

TÍTULO: Teoría del funcional de la densidad y cálculos ab initio			
AÑO: 2020	CUATRIMESTRE: 1°	N° DE CRÉDITOS: 3	VIGENCIA: 3 años
CARGA HORARIA: 60 horas de teoría, 70 horas de práctica			
CARRERA/S: Doctorado en Física			

<p>FUNDAMENTOS</p> <p>La teoría del funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, density functional theory), es una teoría desarrollada para el cálculo de sistemas de muchos cuerpos, especialmente de grandes números de electrones y átomos.</p> <p>Su aplicación a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en física como en química cuántica.</p> <p>El origen de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentra en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. No obstante, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método desarrollado actualmente.</p> <p>En 1998 Walter Kohn, físico teórico austriaco nacionalizado estadounidense, recibió el premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría.</p> <p>Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aún analíticamente.</p> <p>La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución o densidad electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en lugar de hacerlo con la función de ondas. Una ventaja es que la densidad es una magnitud más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular. Y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de ondas de un sistema de N electrones depende de 3N variables, mientras que la densidad electrónica solo depende de 3 variables.</p> <p>Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, y se habla de la TD-DFT o teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo y del dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados y obtener la densidad de estados electrónicos vinculados con espectros de emisión y absorción.</p> <p>El término ab initio proviene del Latín y significa “desde el principio”. Se da este nombre a los cálculos derivados directamente de principios teóricos (tales como la ecuación de Schrödinger), sin incluir información experimental. Las aproximaciones usadas son usualmente matemáticas, tales como usar una forma funcional más simple de una función, u</p>
--

obtener una solución aproximada a una ecuación diferencial. El tipo más común de cálculo ab initio es llamado cálculo Hartree Fock (HF), en el cual la aproximación principal es llamada aproximación de campo central. Un método ab initio alternativo es la DFT. En este tipo de cálculos, hay un Hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada de la densidad electrónica total. El aspecto favorable de los métodos ab initio es que eventualmente convergen en la solución exacta, una vez que todas las aproximaciones se han hecho suficientemente pequeñas en magnitud.

OBJETIVOS

El objetivo de este curso es dar una introducción a la DFT, mediante el estudio evolutivo y desarrollo de la teoría.

En la aproximación de Born-Oppenheimer se considera que los núcleos son más pesados y se desprecia su energía cinética, por lo tanto se reduce el problema de muchos cuerpos a un gas de electrones que se mueve en un potencial externo dado por los iones.

Se presentará el modelo semiclásico de Thomas Fermi, como la relación entre el potencial externo y la densidad es obtenido minimizando la energía total con respecto a la densidad y el modelo de gas de electrones no interactuantes, para mostrar el primer esfuerzo de formular la teoría de la funcional densidad.

Se muestra que la DFT es posible gracias a dos teoremas de Hohenberg-Kohn permite asegurar que el estado fundamental de un sistema de partículas queda completamente caracterizado estudiando su densidad. Se muestra que cualquier observable del estado fundamental es una funcional de la densidad.

A partir de estos teoremas es posible desarrollar un método computacional para calcular propiedades de un sistema resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

La energía de K-S contiene un término de Hartree y un término de correlación e intercambio que no es posible calcular de manera exacta. Se expondrán las aproximaciones para este término de correlación e intercambio que son parte fundamental del método de cálculo: la aproximación densidad local (LDA), las aproximaciones de gradientes generalizada (GGA), como la de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) y la aproximación Becke-Johnson modificada (mBJ) que permite mejorar los resultados para estados excitados.

Se presentarán métodos all electron, como también métodos que resuelven las ecuaciones de K-S mediante pseudopotenciales para la resolución de sistemas físicos de interés.

En la aplicación de la metodología ab initio, se considerarán celdas básicas, así como super cells para sistemas cristalinos, se incorpora vacío cuando se tratan superficies, también se puede tratar sistemas bidimensionales, como nanomateriales. Es también posible tratar sistemas sin simetría como moléculas o macro moléculas.

Posteriormente se expondrá la extensión de la DFT al dominio temporal (teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo), el cual nos permitirá realizar cálculos de excitaciones electrónicas.

Como parte del curso se harán trabajos prácticos sobre sistemas tales como bulk, superficiales, nanoestructurados y bidimensionales.

Al finalizar el curso el estudiante estará en condiciones de realizar cálculos ab initio para distintos sistemas físicos, con una variedad de programas de cálculo.

<p>PROGRAMA</p> <p>Unidad 1: Cálculo de estructura electrónica. Hamiltoniano cuántico para la resolución del problema de muchos cuerpos. Aproximación de Born-Oppenheimer. Gas de electrones confinados en un volumen. Modelo de Thomas Fermi (TF) del gas de electrones no interactuantes. Las ecuaciones de TF junto con el principio variacional como primera formulación de la DFT.</p> <p>Unidad 2: Fundamentación de la teoría del funcional de la densidad. Teoría del funcional de la densidad electrónica para sistemas de partículas interactuantes en un potencial externo. Teoremas de Hohenberg y Kohn. Ecuaciones de Kohn-Sham. Funcional universal para la energía. Densidad exacta del nivel fundamental para minimizar la energía.</p> <p>Unidad 3: Resolución del problema mediante la autoconsistencia. Funcional de correlación e intercambio. Modelos de LDA y GGA para la correlación e intercambio. Electrones en la estructura periódica de la banda de cristales. Simetrías cristalinas y simetrías de la red recíproca. Funciones de Bloch. Modelos de electrones casi libres y tight binding. Combinación lineal de orbitales atómicos LCAO. Estructuras de bandas de orbitales s y p. Funciones Wannier máximamente localizadas.</p> <p>Unidad 4: WIEN2k. Presentación del software WIEN2k. Inicialización del cálculo autoconsistente. Análisis de inputs, estructura cristalina y variables del cálculo. Cálculos de densidad de estados, estructura de bandas, densidad electrónica de carga, espectros de absorción y emisión. Funciones de Wannier máximamente localizadas.</p> <p>Unidad 5: Quantum Espresso. Presentación del software Quantum Espresso. Pseudopotenciales. Sistema periódico de los estados de K-S como una suma de ondas planas. Cálculos autoconsistentes. Análisis de archivos de entrada, ejemplos. Cálculos de sistemas sin periodicidad. NEB.</p> <p>Unidad 6: Otros programas de cálculo. Presentación de los software ASE y ORCA. Cálculo autoconsistente. Análisis de inputs, estructura cristalina y variables del cálculo. Cálculos de densidad de estados, estructura de bandas, densidad electrónica de carga.</p>
<p>PRÁCTICAS</p> <p>Desarrollo y aplicación de programas de cálculos, en el aula supervisado por el docente. Culminación de los mismos a realizar por el alumno como tarea.</p>
<p>BIBLIOGRAFÍA</p> <p>1. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (International Series of Monographs on Chemistry), Autor Robert G. Parr, Autor, Colaborador Yang Weitao, Editor: Oxford University Press; Edición: New Ed (1 de enero de 1989). Colección: International Series of Monographs</p>

EXP-UNC 0058325/2019

Anexo de la RCD FAMAF 413/2019, página 33 de 33

on Chemistry, ISBN-10: 0195092767. ISBN-13: 978-0195092769,
2. A Primer in Density Functional Theory, Editors: Fiolhais, Carlos, Nogueira, Fernando, Marques, Miguel A.L., ISBN 978-3-540-37072-71.
3. Density Functional Theory: A Practical Introduction, Author(s): David S. Sholl Janice A. Steckel, Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc.
4. User's Guide, WIEN2k 19.1 (Release 06/13/2019), Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence D. Marks, Vienna University of Technology. Institute of Materials Chemistry. Getreidemarkt 9/165-TC A-1060 Vienna, Austria. http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf
5. Developer's Manual for Quantum ESPRESSO (v.6.4.1).
www.quantum-espresso.org/resources/developers-manual.
6. Atomic Simulation Environment (ASE). The Atomic Simulation Environment — A Python library for working with atoms.
www.semanticscholar.org/paper/The-atomic-simulation-environment-a-Python-library-Larsen-Mortensen/
7. ORCA Manual.
https://cec.mpg.de/fileadmin/media/Forschung/ORCA/orca_manual_4_0_1.pdf

MODALIDAD DE EVALUACIÓN

Evaluación continua mediante realización y presentación de trabajos prácticos. Para regularizar se necesita aprobar tres trabajos prácticos. Para aprobar el curso, debe presentar tres trabajos prácticos aprobados y aprobar un trabajo final.

REQUERIMIENTOS PARA EL CURSADO

Conocimientos de mecánica cuántica, conceptos básicos de cristalografía y de programación.