

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

NMA-209 – MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM MATERIAIS E
NANOESTRUTURAS

DFT+U: elétrons fortemente correlacionados

GUILHERME RIBEIRO PORTUGAL

RA: 23202110260

Santo André - SP

2 de dezembro de 2021

1 Introdução

Por anos, um dos maiores desafios que permeiam a descrição *ab initio* exata de materiais envolve a interação de correlação eletrônica. Em um sistema de N elétrons, a correlação eletrônica, de modo geral, pode ser definida como a influência que movimento e a presença de um elétron exercem sobre o movimento e a presença de todos os outros $N - 1$ elétrons. O termo de correlação é proveniente da matemática estatística e significa que duas funções de distribuição não podem ser tomadas como independentes uma da outra; elas são ditas correlacionadas. Considerando dois elétrons 1 e 2, pode ser dito que a probabilidade de se encontrar o elétron 1 em uma dada posição do espaço depende explicitamente da posição do elétron 2.

De antemão, sabemos que os dois elétrons se repelem de modo inversamente proporcional à distância entre eles, como dita as leis de Coulomb. Além disso, elétrons são férmions, possuindo função de onda antissimétrica e seguindo o princípio de exclusão de Pauli, que impede que dois elétrons de spins paralelos ocupem as mesmas coordenadas espaciais. Por si só, uma descrição que respeite tal vínculo inclui de certa forma um tipo de correlação, normalmente chamada de correlação de Fermi. Por outro lado, a correlação entre as posições espaciais de elétrons com spins anti-paralelos, que ocorre devido à repulsão acima mencionada, é geralmente denominada correlação de Coulomb. [1] De um modo ou de outro, o movimento correlacionado dos elétrons ocorre de modo a reduzir a repulsão eletrônica e portanto é tal que reduz a energia total do sistema. Pode-se dizer que o problema não está no conceito de correlação, mas sim na descrição quantitativa dessa interação e como devemos tratá-la.

Os físicos tendem a exergar a descrição da correlação eletrônica rigorosamente em função da determinação em escala atômica dos termos de repulsão de Coulomb e de interações de troca, bem como da determinação da correlação entre as funções densidade de probabilidade de elétrons individuais. Os químicos costumam dividir a interação em correlação dinâmica (de curto alcance) ou correlação estática (de longo alcance). A correlação dinâmica possui caráter local e atua em distâncias de no máximo um átomo, surgindo das condições intereletrônicas de *cusp* e correspondendo à mistura de configurações excitadas de alta energia. Já a correlação estática distribui os elétrons sobre vários centros em uma molécula ou cristal, de modo que a formação de *clusters* de elétrons em qualquer um dos centros não seja permitida, correspondendo à mistura de configurações de baixa energia quase degeneradas com o determinante de Slater de referência do sistema. Às vezes, encontra-se ainda uma terceira classe denominada correlação de dispersão, de origem puramente eletrostática e associada à interações de multipolo instantâneas entre elétrons de diferentes centros, sendo interações de alcance muito longo, fora do limite de atuação

dos dois tipos mencionados anteriormente. [2, 3]

Independentemente da visão, há uma necessidade clara do desenvolvimento de métodos que descrevam acuradamente a repulsão eletrônica e as interações de correlação, principalmente para elétrons extremamente localizados. O método de Hartre-Fock (HF), por exemplo, apresenta um termo conhecido como interação de "troca exata" que além de introduzir uma correção necessária para cancelar o termo espúrio de auto-interação do termo repulsivo Coulombiano, contabiliza os efeitos do princípio de exclusão de Pauli. Dessa forma, apesar de muitas vezes ser dito como um método que negligencia a correlação, a abordagem de HF carrega consigo os efeitos da correção de Fermi, falhando na descrição dos efeitos da correlação de Coulomb. Muito por isso, a energia de correlação é geralmente definida como a diferença entre a energia exata do sistema (E_{exata}) e a energia de HF em uma base completa (limite de HF)

$$E_{correlação} = E_{exata} - E_{HF}^{\infty}. \quad (1.1)$$

Assim, para tratar a correlação de modo mais acurado, deve-se utilizar algum método pós-HF como "*Configuration interaction (CI)*", "*Møller–Plesset perturbation theory (MP2, MP3, MP4, etc.)*", "*Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)*", dentre outros. Apesar da melhora significativa nos resultados, além das limitações inerentes de cada método, geralmente o alto custo computacional envolvido tanto na tentativa de corrigir a aproximação de um único determinante de Slater quanto na introdução da energia de correlação por meio de teorias de perturbação torna tais métodos (quando) aplicáveis apenas para sistemas relativamente pequenos. [4]

No contexto da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), a interação de correlação está embutida em um funcional de troca e correlação da densidade eletrônica ($E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]$) que nasce naturalmente com o desenvolvimento da teoria e tem a forma de

$$E_{tc}[\rho] = \{T_{int}[\rho] - T_{ni}[\rho]\} + \{E_{int}[\rho] - E_{Hartree}[\rho]\} , \quad (1.2)$$

sendo composto pela diferença da energia cinética (termo da esquerda) e da energia potencial (termo da direita) entre o sistema real interagente e o sistema auxiliar de elétrons independentes proveniente do *ansatz* de Kohn-Sham. Uma vez que o funcional $E_{tc}[\rho]$ seja conhecido em sua forma exata, a densidade e a energia total exatas bem como todas as propriedades do estado fundamental do sistema original de elétrons interagentes poderiam ser calculadas auto-consistentemente. A descrição desse funcional é justamente o maior problema enfrentado atualmente dentro da DFT. [5]

É claro que, primordialmente, sua forma depende de como a densidade eletrônica do sistema é vista. Por exemplo, durante a formulação original das equações exatas da DFT, os próprios Hohenberg e Kohn [6] propuseram uma aproximação que consiste em descrever localmente a E_{tc} do sistema real como a E_{tc} de um gás homogêneo de elétrons (HEG, do inglês *homogenous electron gas*) de mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$. A aproximação da densidade local (LDA, do inglês *local density approximation*) é a mais antiga, mais simples e, de certa forma, uma das mais importantes no cenário da DFT, construindo o funcional ($E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]$) como

$$E_{tc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} , \quad (1.3)$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação de um HEG de densidade $\rho(\mathbf{r})$. A expressão é normalmente separada em

$$E_{tc}[\rho(\mathbf{r})] = E_t[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] , \quad (1.4)$$

onde o termo de troca ($E_t[\rho(\mathbf{r})]$) corresponde ao resultado analítico para um HEG (conhecido como troca de Dirac). Já o termo de correlação ($E_c[\rho(\mathbf{r})]$) têm sido um problema desde os tempos mais primórdios da formulação. O termo foi primeiramente estimado por Wigner, e, atualmente, é comum se implementar as equações parametrizadas por Perdew e Zunger através de cálculos de Monte Carlo quântico. [7]

Nos dias de hoje, existem diversas aproximações de caráter empírico e semi-empírico que visam um tratamento mais acurado para o funcional de troca e correlação na DFT, que transcendem o limite local incluindo correções semi-locais ou não-locais ao termo, como os meta-GGAs e os funcionais híbridos. Alguns desses últimos, por exemplo, se apropriam da expressão de troca exata de HF para descrever parcialmente as interações de troca do sistema. Apesar de descreverem com maior acurácia algumas propriedades dos materiais, principalmente o *bandgap* de materiais isolantes, a grande parte destes funcionais fazem correções no termo de troca, tratando a correlação dentro das aproximações realizadas em funcionais mais simples. Contudo, o problema se torna mais relevante para os materiais denominados "fortemente correlacionados", onde a correlação assume papel fundamental na determinação das propriedades eletrônicas (quando não estruturais) dos sistema, como é o caso dos isolantes de Mott. Introduzir a correlação de modo a evitar o uso de técnicas custosas computacionalmente (como "*Random Phase Approximation (RPA)*" ou cálculos de GW baseados na teoria de perturbação de muitos corpos) vem sendo um dos grandes desafios da área. É nesse contexto que se insere a abordagem de DFT+U, brevemente discutida nas próximas seções.

2 DFT+U

2.1 Isolantes de Mott

Uma das classes de materiais que são classificados como "fortemente correlacionados" e cujas propriedades eletrônicas dependem explicitamente da correlação elétron-elétron são os chamados isolantes de Mott. Em 1937, J. H. de Boer e E. J. W. Vermey [8] observaram que uma série de óxidos de metais de transição que, segundo a teoria convencional de bandas dos sólidos, seriam metálicos eram experimentalmente obtidos como isolantes. Ainda em 1937, N. Mott e R. Peierls propuseram que a falha na teoria convencional de bandas poderia ser entendida ao se considerar as interações de correlação intereletrônicas [9]. Mais tarde, em 1949, N. Mott [10] publicou seu famoso trabalho onde um modelo para o comportamento isolante do óxido de níquel é proposto, dando origem à nomenclatura da classe de materiais com este comportamento.

Representando uma das falhas mais conhecidas e mais investigadas da teoria de bandas, do método HF e da DFT, os isolantes de Mott são ainda hoje muito estudados e, devido à sua complexidade teórica, continuam a despertar o interesse de muitas pesquisas dentro da Física da Matéria Condensada. A modelagem acurada destes materiais necessita da descrição completa do caráter multi-determinante das funções de ondas de N elétrons bem como dos termos de interação multi-eletrônica. Embora saibamos que o funcional exato $E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]$ seria capaz de prever as propriedades do estado fundamental dos isolantes de Mott, a expressão das interações elétron-elétron como funcionais da densidade e o uso de um *ansatz* de partículas não interagentes dificultam e muito a representação desses sistemas através da DFT.

Nos isolantes de Mott, as fortes interações de correlação eletrônica impedem as flutuações de carga necessárias para que o material seja condutor. De modo geral, diz-se que as interações intereletrônicas desencadeiam a ocorrência de momentos locais e que o *gap* no espectro de excitação pode surgir tanto por conta do ordenamento de longo alcance dos momentos pré-formados, o que caracteriza um isolante de Mott-Heisenberg, ou por uma transição de fase quântica induzida por correlações de carga e/ou spin, caracterizando os isolantes de Mott-Hubbard. [11]

Um exemplo clássico desse fenômeno ocorre no óxido La_2CuO_4 (LCO). Em sua estrutura ortorrômbica, experimentos e cálculos teóricos indicam que em cada sítio de cobre existe um único orbital d não-degenerado que determina as propriedades elétricas e magnéticas do estado fundamental do LCO. Como mostra o esquema da Figura 1, este orbital é o $3d_{x^2-y^2}$ e uma vez que íon cobre se encontra na sua forma $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ com a

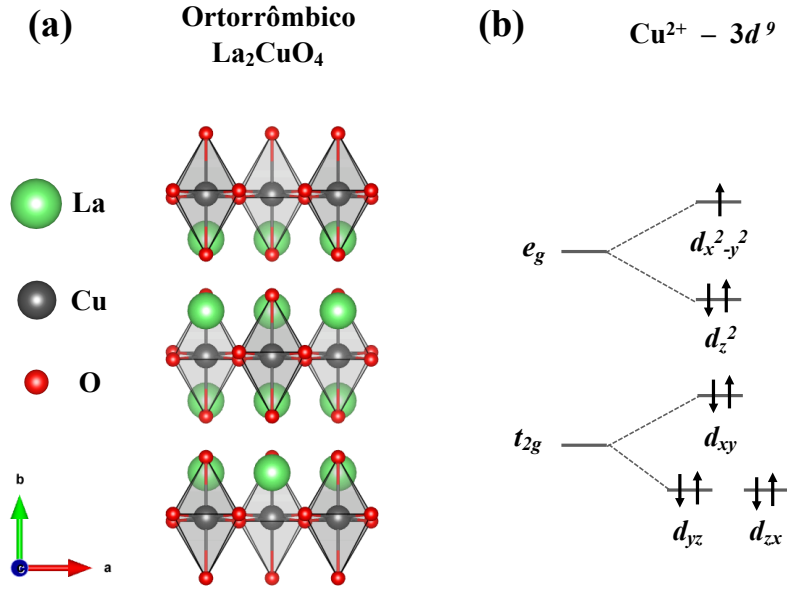


Figura 1 – (a) Estrutura cristalina do La₂CuO₄ em sua fase ortorrômica. Os octaedros CuO₆ estão destacados em cinza. (b) Diagrama esquemático dos orbitais *d* dos íons Cu²⁺. Além da quebra da degenerescência dos orbitais *d* em *e_g* e *t_{2g}*, o efeito Jahn-Teller distorce os octaedros e induz novas quebras de degenerescência devido à estabilização dos orbitais *d_{yz}*, *d_{zx}* e *d_{z²}*.

respectiva banda semi-preenchida, esperaria-se um caráter metálico do material. Entretanto, experimentalmente o LCO é obtido como isolante de *bandgap* de aproximadamente 2 eV. [12] Nesse caso, o comportamento metálico exigiria a delocalização do elétron de valência no orbital $3d_{x^2-y^2}$. Contudo, as fortes interações de correlção eletrônica impedem tal delocalização, localizando o elétron em cada íon de cobre, violando a teoria de bandas convencional e dando origem ao comportamento isolante de Mott do LCO.

Assim como o LCO, uma gama de outros materiais também apresentam tal fenômeno, como é o caso do NiO, MnO, V₂O₃, LaTiO₃ e outros óxidos de metais de transição. Como dito anteriormente, do ponto de vista teórico, isolantes de Mott são tudo menos triviais de serem modelados e descritos. Um dos primeiros (e mais simples) modelos que surgiram para explicar o comportamento de tais materiais foi o modelo de Hubbard, discutido de modo geral na próxima seção.

2.2 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard, introduzido no começo dos anos 60 [13–16] para tratar primordialmente monóxidos de metais de transição com os orbitais $3d$ semi-preenchidos, é um dos modelos mais simples que nos permite ter *insights* de como as interações elétron-elétron podem originar comportamentos isolantes, magnéticos e até mesmo supercondutores em sólidos previstos metálicos segundo a teoria convencional de bandas. Mais tarde, o

modelo serviu de inspiração para tratar problemas inerentes na DFT, dando origem a abordagem de DFT+U, discutida nas próximas seções.

O Hamiltoniano modelo de Hubbard considera algumas aproximações como: (i) existe uma série regular de posições nucleares tomadas como fixas, ou seja, considera uma rede de átomos (sítios) nos quais os elétrons se movimentam; (ii) os átomos são aproximados como uma coleção de sítios, cada um contendo um único nível de energia (orbital), o que é razoável para sólidos com apenas uma banda de energia ao redor da superfície de Fermi; e (iii) as interações mais relevantes são entre elétrons ocupando o mesmo sítio e provenientes apenas dos primeiros vizinhos. Dada tais aproximações, a ideia do modelo de Hubbard é usar um Hamiltoniano que descreva a competição entre dois termos, um termo cinético que descreve o "salto (*hopping*)" dos elétrons entre sítios vizinhos e um termo repulsivo Coulombiano que age contra a delocalização eletrônica. [17]

Dentro das simplificações do modelo, os sítios descritos pelo Hamiltoniano de Hubbard (HH) são limitados pelo princípio de exclusão de Pauli a quatro configurações distintas. Os sítios podem estar vazios, ocupados por um elétron de spin "*up*", ocupados por um elétron de spin "*down*" ou ocupados por dois elétrons com spin anti-paralelos. Caso dois elétrons (necessariamente de spins anti-paralelos) tentem ocupar o mesmo orbital, assume-se que a energia aumenta proporcionalmente à um valor U . Caso contrário, ou seja, para sítios vazios ou ocupados por apenas um elétron, o termo U é nulo visto que as interações entre elétrons em orbitais de sítios distintos é negligenciada.

Já o termo que permite o *hopping* dos elétrons entre os sítos, associado à energia cinética dos mesmos, é expresso por meio da destruição de um elétron em determinado sítio e a criação de um elétron de mesmo spin no sítio vizinho. A escala de energia que controla o salto dos elétrons é dada pela integral de transferência t , determinada pela sobreposição das funções de onda do par de átomos vizinhos. Usando a notação da segunda quantização que denota o operador de criação (aniquilação) de um elétron de spin σ no orbital do sítio i por $c_{i,\sigma}^\dagger$ ($c_{i,\sigma}$), o HH pode ser escrito, em sua forma simplificada, como

$$H_{Hubbard} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_{i=1}^N N^{I\uparrow} N^{I\downarrow}, \quad (2.1)$$

onde $N^{I,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ é operador numérico que conta o número de elétrons de spin σ no orbital do sítio i . O primeiro termo refere-se a energia cinética e favorece a delocalização dos elétrons, como mostra a figura 2 (a), descrevendo a aniquilação de um elétron de spin σ no orbital do sítio i e sua criação no sítio j (ou vice-versa), onde a notação $\langle i, j \rangle$ indica que o salto é permitido apenas entre os primeiros vizinhos. O segundo termo refere-se à energia de interação elétron-elétron (na tentativa de modelar os efeitos de correlação), favorecendo a localização de Mott e sendo proporcional ao produto dos números de ocupação de estados

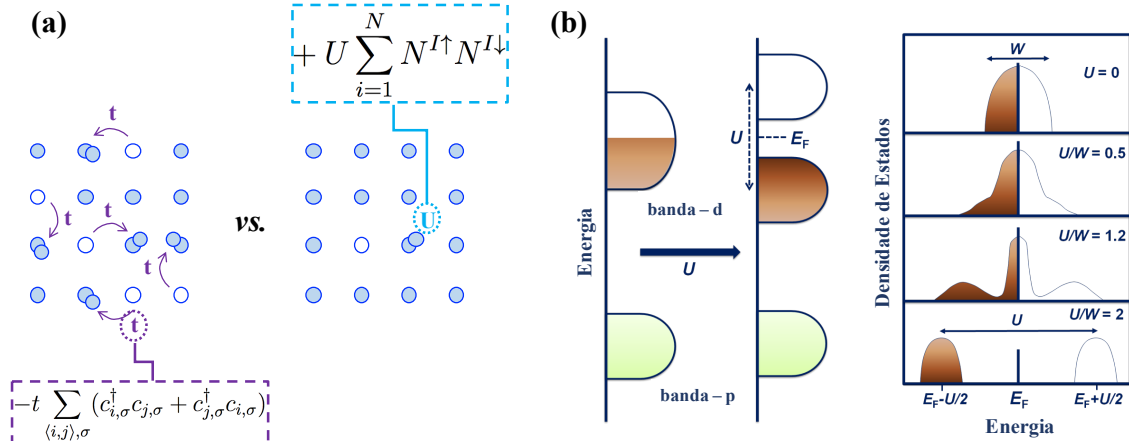


Figura 2 – (a) Representação esquemática da competição entre os termos cinético t e de repulsão Coulombiana U modelada pelo Hamiltoniano de Hubbard. (b) No painel da esquerda, representa-se o efeito da inclusão do termo de U no diagram de bandas esquemático de um metal com orbital d semi-preenchido. No painel da direita, o efeitos de diferentes cenários na competição U vs. t são ilustrados na densidade de estados de um isolante de Mott. O termo cinético está embutido na largura de banda W , onde $W \propto t$ de acordo com a aproximação "tight-binding" para elétrons independentes (imagem adaptada da ref. [19]).

no mesmo sítio. O termo varre todos os sítios do sistema e adiciona uma energia U ("U de Hubbard") caso o sítio se encontre duplamente ocupado por elétrons de spins opostos. [18]

O termo cinético que representa o salto dos elétrons e o termo de repulsão Coulombiana U em cada sítio são os parâmetros mínimos necessários para descrever o comportamento dos isolantes de Mott. Os termos competem de modo que a razão entre eles determina as propriedades eletrônicas do estado fundamental destes materiais, exemplificado na figura 2 (b). Quando $t \ll U$, os termos cinéticos, minimizados pela delocalização eletrônica, são superados pelas interações Coulombianas de curto alcance, ou seja, pelo custo energético de se ocupar um orbital de determinado sítio com dois elétrons de spins anti-paralelos, e o material apresenta caráter isolante. Mesmo em condições de semi-preenchimento quando a teoria de bandas presumiria um material metálico, as flutuações de carga não são permitidas pois os elétrons não possuem energia cinética suficiente para superar a repulsão de outros elétrons em sítios vizinhos. Quando $t \gg U$, por outro lado, os elétrons tendem a se encontrarem delocalizados e as aproximações da esfera da DFT geralmente descrevem bem o material.

É baseado no modelo de Hubbard e em outros problemas intrínsecos da DFT, que surge a abordagem da DFT+U para a descrição de sistemas onde a presença de elétrons fortemente correlacionados possui influência determinística nas propriedades físico-químicas do material. A ideia geral e os aspectos fundamentais da abordagem são discutidos no decorrer das próximas seções.

2.3 DFT + U: correções aditivas de Hubbard

Primeiramente proposto para o funcional local da densidade, na forma LDA+U, o acoplamento de correções aditivas "+U" à funcionais genéricos da DFT é uma das abordagens de correção mais simples que foi formulada tendo em vista uma melhor descrição de sistemas correlacionados. A ideia foi introduzida por Anisimov e colaboradores [20] e consiste meramente em separar o sistema em dois subsistemas: elétrons de valência em orbitais s e p que podem ser tratados por funcionais locais ou semi-locais padrões da DFT; elétrons de valência em orbitais localizados d e f para os quais passa-se a utilizar parte do HH para descrever seu comportamento "fortemente correlacionado". Dessa forma, uma correção *ad-hoc* pode ser incorporada na expressão da energia total do sistema, que pode ser escrita como

$$E_{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hub}[(n_{m_l}^{I,\sigma})] - E_{DC}[N_{nl}^{I,\sigma}] , \quad (2.2)$$

onde o termo corretivo "U de Hubbard" é aplicado nos números de ocupação n para cada número quântico magnético m_l de cada orbital selecionado nl em cada sítio atômico I . Juntamente com a correção proveniente do Hamiltoniano modelo de Hubbard, um termo de *double-counting* que depende da ocupação total daquele orbital ($N_{nl}^{I,\sigma}$) deve ser subtraído da energia total. Esse termo modela a contribuição dos elétrons correlacionados a partir de uma aproximação de campo médio do termo E_{Hub} e é usado para compensar a energia de correlação já contabilizada no Hamiltoniano padrão da DFT, evitando uma contagem dupla da mesma. [21] Uma vez que não há expressões explícitas e exatas do funcional $E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]$, há uma dificuldade intrínseca relacionada à modelagem do termo E_{DC} . A abordagem mais utilizada atualmente é a do limite completamente localizado (FLL, do inglês "*fully localized limit*"), que expressa o termo como

$$E_{DC}[N_{nl}^{I,\sigma}] = \sum_I \left[\frac{U_{nl}^I}{2} N_{nl}^I (N_{nl}^I - 1) - \frac{J^I}{2} \sum_{\sigma} N_{nl}^{I,\sigma} (N_{nl}^{I,\sigma} - 1) \right] , \quad (2.3)$$

onde N_{nl}^I é o número total de elétrons localizados no orbital selecionado nl e $N_{nl}^{I,\sigma}$ é o número de elétrons com determinado spin σ também naquele orbital. Nessa abordagem, além do termo "U de Hubbard" que representa o potencial de Coulomb "blindado", um termo de troca J também é levado em consideração, agindo em elétrons com spins paralelos. [22]

A formulação FLL da DFT+U introduzida inicialmente [23, 24] tinha como ideia principal aplicar somente o termo repulsivo Coulombiano do HH aos elementos da diagonal principal da matriz de ocupação de cada orbital selecionado, de modo que o termo possuía

o formato de

$$E_{Hub} = \sum_I \left[\frac{U_{nl}^I}{2} \sum_{m,\sigma \neq m'\sigma'} n_m^{I,\sigma} n_{m'}^{I,\sigma'} \right], \quad (2.4)$$

no qual $n_m^{I,\sigma}$ refere-se ao número de ocupação de cada orbital localizado selecionado, identificados pelo índice de cada sítio atômico I , estado m e spin σ . Nesse caso, ignora-se todos os termos que não os da diagonal principal da matriz, tomando $n_m^{I,\sigma} = n_{mm}^{I,\sigma}$. A definição dos números de ocupação depende primordialmente da implementação formal das rotinas de DFT. Normalmente, os códigos de DFT calculam tais ocupações projetando os orbitais de Kohn-Sham baseados em ondas planas em um conjunto de bases localizadas (ϕ_m^I), como

$$n_{mm'}^{I,\sigma} = \sum_{\mathbf{k},v} f_{\mathbf{k},v}^\sigma \langle \psi_{\mathbf{k},v}^\sigma | \phi_{m'}^I \rangle \langle \phi_m^I | \psi_{\mathbf{k},v}^\sigma \rangle, \quad (2.5)$$

onde $\psi_{\mathbf{k},v}^\sigma$ representam as funções de onda eletrônicas de valência (com índices de pontos k , bandas e spin dados por \mathbf{k} , v e σ , respectivamente) e $f_{\mathbf{k},v}^\sigma$ os números de ocupação dos estados de Kohn-Sham governados pela distribuição de Fermi-Dirac. Tais ocupações representam uma média dos operadores numéricos do HH original aplicados nos múltiplos orbitais ocupados do sistema, tomando uma aproximação de campo médio. O uso dessas ocupações é um pré-requisito na junção do modelo de Hubbard com a DFT, assim como o uso do produto dos números de ocupação (equação 2.4) ao invés do valor esperado dos quadrupletos dos operadores de criação e aniquilação. [25]

Entretanto, apesar de representar essencialmente a ideia de correção da DFT+U, a formulação acaba sendo invariante sob a rotação do conjunto de base dos orbitais atômicos. O problema foi inicialmente resolvido por uma formulação invariante rotacionalmente apresentada por A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen [26], considerada a mais completa versão da DFT+U e que inclui interações eletrônicas não-locais e dependentes explicitamente dos orbitais selecionados. Todavia, S. L. Dudarev e colaboradores [27], a partir da formulação anterior, vieram a introduzir alguns anos depois uma versão mais simples da DFT+U que ainda atualmente é mais comumente implementada. Nessa formulação, considera-se um termo efetivo $U_{eff} = U - J$ e, normalmente, negligencia-se os termos de troca ($J = 0$) para se obter a expressão mais conhecida da abordagem DFT+U

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{1}{2} \sum_{I,\sigma} \sum_{nl} U_{nl}^I \left\{ \text{Tr}[\mathbf{n}_{nl}^{I,\sigma} (1 - \mathbf{n}_{nl}^{I,\sigma})] \right\}, \quad (2.6)$$

na qual $\mathbf{n}_{nl}^{I,\sigma}$ é a matriz de ocupação dos estados localizados no orbital nl selecionado, do sítio atômico I e de spin σ , e U_{nl}^I é o parâmetro efetivo que modela a repulsão elétron-elétron. Tomando a primeira derivada de E_{DFT+U} em relação às ocupações, obtêm-se a contribuição da adição do termo de Hubbard no potencial efetivo de Kohn-Sham

$$V_{Total}^\sigma = V_{DFT}^\sigma + \sum_{I,nl} \sum_m \frac{U_{nl}^I}{2} (1 - 2n_m^{I,\sigma}) |\phi_m^I\rangle \langle \phi_m^I|. \quad (2.7)$$

Nota-se que: quando o número de ocupação dos orbitais é $n_m^{I,\sigma} < \frac{1}{2}$, o potencial torna-se repulsivo (positivo); por outro lado, quando o número de ocupação é tal que $n_m^{I,\sigma} > \frac{1}{2}$, o potencial assume caráter atrativo (negativo). Em outras palavras, a conclusão é de que a correção aditiva baseada no modelo de Hubbard e proposta pela abordagem DFT+U para sistemas com elétrons "fortemente correlacionados", de modo geral, encoraja a localização eletrônica de Mott (favorecendo (penalizando) ocupações maiores (menores) que meio) e desencoraja ocupações fracionárias de orbitais com caráter localizados. [21,25] Os diferentes efeitos da implementação da abordagem DFT+U serão discutidos na próxima seção, em função de determinados materiais.

3 Aplicações

3.1 FeO

O primeiro exemplo que demonstra bem a ideia por trás da junção do Hamiltoniano modelo de Hubbard com a DFT é o tratamento do óxido de ferro (FeO), um típico isolante de Mott. O uso de funcionais padrão da DFT, como os baseados na aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês "*generalized gradient approximation*"), resultam em um comportamento metálico uma vez que tendem a superestimar a delocalização dos elétrons de valência do sistema, como mostra a densidade de estados (DOS) no painel da esquerda na figura 3. Por outro lado, a introdução de um parâmetro $U = 4.3$ eV que incrementa uma melhor descrição das interações intereletrônicas em cada sítio permite a obtenção de um estado fundamental isolante para o sistema (painel da direita da figura 3), abrindo um *bandgap* entre os estados Fe *d* de spin minoritário, que são justamente responsáveis pela localização de Mott no FeO. [28]

É interessante discutir nesse caso que, embora o FeO seja uma sistema que necessite de uma discussão muito mais profunda que envolve inclusive a diminuição da simetria da rede e a quebra da equivalência de estados *d* de um mesmo plano, a função e ideia geral da implementação dos métodos de DFT+U fica bem clara. Os orbitais que possuem elétrons com spins minoritários e cujos números de ocupação $n_m^{I,\sigma} \leftarrow 0$ sofrem uma penalização energética e se desocupam completamente, enquanto os números de ocupação $n_m^{I,\sigma} \rightarrow 1$ são favorecidos e portanto completamente ocupados. O resultado é a abertura de um *bandgap* de energia finito entre os estados Fe *d* de spin minoritário cuja magnitude é aproximadamente o valor do parâmetro U utilizado.

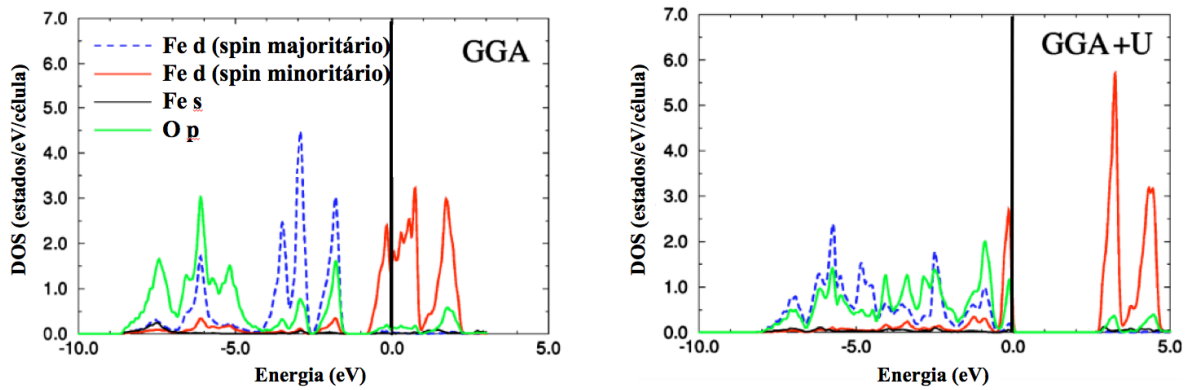


Figura 3 – DOS projetada por orbital do FeO, comparando a descrição errônea da DFT padrão que implementa o GGA como funcional de troca e correlação (painel da esquerda) com a introdução das correções aditivas de Hubbard (painel da direita), em uma abordagem GGA+U (imagem adaptada da ref. [28]).

3.2 CeO_2 (IV)

Um outro exemplo de um comportamento típico corrigido pela abordagem DFT+U pode ser observado no óxido de cério (IV) (CeO_2) quando o mesmo possui uma vacância de oxigênio. *A priori*, com exceção da subestimação de seu *bandgap* (falha bem conhecida na DFT e discutida brevemente no próximo exemplo), a descrição das propriedades eletrônicas do CeO_2 por meio de cálculos de DFT padrão não é um grande problema, uma vez que ambos orbitais Ce $5d$ e $4f$ encontram-se desocupados.

Entretanto, no estudo de defeitos pontuais neste óxido, um problema emerge devido à delocalização exagerada típica de funcionais locais e semi-locais como o LDA e os GGAs. É sabido que, quando presente em um cristal, defeitos de vacância tendem a promover localização de carga, originando estados eletrônicos localizados na estrutura de bandas do material. A figura 4 mostra a comparação entre os resultados obtidos para o CeO_2 com uma vacância de oxigênio, calculado utilizando somente GGA (painel superior) e com GGA+U (painel inferior), como exposto nas referências [30] e [31]. Nota-se que, muito além de abrir um *bandgap* de energia, a introdução das interações elétron-elétron em cada sítio de acordo com a ideia do modelo de Hubbard também promove a localização de carga. No painel da superior, observa-se que o GGA resulta na delocalização da carga da vacância ao redor dos quatro átomos de Ce que a circundam (também observado na DOS, onde

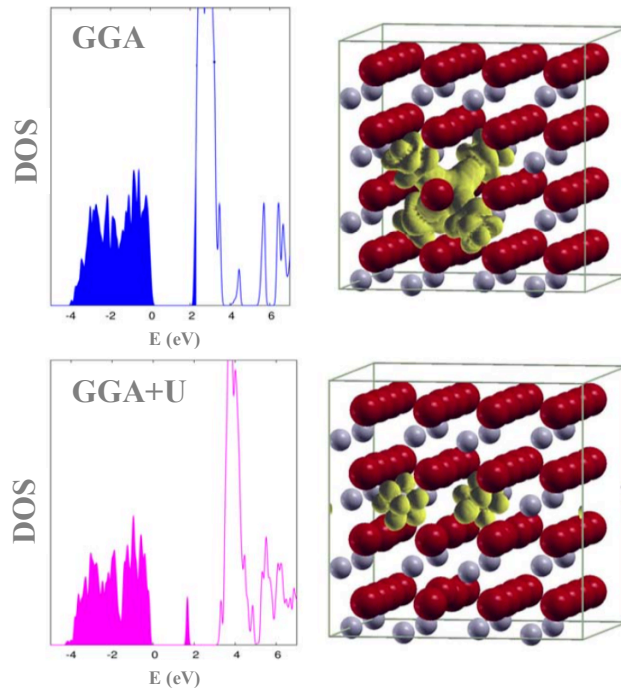


Figura 4 – Comparação dos resultados obtidos para o CeO_2 (IV) quando os cálculos de DFT são feitos utilizando-se um funcional padrão GGA (painel de cima) e incrementando-se as correções de Hubbard segundo a rotina GGA+U (painel de baixo). (imagem adaptada da ref. [29]).

o estado delocalizado encontra-se na banda de condução do material). A implementação do GGA+U favorece a localização dos estados eletrônicos em apenas dois átomos de Ce que permeiam o defeito, originando estados bem localizados no meio do *bandgap* do óxido, como mostra sua DOS, no painel inferior da figura 4.

Por fim, vale a pena destacar que para o óxido de cério (III) (Ce_2O_3), devido à mudança no estado de oxidação do Ce, que passa de Ce^{4+} para Ce^{3+} , resulta na semi-ocupação de orbitais Ce 4*f* com um caráter extremamente localizado. Nesse cenário, as rotinas de DFT padrão voltam a falhar, fornecendo um estado fundamental metálico para o material. [32] A necessidade de abordagens como o DFT+U que incluem, de certa forma, as interações intereletrônicas locais fica evidente, reforçando o papel fundamental das mesmas na descrição das propriedades eletrônicas de materiais "fortemente correlacionados", como já citado no exemplo do FeO.

3.3 TiO_2

As aplicações da abordagem de DFT+U na investigação de óxidos de metais de transição iniciais, como os óxidos de titânio (TiO_2) levantam pontos interessantes. A figura 5 mostra a DOS das fases anatase e rutilo calculadas por meio de rotinas de DFT implementadas com o funcional padrão PBE-GGA, com o funcional híbrido HSE e de acordo com o método DFT+U. Pode-se observar que assim como no exemplo anterior de CeO_2 , funcionais como o GGA resultam no correto comportamento isolante do TiO_2 porém subestimando o valor de seu *bandgap*. O uso de funcionais híbridos e da DFT+U corrigem esse valor aproximadamente da mesma maneira. Entretanto, um íon Ti^{4+} no

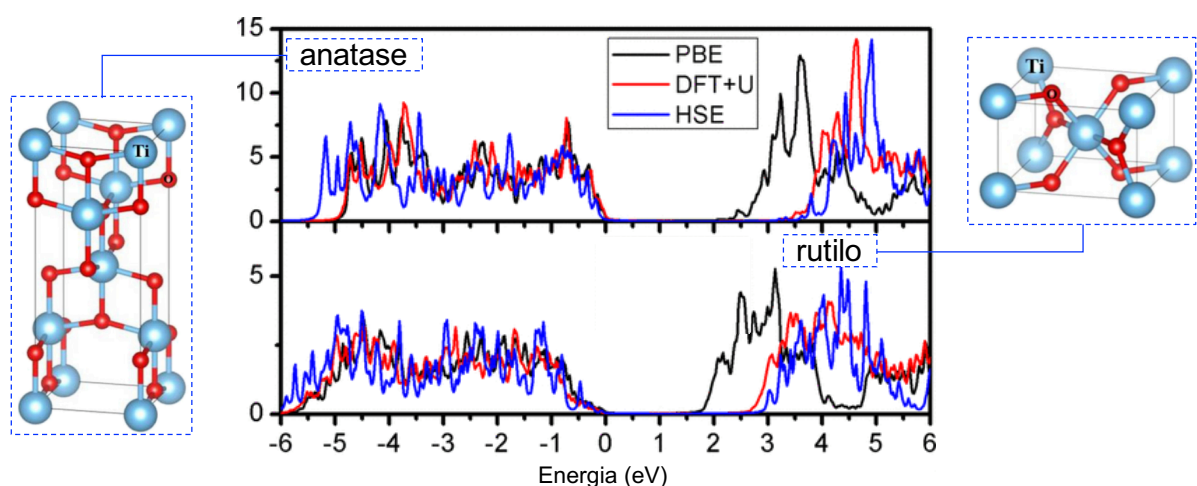


Figura 5 – DOS calculada para as fases anatase e rutilo do TiO_2 utilizando diferentes metodologias. Nota-se que o uso de funcionais híbridos (linha azul) e da abordagem DFT+U (linha vermelha) corrigem o *bandgap* do óxidos aproximadamente da mesma forma quando comparados à rotinas padrão da DFT implementadas com o funcional PBE-GGA (linha preta). (imagem adaptada da ref. [33]).

TiO₂ não apresenta ocupações parciais de seus orbitais d considerando a interação Ti-O como puramente iônica. Assim, é de se questionar o motivo pelo qual a abordagem DFT+U ajusta o valor do *bandgap* do material para valores mais próximos aos obtidos experimentalmente.

O que ocorre nesse caso pode ser explicado pelo fato de que as ligações Ti-O, na verdade, possuem um caráter extremamente covalente, o que indica uma forte hibridização entre os estados Ti-3*d* e O-2*p*. A utilização de funcionais como GGA acabam superestimando a delocalização da carga proveniente da hibridização Ti-O. A introdução do parâmetro U consegue manter o caráter dos orbitais atômicos Ti d e ao mesmo tempo diminuir a sobreposição efetiva da hibridização entre os estados Ti-3*d* e O-2*p*, o que ajusta o *bandgap* do óxido. Para uma discussão completa em função de como a DFT+U influencia na quebra do campo cristalino e na estabilidade das fases do TiO₂, recomenda-se a leitura da referência [34].

4 Considerações Finais

Após essa breve discussão sobre a abordagem corretiva da DFT+U, algumas considerações finais devem ser feitas com a intenção de esclarecer alguns pontos importantes que permeiam a metodologia.

Primeiramente, vale a pena pontuar que sob a perspectiva da estrutura eletrônica dos materiais, um dos propósitos iniciais de quando a DFT+U (LDA+U) foi formulada era corrigir o formato não-físico da curva de energia *vs.* número de elétrons que se obtêm com funcionais do tipo LDA ou GGAs. [29] É sabido que o funcional exato de energia possui discontinuidades em função do número de elétrons do sistema, devendo exibir um comportamento aproximadamente linear frente a adição e remoção de elétrons. Funcionais de $E_{tc}[\rho(\mathbf{r})]$ aproximados como o LDA e GGAs não apresentam tais discontinuidades e por isso variam suavemente com o número de elétrons, tendendo à um mínimo próximo à ocupações fracionárias e menor em magnitude do que se esperaria para o funcional exato. Visto que a correção de Hubbard, principalmente em sua formulação mais simples (negligenciando o termo de troca J), acarreta em uma descontinuidade no potencial para quando os números de ocupação são inteiros, a ideia de somar as duas curvas numa tentativa *ad-hoc* de se recuperar a linearidade do funcional exato pode parecer razoável o bastante. De fato, as correções aditivas do U de Hubbard recuperam parcialmente esse caráter. [35] Tal fato, juntamente com a otimização do custo computacional oferecido pela técnica frente à outras abordagens como funcionais híbridos, tem sido a maior justificativa do uso da DFT+U como uma metodologia, talvez não tão elegante, de ajuste de *bandgap* ao longo dos últimos anos.

Um segundo ponto que deve ser levantado é que alguns cuidados devem ser tomados quanto ao uso do termo *correlação* e ao dizer que a DFT+U representa uma junção da DFT com o modelo de Hubbard. Primeiro, o Hamiltoniano modelo original de Hubbard contém um termo associado à integral de transferência t e a energia cinética dos elétrons que de maneira alguma é incluído na DFT+U. O que é feito, na verdade, é uma apropriação apenas do termo corretivo de repulsão U . Enquanto que no modelo original o termo é aplicado para um único par de elétrons e de fato representa repulsão intereletrônica, na DFT+U o termo representa um potencial de uma única partícula local e aplicado para um banda inteira de elétrons d ou f , causando um deslocamento em energia de acordo com seus números de ocupação. Após uma série de considerações matemáticas necessárias para tornar o problema tratável, o formato final da DFT+U e a eliminação da curvatura fictícia do perfil de energia gerado por funcionais de troca e correlação padrão fazem o método parecer mais com uma correção de auto-interação do que uma tratativa justificável através do termo *correlação*. [36]

Por fim, mas não menos importante, é o fato de que os resultados obtidos na DFT+U são extremamente dependentes tanto da escolha do termo de *double-counting* quanto do parâmetro U_{eff} implementado. Como discutido durante o trabalho, o primeiro é geralmente expresso dentro da abordagem FLL. Todavia, o parâmetro U_{eff} implementado na DFT+U, em tese, deve ser calculado para cada sistema de interesse. Na prática, o parâmetro pode ser obtido por uma série de técnicas, sendo uma das mais comuns a de "resposta-linear". Sem considerar que a implementação de técnicas distintas para a obtenção do U_{eff} inerentemente resultam em valores próximos porém não idênticos, o valor final também é dependente de uma série de detalhes técnicos e físicos. A escolha do conjunto de bases localizadas a ser utilizado (orbitais atômicos, funções de Wannier, entre outras) e do funcional padrão de troca e correlação (LDA, GGAs ou outros) influenciam fortemente o valor final do parâmetro. Além disso, apesar do custo computacional não ser tão alto, os processos podem apresentar outras dificuldades como sensibilidade a ruídos numéricos. [37] Portanto, uma prática que vem sendo cada vez mais difundida na literatura, embora que controversialmente, tem sido o ajuste manual semi-empírico do parâmetro U_{eff} , em busca de uma boa concordância com os valores experimentais de uma dada propriedade de interesse e usando o mesmo valor para avaliar outros aspectos do sistema. Atualmente, muitos trabalhos têm apenas utilizado valores de U_{eff} já reportados como "eficientes" para determinados elementos, simplesmente negligenciando a etapa de obtenção *ab initio* do parâmetro. No fim das contas, os valores de U_{eff} não são completamente transferíveis mesmo quando trata-se de um mesmo elemento. Ainda, tais práticas não permitem estudar como as interações expressas pelo parâmetro mudam sob condições físicas específicas, como durante reações químicas ou transições de primeira ou segunda ordem. [29]

Referências

- 1 EVARESTOV, R. A. *Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. v. 153.
- 2 BECKE, A. D. Density functionals for static, dynamical, and strong correlation. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 138, n. 7, p. 074109, 2013.
- 3 BENAVIDES-RIVEROS, C. L.; LATHIOTAKIS, N. N.; MARQUES, M. A. Towards a formal definition of static and dynamic electronic correlations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 20, p. 12655–12664, 2017.
- 4 ZLATAR, M.; GRUDEN, M. Introduction to ligand field theory and computational chemistry. In: *Practical approaches to biological inorganic chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 17–67.
- 5 MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- 6 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 7 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- 8 BOER, J. H. de; VERWEY, E. J. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, IOP Publishing, v. 49, n. 4S, p. 59, 1937.
- 9 MOTT, N.; PEIERLS, R. Discussion of the paper by de boer and verwey. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, IOP Publishing, v. 49, n. 4S, p. 72, 1937.
- 10 MOTT, N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, IOP Publishing, v. 62, n. 7, p. 416, 1949.
- 11 GEBBHARD, F. *The Mott Metal-Insulator Transition: Models and Methods*. [S.l.]: Springer-Verlag, New York, 1997.
- 12 HARUTA, M. et al. Atomic resolution chemical bond analysis of oxygen in La_2CuO_4 . *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 8, p. 083712, 2013.
- 13 GUTZWILLER, M. C. Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals. *Physical Review Letters*, APS, v. 10, n. 5, p. 159, 1963.
- 14 KANAMORI, J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. *Progress of Theoretical Physics*, Oxford University Press, v. 30, n. 3, p. 275–289, 1963.
- 15 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.

- 16 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands iii. an improved solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 281, n. 1386, p. 401–419, 1964.
- 17 GEBHARD, F. Metal—insulator transitions. *The Mott Metal-Insulator Transition*, Springer, p. 1–48, 1997.
- 18 SCALETTAR, R. T. An introduction to the hubbard hamiltonian. *quantum materials: experiments and theory*, v. 6, 2016.
- 19 BISWAS, A.; KIM, K.-S.; JEONG, Y. H. Metal-insulator transitions and non-fermi liquid behaviors in 5d perovskite iridates. In: *Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. [S.l.]: IntechOpen, 2016.
- 20 ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Physical Review B*, APS, v. 44, n. 3, p. 943, 1991.
- 21 KULIK, H. J. Perspective: Treating electron over-delocalization with the dft+u method. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 142, n. 24, p. 240901, 2015.
- 22 BULTMARK, F. et al. Multipole decomposition of lda+u energy and its application to actinide compounds. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 3, p. 035121, 2009.
- 23 ANISIMOV, V. I. et al. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 23, p. 16929, 1993.
- 24 SOLOVYEV, I.; DEDERICH, P.; ANISIMOV, V. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in rb. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 23, p. 16861, 1994.
- 25 COCCIONI, M. The lda+u approach: a simple hubbard correction for correlated ground states. *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation*, Verlag des Forschungszentrum Julich Julich, Germany, v. 2, 2012.
- 26 LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995.
- 27 DUDAREV, S. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsda+u study. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 3, p. 1505, 1998.
- 28 COCCIONI, M.; GIRONCOLI, S. D. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the lda+u method. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 3, p. 035105, 2005.
- 29 HIMMETOGLU, B. et al. Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda+u description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 114, n. 1, p. 14–49, 2014.
- 30 FABRIS, S. et al. Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 4, p. 041102, 2005.

-
- 31 FABRIS, S. et al. Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 109, n. 48, p. 22860–22867, 2005.
- 32 LOSCHEN, C. et al. First-principles lda+u and gga+u study of cerium oxides: dependence on the effective u parameter. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 3, p. 035115, 2007.
- 33 JU, M.-G. et al. Origin of high photocatalytic properties in the mixed-phase tio₂: a first-principles theoretical study. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 6, n. 15, p. 12885–12892, 2014.
- 34 DOMPABLO, M. Arroyo-de; MORALES-GARCÍA, A.; TARAVILLO, M. Dft+u calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of tio₂ polymorphs. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 135, n. 5, p. 054503, 2011.
- 35 ZHAO, Q.; IOANNIDIS, E. I.; KULIK, H. J. Global and local curvature in density functional theory. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 145, n. 5, p. 054109, 2016.
- 36 VARIGNON, J.; BIBES, M.; ZUNGER, A. Origin of band gaps in 3d perovskite oxides. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2019.
- 37 KULIK, H. J.; MARZARI, N. Systematic study of first-row transition-metal diatomic molecules: A self-consistent dft+u approach. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 133, n. 11, p. 114103, 2010.