

Minicurso



Introdução à Teoria do Funcional da Densidade (DFT): Fundamentos e Aplicações em Materiais

Prof. Dr. Fernando Pereira Sabino

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São
Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais

fpsabino@usp.br

Sumario

Parte 1 — Fundamentos da DFT

- 1. Introdução
- 2. Muitos corpos
- 3. Conceitos da DFT
- 4. Funções base
- 5. Perguntas e discussão

Parte 2 — Funcionais e aplicações em materiais

- 1. Funcionais de troca e correlação
- 2. Correções físicas: vdW, SOC e DFT+U
- 3. Estruturas polimórficas
- 4. Perguntas e discussão

Parte 1: Fundamentos da DFT

1. Introdução

2. Muitos corpos

3. Conceitos da DFT

4. Funções base

5. Perguntas e discussão



Qual a importância da DFT?

- Predição: Materiais nunca sintetizados podem ser previstos (C_3N_4 – mais duro que o diamante; materiais 2D; supercondutores; ligas de alta entropia; etc).
- Importância econômica: Melhor rodar contas do que tentativa e erro no laboratório.
- Melhor entendimento dos mecanismos fundamentais: estudar propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas, magnéticas, defeitos, etc.
- Ferramenta versátil: Atinge uma grande quantidade de materiais.

Qual a importância da DFT?

- Introdução na indústria: recentemente vem sendo introduzido na indústria.

Exemplo: Mitsubishi, Shell, DuPont, ExxonMobil, Volkswagen, Mercedes-Benz, Samsung, LG, Pfizer, etc.

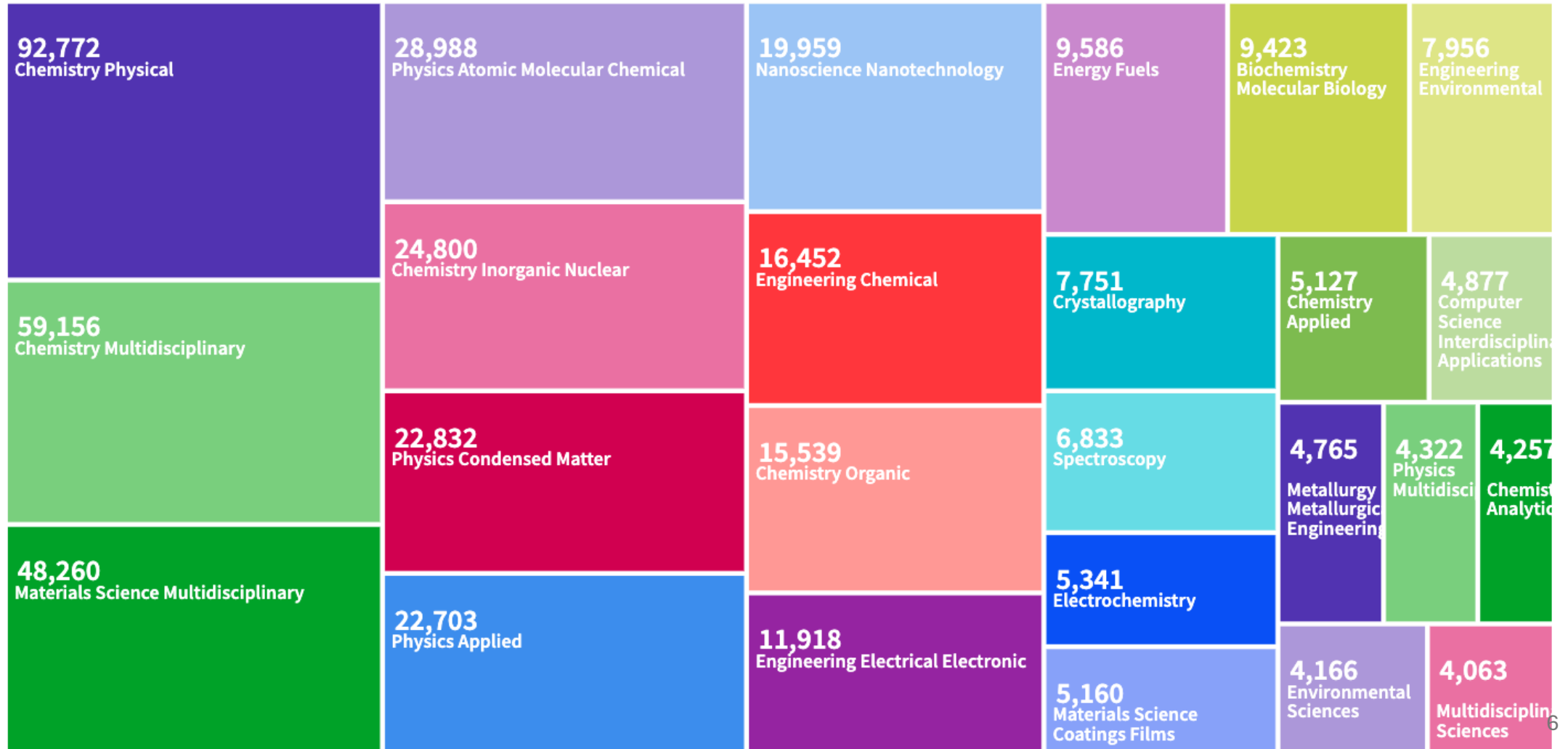


Mercedes-Benz



Áreas de atuação

- Artigos mais citados da história da ciência!



Quantidade de artigos

- Artigos mais citados da história da ciência!



Prêmio Nobel

- Nobel de química (1998): The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between **Walter Kohn** "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry"



Artigo importante

- Físico mais citado da história



John P. Perdew

Professor of Physics, [Tulane University](#)
Verified email at [tulane.edu](#) - [Homepage](#)

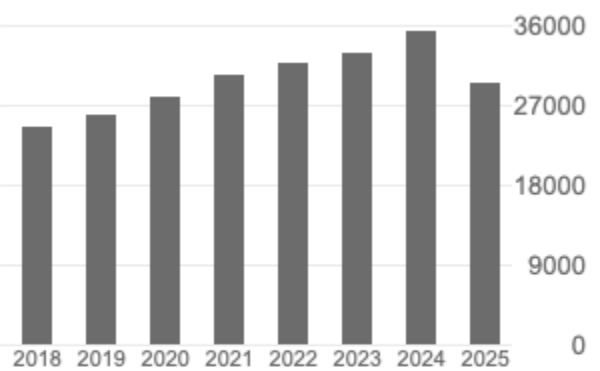
[density functional theory](#) [materials theory](#) [quantum chemistry](#)

FOLLOW

GET MY OWN PROFILE

TITLE	CITED BY	YEAR
Generalized gradient approximation made simple JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof Physical review letters 77 (18), 3865	222508	1996
Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy JP Perdew, Y Wang Physical review B 45 (23), 13244	30318	1992
Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation JP Perdew, JA Chevary, SH Vosko, KA Jackson, MR Pederson, DJ Singh, ... Physical review B 46 (11), 6671	26687	1992
Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems JP Perdew, A Zunger Physical review B 23 (10), 5048	26018	1981

Cited by	VIEW ALL	
	All	Since 2020
Citations	463826	188516
h-index	129	86
i10-index	348	251



Parte 1: Fundamentos da DFT

~~1. Introdução~~

2. Muitos corpos

3. Conceitos da DFT

4. Funções base

5. Perguntas e discussão



O problema de muitos corpos

- Operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Energia cinética

$$\hat{T}_N = - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$$

Interações de Coulomb

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_I^M \sum_i^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_I^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

O problema de muitos corpos (unidades atômicas)

- Operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Energia cinética

$$\hat{T}_N = - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

Interações de Coulomb

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_I^M \sum_i^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_I^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Aproximação de Bohr-Oppenheimer

- Operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

- Elétrons mais leves que os núcleos (energia cinética dos elétrons muito maior que a energia cinética dos núcleos).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

- Separar o Hamiltoniano em dois termos

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}$$

Aproximação de Bohr-Oppenheimer

- Implicação na função de onda

$$\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_I) = \psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_I) \chi_n(\vec{R}_I)$$

- Energia eletrônica

$$\hat{H}_{ele} \psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_I) = E_{ele}(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_I)$$

- Energia total

$$E(\vec{R}_I) = E_{ele} + \sum_I^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Conta de padaria

- Pergunta: qual seria a quantidade de memória necessária para armazenar uma função de onda de **1 elétron**?
- Suposições: função de onda é complexa, necessário utilizar uma variável do tipo “Double” para armazenar: 8 bytes (4 para real e 4 para imaginário).
- Função de onda para **1 elétron**: $\Psi = \Psi(x, y, z)$
- Imagine que vamos discretizar um espaço tridimensional de 5 Å com 100 pontos em cada direção: temos 100^3 pontos e temos uma densidade de 1 ponto a cada 0,05 Å (~5% de uma ligação química).
- Memória: 8 bytes * $100^3 = 8 \times 10^6$ bytes = **8 MB**.

Conta de padaria

- Pergunta: qual seria a quantidade de memória necessária para armazenar uma função de onda de 2 elétrons?
- Função de onda para 2 elétrons: $\Psi = \Psi(x_1, x_2)$
- A função de onda de 1 elétron depende da posição do segundo (emaranhamento). Para cada ponto x_1 do elétron 1, existe 100^3 pontos do elétron 2.
- Memória: 8 bytes por ponto $\Rightarrow 100^6$ bytes = 8 TB!!!!!!!!!!

O SISTEMA COM N ELÉTRONS NÃO É SÓ COMPLICADO, MAS IMPOSSÍVEL!!!!

Método de Hartree (1928)

- Produto de Hartree (problema multieletrônico com N partículas independentes).

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$

- Energia.

$$E_H = \langle \Psi_H | \hat{H}_{ele} | \Psi_H \rangle = \langle \Psi_H | \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi_H \rangle$$

$$E_H[\{\psi_i\}] = \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d^3r_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \int \frac{|\psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_i d^3r_j$$

Método de Hartree (1928)

- Normalização dos orbitais

$$\int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i = 1$$

- Minimização de $E_H[\{\psi_i\}]$ sujeito a condições de normalização

$$\mathcal{L}[\{\psi_i\}] = E_H[\{\psi_i\}] - \sum_i^N \epsilon_i \left(\int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i - 1 \right) \quad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\vec{r}_i)} = 0$$

- Equação de partícula única de Hartree (representação de Schrödinger)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j + v_{ext}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

Método de Hartree (1928)

- Limitações do método de Hartree:
 - 1) Não obedece o princípio de exclusão de Pauli (antissimetria da função de onda).
 - 2) Ignora completamente o efeito de troca entre elétrons de mesmo spin.
 - 3) Não inclui correlação eletrônica (cada elétron sente apenas a densidade média, não as flutuações instantâneas).
- Método de Hartree é conceitualmente importante!!!

Método de Hartree-Fock (1930)

- Função de onda: determinante de Slater.

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

- Energia.

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{ele} | \Psi_{HF} \rangle = \langle \Psi_{HF} | \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{HF} \rangle$$

$$E_{HF} = E_H - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \int \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}_j) \psi_j^*(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i$$

Método de Hartree-Fock (1930)

- Ortonormalização dos orbitais

$$\int \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j^*(\vec{r}_i) d^3r_i = \delta_{ij}$$

- Minimização de E_{HF} sujeito a condições de ortonormalização

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_H(\vec{r}_i) - \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}_j) \psi_j^*(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j + v_{ext}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{HF}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

Método de Hartree-Fock (1930)

- Limitações do método de Hartree-Fock:
 - 1) Não inclui correlação eletrônica (cada elétron sente apenas a densidade média, não as flutuações instantâneas).
- Energia de HF é uma cota superior ao exato valor de energia do estado fundamental.
- Usado para definir a energia de correlação

$$E_{corr} = E_{exato} - E_{HF}$$

Modelo de Thomas-Fermi (1927)

- Tentativa de descrever o sistema quântico com a densidade eletrônica (átomo pode ser aproximado por um gás de elétrons homogêneo).
- Hipótese:
 - 1) O sistema é tratado como **um gás de elétrons degenerado** (de Fermi), não interagente, sob o potencial eletrostático total $v_{ext}(r)$.
 - 2) Localmente, cada região do espaço tem uma densidade $n(r)$, e portanto um **momento de Fermi local** $p_F(r)$.
 - 3) A energia total é uma **função da densidade** $n(r)$, e é obtida integrando quantidades locais.

Modelo de Thomas-Fermi (1927)

- Para um gás de elétrons (com dois spins possíveis por estado de momento), o número de estados até o momento de Fermi $p_F(r)$:

$$n(r) = \frac{2}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3(r)$$

$$p_F(r) = \hbar(3\pi^2 n(r))^{1/3}$$

- Energia cinética

$$\varepsilon_{kin}(r) = \frac{2}{h^3} \int_0^{p_F(r)} \frac{p^2}{2m} 4\pi p^2 dp$$

$$T[n] = \int \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}(r) d^3r$$

$$\varepsilon_{kin}(r) = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}(r)$$

Modelo de Thomas-Fermi (1927)

- Energia potencial

$$V[n] = \int v_{ext}(r)n(r)d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n'(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r'$$

- Energia total

$$E_{TF}[n] = T[n] + \int v_{ext}(r)n(r)d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n'(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r'$$

- Princípio variacional

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E_{TF}[n] - \lambda \left(\int n(r)d^3r - N \right) \right] = 0$$
$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(r) + v_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n'(r')}{|r - r'|} d^3r' = \lambda$$

Modelo de Thomas-Fermi (1927)

- Interpretação física:
 - O primeiro termo é a **energia cinética local** (do gás degenerado).
 - O segundo é o **potencial externo** (do núcleo).
 - O terceiro é o **potencial de repulsão entre elétrons**.
 - O termo λ atua como o **nível de Fermi** (energia química).
- Limitações do modelo de Thomas–Fermi
 - Ignora completamente o **caráter quântico de orbitais** (não há estrutura de camadas nem níveis discretos).
 - Não descreve bem regiões de baixa densidade (caudas da função de onda, ligações químicas).
 - Não inclui efeitos de **troca e correlação**.
 - Mesmo assim, o modelo é **correto no limite semiclassico** (para sistemas muito grandes ou com densidade alta) e serve de **fundamento histórico** para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Parte 1: Fundamentos da DFT

~~1. Introdução~~

~~2. Muitos corpos~~

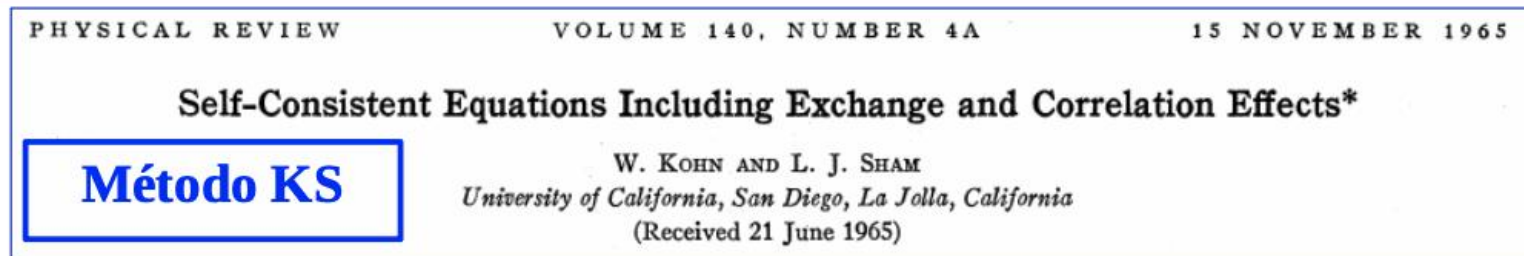
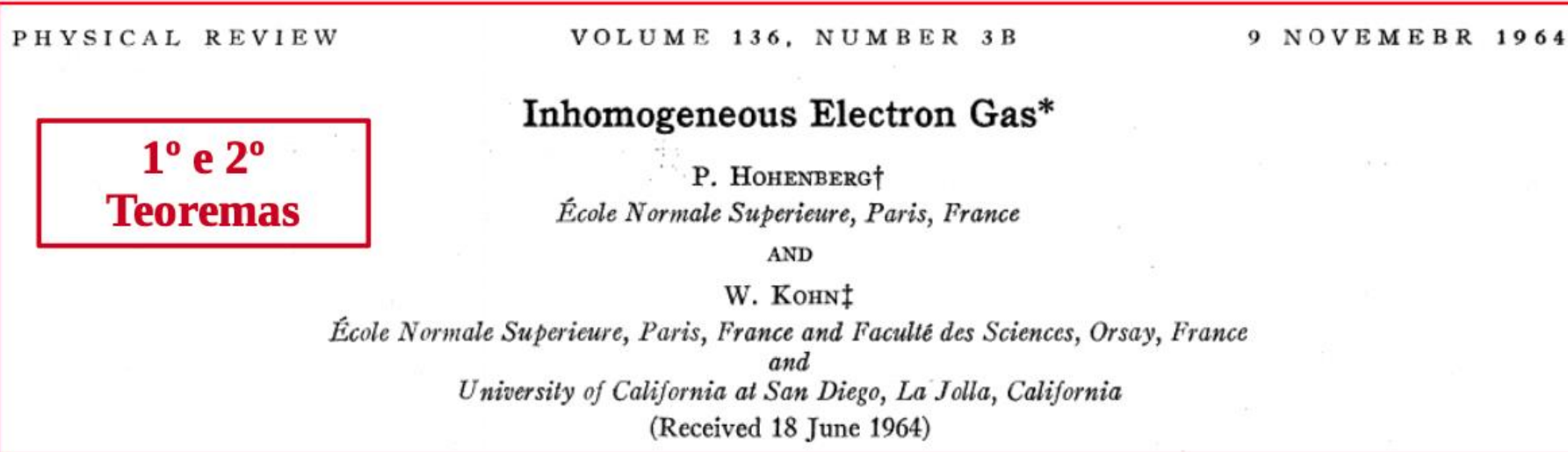
3. Conceitos da DFT

~~4. Funções base~~

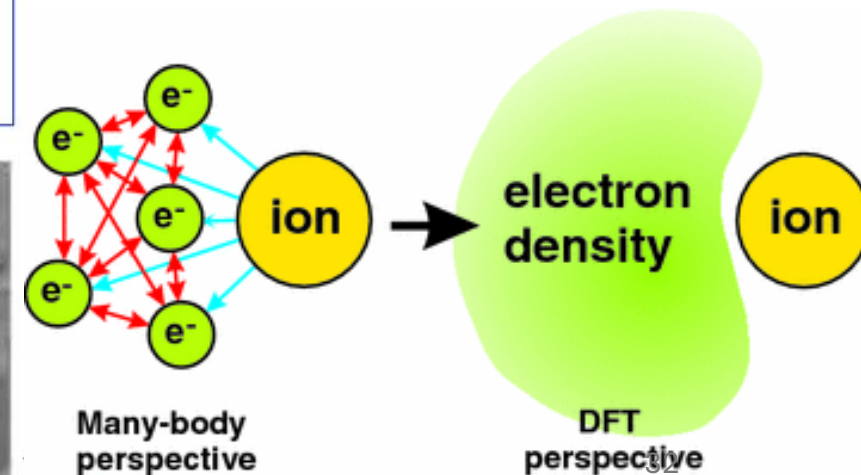
~~5. Perguntas e discussão~~



Teoria do funcional da densidade (DFT)



- **Walter Kohn**
1923 – 2016
- **Pierre Hohenberg**
1934 – 2017
- **Lu Sham**
1938 – está vivo (ainda)

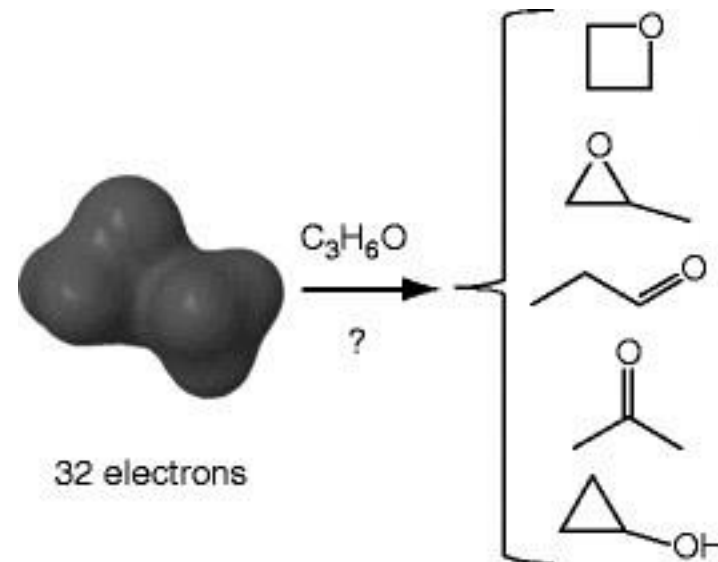


DFT: 1º Teorema

- **1º Teorema:** Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $n_0(r)$ do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos (v_{ext}) para qualquer sistema de elétrons.

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Rightarrow v_{ext}(\vec{r})$$

- O teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o problema original, que depende da função de onda complexa de muitas variáveis, pode ser reformulado para depender apenas da densidade eletrônica, que é uma função de apenas 3 variáveis (\vec{r}).

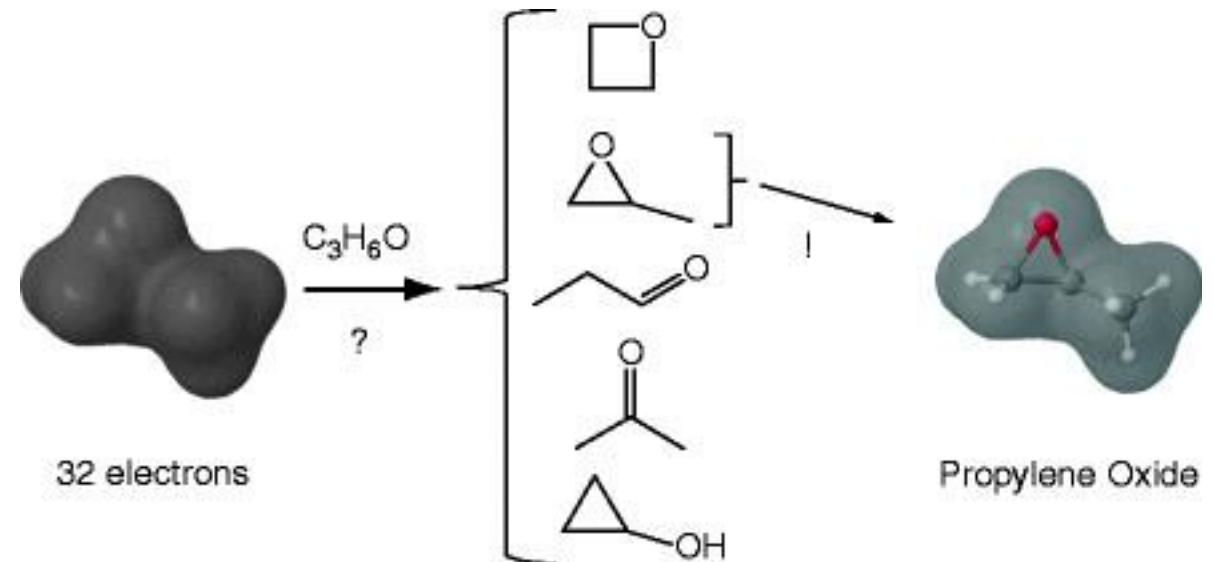


DFT: 1º Teorema

- **1º Teorema:** Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $n_0(r)$ do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos (v_{ext}) para qualquer sistema de elétrons.

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Rightarrow v_{ext}(\vec{r})$$

- O teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o problema original, que depende da função de onda complexa de muitas variáveis, pode ser reformulado para depender apenas da densidade eletrônica, que é uma função de apenas 3 variáveis (\vec{r}).



DFT: 2º Teorema

- **2º Teorema:** A energia do estado fundamental pode ser calculada, em princípio, de modo exato, usando o método variacional envolvendo a densidade eletrônica.

$$E_0[n_0(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{v}_{ext}(r) | \Psi_0 \rangle$$

$$E_0[n_0(\vec{r})] = F_{KS}[n_0(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3r$$

$$F_{KS}[n_0(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} | \Psi_0 \rangle$$

- Substituir o sistema real (interagente) por um sistema **fictício de elétrons não interagentes** que produz a **mesma densidade** $n_0(\vec{r})$.

Funcional universal F_{KS}

- Reescrevendo o funcional de Kohn-Sham:

$$F_{KS}[n_0(\vec{r})] = \langle \hat{T}_S[n_0(\vec{r})] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r})n_0'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n_0(\vec{r})]$$

- $\hat{T}_S[n_0(\vec{r})]$ é energia cinética de um sistema multieletrônico não-interagente com densidade $[n_0(\vec{r})]$.
- $\frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n'(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$ representa a interação Coulombiana (clássica).
- $E_{xc}[n_0(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação. Composto pela **energia de troca** do sistema, a **energia de correlação** multieletrônica, **correção da energia cinética** (diferença entre a energia cinética de um sistema interagente e a energia cinética de um sistema não interagente) além de ser composto pela **correção para a autointeração**.

Equação de Kohn-Sham

- Utilizando o método de multiplicadores de Lagrange:

$$\int n_0(\vec{r}) d^3r - N = 0$$

- Definindo a densidade em função dos orbitais de Kohn-Sham (único elétron).

$$n_0(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n_0^{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{oc}^{\sigma}} \sum_{\sigma} |\varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r})|^2$$

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\vec{r})} \left[E[\{n_0^{\sigma}(\vec{r})\}] - \sum_{\sigma} \epsilon_j^{(\sigma)} \left(\int n_0^{\sigma}(\vec{r}) d^3r - N^{\sigma} \right) \right] = 0$$

Equação de Kohn-Sham

- Equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}^{(\sigma)}(\vec{r}) \right] \varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r}) = \epsilon_j^{(\sigma)} \varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r})$$

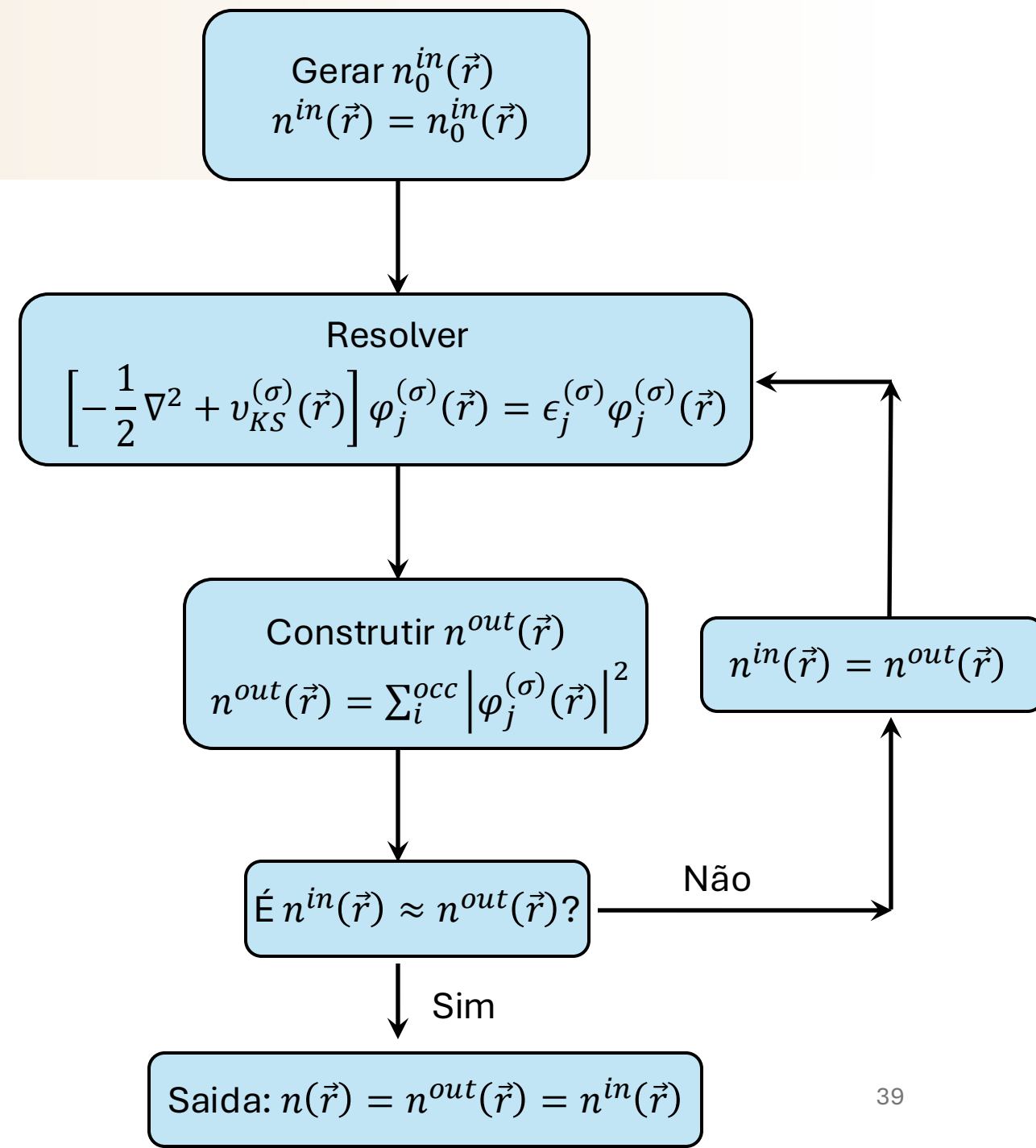
$$v_{KS}^{(\sigma)}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}^{(\sigma)}[n_0^\sigma(\vec{r})]$$

$$v_{KS}^{(\sigma)}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \int \frac{n_0'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n_0^\sigma(\vec{r})]}{\delta n_0^\sigma(\vec{r})}$$

- O resultado é um sistema de elétrons não interagentes que **reproduz exatamente a densidade do sistema real interagente.**

Ciclo auto-consistente

- Condições para resolver o ciclo auto-consistente:
- 1) Conhecer a função base (como descrever os orbitais de Kohn-Sham).
- 2) Conhecer o funcional de troca e correlação.



Parte 1: Fundamentos da DFT

~~1. Introdução~~

~~2. Muitos corpos~~

~~3. Conceitos da DFT~~

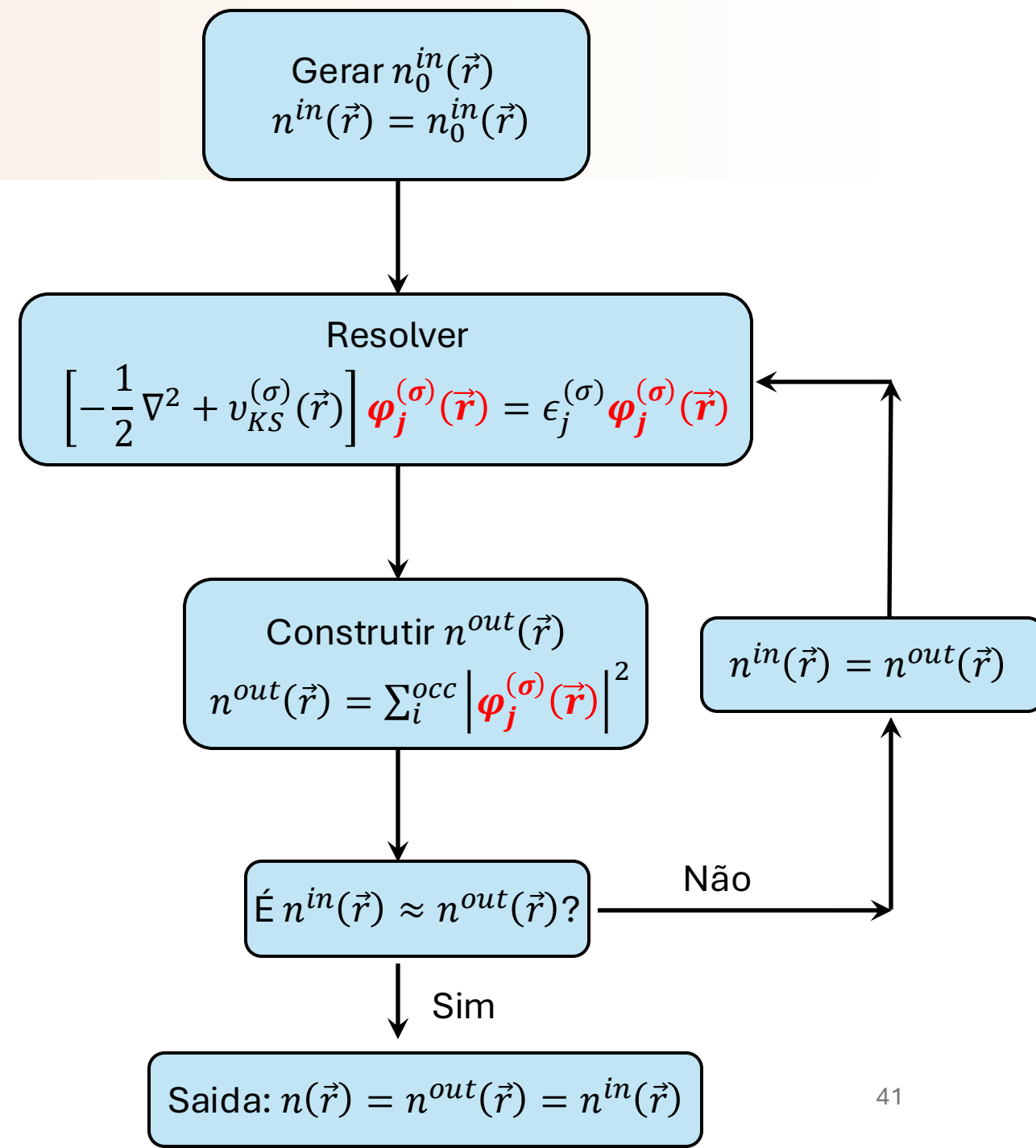
4. Funções base

~~5. Perguntas e discussão~~



Ciclo auto-consistente

- Condições para resolver o ciclo auto-consistente:
- 1) Conhecer a função base (como descrever os orbitais de Kohn-Sham).
- 2) Conhecer o funcional de troca e correlação.

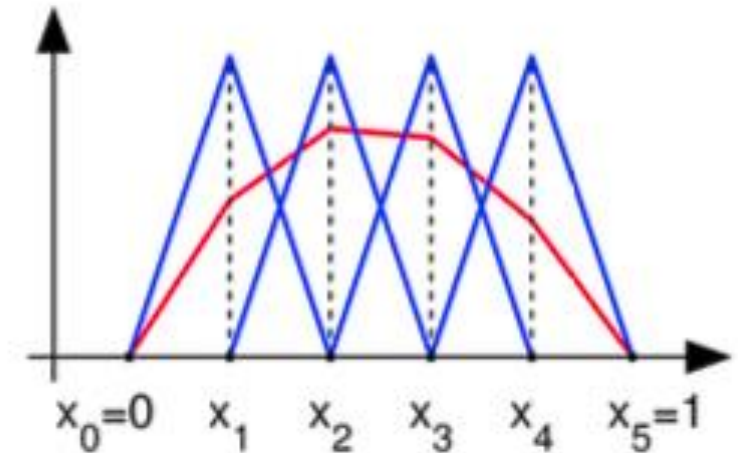


Funções base

- Se quisermos calcular as propriedades de uma molécula ou um sólido cristalinos devemos expandir os orbitais de Kohn-Sham em um conjunto de funções base.
 - Elementos finitos
 - Ondas planas e esféricas
 - Orbitais do tipo de Slater (STOs)
 - Orbitais do tipo gaussiana (GTOs)
 - Orbitais atômicos numéricos

Elementos finitos

- O espaço é dividido em pequenas regiões (elementos), e dentro de cada uma a função de onda é expandida em polinômios locais (funções base locais e compactas).
- Excelente para problemas com geometria complexa, superfícies.
- Muito flexível, mas computacionalmente mais pesado.
- Difícil representar periodicidade.
- Códigos: SIESTA-FEM, MSPARC.



$$f(x) = \sum_{k=1}^4 c_k f_k(x)$$

Ondas planas

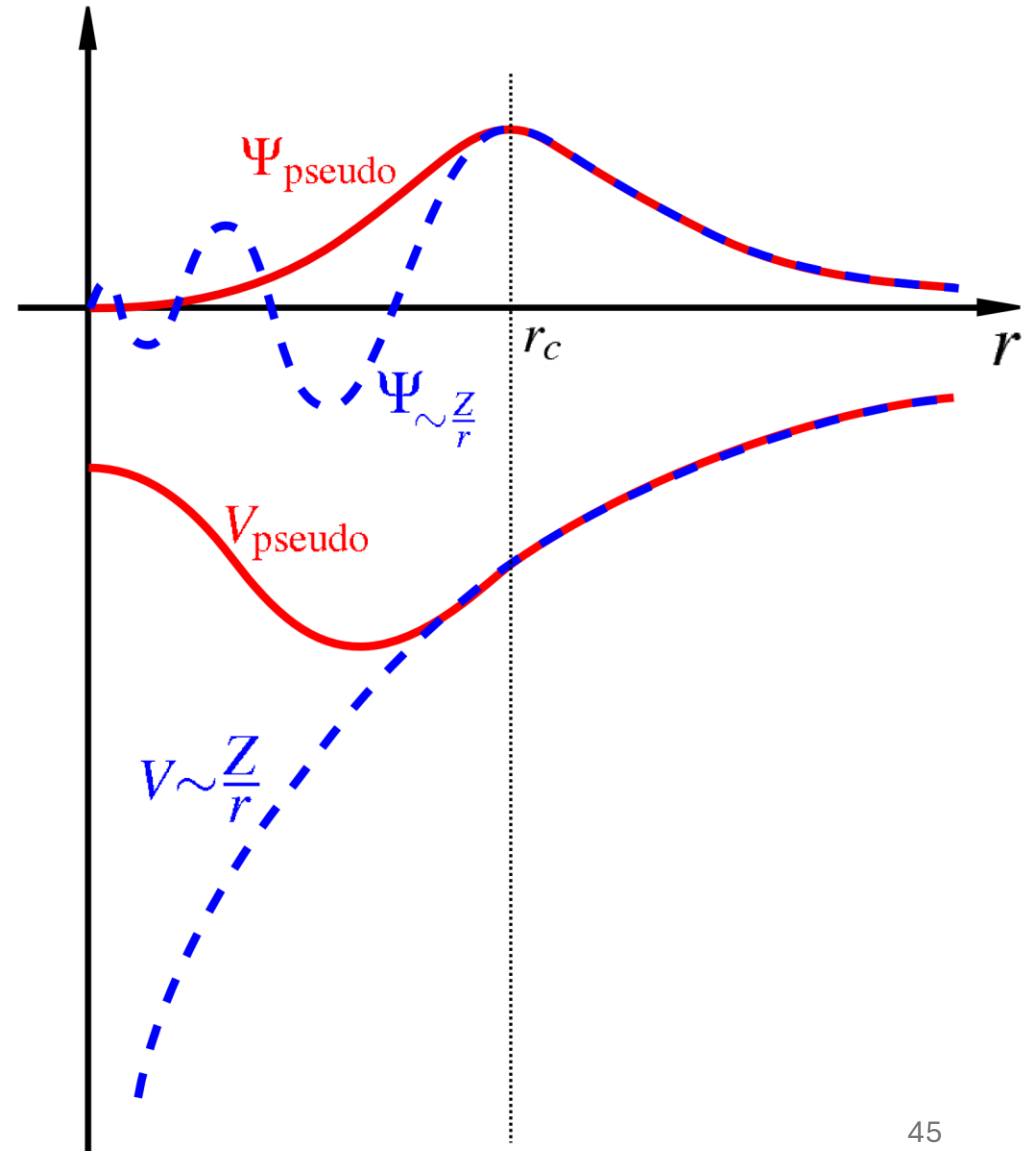
- Para sistemas **periódicos**, os orbitais de KS são expandidos como uma soma de **ondas planas**:

$$\varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r}) = \sum_G c_G e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}}$$

- Naturalmente adaptada a condições periódicas de contorno, ideal para cristais e sólidos.
- Simples de implementar e sistematicamente convergente (basta aumentar o corte de energia).
- Não descreve bem regiões de alta variação local (como perto dos núcleos), por isso se usam pseudopotenciais ou métodos de ondas aumentadas.
- Códigos: VASP, Quantum ESPRESSO, ABINIT.

Pseudopotenciais

- Os elétrons em um átomo podem ser divididos em:
 - **Elétrons de caroço (core)**: fortemente ligados ao núcleo
 - **Elétrons de valência**: mais externos, responsáveis por ligações e propriedades eletrônicas dos materiais.
- O pseudopotencial:
 1. Reproduz corretamente a energia e as funções de onda fora de um certo raio (raio de corte r_c);
 2. Elimina as oscilações rápidas dentro da região do caroço;
 3. Preserva a ortogonalidade entre orbitais de valência e de caroço.

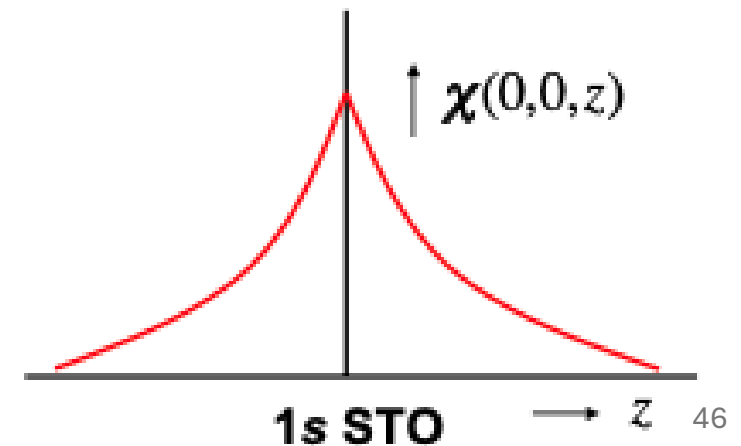


Orbitais do tipo Slater (STOs)

- Funções analíticas que imitam a forma das funções de onda atômicas exatas (do átomo hidrogenoide):

$$\chi(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

- Têm o comportamento físico correto no núcleo ($\propto e^{-\zeta r}$).
- Descrevem bem regiões próximas ao núcleo e caudas exponenciais de orbitais.
- Integrais multicêntricas são difíceis de calcular analiticamente (por isso pouco usadas em grandes sistemas).
- Custo computacional alto
- Códigos: ADF.

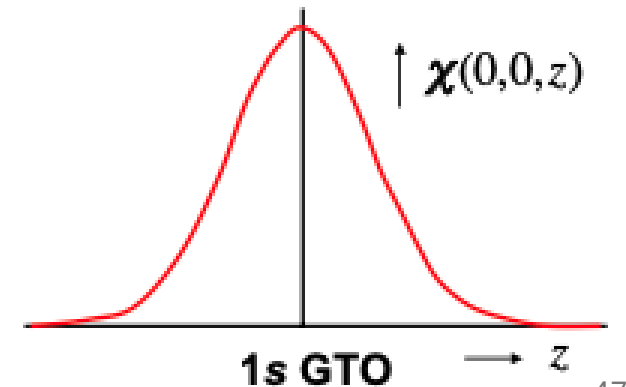


Orbitais do tipo gaussiana (GTOs)

- Funções da forma:

$$\chi(r, \theta, \phi) = Nr^l e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

- Matemática simples: o produto de duas gaussianas centradas em pontos diferentes é outra gaussiana, o que simplifica muito o cálculo das integrais.
- Necessário combinar várias GTOs para reproduzir o decaimento exponencial correto (como o das STOs).
- Códigos: Gaussian, ORCA, GAMESS, Turbomole.



Orbitais atômicos numéricos

- Orbitais resolvidos numericamente (sem forma analítica), obtidos da solução radial do átomo isolado.
- Cada função é tabulada em uma malha radial e truncada em um certo raio de corte.
- Representam com alta fidelidade o orbital real do átomo.
- Podem ser localizadas (ótimo para cálculos lineares em sistemas grandes).
- Flexíveis e mais compactas que ondas planas.
- Necessitam de cuidado na construção (normalização, corte, suavidade).
- Menos transferível entre ambientes diferentes; requer otimização caso a caso.
- Códigos: SIESTA, FHI-aims.

Parte 1: Fundamentos da DFT

~~1. Introdução~~

~~2. Muitos corpos~~

~~3. Conceitos da DFT~~

~~4. Funções base~~

5. Perguntas e discussão



Parte 1: Fundamentos da DFT

1. Introdução
2. Muitos corpos
3. Conceitos da DFT
4. Funções base
5. Perguntas e discussão



Parte 2: Funcionais e aplicações em materiais

1. Funcionais de troca e correlação

2. Correções físicas: vdW, SOC e DFT+U

3. Estruturas polimórficas

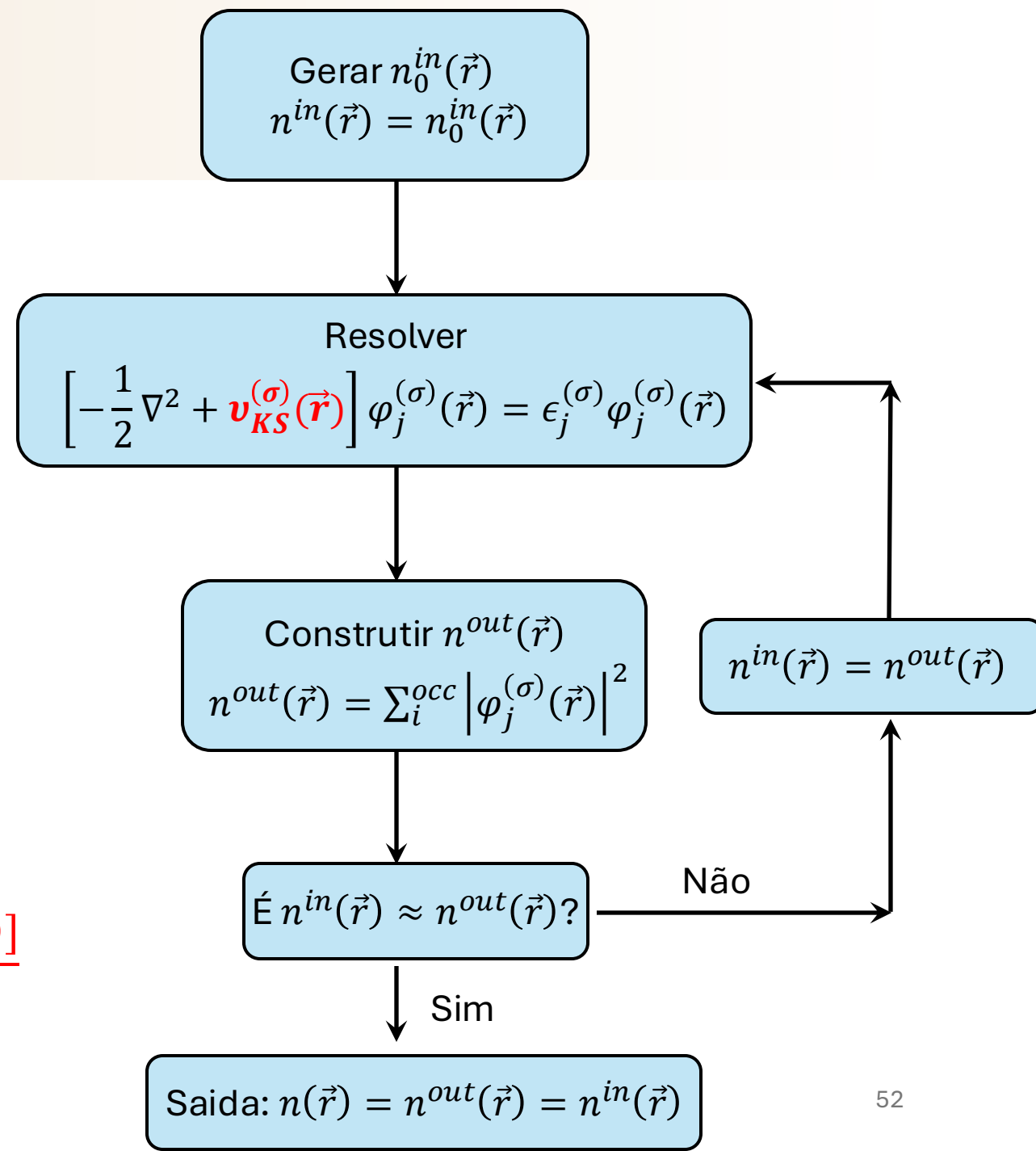
4. Perguntas e discussão



Ciclo auto-consistente

- Condições para resolver o ciclo auto-consistente:
- 1) Conhecer a função base (como descrever os orbitais de Kohn-Sham).
- 2) Conhecer o funcional de troca e correlação.

$$v_{KS}^{(\sigma)}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \int \frac{n_0'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n_0^{\sigma}(\vec{r})]}{\delta n_0^{\sigma}(\vec{r})}$$



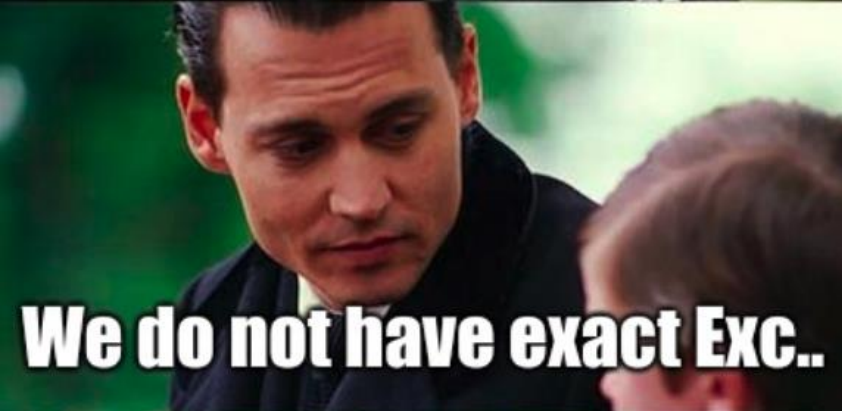
O que DFT exato faz e o que não faz?

- As energias de estados excitados são dadas corretamente pela teoria do funcional da densidade exata (DFT)?
Sim. Em princípio, todas as propriedades são determinadas, já que todo o Hamiltoniano é determinado.
- As energias de excitação são dadas corretamente pela minimização do funcional exato de Hohenberg–Kohn?
Não. O funcional avaliado próximo ao mínimo não fornece informação sobre excitações, que estão associadas a pontos de sela em energias mais altas.
- As susceptibilidades estáticas são dadas corretamente pelo funcional do estado fundamental?
Sim. Todas as susceptibilidades estáticas são segundas derivadas das energias do estado fundamental em relação aos campos externos.
- A superfície de Fermi exata de um metal é dada corretamente pela teoria do funcional da densidade exata?
Sim. Essa não é uma questão trivial por duas razões. Primeiro, para que a questão faça sentido, o metal de muitos corpos deve possuir uma superfície de Fermi bem definida; para os propósitos atuais, assumimos isso. Segundo, não é óbvio a priori que a superfície de Fermi seja uma propriedade do estado fundamental.
- Um isolante de Mott (um isolante devido a correlações entre os elétrons) deve ser previsto corretamente pela teoria do funcional da densidade exata?
Sim. Isso decorre dos argumentos anteriores sobre o metal, no caso especial em que a superfície de Fermi desaparece.

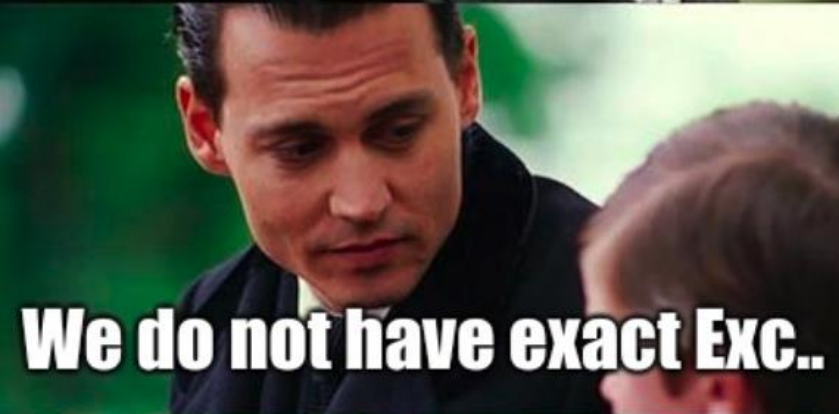
O que DFT exato faz e o que não faz?



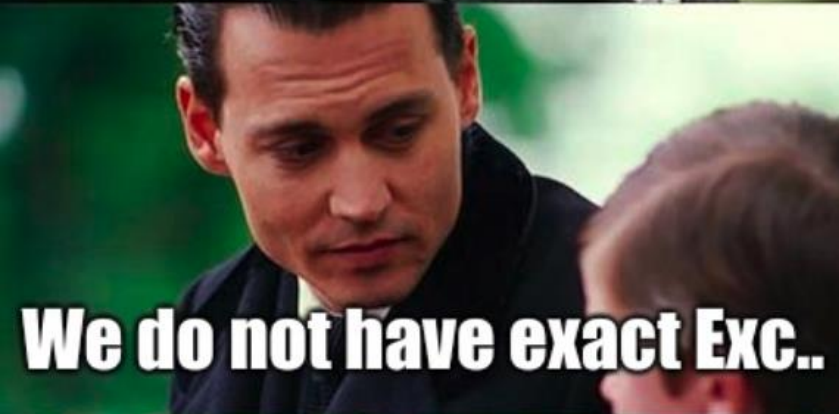
O que DFT exato faz e o que não faz?



O que DFT exato faz e o que não faz?



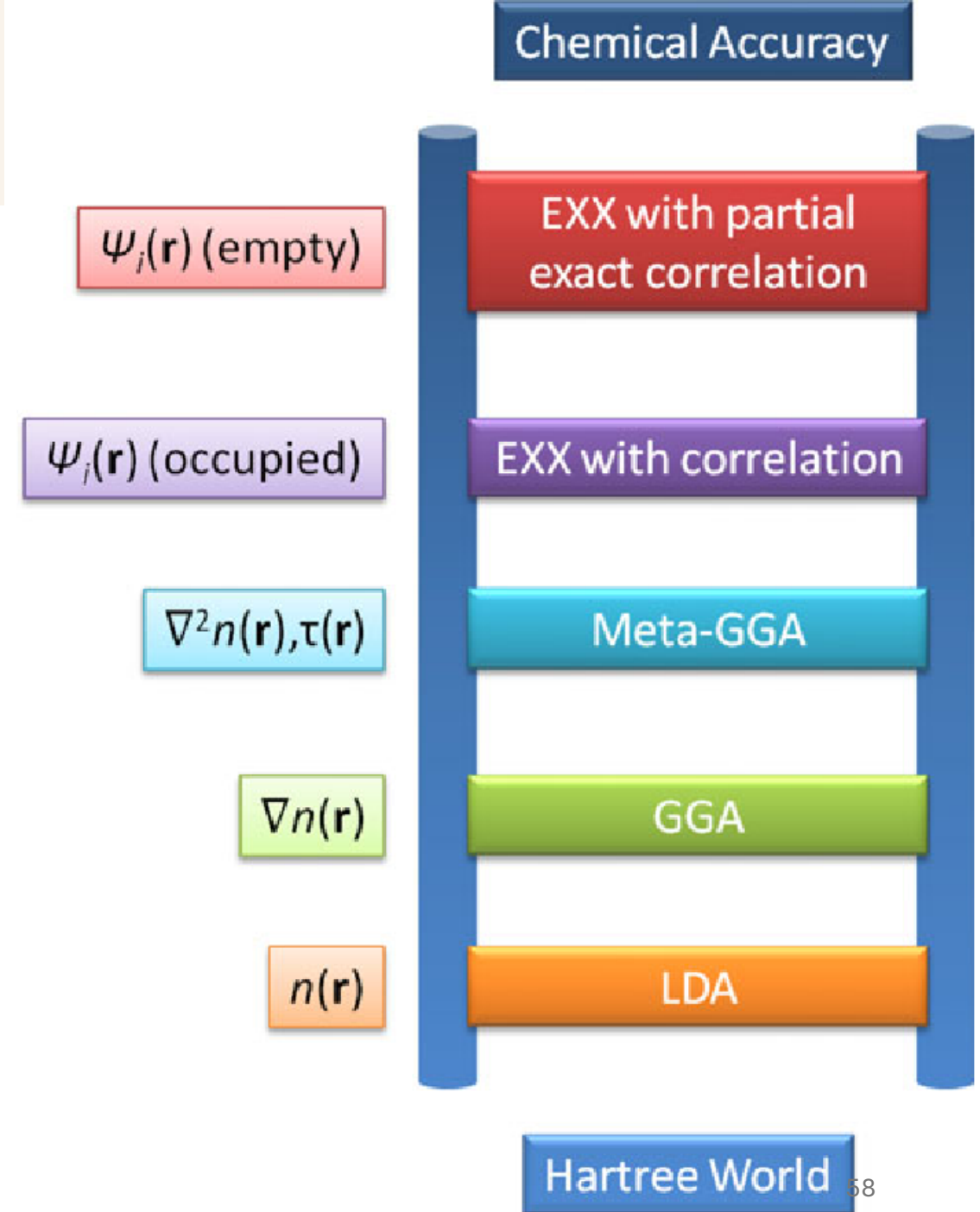
O que DFT exato faz e o que não faz?



- Como conseguimos E_{xc} ?
- Chutamos uma solução?
- Usamos dados experimentais como referência.
 - Estratégia 1: Ajustes de parâmetros = semi empírico
 - Estratégia 2: vínculos teóricos

Escada de Jacob

- Gênesis 28:10-19: Jacó sonhou com uma escada que liga o mundo humano – Imperfeito – ao mundo divino – Perfeito.
- **1º Degrau:** LDA (local density approximation).
- **2º Degrau:** GGA (generalized gradient approximation).
- **3º Degrau:** Meta-GGA.
- **4º Degrau:** Funcionais híbridos
- **5º Degrau:** RPA e funcionais dependents de densidade não local.



LDA (local density approximation)

- **Premissa:** a densidade real é representada por um gás de elétrons homogêneo em um volume infinitesimal.

$$E_{xc}^{LDA}[n_0(\vec{r})] = \int n_0(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n_0^{\uparrow}(\vec{r}), n_0^{\downarrow}(\vec{r})] d^3r$$

$$E_{xc}[n_0(\vec{r})] = E_x[n_0(\vec{r})] + E_c[n_0(\vec{r})]$$

$$\epsilon_{xc}^{hom}[n_0^{\uparrow}(\vec{r}), n_0^{\downarrow}(\vec{r})] = \epsilon_x^{hom}(n_0) + \epsilon_c^{hom}(n_0)$$

Fundamentação:

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 45, NUMBER 23

15 JUNE 1992-I

Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy

John P. Perdew and Yue Wang*

Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118

(Received 31 January 1992)

LDA (local density approximation)

- **Bom para:**
 - Sistemas atomísticos de densidade uniforme;
 - Sistemas onde a densidade varia lentamente no espaço
 - Alumínio (Al), Sódio (Na)
 - Semimetais como grafite
 - Sólidos iônicos densos, como MgO
- **Falha para:**
 - Superestima da energia de ligação correta de vários sistemas;
 - Energia de superfície metálica são subestimadas;
 - Subestima energia de troca em até 20%;
 - Superestima a energia de correlação em até 100%;
 - Dificuldade em descrever propriedades magnéticas.

GGA (generalized gradient approximation)

- **Premissa:** a densidade real é representada por um gás de elétrons com dependência local e do gradiente (vizinhos).

$$E_{xc}^{GGA}[n_0(\vec{r})] = \int f_{xc}(n_0(\vec{r}), |\vec{\nabla}n_0(\vec{r})|)d^3r = \int n_0 \epsilon_{xc}^{hom}[n_0(\vec{r}), |\vec{\nabla}n_0(\vec{r})|]d^3r$$

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 33, NUMBER 12

15 JUNE 1986

**Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy:
Generalized gradient approximation**

John P. Perdew and Wang Yue

Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118

(Received 13 February 1986)

GGA (generalized gradient approximation)

PW91:

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 46, NUMBER 20

15 NOVEMBER 1992-II

Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas

John P. Perdew

Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118

Yue Wang

Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27599

(Received 24 July 1992)

PBE:

VOLUME 77, NUMBER 18

PHYSICAL REVIEW LETTERS

28 OCTOBER 1996

Generalized Gradient Approximation Made Simple

John P. Perdew, Kieron Burke,* Matthias Ernzerhof

Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118

(Received 21 May 1996)

GGA (generalized gradient approximation)

- **Melhora a descrição de ligações químicas e propriedades estruturais**
 - Sólidos covalentes: Si, diamante, ZnO, TiO₂
 - Moléculas orgânicas pequenas (H₂O, CO₂, CH₄)
- **Ainda não captura bem a energia de band gap, dispersão (van der Waals) e correlações fortes**
 - Não descreve bem óxidos de transição (NiO, Fe₂O₃, CoO)
 - Materiais 2D e empilhamento (grafeno, MoS₂, h-BN).
 - Sistemas moleculares fracos (camadas orgânicas, sólidos moleculares)

Meta-GGA

- **Premissa:** a densidade real é representada por um gás de elétrons com dependência local, do gradiente (vizinhos), e da energia cinética.

$$E_{xc}^{Meta-GGA}[n_0(\vec{r})] = \int n_0 \epsilon_{xc}^{hom}[n_0(\vec{r}), |\vec{\nabla} n_0(\vec{r})|, \tau] d^3r$$

$$\tau[(\vec{r})] = \sum_i^{ocu} |\nabla \varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r})|^2$$

$$E_{xc}^{Meta-GGA} = E_{xc}[n_0(\vec{r}), |\vec{\nabla} n_0(\vec{r})|, \tau]$$

Meta-GGA

Meta-GGA: Scan

PRL 115, 036402 (2015)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
17 JULY 2015

Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional

Jianwei Sun,^{1,*} Adrienn Ruzsinszky,¹ and John P. Perdew^{1,2}

¹*Department of Physics, Temple University, Philadelphia, Pennsylvania 19122, USA*

²*Department of Chemistry, Temple University, Philadelphia, Pennsylvania 19122, USA*

(Received 12 April 2015; published 14 July 2015)

Meta-GGA: r2Scan

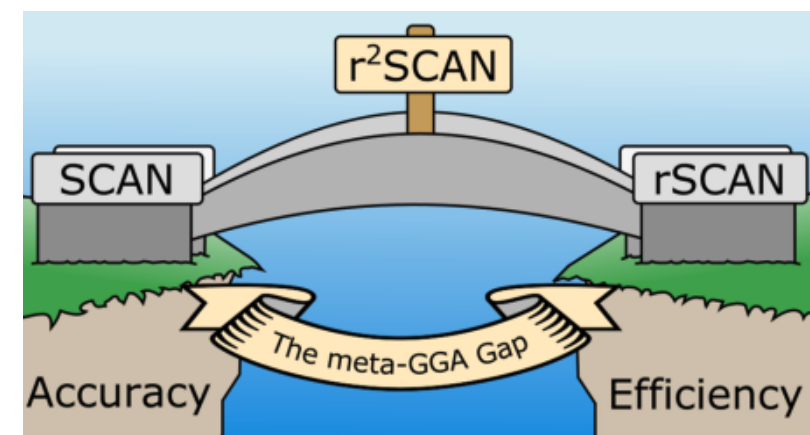
THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY
Letters

pubs.acs.org/JPCL

Letter

Accurate and Numerically Efficient r²SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation

James W. Furness,^{*} Aaron D. Kaplan, Jinliang Ning, John P. Perdew, and Jianwei Sun^{*}



Meta-GGA

- **No que o SCAN é melhor que os funcionais PBE?**
 - SCAN “reconhece” o quão localizado é o sistema eletrônico.
 - SCAN é o primeiro funcional a obedecer todas as restrições exatas conhecidas para os funcionais (engloba toda a física).
 - Melhora drasticamente parâmetros estruturais, energia de coesão, energia de ligação molecular, energia de adsorção.
 - SCAN consegue descrever interações dispersivas médias (não de longo alcance).

Meta-GGA

Propriedade	PBE (erro típico)	SCAN	Melhoria
Parâmetro de rede (a_0)	+1.5–2% (superestima)	$\pm 0.5\%$	Correção quase total
Energia de coesão	–10–15% (subestima)	$\pm 3\%$	Excelente
Energia de ligação molecular	até 0.3 eV erro	± 0.05 eV	Muito preciso
Estrutura de hidrogênio (gelo, água)	Fraca demais	Correta	Reconhece interação direcional
Energia de adsorção	Superestima ou falha	Boa	Melhor balanceamento

Meta-GGA

- **No que o SCAN é melhor que os funcionais PBE?**
 - SCAN “reconhece” o quão localizado é o sistema eletrônico.
 - SCAN é o primeiro funcional a obedecer todas as restrições exatas conhecidas para os funcionais (engloba toda a física).
 - Melhora drasticamente parâmetros estruturais, energia de coesão, energia de ligação molecular, energia de adsorção.
 - SCAN consegue descrever interações dispersivas médias (não de longo alcance).
- **No que o r2SCAN é melhor que os funcionais SCAN?**
 - Melhor estabilidade numérica.
 - Mantem precisão química.
 - Melhora o desempenho

Meta-GGA

Aspecto	GGA (PBE, PBEsol)	SCAN / r ² SCAN	Vantagem prática
Dependência funcional	$n, \nabla n$	$n, \nabla n, \tau$	“Reconhece” o tipo de ligação
Tipos de ligação	Trata todas igual	Diferencia (covalente, metálica, fraca)	Universalidade
Estrutura cristalina	Volumes superestimados	Correta	Melhor otimização estrutural
Energia de coesão	Subestimada	Correta	Mais realista
Interações de Van der Waals	Mal descritas	Descritas parcialmente	Importante em adsorção e gelo
Energia de ligação molecular	Super/subestimada	Correta	Mais precisão química
Gaps eletrônicos	Subestimados	Ligeiramente melhores	Correção parcial
Custo computacional	Baixo	Similar	Sem perda de eficiência
Estabilidade numérica	Alta	Alta (r ² SCAN)	Convergência garantida

Meta-GGA

Material / Sistema	GGA falha	SCAN/r ² SCAN acerta	Por quê
Si, Ge	GGA superestima volume e subestima gap	SCAN corrige ambos	Reconhece ligação covalente
Fe, Ni, Co	GGA subestima magnetismo	SCAN reproduz momentos corretos	Reconhece natureza metálica
ZnO, TiO ₂	GGA subestima energia de coesão e gap	SCAN melhora	Correlação local melhor tratada
Gelo, água líquida	GGA subliga H-bonds	SCAN fornece estrutura correta	Corrige regime dispersivo intermediário
Interações molécula-superfície (H ₂ em Pd, CO em Pt)	GGA erra energias de adsorção	SCAN aproxima de dados experimentais	Interpolação α realista
Perovskitas de haleto (MAPbI ₃)	GGA superliga e erra estrutura	SCAN corrige volume e fase	Reconhece mistura iônica-covalente ⁷⁰

O problema do band gap

- O band gap fundamental (experimental):

$$I = E(N - 1) - E(N)$$

$$E_g = I - A$$

$$A = E(N) - E(N + 1)$$

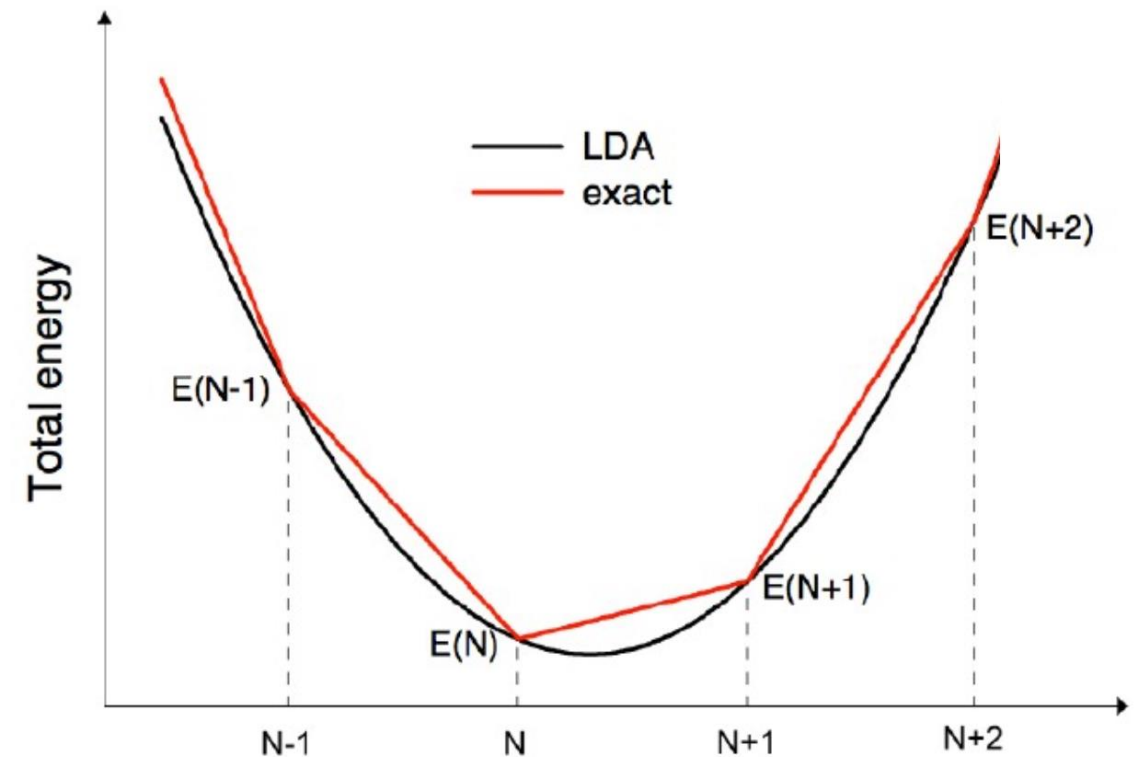
- O band gap fundamental (calculado):

$$E_g^{KS} = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$$

- O band gap fundamental (verdadeiro):

$$E_g = E_g^{KS} + \Delta_{xc} \quad \text{Descontinuidade no potencial de troca}$$

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial N} \right|_{N^+} - \left. \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial N} \right|_{N^-}$$



Funcionais Híbridos

- **Premissa:** combina GGA (ou meta-GGA) com fração da troca exata.

$$E_{xc}^{hib} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$$

Normalmente $\alpha = 1/4$,
mas pode ser ajustado

$$E_x^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \int \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}_j) \psi_j^*(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i$$

$$E_x^{GGA}[n_0(\vec{r})] = \int n_0 \epsilon_x^{hom}[n_0(\vec{r}), |\vec{\nabla} n_0(\vec{r})|] d^3 r$$

Funcionais Híbridos

PBE0

Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations

John P. Perdew and Matthias Ernzerhof

Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118

Kieron Burke

Department of Chemistry, Rutgers University, Camden, New Jersey 08102

(Received 11 June 1996; accepted 5 September 1996)

HSE06

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 118, NUMBER 18

8 MAY 2003

Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential

Jochen Heyd and Gustavo E. Scuseria

Department of Chemistry, Rice University, Houston, Texas 77005-1892

Matthias Ernzerhof

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

Funcionais Híbridos

- **Vantagens:** melhora o gap eletrônico, energia de excitação, magnetismo, propriedades de defeitos.
- Descreve bem:
 - Si, GaAs, ZnO, TiO_2 , Al_2O_3
 - Moléculas orgânicas
 - Perovskitas de haletos
- **Desastroso:**
 - Sistemas metálicos e fortemente correlacionados
 - Fe, Ni, Cu (metais 3d)
 - SrVO_3 , LaNiO_3
 - Altíssimo custo computacional (10-50x maior que GGA)

Funcionais Híbridos

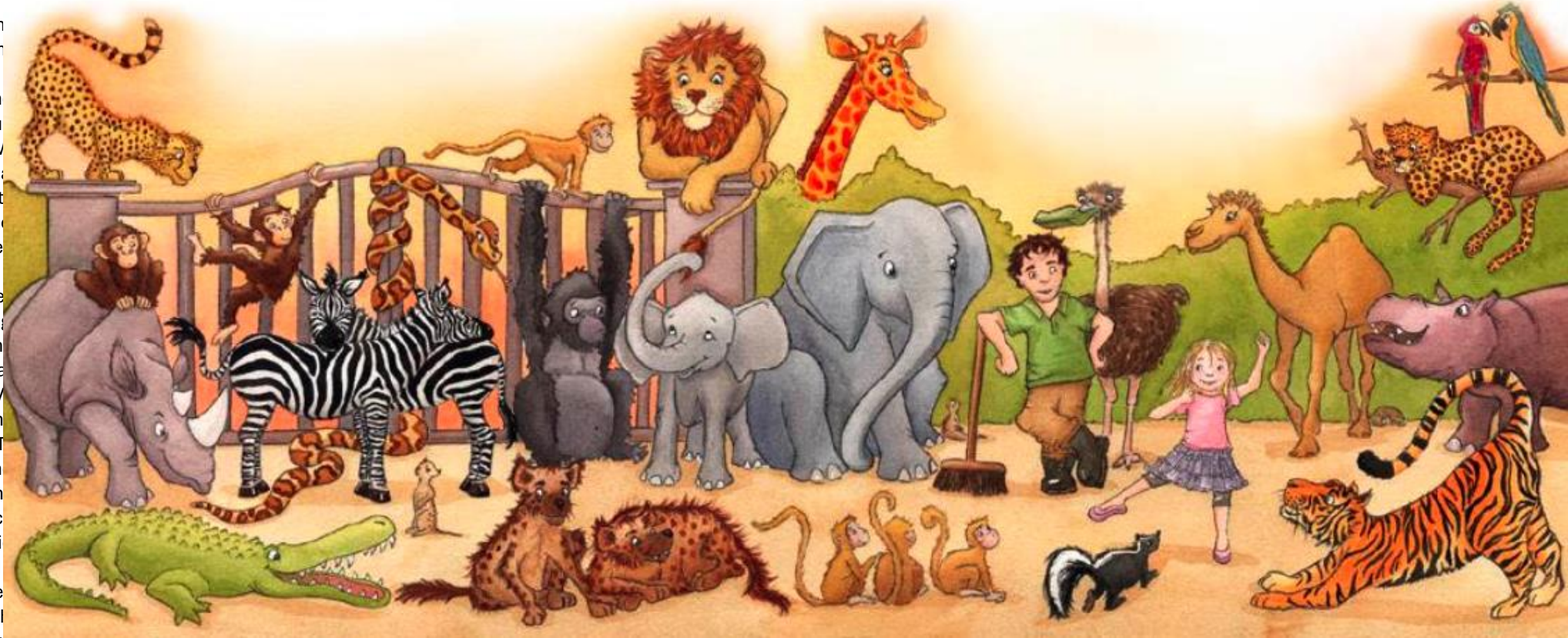
Tipo de Material	Problemas com GGA	Melhoria com HSE06	Observações
Semicondutores (Si, GaAs, ZnO)	Gaps subestimados em 50%	Corrigidos quase ao valor experimental	Ex: Si (PBE=0.6 eV → HSE06=1.1 eV, exp.=1.17 eV)
Óxidos de transição (TiO ₂ , NiO, CoO)	Elétrons d muito delocalizados	Localização correta, gaps realistas	HSE06 ~DFT+U em precisão, mas sem parâmetros empíricos
Perovskitas de haleto (MAPbI ₃)	Gap e estrutura incorretos	Gap e fase corretos	Necessário incluir também SOC
Moléculas orgânicas	Potenciais HOMO/LUMO incorretos	Correção de níveis de energia	Melhora previsões de espectroscopia UV-vis
Metais (Al, Fe, Cu)	Estrutura ok	Divergência e sobrelocalização	HSE06 não adequado (HF não se cancela)

Funcionais de troca e correlação

- S: The Slater exchange, $p4/3$ with theoretical coefficient of $2/3$, also referred to as Local Spin Density exchange [Hohenberg64, Kohn65, Slater74]. Keyword if used alone: HFS.
- XA: The XAlpha exchange, $p4/3$ with the empirical coefficient of 0.7, usually employed as a standalone exchange functional, without a correlation functional [Hohenberg64, Kohn65, Slater74]. Keyword if used alone: XAlpha.
- B: Becke's 1988 functional, which includes the Slater exchange along with corrections involving the gradient of the density [Becke88b]. Keyword if used alone: HFB. PW91: The exchange component of Perdew and Wang's 1991 functional [Perdew91, Perdew92, Perdew93a, Perdew96, Burke98].
- mPW: The Perdew-Wang 1991 exchange functional as modified by Adamo and Barone [Adamo98].
- G96: The 1996 exchange functional of Gill [Gill96, Adamo98a].
- PBE: The 1996 functional of Perdew, Burke and Ernzerhof [Perdew96a, Perdew97].
- O: Handy's OPTX modification of Becke's exchange functional [Handy01, Hoe01].
- TPSS: The exchange functional of Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria [Tao03]. RevTPSS: The revised TPSS exchange functional of Perdew et. al. [Perdew09, Perdew11]. BRx: The 1989 exchange functional of Becke [Becke89a].
- PKZB: The exchange part of the Perdew, Kurth, Zupan and Blaha functional [Perdew99].
- wPBEh: The exchange part of screened Coulomb potential-based final of Heyd, Scuseria and Ernzerhof (also known as HSE) [Heyd03, Izmaylov06, Henderson09].
- PBEh: 1998 revision of PBE [Ernzerhof98].
- VWN: Vosko, Wilk, and Nusair 1980 correlation functional(III) fitting the RPA solution to the uniform electron gas, often referred to as a Local Spin Density (LSD) correlation [Vosko80] (functional III in this article).
- VWN5: Functional V from reference [Vosko80] which fits the Ceperly-Alder solution to the uniform electron gas (this is the functional recommended in [Vosko80]).
- LYP: The correlation functional of Lee, Yang, and Parr, which includes both local and non-local terms [Lee88, Miehlich89].
- PL (Perdew Local): The local (non-gradient corrected) functional of Perdew (1981) [Perdew81].
- P86 (Perdew 86): The gradient corrections of Perdew, along with his 1981 local correlation functional [Perdew86].
- PW91 (Perdew/Wang 91): Perdew and Wang's 1991 gradient-corrected correlation functional [Perdew91, Perdew92, Perdew93a, Perdew96, Burke98].
- B95 (Becke 95): Becke's τ -dependent gradient-corrected correlation functional (defined as part of his one parameter hybrid functional [Becke96]).
- PBE: The 1996 gradient-corrected correlation functional of Perdew, Burke and Ernzerhof [Perdew96a, Perdew97].
- TPSS: The τ -dependent gradient-corrected functional of Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria [Tao03].
- RevTPSS: The revised TPSS correlation functional of Perdew et. al. [Perdew09, Perdew11].
- KCIS: The Krieger-Chen-Iafrate-Savin correlation functional [Rey98, Krieger99, Krieger01, Toulouse02].
- BRC: Becke-Roussel correlation functional [Becke89a].
- PKZB: The correlation part of the Perdew, Kurth, Zupan and Blaha functional [Perdew99].
- VP86: VWN5 local and P86 non-local correlation functional.
- V5LYP: VWN5 local and LYP non-local correlation functional.
- VSXC: van Voorhis and Scuseria's τ -dependent gradient-corrected correlation functional [VanVoorhis98].
- HCTH/*: Handy's family of functionals including gradient-corrected correlation [Hamprecht98, Boese00, Boese01]. HCTH refers to HCTH/407, HCTH93 to HCTH/93, HCTH147 to HCTH/147, and HCTH407 to HCTH/407. Note that the related HCTH/120 functional is not implemented.
- tHCTH: The τ -dependent member of the HCTH family [Boese02]. See also tHCTHhyb below.
- B97D: Grimme's functional including dispersion [Grimme06]. B97D3 requests the same but with Grimme's D3BJ dispersion [Grimme11].
- M06L [Zhao06a], SOGGA11 [Peverati11], M11L [Peverati12], MN12L [Peverati12c] N12 [Peverati12b] and MN15L [Yu16a] request these pure functionals from the Truhlar group.

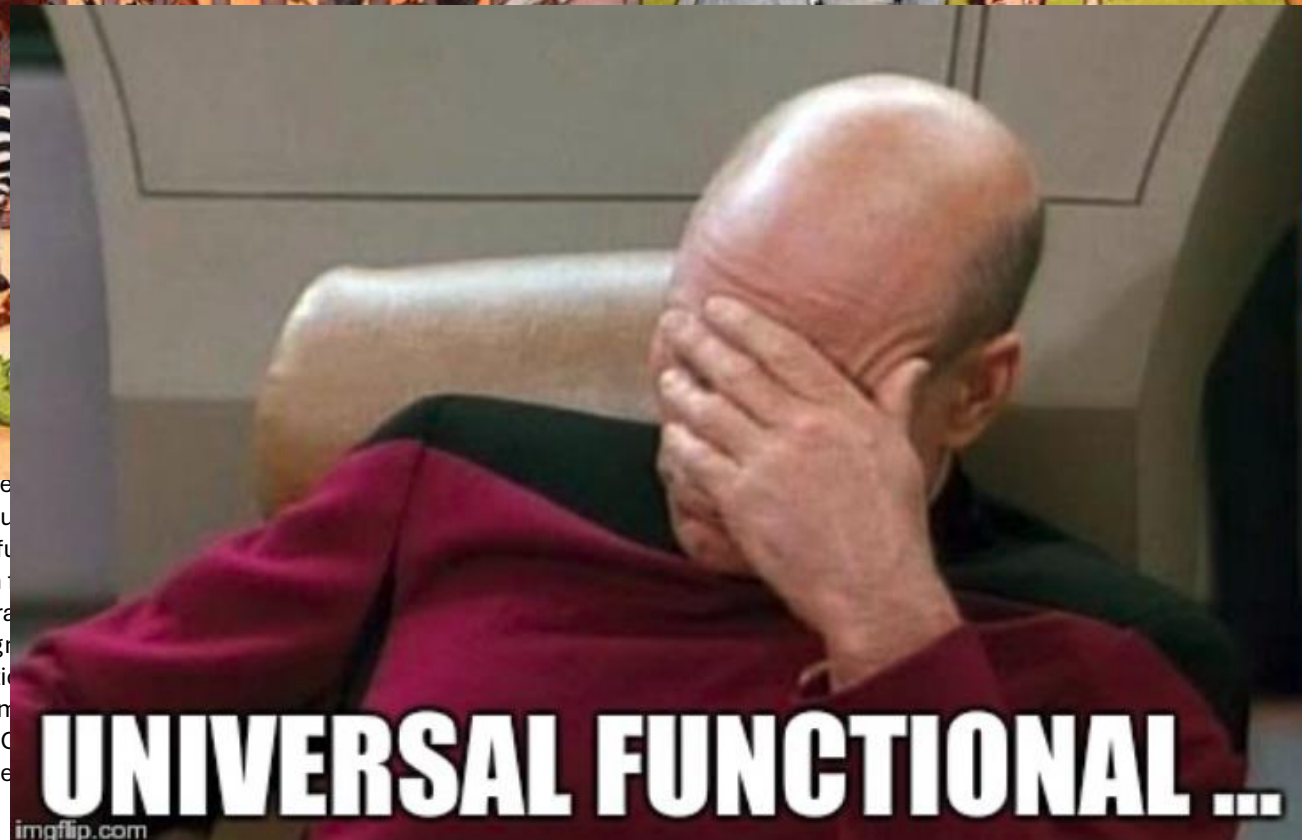
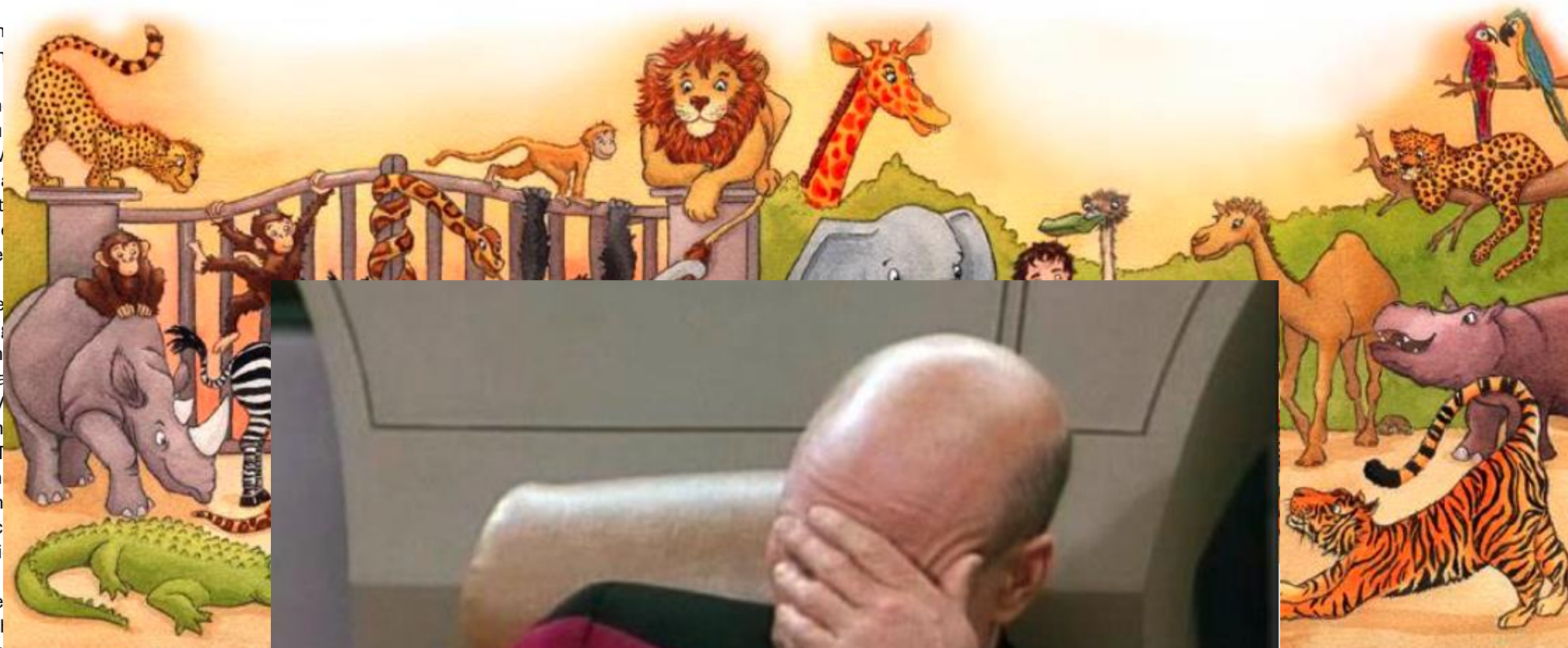
Funcionais de troca e correlação

- S: The Slater exchange
- XA: The XAlpha exchange functional (not to be used alone: XAlpha).
- B: Becke's 1988 functional (not to be used alone: Becke88)
- and Wang's 1991 functional (not to be used alone: Perdew91)
- mPW: The Perdew-Wang 1991 functional (not to be used alone: Perdew91)
- G96: The 1996 exchange functional (not to be used alone: Perdew96)
- PBE: The 1996 functional (not to be used alone: Perdew96)
- O: Handy's OPTX model (not to be used alone: Perdew96)
- TPSS: The exchange functional (not to be used alone: Perdew96)
- Becke [Becke89a].
- PKZB: The exchange functional (not to be used alone: Perdew99)
- wPBEh: The exchange functional (not to be used alone: Perdew99)
- PBEh: 1998 revision of the Perdew-Burke-Ernzerhof functional (not to be used alone: Perdew99)
- VWN: Vosko, Wilk, and Nusier functional (not to be used alone: Perdew99)
- VWN5: Functional VWN5 (not to be used alone: Perdew99)
- LYP: The correlation functional (not to be used alone: Perdew99)
- PL (Perdew Local): The Perdew Local functional (not to be used alone: Perdew99)
- P86 (Perdew 86): The Perdew 86 functional (not to be used alone: Perdew99)
- PW91 (Perdew/Wang): The Perdew-Wang 1991 functional (not to be used alone: Perdew99)
- B95 (Becke 95): Becke's 1995 functional (not to be used alone: Perdew99)
- PBE: The 1996 gradient-corrected Perdew-Burke-Ernzerhof functional (not to be used alone: Perdew99)
- TPSS: The τ -dependent Perdew-Tsai-Parr functional (not to be used alone: Perdew99)
- RevTPSS: The revised Perdew-Tsai-Parr functional (not to be used alone: Perdew99)
- KCIS: The Krieger-Graboske-Ichler-Schwarz functional (not to be used alone: Perdew99)
- BRC: Becke-Rousset correlation functional [Becke89a].
- PKZB: The correlation part of the Perdew, Kurth, Zupan and Blaha functional [Perdew99].
- VP86: VWN5 local and P86 non-local correlation functional.
- V5LYP: VWN5 local and LYP non-local correlation functional.
- VSXC: van Voorhis and Scuseria's τ -dependent gradient-corrected correlation functional [VanVoorhis98].
- HCTH/*: Handy's family of functionals including gradient-corrected correlation [Hamprecht98, Boese00, Boese01]. HCTH refers to HCTH/407, HCTH93 to HCTH/93, HCTH147 to HCTH/147, and HCTH407 to HCTH/407. Note that the related HCTH/120 functional is not implemented.
- tHCTH: The τ -dependent member of the HCTH family [Boese02]. See also tHCTHhyb below.
- B97D: Grimme's functional including dispersion [Grimme06]. B97D3 requests the same but with Grimme's D3BJ dispersion [Grimme11].
- M06L [Zhao06a], SOGGA11 [Peverati11], M11L [Peverati12], MN12L [Peverati12c] N12 [Peverati12b] and MN15L [Yu16a] request these pure functionals from the Truhlar group.



Funcionais de troca e correlação

- S: The Slater exchange
- XA: The XAlpha exchange alone: XAlpha.
- B: Becke's 1988 functional and Wang's 1991 functional
- mPW: The Perdew-Wang
- G96: The 1996 exchange
- PBE: The 1996 functional
- O: Handy's OPTX method
- TPSS: The exchange Becke [Becke89a].
- PKZB: The exchange
- wPBEh: The exchange
- PBEh: 1998 revision
- VWN: Vosko, Wilk, and
- VWN5: Functional V
- LYP: The correlation
- PL (Perdew Local): The
- P86 (Perdew 86): The
- PW91 (Perdew/Wang)
- B95 (Becke 95): Becke
- PBE: The 1996 gradient
- TPSS: The τ -dependent
- RevTPSS: The revised
- KCIS: The Krieger-Cl
- BRC: Becke-Roussel correlation functional [Becke
- PKZB: The correlation part of the Perdew, Kurth, Zupan
- VP86: VWN5 local and P86 non-local correlation functional
- V5LYP: VWN5 local and LYP non-local correlation functional
- VSXC: van Voorhis and Scuseria's τ -dependent gradient
- HCTH/∗: Handy's family of functionals including gradient
- HCTH/407. Note that the related HCTH/120 functional
- tHCTH: The τ -dependent member of the HCTH family
- B97D: Grimme's functional including dispersion [Grimme
- M06L [Zhao06a], SOGGA11 [Peverati11], M11L [Peverati11]



, HCTH147 to HCTH/147, and HCTH407 to

hlar group.

Parte 2: Funcionais e aplicações em materiais

~~1. Funcionais de troca e correlação~~

2. Correções físicas: vdW, SOC e DFT+U

3. Estruturas polimórficas

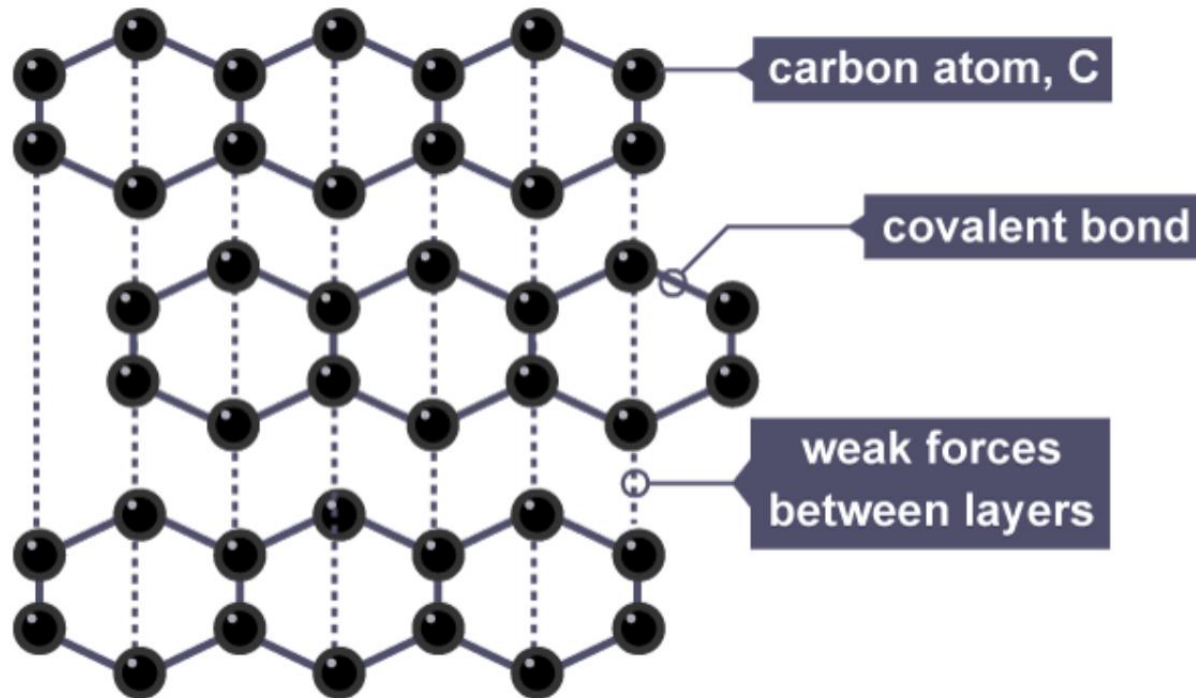
4. Perguntas e discussão



Correções de van der Waals (vdW)

- Problema:

Grafite



	a_0 (Å)	c_0 (Å)
PBE	2.47	8.76
Exp.	2.46	6.71
Erro (%)	0.41	30.56

IOP Publishing

J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 415502 (10pp)

Journal of Physics: Condensed Matter

[doi:10.1088/0953-8984/27/41/415502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/41/415502)

Comparative study of van der Waals corrections to the bulk properties of graphite

Celso R C Rêgo^{1,2}, Luiz N Oliveira¹, Polina Tereshchuk³
and Juarez L F Da Silva³

Correções de van der Waals (vdW)

- Funcionais locais/semilocais (LDA, GGA, meta-GGA) não capturam interações de dispersão de longo alcance.
- Como corrigir:
 - **Correção empírica** (DFT-D Family).

$$E_{Tot} = E_{DFT} + E_{disp} \qquad E_{disp} = - \sum_{i < j} f_{damp}(\vec{R}_{ij}) \frac{C_{6,ij}}{|\vec{R}_{ij}|^6}$$

- $C_{6,ij}$ são coeficientes atômicos ajustados
- f_{damp} é uma função de amortecimento que evita divergência para $\vec{R}_{ij} \rightarrow 0$.
- Correções: DFT-D1/D2, DFT-D3, DFT-D4

Correções de van der Waals (vdW): empírica

- **Vantagens:**
 - Simplicidade e baixo custo computacional;
 - Compatível com qualquer funcional (PBE, SCAN, HSE06, etc.);
 - Resultados razoáveis para sólidos de camadas e moléculas adsorvidas.
- **Limitações:**
 - Não derivado de primeiros princípios;
 - Não afeta a densidade nem o potencial de Kohn-Sham (é apenas uma correção na energia);
 - Pouco confiável em sistemas com forte correlação.
- **Exemplos onde é essencial:**
 - Grafite e grafeno;
 - Gelo e molécula de água;
 - Molécula orgânica empilhada e adsorção em superfícies.

Correções de van der Waals (vdW): autoconsistente

- **Correção autoconsistente** (vdW-DF e vdW-DF2).
- Constrói uma função de correlação não-local explícita

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int \int n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') d^3r d^3r'$$

- $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ é um kernel-não local que depende da densidade e de seu gradiente em dois pontos espaciais distintos.
- Correções: vdW-DF, vdW-DF2, optB86b-vdW, rev-vdW-DF2

Correções de van der Waals (vdW): autoconsistente

- **Vantagens:**
 - Primeiros princípios (sem parâmetro ajustáveis);
 - Autoconsistente – modifica o potencial efetivo;
 - Boa descrição de moléculas, superfícies e sólidos 2D.
- **Limitações:**
 - Custo computacional maior ($\sim 2\text{-}3\times$ PBE);
 - Subestima algumas energias adsorvidas;
 - Menos precisa para interações curtas (D3 pode ser melhor).
- **Exemplos onde é essencial:**
 - Grafite, MoS₂, h-BN: coesão intercamadas correta;
 - Camadas de gelo e molécula de água;
 - Molécula orgânica em superfícies metálicas.

Correções de van der Waals (vdW): polarizabilidade

- **Correção: método baseado em polarizabilidade atômica** (Tkatchenko-Scheffler, MBD).
- Esse método derivam os coeficientes C_6 diretamente da densidade eletrônica.

$$C_{6,i} = C_{6,i}^{free} \left(\frac{V_i}{V_i^{free}} \right)^2$$

- V_i é obtido da partição da densidade de Hirshfeld.
- **Correções: TS, MDB**

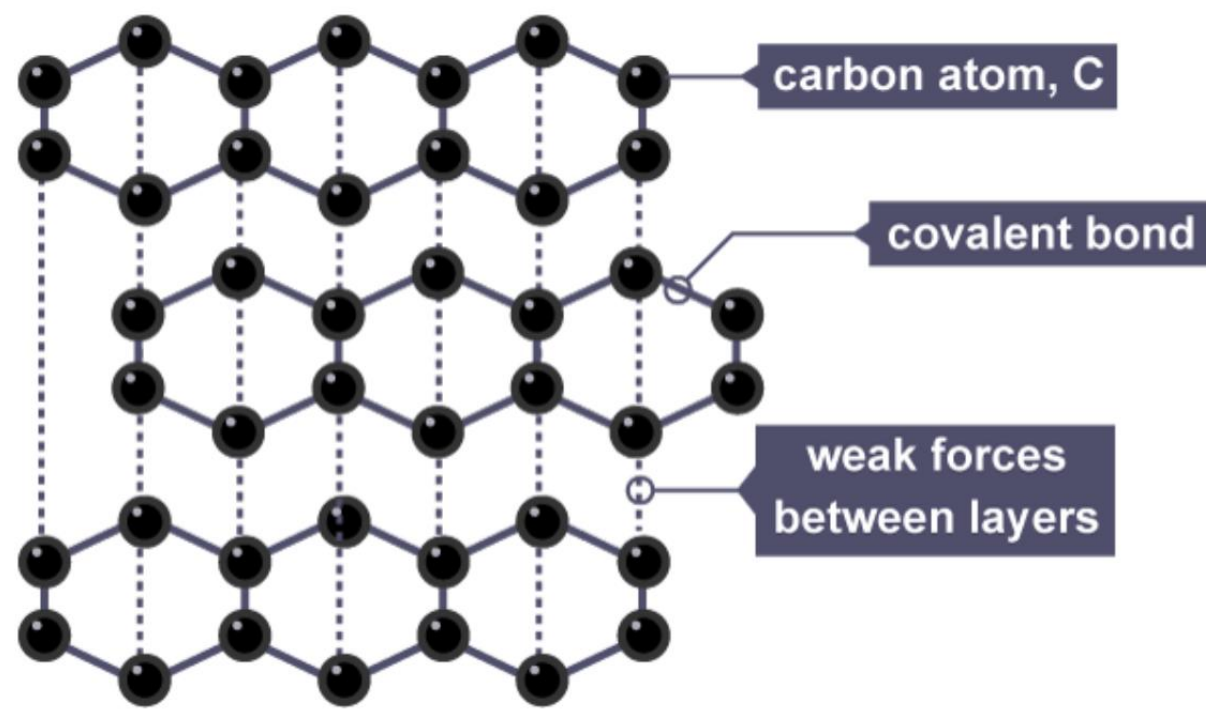
Correções de van der Waals (vdW): polarizabilidade

- **Vantagens:**
 - Base física rigorosa;
 - Capta efeitos de cooperação em sistemas extensos (ex: sólidos de camadas);
 - Compatível com qualquer funcional base (PBE, SCAN, etc.).
- **Limitações:**
 - Implementação complexa;
 - Exige interações densa em sistemas grandes;
 - Parâmetros de ajuste ainda necessários em pequenas extensões.
- **Exemplos onde é essencial:**
 - Grafite, MoS₂: energia de coesão corretas
 - Adsorção de gases (CO₂, CH₄) em MOFs;
 - Molécula orgânica: empilhamento preciso.

Correções de van der Waals (vdW)

- Problema:

Grafite



	a_0 (Å)	c_0 (Å)
PBE	2.47	8.76
Exp.	2.46	6.71
PBE+D3	2.46	6.97
PBE+optB86B	2.47	6.72
PBE+TS	2.46	6.67

IOP Publishing

J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 415502 (10pp)

Journal of Physics: Condensed Matter

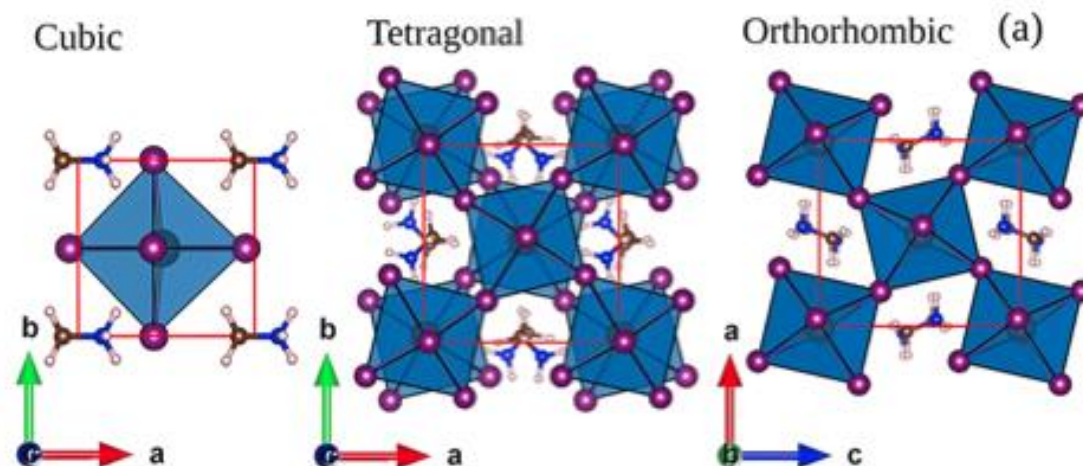
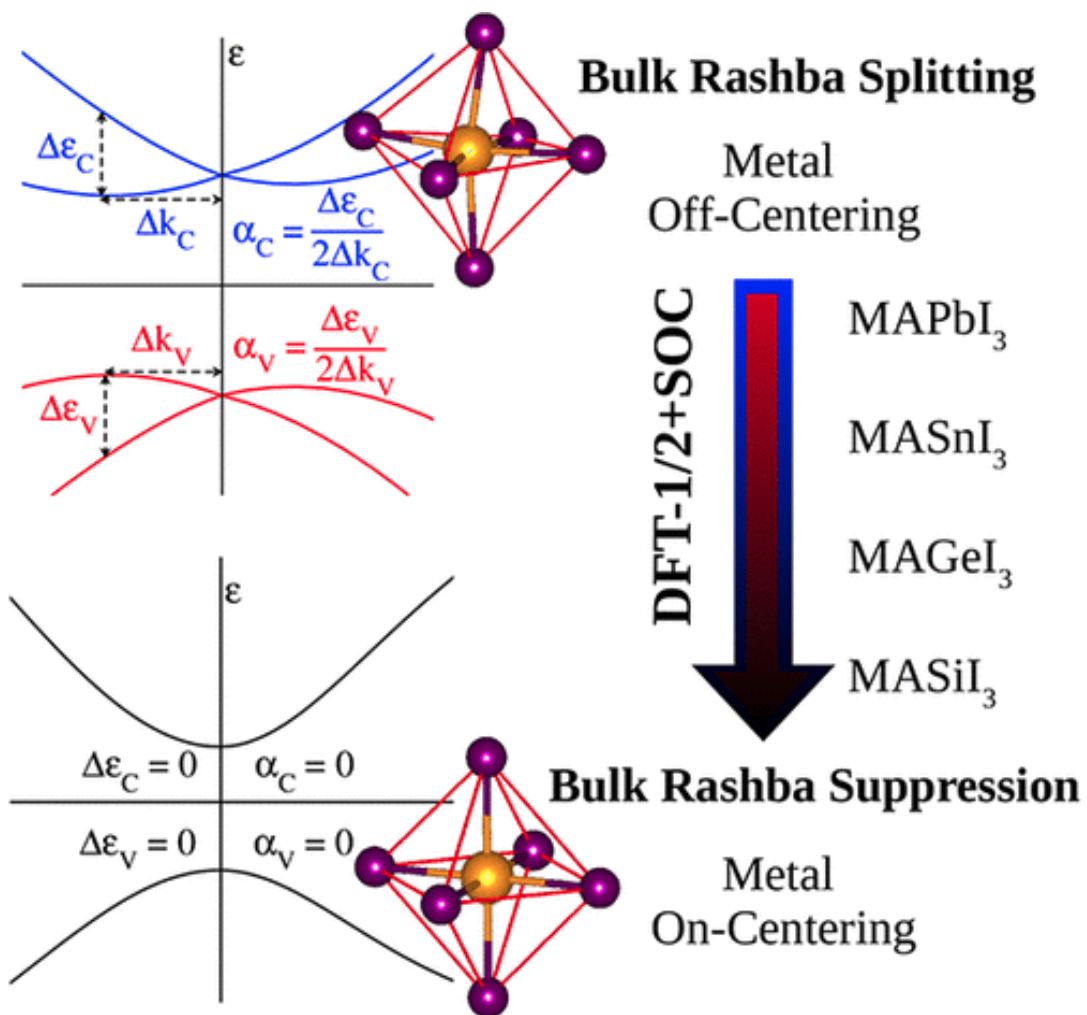
[doi:10.1088/0953-8984/27/41/415502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/41/415502)

Comparative study of van der Waals corrections to the bulk properties of graphite

Celso R C Rêgo^{1,2}, Luiz N Oliveira¹, Polina Tereshchuk³
and Juarez L F Da Silva³

Acoplamento spin-orbita (SOC)

- Problema:



THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY
LETTERS
A JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

pubs.acs.org/JPCLE

Letter

Bulk Rashba Effect Splitting and Suppression in Polymorphs of Metal Iodine Perovskites

Luis Octavio de Araujo,* Fernando P. Sabino,* Celso R. C. Rêgo,* and Diego Guedes-Sobrinho*

Acoplamento spin-orbita (SOC)

- SOC é um efeito relativístico que surge de interação entre o momento magnético do spin do elétron e o campo magnético efetivo sentido no referencial do elétron devido ao “movimento” dos núcleos.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) + H_{soc} \right] \varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r}) = \epsilon_j^{(\sigma)} \varphi_j^{(\sigma)}(\vec{r})$$

$$H_{soc} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left(\vec{\nabla} v_{KS}(\vec{r}) \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}$$

- $\vec{\sigma}$: vetores de Pauli,
- \vec{p} : operador momento,
- v_{KS} : potencial efetivo total (nuclear + Hartree + troca-correlação).

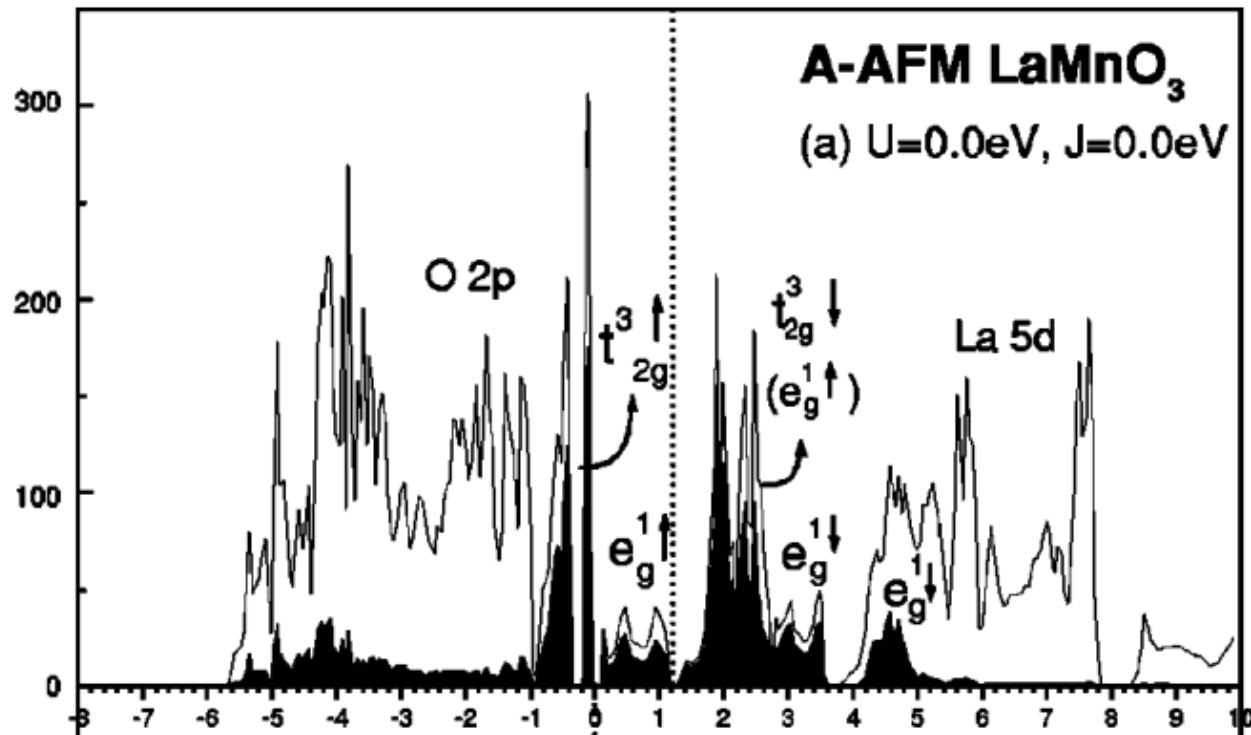
Efeitos físicos captutados pelo SOC

Efeito	Descrição	Exemplos
Divisão de bandas (split)	Quebra de degenerescência de níveis com mesmo L, S mas diferente J (ex: $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$).	Semicondutores (Ge, GaAs, PbI_2)
Rashba / Dresselhaus	Separação de spins devido a ausência de centro de inversão e campo elétrico interno.	Bi_2Se_3 , MAPbI_3 , interfaces 2D
Band inversion / Topologia	Inversão da ordem de bandas s-p (ou p-d), criando estados topológicos.	Bi_2Se_3 , HgTe, SnTe
Anisotropia magnética	Direção preferencial do momento magnético, essencial em ímãs 2D e memória spintrônica.	Fe, Co, Ni, CrI_3 , Fe_3GeTe_2
Gap de spin em metais	Abertura parcial de gap em sistemas degenerados.	MoS_2 , WSe_2 , PtSe_2
Spin Hall / Anomalias de transporte	Correntes dependentes de spin em materiais não magnéticos.	Pt, W, Ta, Bi_2Se_3 ⁹⁰

DFT+U (Hubbard U)

- Problema:

LaMnO₃: perovskita Pnma



Cálculo: material metálico.
Experimento: material aislante

DFT+U (Hubbard U)

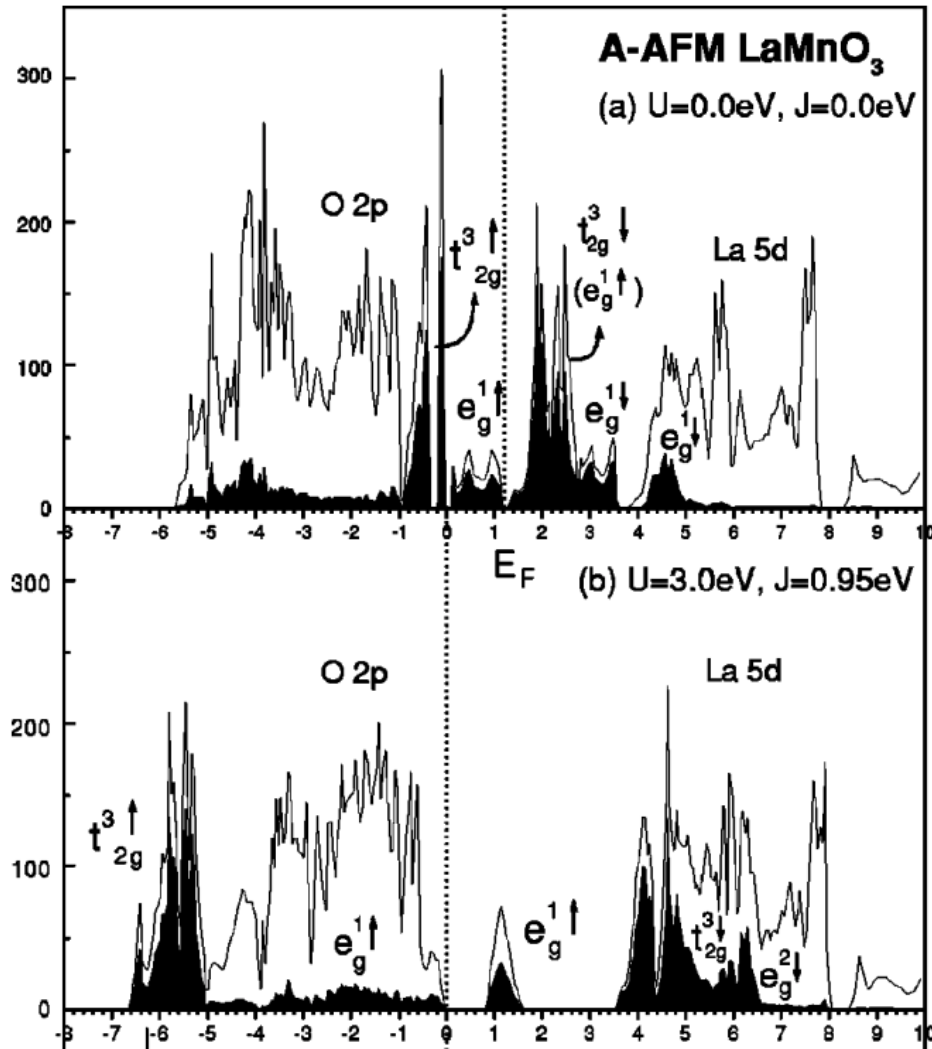
- Os orbitais do tipo d e f são fortemente localizados, e o DFT padrão faz com que esses orbitais sejam demasiadamente delocalizados (auto-interação).
- Aproximação de Dudarev et al. (Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998))

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{U_{eff}}{2} \sum_{m,\sigma} (n_m^\sigma - (n_m^\sigma)^2)$$

- U_{eff} : parâmetro efetivo de Hubbard ($U_{eff} = U - J$),
- m : índice do orbital (ex: dxy, dyz, dzx,...),
- σ : índice de spin,
- n_m^σ : ocupação do orbital m de spin σ .

DFT+U (Hubbard U)

- Problema:



Cálculo (DFT+U): material isolante.
Experimento: material isolante

Parte 2: Funcionais e aplicações em materiais

~~1. Funcionais de troca e correlação~~

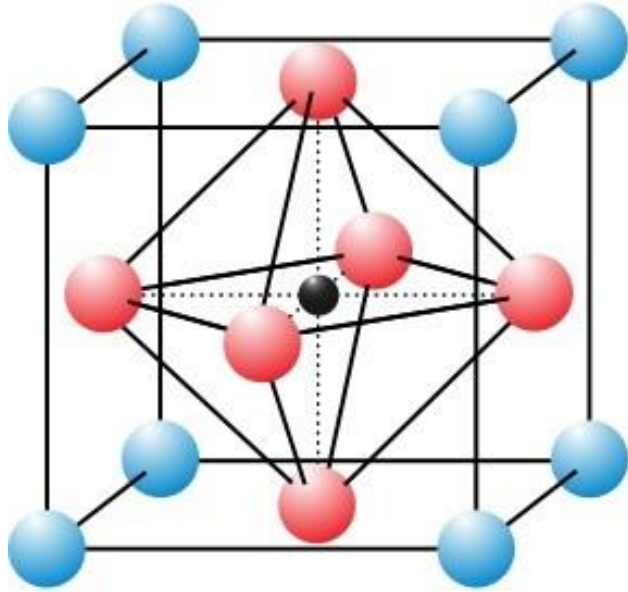
~~2. Correções físicas: vdW, SOC e DFT+U~~

3. Estruturas polimórficas

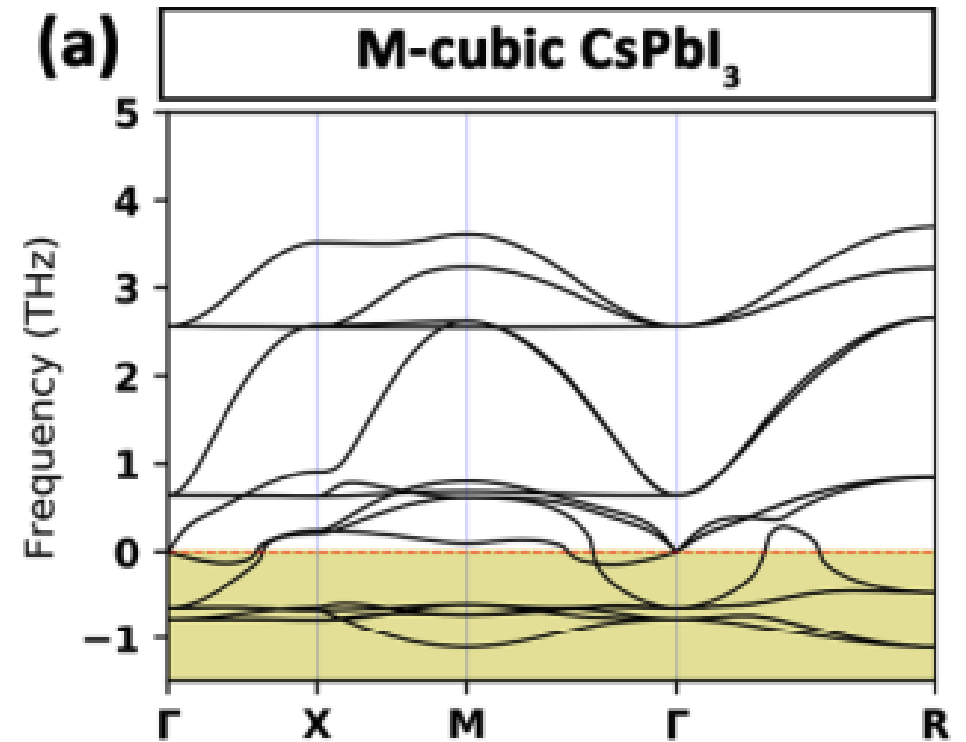
4. Perguntas e discussão



Estrutura polimorfica

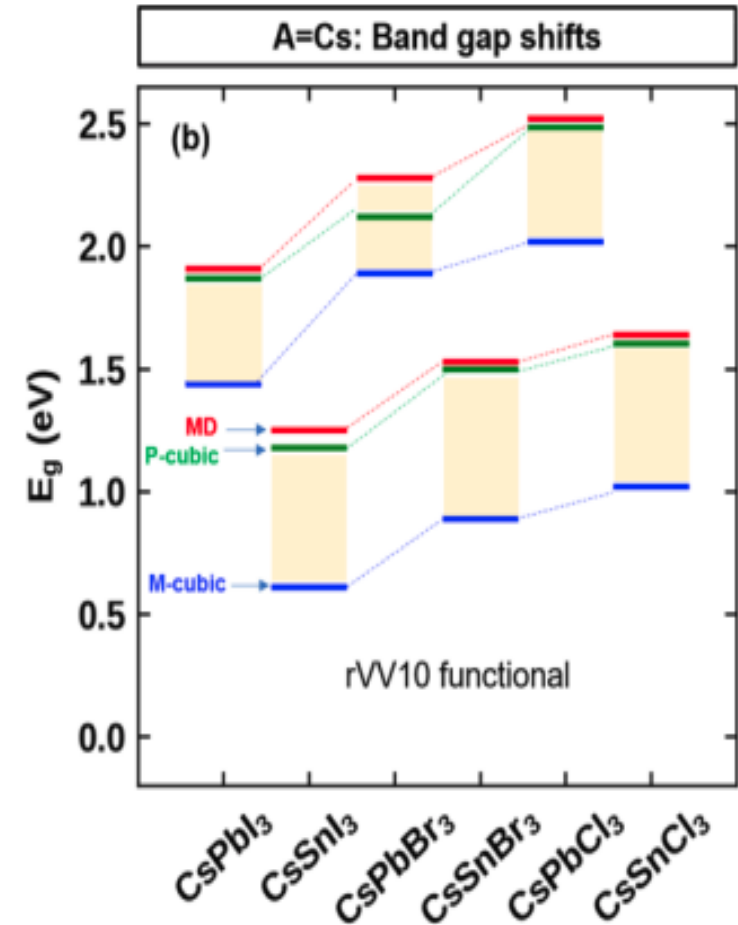
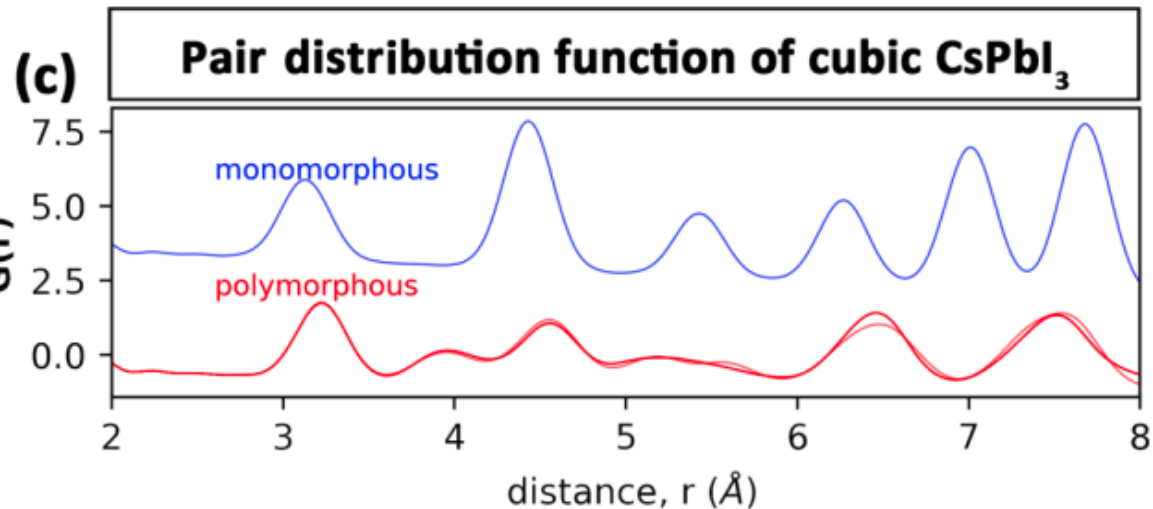
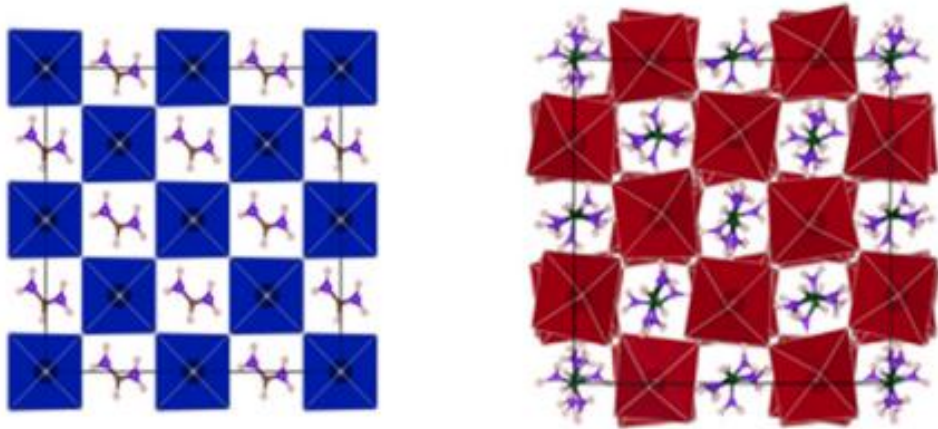


- Haletos: CsPbI₃, MAPbI₃, CsSnBr₃, ...
- Óxidos: LaTiO₃, SrTiO₃, BaSnO₃, ...
- Estrutura cúbica: Pm-3m.



Estrutura polimorfica

(a) M-cubic FASnI_3 (b) P-cubic FASnI_3



Estrutura polimorfica

PHYSICAL REVIEW B **101**, 155137 (2020)

Polymorphous nature of cubic halide perovskites

Xin-Gang Zhao¹, Gustavo M. Dalpian^{1,2}, Zhi Wang¹ and Alex Zunger¹

¹Energy Institute, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309, USA

²Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-580, Santo André, SP, Brazil

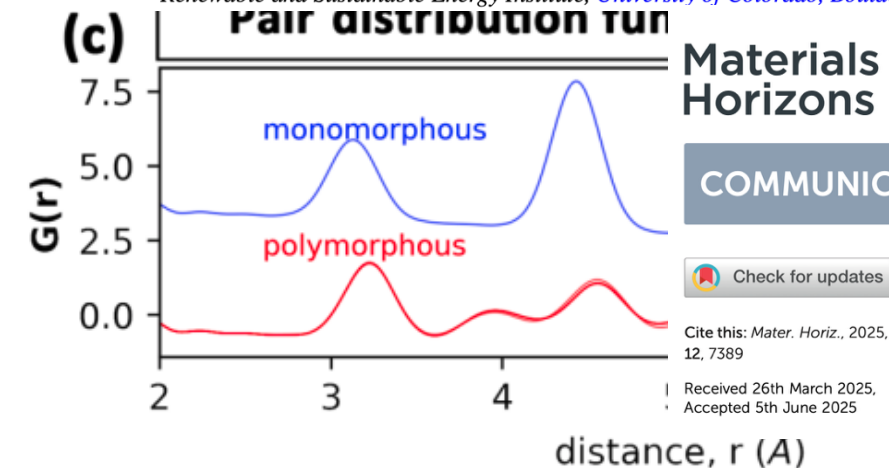
PHYSICAL REVIEW B **110**, 035160 (2024)

Impact of symmetry breaking and spin-orbit coupling on the band gap of halide perovskites

Fernando P. Sabino^{1,2}, Xin Gang Zhao², Gustavo M. Dalpian¹ and Alex Zunger²

¹Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo 05508-090, São Paulo, Brazil

²Renewable and Sustainable Energy Institute, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309, USA



Materials Horizons

COMMUNICATION

Check for updates

Cite this: Mater. Horiz., 2025, 12, 7389

Received 26th March 2025, Accepted 5th June 2025

Alloying multiple halide perovskites on the same sublattice in search of stability and target band gaps

Fernando P. Sabino^{1,2,3}, Jia-Xin Xiong¹, Xiuwen Zhang¹, Gustavo M. Dalpian^{1,2} and Alex Zunger^{1,2}

Materials Horizons

COMMUNICATION

Check for updates

Cite this: Mater. Horiz., 2022, 9, 791

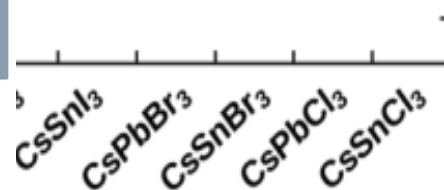
Received 23rd August 2021, Accepted 2nd December 2021

RESEARCH ARTICLE

Light-Induced Frenkel Defect Pair Formation Can Lead to Phase-Segregation of Otherwise Miscible Halide Perovskite

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

Dalpian, and Alex Zunger*



ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

View Article Online
View Journal | View Issue

Intrinsic doping limitations in inorganic lead halide perovskites†

Fernando P. Sabino¹, Alex Zunger² and Gustavo M. Dalpian^{1*}

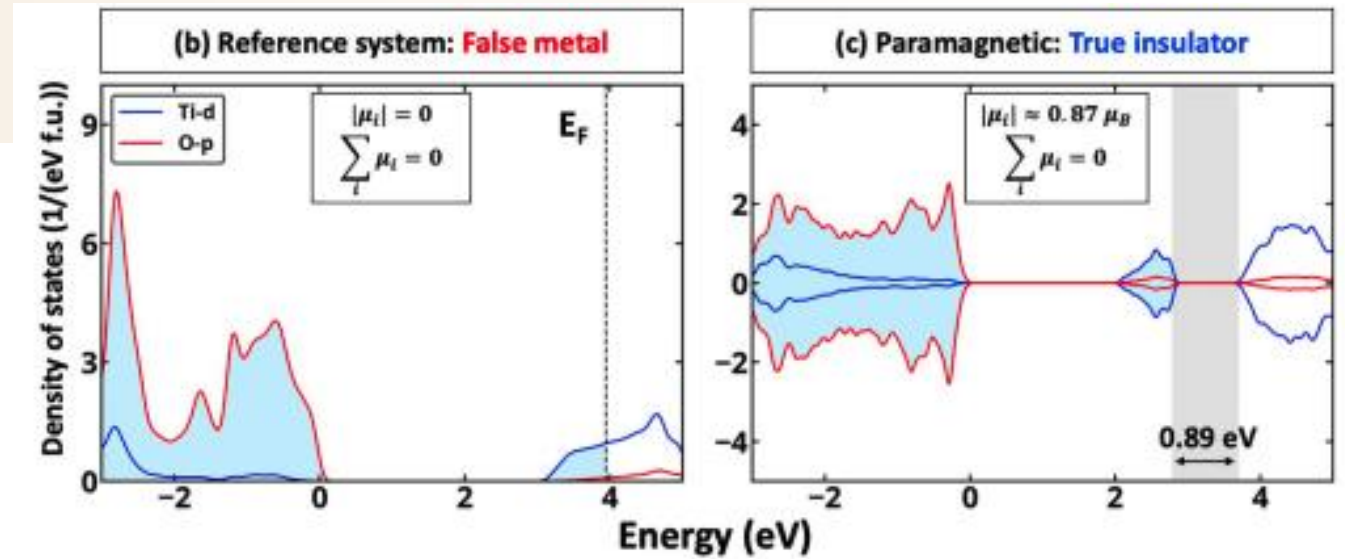
ADVANCED ENERGY MATERIALS

www.advenegymat.de

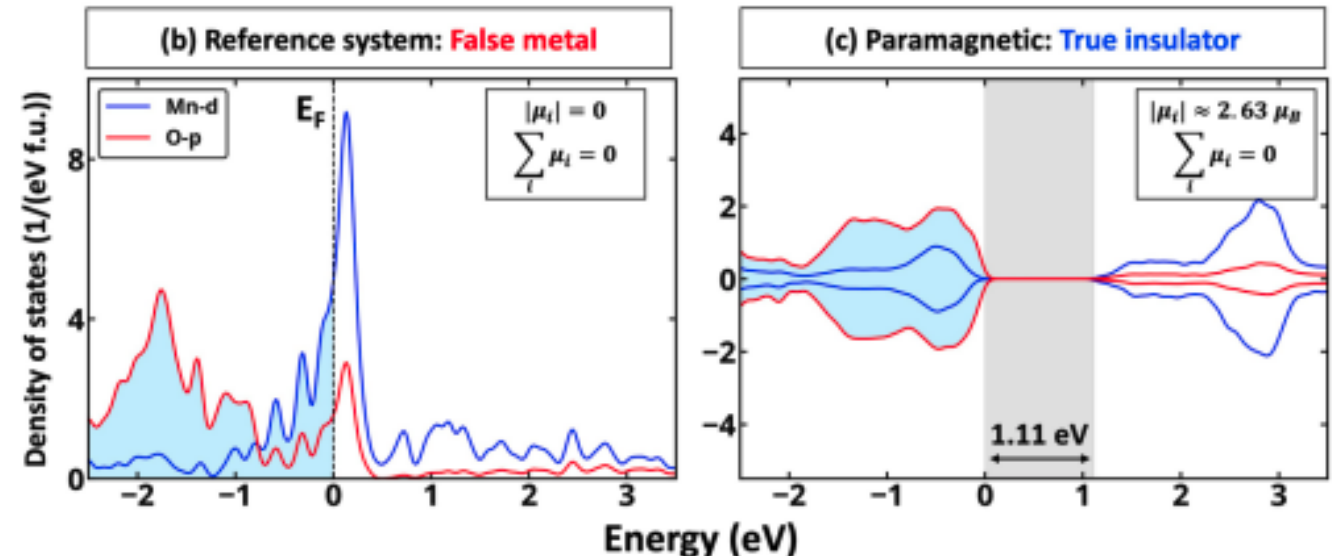
Estrutura polimorfica

- A estrutura polimórfica pode ser estendida para materiais (óxidos) com elétrons de alta correlação (*d* e *f*): LaTiO₃, SrMnO₃, etc.

LaTiO₃



SrMnO₃



PHYSICAL REVIEW MATERIALS 7, 074406 (2023)

Insulating band gaps both below and above the Néel temperature in *d*-electron LaTiO₃, LaVO₃, SrMnO₃, and LaMnO₃ perovskites as a symmetry-breaking event

Oleksandr I. Malyi[✉],* Xin-Gang Zhao, and Alex Zunger[†]

Renewable and Sustainable Energy Institute, University of Colorado, Boulder, Colorado 80309, USA

THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

pubs.acs.org/JPC

Article

Insulator–Metal Transition in the Nd₂CoFeO₆ Disordered Double Perovskite

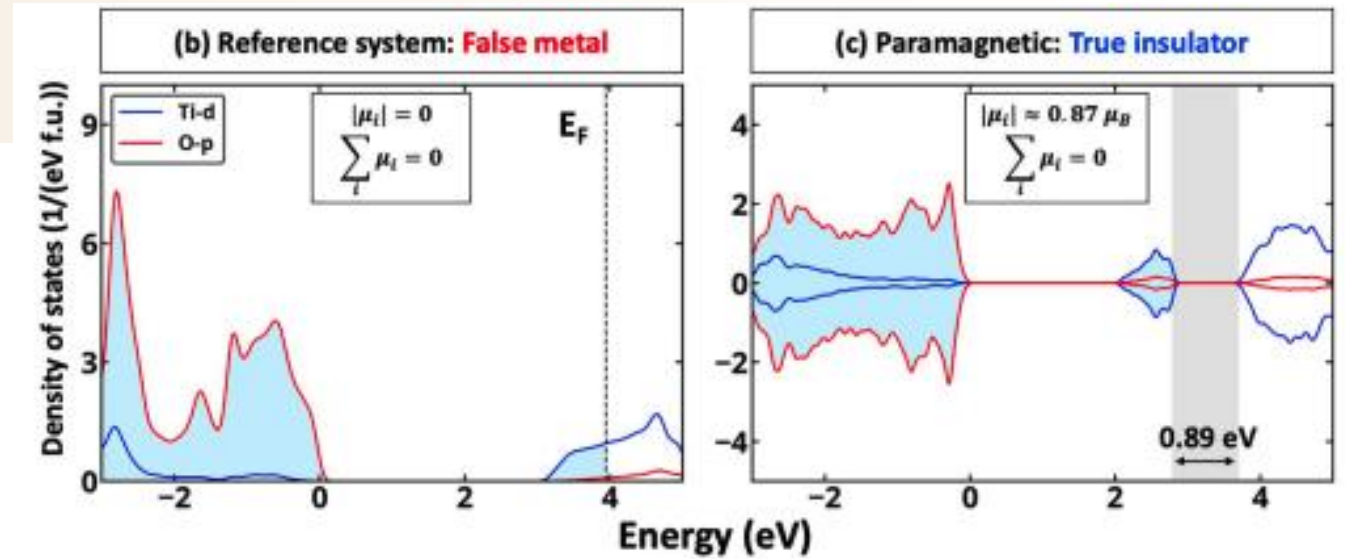
Leonardo S. de Oliveira, Fernando P. Sabino, Daniel Z. de Florio, Anderson Janotti, Gustavo M. Dalpian, and Jose A. Souza*

Estrutura polimorfica

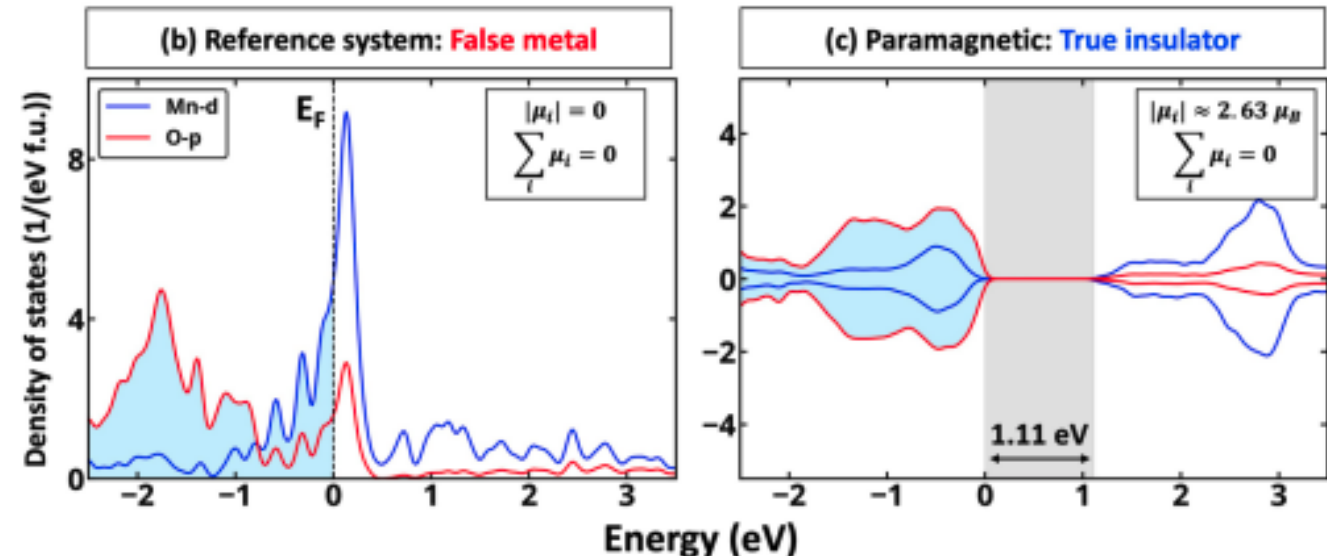
- A estrutura polimórfica pode ser estendida para materiais (óxidos) com elétrons de alta correlação (*d* e *f*): LaTiO₃, SrMnO₃, etc.

- O problema está no funcional de troca e correlação ou na estrutura cristalina?

LaTiO₃



SrMnO₃



Parte 2: Funcionais e aplicações em materiais

~~1. Funcionais de troca e correlação~~

~~2. Correções físicas: vdW, SOC e DFT+U~~

~~3. Estruturas polimórficas~~

4. Perguntas e discussão



Referência

- Base DFT:
 - Materials modeling using density functional theory (Feliciano Giustino).
 - Teoria quântica de moléculas e sólidos (Adalberto Fazzio).

