

## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Año	2023	Semestre	2do semestre
Nombre del Curso			
<b>Introducción a los métodos de modelado computacional en ciencias de los materiales.</b> Aprobado por expediente por la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP como curso de postgrado válido para doctorado (Exp. 0700-012329/17-000). Reacreditado en 2023 (expediente Nro. 0700-000026/2023-000)			
Profesor Responsable (indicando las horas que participa en el dictado de clases)			
Dr. Leonardo Errico (40 h)			
Docentes Participantes (indicando las horas que participa en el dictado de clases)			
Dr. Ricardo Faccio (Profesor Visitante) (30 h). Dra. Susana Ramos (Profesor Visitante) (30 h). Dr. Eitel L. Peltzer y Blancá (30 h). Dr. Leonardo Errico (40 h). Dr. Arles V. Gil Rebaza (30 hs). Dra. Valeria Ferrari (30 hs).			
Duración Total (en horas)		50	
Modalidad (Teórico, teórico-práctico, seminario, etc)		Teórico - práctico.	
Tipo de evaluación prevista		Realización de un trabajo final usando las herramientas de cálculo presentadas en el curso, presentación de monografía y defensa de la misma.	
Especificación clara si se lo considera válido para cubrir exigencias del Doctorado.			
Sí.			
Fecha de dictado	6/9/2023-29/2/2024	Cupo de alumnos	-
Inscripción desde	7/2023	Hasta el día	8/2023
Exigencias y requisitos de inscripción			
Licenciados en Física, Física Médica, Química, Ingenieros, o carreras afines			
Arancelamiento			
NO	X	SÍ	
Montos		-	
Destino de los fondos		-	
Mecanismo de pago		-	
Breve resumen de los objetivos y contenidos			



La ciencia de materiales computacional ha evolucionado ampliamente y hoy en día es capaz de predecir diversas propiedades de materiales (propiedades electrónicas, vibracionales, ópticas, magnéticas, químicas, etc.) y procesos, que permiten el diseño de materiales mejorados para aplicaciones tecnológicas específicas. El modelado y simulaciones computacionales de materiales también encuentran un lugar prominente junto a las investigaciones experimentales. Algunas de las modernas técnicas experimentales a menudo requieren de simulaciones computacionales a fin de interpretar los datos de forma exclusiva, o para obtener un resultado cuantitativo en lugar de sólo uno cualitativo. Por ejemplo, imágenes de STM y AFM frecuentemente requieren simulaciones por computadora para ayudar a identificar diferentes especies atómicas.

En este curso se busca introducir a los estudiantes en los métodos computacionales ab initio y técnicas de simulación que se aplican actualmente para el modelado de diversos tipos de materiales y procesos, con especial énfasis en Nanomateriales, Dispositivos Semiconductores y propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas e hiperfinas de los mismos. Se desarrollarán los aspectos fundamentales de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), aplicada principalmente para caracterizar el comportamiento y propiedades de materiales sólidos. Se espera poder brindar el conocimiento necesario que permita a los estudiantes conocer las potencialidades y limitaciones de la metodología, como para que sean capaces de llevar adelante estudios teóricos y experimentales en sistemas de interés.

Los objetivos específicos de este curso son:

1. Desarrollar los fundamentos de los métodos ab initio basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) para el modelado atómico de materiales;
2. Describir las técnicas de simulación más ampliamente usadas en el modelado computacional.
3. Mostrar cómo estos métodos de modelado y técnicas de simulación son aplicados para entender la estructura fundamental de la materia, y su correlato con propiedades y comportamiento;
4. Introducir a los estudiantes en el manejo de algunos de los códigos de modelado ab initio y semiempíricos más utilizados en la actualidad (wien2k, Vasp, ab init, Lammmps).
5. Desarrollo de temas especiales y aplicaciones prácticas en diversas áreas de la Física del Estado Sólido y Cs. de los Materiales (fenómenos superficiales y catálisis, dispositivos semiconductores, nanomateriales, bio-modelado, modelado termodinámico, fenómenos de transporte y excitaciones, etc.

[1] K. Honkala et al., Science 307, 555 (2005)

[2] K. Kang, Y.S. Meng, J. Breger, C.P. Grey, G. Ceder, Science 311, 977 (2006)

[3] C.-C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, A. Barbu, Nature Materials 4, 68 (2005)

[4] Y. Sugimoto et al., Nature 446, 64 (2007)

[5] F. Esch et al., Science 309, 752 (2005)

#### Contacto con el responsable

Dirección	Instituto de Física La Plata (IFLP). Diag. 113 y 63, S/N, La Plata.		
Teléfono	0221- 4764351 (personal)	Fax	
Correo electrónico	<a href="mailto:errico@fisica.unlp.edu.ar">errico@fisica.unlp.edu.ar</a> , <a href="mailto:eitelpyb@ing.unlp.edu.ar">eitelpyb@ing.unlp.edu.ar</a>		

Adjuntar programa detallado de actividades

El curso se dictará desde septiembre a noviembre (2 clases por semana, 40 horas en total) más un mes para la realización del trabajo final. En el marco del curso se dictarán seminarios dictados por especialistas. Estará dividido básicamente en cuatro partes:

*Primera parte:* consistirá en el desarrollo de clases teóricas, en las que se presentarán los fundamentos de los métodos de modelado computacional ab initio basados en la Teoría de la Funcional Densidad. Se dedicará para ello dos clases (1er. día, mañana y tarde, 6 horas de clases en total). El segundo día de clases será dedicado al desarrollo y fundamentos de métodos de modelado empírico y técnicas de simulación (2do. día, mañana y tarde, 6 horas de clase).

*Segunda parte:* la modalidad del dictado será compartida entre clases teóricas, sobre las características generales de diferentes códigos de modelización y simulación de materiales. Se realizarán clases prácticas, mediante la utilización de computadoras, empleando diferentes programas de modelado y simulación, Vasp, Wien2k y QE para materiales. Para esta etapa se dedicarán las siguientes cuatro clases del curso (3er. y 4to. días: 12 horas en total). En función de las posibilidades, se podrá dividir al grupo de estudiantes en función de sus intereses y necesidades, para trabajar en cada uno de los programas de cálculo disponibles.

*Tercera parte:* se basará en el desarrollo de temas especiales y aplicaciones específicas a través de seminarios dictados por especialistas invitados (5to. día, mañana y tarde).

*Cuarta parte:* constituye la etapa de evaluación que consistirá en el desarrollo de una actividad práctica por parte de los alumnos, la presentación de una monografía, y las consultas correspondientes. El desarrollo de la parte práctica abarcará el tiempo equivalente a cinco clases del curso (15 horas en total).

## **PROGRAMA DETALLADO DE CONTENIDOS Y ACTIVIDADES:**

### **Teorías.**

1- Introducción al estudio de la materia condensada. Tipos de sólidos, su clasificación. Teoría de muchos cuerpos. Teoría de la funcional densidad.

2- Ondas planas, ondas planas linealizadas, potenciales completos y pseudopotenciales. Aproximación de Born-Oppenheimer. El problema de correlación e intercambio. Las Ecuaciones de Kohn y Sham. Resolviendo las ecuaciones: El método full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW). Pseudopotenciales. Propiedades estructurales, electrónicas, y magnéticas. Minimización estructural, fuerzas, momentos magnéticos, propiedades hiperfinas (corrimiento isomérico, gradiente de campo eléctrico, campo hiperfino). Metales, óxidos semiconductores, volumen y superficie. Espectros absorción de rayos X (XANES). Estimación de la barra de error en los Cálculos.

3- Potenciales de correlación e intercambio. Aproximación de densidad local (LDA), de gradientes generalizados (GGA), funcionales híbridas. Ventajas y desventajas. Costo computacional.

4- Introducción al magnetismo y origen de las propiedades magnéticas en materiales. El magnetón de Bohr. Espintrónica. Ecuaciones DFT para sistemas polarizados en espín. Tipos de materiales magnéticos: electrones localizados versus electrones itinerantes. Ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo y magnetismo no colineal. Modelos de Stoner, de Hubbard, de Heisenberg. Efecto Kondo e interacción RKKY. Mapeo en hamiltonianos-modelo para evaluar constantes mediante cálculos DFT. Sistemas magnéticos explorados con DFT: heteroestructuras de óxidos, manganitas, transporte polarizado en espín por nanotubos de carbono, ferromagnetismo a temperatura ambiente en nitruro de galio manganeso.

5- Propiedades vibracionales, espectro fonónico y diagramas de dispersión. Aproximación de desplazamientos finitos y la Teoría del Funcional de la Densidad Perturbada (DFPT). El código Phonopy, propiedades vibracionales y termodinámicas. Si bulk y nanoestructuras de óxido de Titanio.

6- Termofísica ab initio en la aproximación cuasi-armónica. Efectos anarmónicos. Espectro de frecuencias dependiente del volumen. La aproximación cuasi-armónica (QHA). Parámetro de Grüneisen. Contribuciones electrónicas. Cálculo de propiedades termodinámicas en la QHA: capacidad calorífica a presión constante, coeficiente de expansión térmica, entropía y energía libre de Gibbs. Aplicaciones: propiedades vibracionales y termodinámicas de compuestos intermetálicos binarios del tipo  $\text{TMaXb}$ , ( $\text{TM} = \text{Cu, Ni}$ ;  $\text{X} = \text{In, Sn, Sb}$ ).

### **Tutoriales (prácticas hands-on)**

Práctica 1- El código Quantum-Espresso. Instalación. Criterios de convergencia. Archivo de entrada. Ejecución en paralelo. Elección de pseudopotencial, energía de corte, densidad de corte, sampleo de la zona de Brillouin, número de puntos  $k$ . Optimización del parámetro de red, estructura de bandas, densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS), densidad de carga. Práctica

Práctica 2- Sistemas Magnéticos.  $\text{Fe(BCC)}$ . Influencia del smearing en sistemas magnéticos. Estructura de bandas, DOS, PDOS. Magnetismo colineal y no-colineal. Cálculos fixed spin moment (FSM).

Práctica 3- Optimización de sistemas con grados de libertad internos. Cálculos de relajación con celda variable (vc-relax). Sistemas semi-periódicos (superficies), relajación superficial.  $\text{Au(001)}$  y  $\text{Au(110)}$ .

Práctica 4: Más allá de GGA. DFT+U: caso del  $\text{NiO}$  y  $\text{FeO}$ . Funcionales híbridas: B3LYP, PBE0, HSE06, GAU, meta-GGA (TB-mBJ). Estudio del Si y  $\text{NiO}$ .

Práctica 5- Propiedades vibracionales y térmicas en aproximación armónica. Introducción al código Phonopy. Archivos de entrada y salida. Generación de super-celdas con desplazamientos finitos. Construcción de la matriz de constantes de fuerzas y archivo de conjunto de fuerzas. Densidad de estados fonónica, diagrama de dispersión, propiedades termodinámicas y representación irreducible. Efecto del uso de super-celdas con desplazamientos finitos versus el uso de DFPT. Cálculos espectroscópicos: IR y Raman.

Práctica 6- Propiedades termodinámicas del Si la aproximación QHA. Curva  $E$  vs  $V$ . Generación de super-celdas con desplazamientos simétricos a diferentes volúmenes en torno al equilibrio a  $T=0$  K. Cálculo de fonones para distintos volúmenes. Cálculo de propiedades termodinámicas del Si: capacidad calorífica a presión constante, módulo de compresión, coeficiente de expansión térmica, parámetro de Grüneisen en función de la temperatura.



El siguiente cuadro resume la organización del curso:

Septiembre		Horas
Miércoles	Viernes	
6- Unidad 1	8- Unidad 1	4
13- Unidad 1	15- Unidad 1	8
20- Sin actividad, semana RAFA	22- Sin actividad, semana RAFA	
27- Unidad 2	29- Unidad 2	12
Octubre		
4- Unidad 3	6- Unidad 3	16
11- Práctica 1	13- Feriado	20
18- Clase adicional. Superficies.	20- Revisión de la práctica 1, práctica 2	22
25- Unidad 4	27- Práctica 3	26
Noviembre		
1- Unidad 4	3- Práctica	30
8- Unidad 5	10- Unidad 5	34
15- Práctica 5	17- Práctica 6	38
22- Unidad 6 Fecha límite para informar el tema a desarrollar en el trabajo final	24- Unidad 6.	36
29- Unidad 6		
Diciembre.		
Lunes 4, martes 5, miércoles 6		
X workshop on novel methods for electronic structure calculations.		
Hasta 22/12/2023: Realización del trabajo final y presentación del informe discusión		
Febrero 2024.		
Discusión del informe con los profesores, corrección y cierre del curso.		

**Conferencias dictadas en el marco del X Workshop for Electronic Structure Calculations y que formaron parte del curso:**

El X Workshop for Electronic Structure Calculations este workshop se desarrolla en forma bienal desde 2005 y es organizado por los profesores a cargo del curso de postgrado. El libro de resúmenes y la información del workshop se pueden encontrar en:

<https://congresos.unlp.edu.ar/xwnmesc/>

- Jorge Kohanoff – Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde”, Universidad Politécnica de Madrid, Spain. Electronic stopping in liquid water, water vapor, and ice.

- Dominique Mombrú – Área Física, Facultad de Química, Universidad de La República, Uruguay. Studies of doped systems of poly(3-hexylthiophene) (P3HT).

- Jorge Sofo – Department of Physics, Department of Materials Science and Engineering, and Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, Penn State, USA. Generalized Quantum Langevin Equation for Transport: The Case for Interband Coherences in the Electrical Conductivity.

- Helena Petrilli – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brazil. Interfacial interdiffusion and formation of skyrmions: Pd/Co/Pd as a test case.

- Luciana Fernández Werner – Área Física, Facultad de Química, Universidad de La República, Uruguay. Low dimensional structures derived from  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  ( $n=1-9$ , A=alkali metal or H) layered titanates and titanium oxides.



- Stefaan Cottenier – Center for Molecular Modeling, University of Ghent, Belgium. Testing the hell out of DFT codes with virtual oxides.
- Alfredo Juan – Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Argentina. A theoretical study of ethyl formate adsorption on CaO (001).
- M. Verónica Ganduglia Pirovano – Institute of Catalysis and Petroleochemistry, CSIC, Madrid, Spain. Assessment of Density Functional Approximations for correlated oxides surface chemistry: The case of CO bound to CeO<sub>2</sub> surfaces.
- Paolo Giannozzi – Scuola Normale Superiore, Pisa, Italy. Trends in software for electronic structure calculations.
- Gustavo Scuseria – Rice University, Houston – Texas, USA. Methods for Strong Electron Correlation.
- Sergio Koval – Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, Argentina. Ab initio molecular dynamics and path integral Monte Carlo simulations of the ferroelectric phase transition in KDP.
- Ana Valencia – Physics Department, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Germany. Optical properties of perfluorotetracene (PFT) crystal polymorphs and Perfluoropentacene (PFP) co-crystals.
- Iván Arellano – Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. Dependence of the formation energy with the Kohn-Sham solution method and exchange-correlation functional for the XN (X=Al, Ga, In) semiconductors.
- Rubén Pérez – Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain. Molecular identification with high-resolution AFM images, DFT simulations and deep learning.
- Dario Estrín – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina. QM-MM simulations using the ANI machine learning potential: assessment of embedding schemes.
- Iván Miranda – Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Uppsala, Sweden. Spin-lattice couplings and Gilbert damping with ab-initio accuracy.
- Ana María Llois – Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina. Xth edition of “Novel Methods for Electronic Structure Calculations”.
- Adrián Bonivardi – Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé, Argentina. Unraveling Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis by Oxides: The Dynamic Duo of Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory.
- Martín Zoloff-Michoff – Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Química, Universidad de Córdoba, Argentina. “In Silico” Design of Novel Materials for the Next Generation of Lithium Batteries
- Andrés Saúl – Aix-Marseille Université, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, Marseille, France. Magnetic order, magnetic excitations and magnetoelastic interactions in a two-dimensional van-der Waals system.
- Josep M. Oliva-Enrich – Instituto de Química-Física Blas Cabrera (CSIC), Madrid, Spain. A new 2D chemistry of Boron?

### **Bibliografía:**

- D. S. Sholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory. A Practical Introduction, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- P. Giannozzi, et al., Advanced capabilities for materials modeling with QUANTUM ESPRESSO, J. Phys. Condens. Matter 29 (2017) 465901. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79
- E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun. 114 (2000) 15. DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00577-3
- G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.195134
- P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave þ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn, Universitt Wien, Austria, 2018, ISBN 3-9501031-1-2.
- G. Prandini, A. Marrazzo, I. Castelli, N. Mounet, N. Marzari, Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations, Computational Mater. 4 (2018) 1e13. DOI: 10.1038/s41524-018-0127-2.
- D. J. Singh, Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method, Capítulo 4, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/Londres (1994).
- S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction, KU Leuven, Belgium, 2002. ([http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).
- K. Schwarz, Computation of Materials Properties at the Atomic Scale. Selected Topics in Applications of Quantum Mechanics. <http://dx.doi.org/10.5772/59108>
- J. Leszczynski, M. K. Shukla (eds) Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends. Springer Science+Business Media B.V. 2012; Chapter 7, p191-207, ISBN 978-94-007-0918-8.

Trabajos científicos relacionados con cada tema que se discuten en el curso.



Dr. Leonardo A. Errico. DNI 21.892.102. Profesor responsable.  
Prof. Adjunto Universidad Nacional de La Plata.  
Prof. Titular Universidad Nacional del Noroeste de la Pcia. de Buenos Aires.  
Investigador Independiente CONICET.  
Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata.  
Instituto de Física La Plata (IFLP, CONICET).  
CC 67 - 1900 La Plata - ARGENTINA.  
TE: 54 - 221 - 4230122/4247201/4246062  
FAX: 54 - 221 - 4252006  
e-mail: [errico@fisica.unlp.edu.ar](mailto:errico@fisica.unlp.edu.ar)