

CRONOGRAMA DE CLASES

LUNES 23 de julio	MARTES 24 de julio	MIÉRCOLES 25 de Julio	JUEVES 26 de Julio	VIERNES 27 de Julio
9:00 a 11:00 (Teórico) T1	9:00 a 10:00 (Teórico) T5	9:00 a 11:00 (Teórico) T9	9:00 a 11:00 (Teórico) T13.4 T11	9:00 a 11:00 (Teórico) T13.2 T13.3
	10:00 a 11:00 (Teórico) T6		11:00 a 11:30 (Pausa)	
11:00 a 11:30 (Pausa)	11:00 a 11:30 (Pausa)	11:00 a 11:30 (Pausa)	11:30 a 12:30 (Teórico) T12	11:00 a 11:30 (Pausa)
11:30 a 13:30 (Teórico) T2	11:30 a 13:30 (Teórico) T7-T8	11:30 a 13:30 (Teórico) T10	12:30 a 13:30 T 13.1	11:30 a 12:30 (Teórico) T13.4
				12:30 a 13:30 T13.5
ALMUERZO	ALMUERZO	ALMUERZO	ALMUERZO	ALMUERZO
15:00 a 17:00 (Teórico) T3	15:00 a 19:00 (Práctico de Computación 1A- 1B)	15:00 a 19:00 (Práctico de Computación 2)	15:00 a 17:00 (Práctico de Computación 3)	15:00 a 17:00 (Teórico) T 13.6
17:00 a 17:30 (Pausa)				
17:30 a 19:30 (Teórico) T4				17:00 a 19:00 Discusión general y conclusiones

PROGRAMA A DESARROLLAR:

I Objetivos

Este curso está dirigido a estudiantes de doctorado que tienen interés en manejar técnicas de cálculo a partir de primeros principios aplicables a sistemas moleculares y de la materia condensada. Es deseable que los participantes posean experiencia de programación en el lenguaje FORTRAN y tengan nociones de mecánica cuántica.

II Contenidos teóricos y de seminarios y prácticos si los hubiere.

CONTENIDOS TEÓRICOS

LUNES POR LA MAÑANA

1. Introducción.

Series de Fourier y sus extensiones. Desarrollo de Fourier en una dimensión. Integral de Fourier. Generalización de la expansión de Fourier. Redes de Bravais- Redes recíprocas. Repaso de álgebra lineal: Algebra vectorial en 3 dimensiones, Espacios vectoriales N-dimensionales, Cambio de base.

Funciones de matrices. Funciones ortogonales, autofunciones y operadores. Cálculo variacional. El método variacional en la mecánica cuántica.

Introducción al cálculo de variaciones. Un lema básico. (2 horas, [Ezequiel Leiva](#))

La ecuación de Euler-Lagrange. Caso de varias variables dependientes. Caso de varias variables dependientes. El problema variacional lineal. (1 hora, [Ezequiel Leiva](#))

2. Modelo de Thomas Fermi (1 hora)

Modelo de Thomas Fermi. Principio del mínimo de energía y potencial químico. Ecuaciones de Hartree. Ecuaciones de Hartree-Fock. Energía de intercambio y energía de correlación. La aproximación de Born-Oppenheimer. (1 hora, [Ezequiel Leiva](#))

LUNES POR LA TARDE

3. Teoría del funcional de la densidad electrónica

Teoremas de Hohenberg y Kohn. Ecuaciones de Kohn-Sham (2 horas, [Martín Zoloff-Michoff](#))

4. Energía de correlación e intercambio en DFT

Naturaleza de la energía de correlación e intercambio. Definiciones. El hueco de correlación e intercambio. La integral de acoplamiento. Propiedades formales de los funcionales. Funcionales de correlación e intercambio. La aproximación de densidad local, La aproximación generalizada de gradientes. Funcionales que dependen de los orbitales. Intercambio exacto. Funcionales Híbridos. La discontinuidad del potencial químico (2 horas, [Fábio Negreiros](#))

MARTES POR LA MAÑANA

5. Termodinámica ab-initio.

Introducción. El problema de las comparaciones energéticas para sistemas de distintos tipos y cantidades de átomos. Potenciales termodinámicos. Repaso de termodinámica estadística. Termodinámica ab-initio. Aproximaciones. Diagramas de fases. Aplicaciones. Conclusiones. (1 hora, [German Soldano](#))

6. Sistemas periódicos.

Teorema de Bloch. Primera prueba del Teorema de Bloch. Condiciones de Born-von Karman. La zona de Brillouin, Sistemas periódicos y ondas planas, sistemas periódicos y bases localizadas, Integración de funciones sobre la primera zona. (1 hora, [Martín Zoloff-Michoff](#))

7. Pseudopotenciales

Aproximación de carozo congelado. Pseudopotenciales que conservan la norma. Construcción de pseudopotenciales, la receta de Troullier y Martins, forma separable de Kleinman y Bylander, estados fantasma, estimación de propiedades de transferibilidad a partir de cálculos atómicos. (1 hora, [Mariana Rojas](#)).

8. Programa SIESTA.

Bases localizadas de soporte finito, construcción de las bases, funciones de polarización, radios de corte y energía de confinamiento, Integrales sobre grillas en el espacio real. (1 horas, [Mariana Rojas](#)).

MIÉRCOLES POR LA MAÑANA

9. Paquete de programas QUANTUM ESPRESSO

QUANTUM ESPRESSO como una distribución de programas. Programa de cálculo PWSCF: uso de pseudopotenciales y ondas planas para la formulación de las ecuaciones de Kohn-Sham. Integración en el espacio recíproco y técnicas especiales de muestreo. Uso de la técnica de transformadas de Fourier rápidas. (2 horas, [Patricia Paredes Olivera](#), [Jimena Olmos Asar](#))

10- Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.

Teorema de Runge-Gross. Teoría de respuesta lineal. Cálculo de excitaciones electrónicas. Integración explícita de la dinámica en el tiempo. Aproximaciones adiabáticas del funcional de correlación e intercambio. Teoría del funcional de la densidad de corriente. Dinámica no adiabáticas. (2 horas, [Cristián Sanchez](#))

JUEVES POR LA MAÑANA:

Aplicaciones en el estudio de la reactividad superficial.

Estudio de mecanismos de reacción utilizando el método de la banda elástica, en sistemas simulados aplicando condiciones periódicas de contorno. Estadios iniciales de la adsorción metálica sobre superficies de silicio. Reactividad de superficies de silicio modificadas. Adsorción de tioles sobre superficies metálicas. (1 hora, [Patricia Paredes Olivera](#))

11- Paquete de programas Gaussian

Introducción al programa Gaussian. Cálculos de energía. Optimización de geometría. Análisis termoquímico y de frecuencia- Cálculo de caminos de reacción. (1 hora, [Gabriela Borosky](#))

12- Desarrollo reciente de nuevos funcionales de correlación e intercambio: Teoría y aplicaciones

Estado actual y perspectivas futuras acerca del desarrollo de nuevos funcionales de correlación e intercambio semi-locales e híbridos. Formulación teórica, mejoras obtenidas en cuanto a exactitud y eficiencia computacional en aplicaciones de interés actual. Desarrollo de funcionales semilocales y no locales, incluyendo métodos RPA (random phase approximation) y funcionales híbridos basados en RPA. Desarrollo de métodos para la corrección de interacciones de van de Waals de largo alcance. Desarrollo de funcionales para cálculos relativistas. (1h. [Martin Zoloff-Michoff](#))

13. Aplicaciones a sistemas nanoestructurados

13.1 Aplicaciones a superficies carbonadas funcionalizadas con grupos orgánicos

Sistemas de interés en biosensores donde se reduce u oxida peróxido de hidrógeno. Se investiga el cambio de las propiedades catalíticas del film en presencia de defectos superficiales, de borde y funcionalización. (1 hora, [Mariana Rojas](#)).

VIERNES POR LA MAÑANA:

13.2 Aplicaciones en Baterías de ion-Litio

Se presentarán resultados de superficies de carbono modificadas con silicio y su interacción con iones litio para la aplicación como ánodos de baterías de ion-litio. (1 hora, [Guillermina Luque](#)).

13.3 Estudio de la interacción de polisulfuros con estructuras de grafeno funcionalizadas.

Se considera la utilización de una membrana de grafeno funcionalizada como posible separador en una batería de ion-Li con el fin de retener o repeler los polisulfuros de cadena larga. (1 hora, [Patricio Velez](#)).

13.4 Aplicaciones a XPS

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) es una técnica que proporciona una información directa y precisa de la energía de los electrones basales (Core level Binding Energies) de los distintos elementos de un sistema. Como los niveles electrónicos más próximos al núcleo de un átomo pueden cambiar significativamente dependiendo de su entorno químico y de su estado de oxidación, su determinación proporciona una

información precisa y característica de los distintos tipos de átomos presentes en el sistema. Hay varias formas de simular computacionalmente la respuesta XPS, y una de las más prácticas, rápidas y precisas es el cálculo de Final-state Core-Level-Shift (FS-CLS). La metodología consiste en desarrollar un Pseudopotencial (PP) específico para cada especie/orbital atómico a ser estudiado, y posteriormente ejecutar cálculos simples de estructura electrónica para extraer la respuesta XPS de cada átomo de interés. La técnica de FS-CLS proporciona una comparación directa con el espectro XPS experimental, y considerando su bajo costo computacional puede ser usada en sistemas grandes con centenares de átomos. (1 hora, [Fabio Negreiros](#)).

13.5. Aplicaciones en Química Orgánica y Biomolecular

Estudios aplicados a compuestos orgánicos y biomoléculas. Relaciones estructura-reactividad, actividad biológica. (1 hora, [Gabriela Borosky](#))

VIERNES POR LA TARDE:

13.6 Ajuste de potenciales semiempíricos con cálculos DFT.

Ajuste de potenciales semiempíricos para el estudio de la adsorción de especies moleculares sobre metales con cálculos DFT (2 horas, [Jimena Olmos Asar](#))

PRÁCTICOS

Se realizarán clases prácticas en el gabinete de computación aplicando las técnicas de cálculo expuestas.

Lista de Prácticos:

Práctico 1:

CALCULO DE PROPIEDADES COHESIVAS Y ELECTRONICAS DE SISTEMAS REALES CON PERIODICIDAD EN EL ESPACIO TRIDIMENSIONAL

1- Estudio de una reacción catalizada por una superficie metálica con SIESTA

A) Construcción y prueba de pseudopotenciales utilizando el programa ATOM. Inclusión de “*core-corrections*” para metales de transición. Tarjeta de entrada para el SIESTA: formato y principales “*keywords*”. Bases atómicas numéricas, construcción automática y optimización variacional empleando el algoritmo *simplex*.

B) Cálculos de moléculas aisladas. Parámetros de convergencia. Optimización de geometría utilizando gradientes conjugados. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales. Cálculos de un metal masivo empleando condiciones periódicas de contorno en tres dimensiones. Determinación de parámetros estructurales. Muestreo del espacio recíproco. Cálculos de una superficie: orbitales difusos, energía superficial.

(4hs Mariana Rojas, Patricio Velez)

Práctico 2:

A) Cálculo de propiedades estructurales, tales como parametro de red, distancia interatomica, bulk modulus, compresibilidad, de un sólido cristalino en funcion de diferentes parametros tales como pseudopotenciales, numero de ondas planas y muestreo en el espacio recíproco.

B) Cálculo y comparación de estructuras de bandas y graficos de densidad de estados total y proyectadas en sistemas metalicos, semiconductores y aislantes. Obtención del valor del band gap. Realización de correcciones en las estructuras de bandas usando el metodo LDA+U.

(4 hrs Jimena Olmos Asar, Fabio Negreiros, Martin Zoloff-Michoff).



Práctico 3:

A) Construcción y optimización de las geometrías de una molécula adsorbida sobre una superficie. Uso mixto de coordenadas cartesianas y coordenadas internas. Determinación de la energía de adsorción. Análisis del enlace: densidad de estados, densidad electrónica diferencial,

B) Estudio de una reacción sobre una superficie. Construcción y optimización de geometrías adecuadas para los productos. Búsqueda del camino de reacción utilizando el método de la banda elástica (NEB). (4hrs **Germán Lener, Federico Soria, Germán Soldano**).



Metodología de evaluación

Examen teórico. Desarrollo de un proyecto computacional

(X) Obligatoria () Optativa () Sin evaluación

Bibliografía general y específica.

- The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation
José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal. J. Phys.: Condens. Matter 14, 2745-2779 (2002), arXiv:cond-mat/0111138, 8 Nov 2001.
- Density Functional Theory of Atoms and Molecules, R.G. Parr y W. Yang, Oxford University Press, New York, 1989.
- Modern Quantum Chemistry, A. Szabo y N. S. Ostlund, Dover, 1996.
- Theory of the inhomogeneous electron gas, S. Lundqvist y N. H. March, Plenum, 1983.
- R. Parr y W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford U. P. 1989.
- Density Functionals: Theory and Applications, Editado por E. Joubert, Springer 1998, Capítulos 2 y 6.
- Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. Editado por C. Pisani, Springer-Verlag 1996.
- Electronic Structure. Basic theory and practical methods. Richard M. Martin, Cambridge University Press, 2004.