

EX-2024-00605830- -UNC-ME#FAMAF

PROGRAMA DE ASIGNATURA	
ASIGNATURA: Teoría del Funcional de la Densidad y cálculos ab initio	AÑO: 2024
CARACTER: Especialidad	UBICACIÓN EN LA CARRERA: 4° año 2° cuatrimestre
CARRERA: Licenciatura en Física	
REGIMEN: Cuatrimestral	CARGA HORARIA: 120 horas

FUNDAMENTACIÓN Y OBJETIVOS

Fundamentación:

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger. En la DFT, el funcional de la energía electrónica se minimiza con respecto a la densidad electrónica, siendo uno de los métodos más utilizados en los cálculos de materiales para estudiar las propiedades de la estructura electrónica de la materia, tanto en física como en química cuántica.

El origen de la teoría del funcional de la densidad se remonta a un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a finales de los años 1920. Sin embargo, fue a mediados de los años 1960 cuando Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método desarrollado actualmente. En 1998, Walter Kohn, físico teórico austriaco nacionalizado estadounidense, recibió el premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría.

Los métodos tradicionales en las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y sus derivados, se basan en una función de onda multielectrónica. La resolución directa de la ecuación de Schrödinger proporciona una descripción precisa de sistemas cuánticos pequeños. A medida que aumenta la complejidad del sistema, las ecuaciones resultantes se vuelven cada vez más difíciles de resolver, tanto numérica como analíticamente y el número de partículas involucradas y las interacciones entre ellas aumentan significativamente.

La aplicabilidad práctica de la ecuación de Schrödinger se ve limitada en sistemas más grandes y complejos. La DFT reformula el problema para 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. En la práctica, esto permite abordar 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.

En el cálculo Hartree-Fock (HF), la aproximación es llamada "aproximación de campo central". En el método de la DFT, hay un Hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada de la densidad electrónica total. El término "ab initio" proviene del latín y significa "desde el principio". Este nombre se da a los cálculos derivados directamente de principios teóricos (como la ecuación de Schrödinger), sin incluir información experimental.

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 conoce como la TD-DFT (Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo) y al dominio relativista. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados y obtener la densidad de estados electrónicos vinculados con espectros de emisión y absorción.

La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) ofrece herramientas poderosas como el formalismo de la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE), introducido por primera vez en 1951 para calcular estados ligados de dos partículas. En el contexto de la absorción óptica, el formalismo de la BSE se utiliza para describir excitaciones de pares electrón-hueco. De particular interés son los pares electrón-hueco ligados conocidos como excitones. La BSE puede formularse como un problema de auto valores de un Hamiltoniano relativista efectivo de dos partículas. Dado que la

EX-2024-00605830- -UNC-ME#FAMAF

BSE describe pares electrón-hueco interactuantes, es natural introducir una base de dos partículas que refleje la excitación (términos resonantes) y la desexcitación (términos anti-resonantes) de pares electrón-hueco independientes.

Objetivos:

El objetivo de este curso es proporcionar una introducción a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), explorando su evolución y desarrollo teórico. Comenzaremos con la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual se considera que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, permitiendo despreciar su energía cinética. Esto simplifica el problema de muchos cuerpos a un gas de electrones que se mueve en un potencial externo generado 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 se fundamenta en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn, los cuales establecen que el estado fundamental de un sistema de partículas puede ser completamente caracterizado mediante su densidad electrónica. Estos teoremas permiten deducir que cualquier observable del estado fundamental es una funcional de la densidad. A partir de ellos, se desarrollaron métodos computacionales para calcular propiedades de un sistema resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham. La energía de Kohn-Sham incluye un término de Hartree y un término de correlación e intercambio, el cual no puede calcularse de forma exacta. Se discutirán las aproximaciones para este término, fundamentales para los cálculos, como la Aproximación de Densidad Local (LDA), las Aproximaciones de Gradientes Generalizados (GGA), como la de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), y la Aproximación Becke-Johnson Modificada (mBJ), que mejora los resultados para estados excitados.

El curso cubrirá métodos "all-electron" así como aquellos que emplean "pseudopotenciales" para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en sistemas físicos de interés. En la aplicación de la metodología ab initio, se considerarán celdas unitarias y superceldas para sistemas cristalinos, con la inclusión de vacío para el tratamiento de superficies, y el análisis de nanomateriales de baja dimensión. También se abordará el tratamiento de sistemas sin simetría, como moléculas o macromoléculas.

Como parte del curso, se realizarán trabajos prácticos sobre sistemas masivos, superficies y sistemas bidimensionales. Al finalizar, los estudiantes estarán capacitados para realizar cálculos ab initio en diversos sistemas físicos utilizando una variedad de programas de cálculo. Además, se extenderá el curso para incluir la aplicación del formalismo de la ecuación de Bethe-Salpeter (BSE) para calcular estados excitados.

CONTENIDO

Unidad I: Hamiltoniano cuántico DFT

Hamiltoniano cuántico mediante el cual se resuelve el 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.

Unidad II: 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.

Unidad III: Resolución del problema mediante cálculos autoconsistentes.

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

EX-2024-00605830- -UNC-ME#FAMAF

máximamente localizadas.

Unidad IV: 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

Unidad V: Quantum Espresso

Presentación de una suite integrada de códigos informáticos de código abierto para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales a escala nanométrica. Está basada en la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y pseudopotenciales. Se analizan ejemplos de archivos de entrada para distintos sistemas y diferentes postprocessing. Ejemplos de Nudged Elastic Bands (NEB)

Unidad VI: Otros programas de cálculo

Presentación de los Softwares Exciting y ORCA. Cálculo autoconsistente. Se analizan algunos casos, del sistemas periódicos para Exciting y moléculas para ORCA. Se analizan los inputs y puntos a considerar para realizar los cálculos. Se realizarán tutoriales mostrando cálculos de densidad de estados, estructura de bandas, densidad electrónica de carga, dinámica molecular.

BIBLIOGRAFÍA**BIBLIOGRAFÍA BÁSICA**

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 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 Print ISBN:9780470373170 |Online ISBN:9780470447710 |DOI:10.1002/9780470447710. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

1. User's Guide, WIEN2k 23.2 (Release 07/24/2024) 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.
2. Developer's Manual for Quantum ESPRESSO (v.7.2).
<http://www.quantum-espresso.org/resources/developers-manual>.
3. ORCA Manual. https://cec.mpg.de/fileadmin/media/Forschung/ORCA/orca_manual_5_0_1.pdf
4. Exciting manual. <https://exciting-code.org/home/about/tutorials>

EVALUACIÓN**FORMAS DE EVALUACIÓN**

Evaluación continua mediante realización y presentación de trabajos prácticos. Debe presentar y aprobar tres trabajos prácticos y un trabajo final integrador.

REGULARIDAD

- a. Cumplir un mínimo de 70% de asistencia a clases teóricas, prácticas, o de laboratorio.
- b. Aprobar al menos el 60% de los Trabajos Prácticos o de Laboratorio.

EX-2024-00605830- -UNC-ME#FAMAF

PROMOCIÓN

- a. Cumplir un mínimo de 80% de asistencia a clases teóricas, prácticas, o de laboratorio.
- b. Aprobar todos los Trabajos Prácticos o de Laboratorio obteniendo un promedio no menor a 7 (siete).
- c. Aprobar un coloquio acompañando la presentación del trabajo final integrador con una nota no menor a 7 (siete).

CORRELATIVIDADES

Para cursar y rendir: Haber regularizado Mecánica Cuántica I y Termodinámica y Mecánica Estadística I.