Optimización metaheurística de parámetros de funcionales híbridos en la teoría del funcional de la densidad

Damián Sánchez Maqueda[1], Cristian Ramirez-Atencia[1 [0000−0002−7953−603X]], and María Camarasa-Gómez[2 [0000−0001−9310−8448]]

[1] Departamento de Sistemas Informáticos, Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sistemas Informáticos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España
[2] Centro de Física de Materiales (CFM-MPC), CSIC-UPV/EHU, España

Resumen En este trabajo se propone un método de optimización de parámetros de funcionales híbridos en la teoría del funcional de la densidad (DFT) mediante el uso extensivo de algoritmos metaheurísticos. La DFT se emplea de manera generalizada para la caracterización de propiedades electrónicas de materiales y moléculas, sin embargo, la calibración de los parámetros del funcional sigue siendo un desafío debido a la complejidad del espacio de búsqueda. En este estudio, la calidad de los parámetros se obtiene minimizando la diferencia entre el valor objetivo y el calculado del HOMO-LUMO gap utilizando el funcional híbrido de rango separado apantallado (SRSH). La exploración empírica, mediante una metodología paralelizada, somete a prueba diversos algoritmos evolutivos, tanto unimodales como multimodales (GA, Niche-GA, ES, DE, CMA-ES y múltiples topologías de PSO). Los resultados, refrendados mediante pruebas estadísticas no paramétricas (test de Friedman), demuestran que la optimización por enjambre de partículas (PSO) con topología global es la técnica más robusta, veloz y estable. Asimismo, el uso de NicheGA permite validar empíricamente la existencia de multimodalidad en el paisaje de *fitness*, propiciando la formación de nichos diversos de soluciones aceptables.

Keywords: Algoritmos evolutivos · Teoría del funcional de la densidad · PSO · Multimodalidad

1. Introducción

Las moléculas se encuentran en el núcleo de innumerables avances tecnológicos contemporáneos y se utilizan continuamente en múltiples sectores industriales, como la industria farmacéutica, el almacenamiento y la producción de energía, o la mejora en la eficiencia de ciertas propiedades de materiales semiconductores o, incluso en el diseño de nuevo materiales. Determinar las propiedades electrónicas de estas moléculas y materiales de forma precisa y eficiente es un desafío tecnológico constante para la ciencia de materiales moderna [7]. Tradicionalmente, técnicas basadas en la química cuántica y la física del estado sólido,

con un especial énfasis en la teoría del funcional de la densidad (DFT), han sido las aproximaciones de referencia más utilizadas para predecir propiedades físicas y químicas mediante principios computacionales (ab initio).

La DFT [9,16] ofrece un marco teórico, fundamentado en los teoremas de Hohenberg-Kohn [12], que simplifica drásticamente el problema de los muchos cuerpos al establecer que la energía total del sistema es un funcional único de su densidad electrónica. De esta forma, se esquiva así la necesidad de calcular la compleja función de onda de todos los electrones interactuantes.

Dentro de las aproximaciones de la DFT, los funcionales híbridos de rango separado, como el *Screened Range-Separated Hybrid* (SRSH) [17], combinan el intercambio exacto de Hartree-Fock con la correlación de intercambio de la DFT tradicional, equilibrando coste computacional y precisión de manera mucho más efectiva que metodologías consideradas estado del arte, como el método GW [11] o el Clúster Acoplado [14]. Sin embargo, estos funcionales híbridos poseen parámetros fenomenológicos (en particular α y γ en SRSH) que deben ser ajustados para cada caso de estudio, lo cual es un proceso largo, tedioso y computacionalmente muy costoso si se realiza a mano, o ineficiente si se hace mediante búsqueda en rejilla o *grid search*. Trabajos recientes, como los de Camarasa-Gómez et al. [6], han evidenciado la complejidad intrínseca de determinar con exactitud estos parámetros de forma genérica y han apuntado a la necesidad de estrategias de optimización autónoma.

En este contexto, la inteligencia artificial (IA) y, en especial, las técnicas de búsqueda metaheurística inspiradas en la naturaleza, se posicionan como herramientas disruptivas y prometedoras para reducir los tiempos de simulación física computacional. Hace aproximadamente una década, comenzaron a utilizarse algoritmos genéticos y otras aproximaciones evolutivas para el tuneo de parámetros en física [8], pero su prohibitivo coste computacional los hacía poco atractivos para despliegues a gran escala. No obstante, impulsados por el auge de la paralelización de procesos y el abaratamiento del cómputo de alto rendimiento, estudios recientes muestran un resurgimiento masivo de estas técnicas en física del estado sólido y química cuántica. Investigaciones destacadas como las de Allahyari y Oganov [1] han combinado enfoques coevolutivos para buscar materiales óptimos y predecir estructuras estables.

En este estudio, el enfoque se centra en utilizar técnicas metaheurísticas de forma exploratoria e inversamente orientada, no para encontrar un material estable, sino para sintonizar los parámetros de un funcional dado hasta que el error relativo sobre una propiedad clave conocida (como el HOMO-LUMO gap de las moléculas en este caso) sea ínfimo. Para ello, se analizarán distintos algoritmos evolutivos y de enjambre para determinar si alguno destaca sobre los demás a nivel de precisión y tiempo de cómputo.

El resto del trabajo es como sigue: en la sección 2 se presentan los fundamentos teóricos y la metodología usada para la resolución del problema, incluyendo los distintos algoritmos estudiados. En la sección 3 se analizan los resultados obtenidos con los distintos algoritmos metaheurísticos, haciendo especial hincapié en la calidad, velocidad y diversidad de las soluciones. Finalmente, la sección 4

presenta las conclusiones obtenidas y una propuesta de trabajo futuro para el estudio realizado.

2. Metodología

En esta sección se describe el diseño experimental utilizado para plantear el problema en términos que puedan ser procesados por algoritmos evolutivos y de enjambre.

2.1. Definición del problema

El objetivo central de la optimización consiste en ajustar los dos parámetros principales del funcional híbrido SRSH (α y γ), con el fin de obtener un HOMO-LUMO gap (la brecha de energía entre el orbital molecular ocupado más alto y el desocupado más bajo) que sea idéntico, o lo más cercano posible, al valor de referencia para una molécula dada.

En la formulación matemática del funcional SRSH, la energía de intercambio y correlación E_{xc}^{SRSH} está modulada por α (fracción de intercambio a corto alcance) y γ (parámetro de separación de rangos, determinando la escala de longitud para la transición entre los regímenes de largo y corto alcance). Estos dos valores conforman el genotipo de las soluciones individuales dentro de las metaheurísticas implementadas.

Los individuos se definen matemáticamente mediante la siguiente expresión:

$$\text{Individuo}_i = (\alpha, \gamma) \quad \text{donde} \quad \alpha \in [0,0{,}5], \quad \gamma \in [0,1]. \tag{1}$$

Los rangos de valores usados para cada parámetro vienen determinados por características electrónicas, como se mencionan en estudios previos [6,5].

Se ha determinado emplear un conjunto representativo de 5 moléculas con diferente complejidad y dimensionalidad para probar la eficacia del enfoque: agua (H_2O), nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y benceno (C_6H_6).

2.2. Definición de la función objetivo (fitness)

Dado que el ajuste manual o exhaustivo es impracticable en escenarios de múltiples dimensiones, se aborda este problema como un problema de minimización continua. La función objetivo (*fitness*) se define como el valor absoluto de la diferencia entre el gap de energía objetivo y el gap obtenido de forma simulada:

$$f(\alpha, \gamma) = |\text{HOMO-LUMO gap}_{OBJ} - \text{HOMO-LUMO gap}_{OBT}(\alpha, \gamma)| \tag{2}$$

El cálculo del HOMO-LUMO gap se realiza de forma interna invocando a la suite de cálculos DFT de alto rendimiento FHI-aims [4]. Esta llamada precisa de archivos de geometría molecular y el control de los parámetros calculados. Todo el desarrollo programático se ha orquestado en Python usando `pymoo` [3] para facilitar la paralelización de las evaluaciones. Consideramos que una solución es óptima o aceptable siempre que su valor de *fitness* sea estrictamente menor a 10^{-3} eV.

2.3. Descripción de los algoritmos evaluados

A diferencia de problemas físicos convencionales donde la topología del error subyacente es convexa y fácil de minimizar con gradientes descendientes, investigaciones previas levantaban la sospecha de la existencia de relaciones no lineales e incluso dependencias multimodales para la convergencia del HOMO-LUMO gap. Por lo tanto, hemos decidido aplicar en paralelo una extensa batería de metaheurísticas clasificadas según su capacidad exploratoria.

Por un lado, se han probado las siguientes metaheurísticas principalmente unimodales:

- Algoritmo genético (GA): Se ha implementado un esquema clásico de GA de estado continuo. La selección se realiza por torneo ($k = 2$). Se ha utilizado el cruce binomial simulado (SBX) para los genes continuos y una mutación polinómica (PM), lo cual permite introducir variaciones de pequeño tamaño pero con colas largas en la probabilidad que fomentan la exploración local profunda.
- Estrategias evolutivas (ES): Representa un enfoque que margina el operador de cruce y deposita su mecanismo de escape local en una mutación gaussiana fuertemente adaptativa. Cada individuo adapta dinámicamente su paso de mutación σ, permitiendo converger extremadamente rápido una vez se ha posicionado en un nicho prometedor.
- *Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy* (CMA-ES) Genera nuevos individuos muestreando una distribución normal multivariante cuya matriz de covarianza se adapta a lo largo de las generaciones de manera que reproduce la forma de la función *fitness*. Es matemáticamente uno de los enfoques más sólidos para problemas continuos difíciles.
- Evolución diferencial (DE): Altamente eficiente para problemas reales, en cada iteración perturba la población sumando la diferencia pesada de dos vectores elegidos aleatoriamente hacia un tercer vector poblacional, cruzando el resultado con el vector objetivo actual. Se ha ajustado el parámetro F para incluir ruido exploratorio extra.
- PSO con topología global: Optimización por enjambre de partículas en el que todas las partículas están conectadas entre sí y conocen la mejor posición global (g^*). La actualización de la posición x_i y velocidad v_i de cada partícula se rige por su inercia ω, un factor cognitivo (c_1) hacia su mejor solución (x_i^*) y un factor social (c_2) hacia g^*.

Por otro lado, se han utilizado los siguientes algoritmos multimodales:

- Niche-GA: Variante de los algoritmos genéticos tradicionales que incorpora un filtro espacial (método *clearing*) y normalización. Su objetivo es impedir el colapso genético, permitiendo que existan diferentes "nichos"poblacionales, estabilizándose así en múltiples óptimos locales simultáneos.
- PSO con topología de anillo: Cada partícula únicamente se comunica con la anterior y la siguiente de su índice, limitando la difusión de la mejor posición global de forma que cada vecindario pueda aislarse del influjo externo momentáneamente. Esto retrasa la convergencia total a cambio de proteger bolsas de diversidad.

3. Experimentación y discusión de resultados

El diseño de las simulaciones contempló la realización de 31 ejecuciones independientes (con distintas semillas) para asegurar el estudio de la significatividad estadística de los resultados. Las ejecuciones finalizaron mediante criterios basados en estancamiento (nulas mejoras en la mejor solución) o al superar el límite de tolerancia al error exigido.

Primeramente, se realizó un estudio hiperparamétrico para encontrar la mejor combinación para cada uno de los algoritmos en función de la fitness y el número de evaluaciones, con cada una de las moléculas del dataset de prueba. A continuación, se realizó un estudio estadístico del rendimiento y calidad de las mejores combinaciones hipergeométricas. Finalmente, se realizó un análisis de la dispersión (multimodalidad) de los resultados obtenidos.

3.1. Estudio de hiperparámetros

Previo a la comparativa global, se ejecutó una fase intensiva de ajuste de hiperparámetros para cada uno de los algoritmos descritos. Se evaluaron múltiples configuraciones a fin de encontrar el conjunto paramétrico que minimizara el número de evaluaciones necesarias sin sacrificar la fiabilidad de la convergencia (manteniendo el error por debajo del umbral de 10^{-3}). En la Tabla 1 se resumen los hiperparámetros escogidos finalmente para cada metaheurística como resultado de esta criba empírica inicial.

Cuadro 1: Mejores configuraciones de hiperparámetros seleccionadas empíricamente para cada algoritmo.

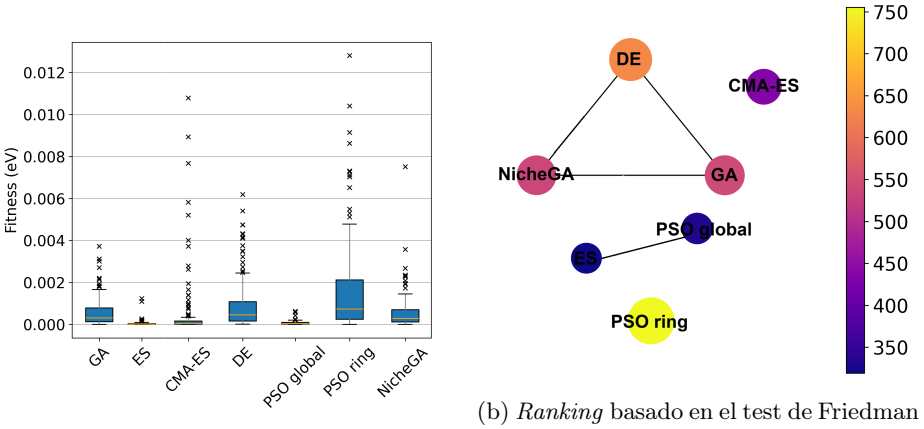
Algoritmo	**Configuración Final de Hiperparámetros**
GA	Mutación Polinómica ($\eta = 20$, $p_m = 0{,}5$), Cruce SBX ($p_c = 0{,}6$, $\beta = 15$).
ES	Tasa de convergencia de mutación gaussiana adaptativa $\Phi = 3$.
CMA-ES	Desviación estándar del muestreo inicial $\sigma = 0{,}05$.
DE	Selección de tipo *best*, $diffs = 1$, Factor de mutación $F = 0{,}4$, con inclusión de ruido iterativo (*jitter*).
PSO (Global)	Factor cognitivo $c_1 = 1{,}4$, factor social $c_2 = 1{,}4$, inercia $\omega = 0{,}3$.
PSO (Anillo)	Factor cognitivo $c_1 = 2{,}0$, factor social $c_2 = 1{,}4$, inercia $\omega = 0{,}7$.
Niche-GA	Tamaño de nicho = 0,005, con normalización del espacio, Mutación y cruce igual que GA.

3.2. Análisis del rendimiento y calidad de los algoritmos

De cara a presentar la fiabilidad y solidez general de las técnicas propuestas, los resultados globales se promediaron tras 31 ejecuciones independientes por cada combinación de molécula y metaheurística. En la figura 1a se presenta

un diagrama de cajas con los resultados obtenidos para todos los algoritmos, combinando todas las ejecuciones de los mismos.

Dada la alta densidad de experimentaciones y para poder arrojar conclusiones analíticamente válidas más allá de medias visuales, se ha ejecutado un Test de Friedman aplicando correcciones *post-hoc* de Shaffer. Este análisis busca detectar mejoras estadísticas significativas asumiendo $p < 0{,}05$ como criterio de rechazo de la hipótesis nula H_0. La estructura subyacente resultante se puede visualizar usando la representación gráfica en forma de red mostrada en la Figura 1b. En esta figura, los colores más oscuros en la escala presentada relevan superioridad de los resultados de ranking del test. Por otro lado, cuando dos nodos están conectados entre sí, quiere decir que no se ha podido rechazar H_0, y por tanto no se puede asegurar una diferencia estadística entre ambos algoritmos; mientras que la ausencia de arista se refiere a diferencias estadísticas entre estos.



(a) Distribución del *fitness*

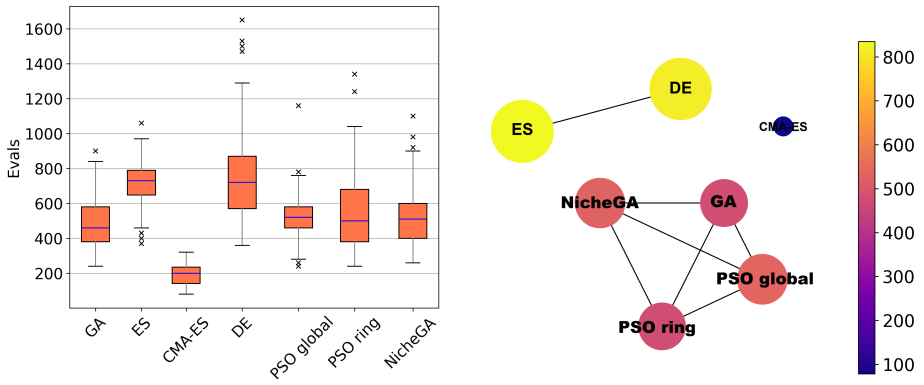
(b) *Ranking* basado en el test de Friedman evaluando el *fitness*

Figura 1: Comparación de la distribución de *fitness* de las mejores configuraciones para las distintos metaheurísticas. En la gráfica del test de Friedman, los colores oscuros indican superioridad y la ausencia de aristas denota mejora estadísticamente significativa ($p < 0{,}05$) entre los pares de algoritmos.

Tal y como se puede observar en la figura 1a, PSO con topología global, ES y CMA-ES logran una compresión casi perfecta contra la cota de 0.0 de error para los experimentos evaluados, demostrando una notable resistencia al ruido del simulador cuántico y una varianza inferior. Además, PSO destaca por su estabilidad, con un número muy reducido de valores atípicos. Los resultados del test de Friedman presentados en la figura 1b refuerzan además que PSO global y ES obtienen resultados similares, mientras que CMA-ES, dado su alto número de valores atípicos, muestra diferencias estadísticas con estos dos. La evolución diferencial (DE), tradicionalmente considerada como una de las mejores estrategias, fracasó a la hora de estabilizar sus mutaciones en un paisaje

que, presuntamente, escondía óptimos muy irregulares. Los algoritmos genéticos y su versión de nichos obtienen un valor intermedio en este caso, aunque sin diferencias estadística con DE, y PSO con topología de anillo obtiene los peores resultados. En cualquier caso, se observa que la mediana para todos los algoritmos se encuentra por debajo de 10^{-3} eV, siendo por tanto todas las soluciones encontradas aceptables.

Como se mencionó al principio de la sección 3, se pretende encontrar un algoritmo eficiente para minimizar el número de evaluaciones que se realizan, lo que implica que la función de fitness llame a FHI-aims[10], siendo computacionalmente costoso. Por ello, en la figura 2 se muestra el número de evaluaciones que cada algoritmo ha necesitado hasta converger, combinando todas las ejecuciones de los mismos.



(a) Distribución del número de evaluaciones

(b) *Ranking* basado en el test de Friedman evaluando el número de evaluaciones

Figura 2: Comparación de la distribución del número de evaluaciones hasta converger de las mejores configuraciones para las distintos metaheurísticas. En la gráfica del test de Friedman, los colores oscuros indican superioridad y la ausencia de aristas denota mejora estadísticamente significativa ($p < 0{,}05$) entre los pares de algoritmos.

En la figura 2a se puede apreciar que de entre todos los algoritmos, el que converge con un menor número de evaluaciones es CMA-ES, demostrando así su superioridad al conseguir converger rápidamente a soluciones óptimas. Esto queda validado por el test de Friedman, presentado gráficamente en la figura 2b, que asegura que los resultados de CMA-ES en cuanto a número de evaluaciones son significativamente diferentes del resto de algoritmos. En el lado opuesto, DE y ES son los que más tardan en converger de media a soluciones óptimas.

En base a estos resultados, CMA-ES podría considerarse uno de los mejores algoritmos para resolver este problema, teniendo únicamente la problematica de su baja estabilidad, presentando múltiples valores atípicos. En ese sentido, PSO

global presenta los mejores resultados en *fitness*, siendo muy estable respecto de valores atípicos, y además presenta resultados competitivos en cuanto al número de evaluaciones, por lo que también podría ser una muy buena opción a tener en cuenta.

3.3. Validación de la Multimodalidad: Análisis de Nichos

El aspecto fundamental por el que en esta investigación se evaluaron topologías limitadas (anillo) o filtros genéticos espaciales (Niche-GA) fue intentar caracterizar el paisaje del error DFT. Se sospechaba que distintas combinaciones (α, γ) arrojaban errores virtualmente idénticos, lo que dificultaría una optimización en base a gradientes o técnicas simplistas y provocaría convergencia prematura.

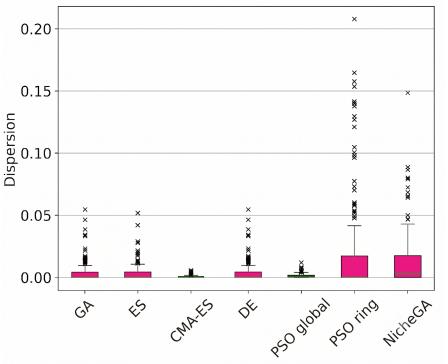
La propia inspección de los resultados de los distintos algoritmos, incluidos los unimodales, ya mostró la existencia de multimodalidad en el problema, dado que de las 31 ejecuciones realizadas para cada uno de ellos sobre cada molécula, aunque se alcanzaban resultados de *fitness* similares, los valores de (α, γ) obtenidos fueron muy dispares en general.

La inspección sobre los algoritmos multimodales ha revelado empíricamente, y sin margen de error, la presencia abundante de múltiples óptimos locales profundos (y asombrosamente disjuntos) a los cuales podemos calificar de nichos paramétricos funcionales.

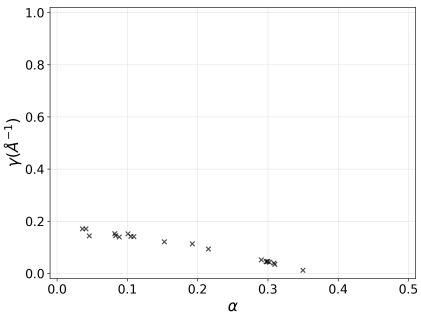
Para poder estudiar la potencia de los algoritmos usados para localizar la mayor cantidad de nichos posibles, se ha estudiado la dispersión de los datos, calculada sobre la población de soluciones finales cuyos valores de *fitness* estén por debajo de 10^{-3} eV. Esta dispersión se calcula mediante la media de las varianzas de las valores de α y γ por separado. Con esto, se presentan en la figura 3a los resultados de los algoritmos con respecto a la dispersión.

Como bien puede apreciarse, la dispersión es superior en los algoritmos multimodales, como era de esperarse. Tanto PSO con topología de anillo como NicheGA obtienen resultados similares y superiores a los del resto de algoritmos. En la figura 3b se muestra visualmente la formación de cúmulos de partículas de la optimización del benceno por PSO con topología en anillo. En lugar de colapsar genéticamente en un mismo valor, el escaso intercambio global de información de esta topología permite a distintos sectores poblacionales quedarse varados intencionadamente en valles de *fitness* distantes. Esta diversidad confirma de pleno derecho que el ajuste de funcionales híbridos DFT es un problema fuertemente no lineal y con multimodalidad generalizada.

Estos resultados resultan altamente relevantes para el campo de estudio del DFT, ya que puede resultar interesante utilizar algoritmos multimodales que puedan arrojar múltiples soluciones, para que así los expertos del campo puedan elegir entre uno de ellos en base a otra característica electrónica además del HOMO-LUMO gap. Entre los algoritmos multimodales estudiados en este trabajo, NicheGA y PSO con topología de anillo, en base a los resultados de fitness presentados en la figura 1, puede resultar más conveniente en este caso



(a) Distribución de la dispersión



(b) Diversidad de soluciones hallada por PSO en anillo para la molécula C_6H_6

Figura 3: Comparación de la distribución de la dispersión de las mejores configuraciones para las distintos metaheurísticas y ejemplo de distribución de las soluciones (en el plano 2D de valores de α y γ) en una ejecución.

utilizar NicheGA, ya que obtiene una dispersión similar a PSO con topología de anillo, pero un mejor *fitness* y similar número de evaluaciones hasta converger.

4. Conclusiones y Trabajo Futuro

El ajuste fenomenológico de los funcionales híbridos como el SRSH en cálculos de teoría del funcional de la densidad ha representado siempre un paso de calibración limitante, comúnmente superado mediante métodos aproximativos manuales. En este trabajo se demuestra que una hibridación con metaheurísticas de última generación elimina de raíz esta ineficiencia. Entre todos los algoritmos estudiados, la optimización por enjambre de partículas (PSO) con topología global y las estrategias evolutivas (ES) se posicionan como los esquemas recomendados y más estables avalados por el test estadístico de Friedman, siendo CMA-ES una opción más rápida pero menos estable.

Asimismo, el presente documento ha ofrecido evidencia física y gráfica irrefutable de que el espacio del HOMO-LUMO gap no es convexo, sino un paisaje salpicado de multitud de nichos multimodales equivalentes. Esta confirmación es vital, porque justifica retroactivamente el uso de computación evolutiva y descarta la confiabilidad de los métodos por gradiente para estas labores de búsqueda en física computacional ab initio. De los dos métodos multimodales tratados en este estudio, NicheGA se proclama mejor opción en base a los resultados de *fitness* en comparación con PSO con topología de anillo, aunque ambos comparten valores similares de dispersión de las soluciones encontradas.

Como pasos secuenciales naturales derivados de la presente investigación, se extenderá el desarrollo algorítmico, originalmente validado en sistemas moleculares relativamente pequeños, a la predicción de bandas en estructuras cristalinas

complejas o estructuras de estado sólido periódicas donde la densidad atómica multiplicará el peso computacional subyacente. Por otro lado, se abre un interrogante fascinante en cuanto a si los coeficientes α y γ que optimizan el HOMO-LUMO gap son los mismos que perfeccionan otras propiedades (como las dieléctricas o magnéticas) de las moléculas. La inyección de algoritmos evolutivos multi-objetivo ayudaría a establecer de forma definitiva si existe un único conjunto de parámetros universalizador o si forzosamente debemos ceder en algunas métricas buscando un frente de Pareto equilibrado. Por último, se propone exportar el modelo de optimización autónoma sobre otros híbridos populares de DFT, como en el caso del HSE06 [13] o el B3LYP [2,15,18], de enorme uso en el trabajo científico actual.

Acknowledgments. Authors acknowledges support from Dirección General de Investigación e Innovación Tecnológica de la Comunidad de Madrid (Orden 3177/2024) through the I+D Technological activities program (TEC-2024/COM-224).

Authors acknowledges support from Grant No. PID2024-159869NA-I00 funded by MICIU/AEI/10.13039/501100011033 and ERDF/ EU.

Authors acknowledges support from the Diputación Foral de Gipuzkoa through Grants 2024-FELL-000007-01 and 2025-FELL-000009-01, as well as the financial support by the IKUR Strategy on behalf of the Basque Government's Department of Science, Universities and Innovation.

Authors thankfully acknowledge RES resources provided by the Barcelona Supercomputing Center in MareNostrum 5 to FI-2024-3-0026, FI-2025–1-0034.

Authors thankfully acknowledge NVIDIA's support through the project Evolutionary Computation for 2D Quantum Materials Properties Discovery.

Disclosure of Interests. The authors have no competing interests to declare that are relevant to the content of this article.

Referencias

1. Allahyari, Z., Oganov, A.R.: Coevolutionary search for optimal materials in the space of all possible compounds. NPJ Computational Materials **6**(55) (2020). https://doi.org/10.1038/s41524-020-0322-9, https://doi.org/10.1038/s41524-020-0322-9
2. Becke, A.D.: Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics **98**(7), 5648–5652 (04 1993). https://doi.org/10.1063/1.464913
3. Blank, J., Deb, K.: pymoo: Multi-objective optimization in python. IEEE Access **8**, 89497–89509 (2020)
4. Blum, V., Gehrke, R., Hanke, F., Havu, P., Havu, V., Ren, X., Reuter, K., Scheffler, M.: Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. Computer Physics Communications **180**(11), 2175–2196 (2009). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.06.022, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465509002033
5. Camarasa-Gómez, M., Gant, S.E., Ohad, G., Neaton, J.B., Ramasubramaniam, A., Kronik, L.: Excitations in layered materials from a non-empirical wannier-localized optimally-tuned screened range-separated hybrid functional. npj Computational Materials **10**(1), 288 (2024). https://doi.org/10.1038/s41524-024-01478-1

6. Camarasa-Gómez, M., Ramasubramaniam, A., Neaton, J.B., Kronik, L.: Transferable screened range-separated hybrid functionals for electronic and optical properties of van der waals materials. Physical Review Materials **7**(10) (Oct 2023). https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.7.104001, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.104001
7. Canfield, P.C.: New materials physics. Reports on Progress in Physics **83**(1), 016501 (Nov 2019). https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab514b, http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/ab514b
8. Chris E. Mohn, S.S., Kob, W.: Predicting the structure of alloys using genetic algorithms. Materials and Manufacturing Processes **26**(3), 348–353 (2011). https://doi.org/10.1080/10426914.2011.552021, https://doi.org/10.1080/10426914.2011.552021
9. Dreizler, R., Gross, E.: Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem. Springer-Verlag (1990). https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5, https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-86105-5
10. FHI-aims team: FHI-aims User's Guide, release 221103_1. Fritz Haber Institute, Berlin, Germany (4 2023), https://fhi-aims.org/uploads/documents/FHI-aims.221103_1.pdf, version 221103_1
11. Hedin, L.: New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. Physical Review **139**(3A), A796–A823 (1965). https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796, https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796
12. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. Physical Review **136**(3B), B864–B871 (1964). https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864, https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864
13. Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E.: Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. The Journal of Chemical Physics **125**(22), 224106 (12 2006). https://doi.org/10.1063/1.2404663
14. Kümmel, H.G.: A biography of the coupled cluster method. In: Bishop, R.F., Brandes, T., Gernoth, K.A., Walet, N.R., Xian, Y. (eds.) Recent Progress in Many-Body Theories: Proceedings of the 11th International Conference, pp. 334–348. World Scientific Publishing, Singapore (2002)
15. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G.: Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B **37**, 785–789 (Jan 1988). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785
16. Parr, R., Yang, W.: Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press (1989), https://openlibrary.org/books/OL2047903M/Density-functional_theory_of_atoms_and_molecules
17. Refaely-Abramson, S., Sharifzadeh, S., Jain, M., Baer, R., Neaton, J.B., Kronik, L.: Gap renormalization of molecular crystals from density-functional theory. Phys. Rev. B **88**, 081204(R) (Aug 2013). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.081204
18. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J.: Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. The Journal of Physical Chemistry **98**(45), 11623–11627 (1994). https://doi.org/10.1021/j100096a001