE), 4.58 (TPSS) y 4.53 (RTPSS) lo que evidencia el desacuerdo de este valor con el obtenido experimentalmente. En esta investigación no hemos considerado contribuciones térmicas o vibratorias, a las propiedades estructurales y de cohesión, por lo que se esperaban pequeños errores en los cálculos, debido a que DFT (Density Functional Theory) generalmente presenta buenos resultados para las propiedades en estado fundamental, pero no para los estados excitados. A pesar de las mejoras en las correcciones de la energía de intercambio y correlación electrónica en las aproximaciones meta-GGA ($\nabla^2\rho$, τ) respecto a las aproximaciones GGA ($|\nabla\rho|$) y LDA (ρ), en nuestros resultados esta aproximación predice parámetros estructurales que son menos precisos que la aproximación GGA e incluso que LDA, siendo el PBEsol el funcional cuyos valores de parámetros de red se acercan más a los experimentales.

La figura 3, muestra la estructura de bandas y densidad de estados total (DOS) para el TiO_2 en la fase rutilo para los diferentes funcionales utilizados, (LDA, PBE, PBEsol, PW91 y rPBE) y el método LDA+U, en esta figura se puede observar que las bandas y densidad de estados son cualitativamente similares, en ellas se puede notar el comportamiento semiconductor de este compuesto y además se pueden distinguir dos regiones, la primera por debajo del nivel de Fermi y la segunda por encima del nivel de Fermi. Las bandas de energía fueron calculadas a lo largo de los caminos $\Gamma - X - R - Z - \Gamma - M - A - Z$ en la primera zona de Brillouin, en todos los casos el nivel de Fermi corresponde al cero en las gráficas de bandas y densidades de estados. En la estructura de bandas se puede observar que la banda prohibida es directa, es decir, el punto máximo de la máxima banda de valencia (MBV), así como el punto mínimo de la mínima banda de conducción (MBC) están localizados en el punto Γ , con una brecha de energía de 1.562, 1.537, 1.565, 1.532, 1.578 eV, para LDA, PBE, PBEsol, PW91 y rPBE respectivamente. Estos valores se muestran en la tabla 1, junto con sus respectivos porcentajes de error ($\sim 47\%$ para los funcionales en las aproximaciones LDA y GGA, las cuales no tienen diferencias significantes) respecto al valor experimental de 3.0 eV [3 - 6], donde se evidencia la tendencia que tienen las aproximaciones LDA y GGA de subestimar el valor de la brecha de energía en los semiconductores. Con el fin de mejorar los resultados obtenidos y observar los efectos de correlación de los orbitales 3d-Ti en la estructura de bandas y densidad de estados total (DOS), se utilizó el método LDA+U, con el cual se obtuvo un valor para la brecha de energía de 1.978 eV con un error del 34 % respecto al valor experimental, con base a estos resultados, podemos notar que el método LDA+U mejora sistemáticamente la brecha de energía prohibida en comparación con los funcionales utilizados en las aproximaciones LDA y GGA.

4. Conclusiones

Hemos calculado desde primeros principios las propiedades estructurales y electrónicas del TiO_2 en la fase rutilo, usando funcionales en la aproximación de densidad local (LDA), la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y la aproximación del gradiente meta-generalizado (meta-GGA),

en el marco de la teoría DFT. Los parámetros estructurales calculados (a , c , u , d_{eq} , d_{ax} , 2θ , α , V_0 , B_0) y la energía de cohesión E_{coh} están de acuerdo con los resultados experimentales. De los resultados obtenidos, encontramos la tendencia de la aproximación LDA (GGA y meta-GGA) a subestimar (sobrestimar) los parámetros estructurales. Siendo el GGA la aproximación que proporciona resultados más cercanos a los reportados experimentalmente en la literatura. De los distintos funcionales utilizados en las diferentes aproximaciones, podemos establecer que el funcional PBEsol proporciona mejores resultados para el cálculo de los parámetros de red (a y c) y las longitudes ecuatorial y axial (d_{eq} y d_{ax}), mientras que para la energía de cohesión (E_{coh}), el módulo volumétrico (B_0) y los ángulos (2θ y α) los funcionales PBE, rPBE y TPSS, respectivamente, se acercan más a los valores experimentales. Los resultados muestran que la derivada del módulo volumétrico y la energía prohibida calculada, están en desacuerdo con los valores experimentales. Los errores porcentuales son alrededor de 30 y 47% respectivamente, para cada funcional. Se confirma que el TiO_2 presenta propiedades de semiconductor directo en $\Gamma - \Gamma$.

Agradecimientos

Agradecemos a Colciencias por brindar los recursos necesarios para la realización de esta investigación y a la Universidad del Norte debido a que los cálculos se realizaron en el clúster Hiperlab de dicha Universidad.

Referencias

- [1] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze, "First-Principles Study of Titanium Dioxide: Rutile and Anatase", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 847-850, 2000.
- [2] J. Muscat, V. Swamy, and Nicholas M. Harrison, "First-principles calculations of the phase stability of TiO_2 ", *Physical Review B*, vol. 65, pp. 224112-1(15) 2002.
- [3] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, Jr. and J. V. Smith, "Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, pp. 3639-3646, 1987.
- [4] R. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed. Interscience, New York, vol. 1, 1964.
- [5] K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, and L. Iyengar, "Thermal Expansion of Rutile and Anatase", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, pp. 124-126, 1970.
- [6] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson, "Structural and thermal parameters for rutile and anatase", *Acta Crystallographica Section B: structural Science*, vol. 47, pp. 462-468, 1991.
- [7] F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, and C. Adamo, "Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO_2 rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, pp. 154703(1-12), 2007.
- [8] W. J. Yin, S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, Y. Yan, and S. H. Wei, "Effective band gap narrowing of anatase TiO_2 by strain along a soft crystal direction", *Applied Physics Letters*, vol. 96, pp. 221901(1-3), 2010.
- [9] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, "Structural and electronic properties of titanium dioxide", *Physical Review B*, vol. 46, pp. 1284-1298, 1992.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [12] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces", *Physical Review Letters*, vol. 100, pp. 136406(1-4), 2008.
- [13] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient

- approximation for exchange and correlation”, *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [14] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Norskov, “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals”, *Physical Review B*, vol. 59, pp. 7413-7421, 1999.
- [15] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids”, *Physical Review Letters*, vol. 91, pp. 146401(1-4), 2003.
- [16] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. Sun, “Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry”, *Physical Review Letters*, vol. 103, pp. 026403(1-4), 2009.
- [17] V. I. Anisimov, J. Zaane, O. K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Physical Review B*, vol. 44, pp. 943-954, 1991.
- [18] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Physical Review B*, vol. 47, pp. 558-561(R) 1993; “Ab initio molecular dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium”. *Physical Review B*, vol. 49, pp. 14251-14269, 1994.
- [19] F. D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures”, *Proceedings of the National Academy Science*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [20] T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, and J. M. Recio, “High-pressure polymorphs of anatase TiO₂”, *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14414-14419, 2000.
- [21] R. C. Weast, “CRC Handbook of Chemistry and physics”, 64th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1983)