

UFSCar - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET - CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DQ - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Felipe Benedito Soares

**Investigação de Sistemas Fortemente Correlacionados aplicados
à Eletroquímica**

Novembro - 2025
São Carlos



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET/R

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 34/2025/DQ/CCET/R

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

FELIPE BENEDITO SOARES

INVESTIGAÇÃO DE SISTEMAS FORTEMENTE CORRELACIONADOS APLICADOS À ELETROQUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 26 de novembro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Kalil Bernardino
Membro da Banca 2	Dr. Evaldo Batista Carneiro Neto



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 01/12/2025, às 08:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2088556** e o código CRC **B2600038**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2088556

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

Felipe Benedito Soares

Investigação de Sistemas Fortemente Correlacionados aplicados à
Eletroquímica

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Pereira

Novembro - 2025
São Carlos

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram, especialmente à minha mãe, que se esforça todos os dias para que eu possa estudar e seguir meus sonhos.

Dedico também à minha avó e aos meus irmãos, pelo apoio e pelo carinho que sempre recebi. Aos meus amigos, que conheci antes e depois de iniciar a graduação, agradeço pelos momentos compartilhados e pela amizade que me acompanhou ao longo desse período.

Dedico ao professor Ernesto Pereira, que me acolheu como aluno mesmo no início da graduação, e ao Walber, que dedicou seu tempo para me orientar e ajudar em um momento de muitas dúvidas. Por fim, quero dedicar esse trabalho à Rafaela, por estar comigo em todos os momentos dessa jornada e por sempre me apoiar e confiar em mim. Fico feliz que começamos e terminamos essa caminhada juntos.

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio e a estrutura oferecidos pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), instituição à qual registro meu agradecimento pelo ambiente acadêmico e pelas condições necessárias ao meu desenvolvimento. Agradeço também ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), que forneceu o ambiente de pesquisa e o suporte técnico utilizados ao longo do desenvolvimento deste estudo. Ao Prof. Dr. Ernesto Pereira, agradeço pela orientação, pela condução do trabalho e pelo acompanhamento das etapas que compõem esta pesquisa. Estendo igualmente meus agradecimentos ao Prof. Dr. Walber Gonçalves Guimarães Júnior, cuja coorientação, contribuições e esclarecimentos foram relevantes para o desenvolvimento das análises e discussões apresentadas. Reconheço, ainda, a contribuição das instituições que disponibilizaram recursos essenciais para o avanço deste estudo. A FAPESP apoiou financeiramente parte das atividades realizadas, enquanto o LNCC e o CENAPAD forneceram a infraestrutura computacional de alto desempenho necessária para a execução das simulações empregadas neste projeto. Por fim, agradeço às pessoas e aos grupos que, direta ou indiretamente, auxiliaram no andamento desta pesquisa e contribuíram para sua realização.

Resumo

A compreensão de materiais utilizados em processos eletroquímicos, especialmente aqueles baseados em óxidos de metais de transição, exige uma descrição acurada dos efeitos de correlação eletrônica. Tais materiais apresentam orbitais d e f parcialmente preenchidos e exibem fenômenos que desafiam modelos convencionais de estrutura eletrônica, como a Teoria de Bandas e os funcionais locais e semilocais da DFT (LDA/GGA). Neste trabalho, são investigados os princípios fundamentais que regem sistemas fortemente correlacionados, incluindo isolantes de Mott, isolantes de transferência de carga e isolantes de Peierls, bem como os principais modelos teóricos desenvolvidos para descrevê-los, como o modelo de Hubbard e suas extensões. Em seguida, discute-se a limitação dos métodos tradicionais de primeiros princípios na previsão de propriedades eletrônicas e energéticas em materiais correlacionados, destacando a importância de metodologias aprimoradas, como DFT+U, DFT+U+V, funcionais híbridos (HSE06) e DFT+DMFT. A aplicação desses métodos é ilustrada por estudos de caso recentes envolvendo materiais catiônicos empregados em baterias de íon-lítio, nos quais a inclusão de correlações eletrônicas locais e não locais se mostra essencial para a correta previsão de voltagens de intercalação, estados de oxidação e características estruturais. Os resultados discutidos evidenciam que abordagens convencionais tendem a falhar em sistemas fortemente correlacionados, enquanto métodos avançados oferecem descrições significativamente mais realistas e coerentes com observações experimentais. Assim, esta monografia reforça a importância das correlações eletrônicas na eletroquímica moderna e destaca o papel dos métodos de estrutura eletrônica avançados no desenvolvimento racional de materiais eletroativos de alto desempenho.

Palavras-chave: Sistemas fortemente correlacionados; Estrutura eletrônica; DFT; Eletroquímica.

Abstract

The understanding of materials used in electrochemical processes, especially those based on transition-metal oxides, requires an accurate description of electronic correlation effects. These materials present partially filled d and f orbitals and exhibit phenomena that challenge conventional electronic-structure models, such as Band Theory and the local or semilocal DFT functionals (LDA/GGA). In this work, the fundamental principles governing strongly correlated systems are investigated, including Mott insulators, charge-transfer insulators, and Peierls insulators, as well as the main theoretical models developed to describe them, such as the Hubbard model and its extensions. Next, the limitations of traditional first-principles methods in predicting electronic and energetic properties of correlated materials are discussed, highlighting the importance of improved methodologies such as DFT+U, DFT+U+V, hybrid functionals (HSE06), and DFT+DMFT. The application of these methods is illustrated through recent case studies involving cationic materials used in lithium-ion batteries, in which the inclusion of local and non-local electronic correlations proves essential for the accurate prediction of intercalation voltages, oxidation states, and structural characteristics. The discussed results show that conventional approaches tend to fail in strongly correlated systems, while advanced methods offer significantly more realistic descriptions that are consistent with experimental observations. Thus, this monograph reinforces the importance of electronic correlations in modern electrochemistry and highlights the role of advanced electronic-structure methods in the rational development of high-performance electroactive materials.

Keywords: Strongly correlated systems; Electronic structure; DFT; Electrochemistry.

Lista de Figuras

Figura 1:	Formação de uma banda eletrônica a partir do enfileiramento de N átomos. Adaptado de Romero(2019). ¹	14
Figura 2:	Estrutura de bandas em isolantes, semicondutores e condutores, ilustrando o <i>band gap</i> e a sobreposição de bandas responsáveis pela condução elétrica.....	15
Figura 3:	Esquema do modelo de Hubbard bidimensional, onde t é a energia para um elétron saltar (<i>hopping</i>) e U representa a energia de repulsão associada à dupla ocupação de um sítio. Adaptado de Yam(2024). ²	16
Figura 4:	Ilustração esquemática dos níveis de energia para (a) um isolante de Mott-Hubbard e (b) um isolante de transferência de carga, gerados pelo efeito de interação nos sítios d	18
Figura 5:	Representação esquemática da transição de Peierls em uma cadeia unidimensional.	20
Figura 6:	Médias da diferença de potencial em relação a Li/Li^+ (em V) para Li_xMnPO_4 , Li_xFePO_4 e $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{PO}_4$, calculadas utilizando DFT, HSE06, DFT+ U e DFT+ U + V , com os parâmetros U e V determinados a partir de primeiros princípios.....	31
Figura 7:	Média da diferença de potencial elétrico de intercalação de Li_xCoO_2 para $0 < x < \frac{1}{2}$ (linhas horizontais à esquerda) e $\frac{1}{2} < x < 1$ (linhas horizontais à direita) usando os funcionais PBE, optPBE-vdW, SCAN e SCAN+vdW em DFT ($U = 0$). As linhas horizontais pretas sólidas indicam os valores experimentais correspondentes.	31

Figura 8: Diferença de potencial elétrico de intercalação de Li_xCoO_2 para (a) $x < \frac{1}{2}$ e (b) $x > \frac{1}{2}$ calculada com PBE, optPBE-vdW, SCAN e SCAN+vdW no esquema DFT+ U . As linhas horizontais pretas sólidas indicam a voltagem experimental. 33

Figura 9: Diferenças de potencial elétrico em relação a Li/Li^+ (em V) para $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, no intervalo $0 < x < 1$, calculadas utilizando PBEsol, PBEsol+ U e PBEsol+ $U+V$ 34

Lista de Siglas e Abreviações

CO2RR	Reação de Redução de Dióxido de Carbono (<i>Carbon Dioxide Reduction Reaction</i>)
DFPT	Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Perturbation Theory</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DFT+U	Teoria do Funcional da Densidade com correção de Hubbard U (<i>Density Functional Theory with Hubbard U correction</i>)
DFT+U+V	DFT com correções <i>on-site</i> (U) e <i>intersite</i> (V) (<i>DFT with on-site and intersite corrections</i>)
DMFT	Teoria de Campo Médio Dinâmico (<i>Dynamical Mean-Field Theory</i>)
EHM	Modelo de Hubbard Estendido (<i>Extended Hubbard Model</i>)
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
HSE06	Funcional de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (<i>Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional</i>)
HTSC	Supercondutividade de Alta Temperatura (<i>High-Temperature Superconductivity</i>)
LDA	Aproximação da Densidade Local (<i>Local Density Approximation</i>)
LR	Longo Alcance (<i>Long-Range</i>)
MH	Modelo de Hubbard (<i>Hubbard Model</i>)
TMI	Transição Metal-Isolante (<i>Metal-Insulator Transition</i>)
MOR	Reação de Oxidação de Metanol (<i>Methanol Oxidation Reaction</i>)
OER	Reação de Evolução de Oxigênio (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
PBE	Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (<i>Perdew-Burke-Ernzerhof functional</i>)
PBEsol	Funcional PBE para Sólidos (<i>Perdew-Burke-Ernzerhof for Solids</i>)

SCAN	Funcional Fortemente Restrito e Apropriadamente Normatizado (<i>Strongly Constrained and Appropriately Normed functional</i>)
SIAM	Modelo de Anderson de Impureza Única (<i>Single Impurity Anderson Model</i>)
SR	Curto Alcance (<i>Short Range</i>)
TDDFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>)
TMI	Transição Metal-Isolante (<i>Metal-Insulator Transition</i>)
TOM	Teoria dos Orbitais Moleculares (<i>Molecular Orbital Theory</i>)
vdW	Forças de van der Waals (<i>van der Waals forces</i>)

Sumário

1. Introdução	11
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Isolantes de Bandas	14
2.2. Sistemas Fortemente Correlacionados	15
2.2.1 Isolantes de Mott	17
2.2.2 Isolantes de Peierls	19
2.3. Transição Metal-Isolante	20
2.4. Modelos Teóricos para Sistemas Fortemente Correlacionados	22
2.4.1 Modelo de Hubbard	22
2.4.2 Extensões do modelo de Hubbard	24
2.5. Abordagem de primeiros princípios	24
2.5.1 Teoria do Funcional da Densidade.....	25
2.5.2 Extensões da Teoria do Funcional da Densidade	26
2.6. Sistemas Fortemente Correlacionados em Eletroquímica	29
3. Considerações Finais	38
Referências	39

1. Introdução

A transição para uma matriz energética global baseada em fontes limpas e sustentáveis representa um dos desafios científicos e tecnológicos mais urgentes deste século.³ Nesse contexto, a eletroquímica surge como uma ciência-chave, oferecendo os fundamentos para o desenvolvimento de tecnologias cruciais de conversão e armazenamento de energia. Dispositivos como a próxima geração de baterias, células a combustível e sistemas para a produção de hidrogênio verde através da eletrólise da água são pilares dessa revolução energética.³ Além disso, a eletrocatalise oferece rotas promissoras para a conversão de CO₂ em combustíveis ou insumos químicos, abordando diretamente a mitigação das mudanças climáticas.⁴

A busca por catalisadores e eletrodos de alto desempenho frequentemente recai sobre os óxidos de metais de transição, devido à sua versatilidade química e estrutural.³ Esses materiais, com seus orbitais d ou f parcialmente preenchidos, são cruciais em aplicações como catálise heterogênea e no armazenamento de energia.⁵

A descrição do comportamento eletrônico desses materiais é convencionalmente abordada pela Teoria de Bandas, um pilar da física do estado sólido.⁶ No entanto, ao aplicar essa teoria a muitos desses óxidos, surge um paradoxo fundamental, a teoria frequentemente prediz que o material deve ser um condutor, pois a banda de energia deveria estar parcialmente preenchida. Experimentalmente, uma vasta classe desses compostos, como o óxido de níquel (NiO) ou os cupratos, se comportam como isolantes.⁵ Essa falha em prever corretamente a natureza isolante de muitos sistemas evidencia a limitação do modelo e é nesse ponto que a física dos Sistemas Fortemente Correlacionados se torna indispensável.

Os Materiais Fortemente Correlacionados representam uma fronteira desafiadora e fascinante da física e da química modernas. Eles são caracterizados por interações elétron-elétron tão intensas que se tornam comparáveis ou mesmo superiores à energia cinética dos elétrons, dando origem a fenômenos quânticos complexos e exóticos que escapam da descrição das teorias convencionais.⁷ Em física da matéria condensada, esses materiais têm

um papel central, pois podem exibir uma variedade de fases eletrônicas e transições de fase, incluindo transições metal-isolante do tipo Mott, supercondutividade não convencional e comportamentos magnéticos coletivos como a magnetoresistência colossal e os férmions pesados, nos quais a massa efetiva dos portadores de carga aumenta drasticamente.⁸ Tais propriedades emergentes tornam esses sistemas não apenas interessantes do ponto de vista fundamental, mas também essenciais para a compreensão de fenômenos eletrônicos complexos que desafiam as abordagens teóricas tradicionais.

Do ponto de vista teórico e computacional, esses sistemas constituem um teste severo para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e suas aproximações padrão, como a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), que tendem a superdeslocalizar os elétrons e acabam falhando em descrever corretamente propriedades importantes, como o estado isolante em materiais de Mott.⁹ Esse desafio motivou o desenvolvimento de métodos capazes de tratar correlação eletrônica estática ou dinâmica, como o DFT+U e a Teoria de Campo Médio Dinâmico (DMFT), que permitem incorporar os efeitos de correlação local de forma mais rigorosa.⁷

Além do aspecto teórico, os materiais fortemente correlacionados oferecem possibilidades únicas de *design* e funcionalidade em materiais.¹⁰ A interação entre diferentes fases eletrônicas e a sensibilidade a pequenas perturbações externas, como pressão, temperatura, dopagem ou campos eletromagnéticos, possibilitam a síntese de materiais com propriedades ajustáveis para aplicações específicas.⁷ Em catálise, por exemplo, as interações quânticas de troca de spin são determinantes para a atividade reativa, enquanto na física aplicada, pequenas alterações em parâmetros externos podem induzir mudanças significativas no comportamento elétrico ou magnético, tornando esses materiais promissores para sensores, dispositivos magnéticos e tecnologias de armazenamento de energia.⁴

Os métodos teóricos e computacionais tradicionais enfrentam diversas limitações ao lidar com sistemas complexos e fortemente correlacionados.⁸ Essas restrições se manifestam tanto nas bases conceituais clássicas, como os modelos de elétrons livres e a Teoria de Bandas, quanto em abordagens modernas, incluindo a DFT.

O primeiro ponto crítico é que a DFT, em suas formas mais comuns, como a LDA ou

GGA, falha qualitativamente em sistemas onde a interação entre elétrons é forte o suficiente para dominar a energia cinética.⁹ Como resultado, materiais que experimentalmente se comportam como isolantes podem ser previstos como metálicos, sendo um exemplo disso óxidos de metais de transição como MnO ou NiO.⁹ Além disso, a DFT sofre do erro de auto-interação. Nos funcionais aproximados, a interação de um elétron consigo mesmo não é completamente cancelada, levando à superdeslocalização dos elétrons de valência e à subestimação das energias de estados localizados.⁴ Essa falha é particularmente crítica para orbitais d e f, nos quais os elétrons apresentam forte correlação local.⁷

Outro aspecto relevante é que a DFT tende a subestimar significativamente os *band gaps* de isolantes e semicondutores.¹¹ Mesmo na formulação exata, a DFT não fornece de forma direta informações sobre excitações eletrônicas e para isso, seriam necessárias extensões como a DFT dependente do tempo (TDDFT).¹² Além disso, interações fracas, como forças de van der Waals, estados de transição e excitações de transferência de carga, também não são tratadas com precisão pelos funcionais convencionais.¹²

Para contornar as limitações da DFT em sistemas fortemente correlacionados, foram desenvolvidas abordagens aprimoradas que incorporam explicitamente correlações eletrônicas. Entre essas, destacam-se a DFT+U, que corrige parcialmente o erro de auto-interação para elétrons localizados,¹¹ a DFT+U+V, que considera também as interações de Hubbard entre sítios vizinhos e, de maneira mais abrangente, DFT+DMFT, que permite tratar de forma dinâmica e quantitativamente as correlações eletrônicas locais, capturando efeitos que métodos estáticos não conseguem reproduzir.⁷

Assim, o objetivo deste estudo é elucidar o papel das fortes correlações eletrônicas na determinação das propriedades eletrônicas, estruturais e reativas de materiais de relevância para a eletroquímica a partir de uma revisão da literatura, contrastando as descrições obtidas por modelos de bandas tradicionais com as de sistemas correlacionados.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Isolantes de Bandas

Podemos definir um material como condutor, semiconductor ou isolante utilizando a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) aplicada a sólidos. Em moléculas, podemos descrever sua estrutura eletrônica realizando a combinação linear dos orbitais atômicos, formando os orbitais moleculares.¹¹ Em um sólido, em que temos um grande aglomerado de átomos, ocorre uma sobreposição de um número quase infinito de orbitais, formando as bandas de energia, como mostrado na Figura 1. Essas bandas também podem ser classificadas entre a banda de energia totalmente preenchida, sendo a banda de valência, e entre a banda de menor energia não ocupado, sendo a banda de condução. Assim, um isolante de bandas seria aquele que apresenta uma grande diferença de energia entre a banda de valência e banda de condução, ou ainda, com um grande *band gap*.¹³

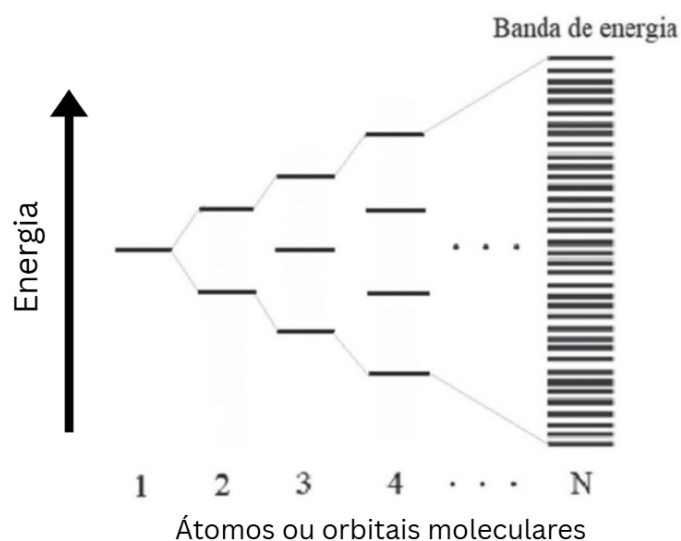


Figura 1: Formação de uma banda eletrônica a partir do enfileiramento de N átomos. Adaptado de Romero(2019).¹

O *band gap* é o que define um material como condutor, semiconductor e isolante. Um grande *band gap* significa que o material é isolante, já que necessita de uma grande quantidade de energia para promover o elétron até a banda de condução. Quando temos as bandas de condução e de valência sobrepostas, há uma livre passagem do elétron entre as bandas, descrevendo um material condutor. Um intervalo pequeno entre as bandas des-

creve um semicondutor, no qual é possível promover a passagem dos elétrons facilmente, seja ao aumentar a temperatura ou ao irradiar luz sobre o material.¹³ Essa diferença pode ser visualizada na Figura 2

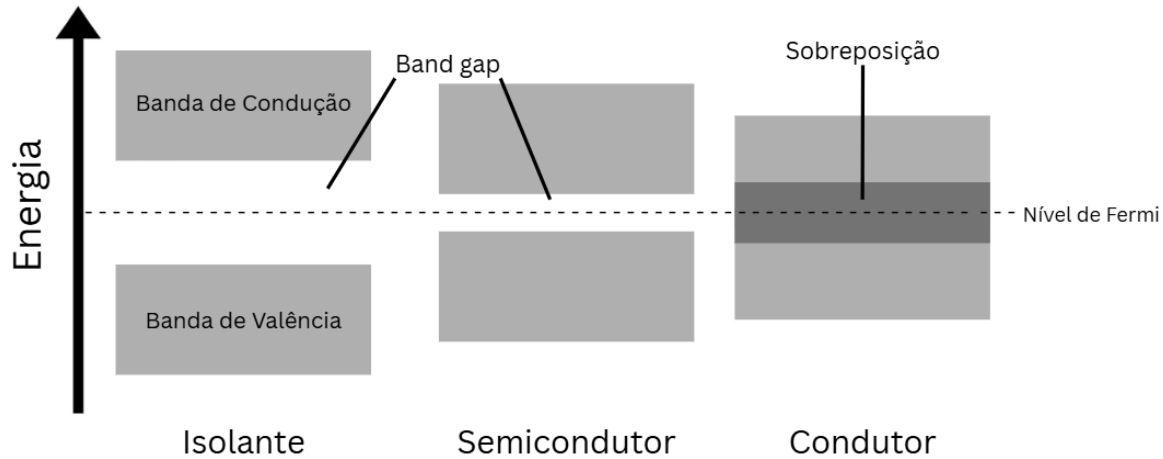


Figura 2: Estrutura de bandas em isolantes, semicondutores e condutores, ilustrando o *band gap* e a sobreposição de bandas responsáveis pela condução elétrica.

Assim, descrevemos esses sistemas com base na estrutura geométrica das bandas de energia. No entanto, na década 30, estudos de de Boer e Verwey¹⁴ mostraram que o NiO, apresentava um comportamento isolante, enquanto a teoria de bandas previa características metálicas. Esse resultado demonstrava a limitação da teoria de bandas e após anos de estudos, em 1949, Mott,¹⁵ propôs que a correlação eletrônica poderia ser o motivo para o NiO ser um isolante. Esse entendimento marcou o início do estudo dos chamados sistemas fortemente correlacionados.

2.2. Sistemas Fortemente Correlacionados

Os sistemas fortemente correlacionados são sistemas que não são explicados por modelos ou teorias convencionais. Esses sistemas são definidos pela força da interação de Coulomb (U) entre elétrons, ou em outras palavras, pela interação repulsiva elétron-elétron.⁸ Também é possível entender como a energia necessária para um elétron ocupar um sítio já ocupado, seguindo o princípio de exclusão de Pauli. Quando essa interação é baixa, modelos como a teoria de bandas, descrevem de maneira apropriada o sistema, caso contrário, falham em explicar o que é observado experimentalmente.

Essa força de interação nos sistemas fortemente correlacionados pode causar a localização dos elétrons quando se torna igual ou maior que a largura de banda (W). Essa largura de banda representa a energia necessária para os elétrons se moverem ou saltarem de um sítio de uma rede cristalina para outro, como representado na Figura 3. Assim, a largura de banda compete com a energia de repulsão (U), para determinar a mobilidade dos elétrons nesse sistema.⁸

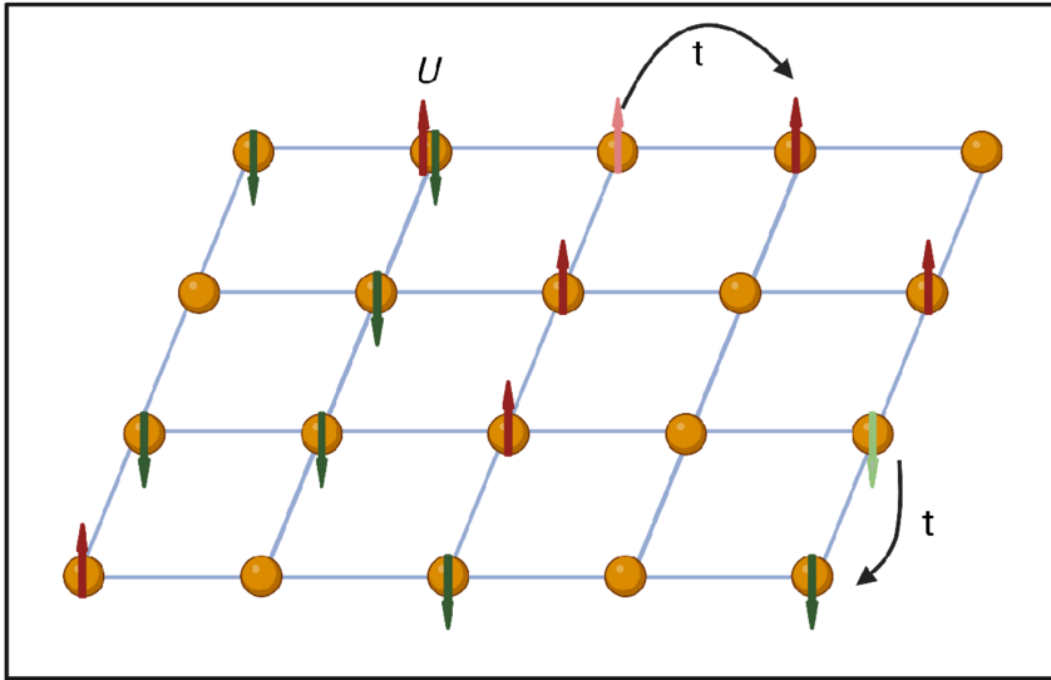


Figura 3: Esquema do modelo de Hubbard bidimensional, onde t é a energia para um elétron saltar (*hopping*) e U representa a energia de repulsão associada à dupla ocupação de um sítio. Adaptado de Yam(2024).²

A mobilidade eletrônica do sistema é representada pelo termo *hopping* (t) e descreve a probabilidade de um elétron saltar entre sítios vizinhos em uma rede cristalina. Ele está diretamente associado à energia cinética dos elétrons em modelos que descrevem sólidos, como o modelo de Hubbard. Também aparece no termo cinético do Hamiltoniano e sua magnitude determina a largura de banda (W).¹⁶ Assim, uma baixa mobilidade significa que os elétrons estão localizados, descrevendo um material isolante, e uma alta mobilidade descreve um sistema condutor ou metálico.

Essa localização eletrônica é o que causa os fenômenos únicos que os modelos clássicos dos sólidos não conseguem descrever, como o comportamento isolante observado em materiais com bandas parcialmente preenchidas, conhecidos como isolantes de Mott, que será

explicados na próxima seção.

2.2.1 Isolantes de Mott

Como mencionado anteriormente, há materiais, como o NiO, que de acordo com a teoria de bandas, deveriam exibir comportamento metálico, porém se comportam como isolantes. Assim, surgiram outros modelos para explicar esse fenômeno, que levam em conta a correlação eletrônica, como o de Isolante de Mott. Um isolante de Mott é considerado uma fase da matéria que considera a energia de repulsão Coulombiana no sítio (U) para descrever a correlação eletrônica.¹⁰ A condição para um material ser considerado um Isolante de Mott é apresentar o U maior que W , sendo chamado de Critério de Mott.¹⁶

Quando essa condição é satisfeita, ocorre a abertura de uma lacuna de Mott,¹⁷ um intervalo de energia entre os estados eletrônicos ocupados e desocupados que impede a transição eletrônica de ocorrer. Diferente do *band gap* convencional previsto pela teoria de bandas, o gap de Mott não surge da estrutura de bandas em si, mas sim das fortes interações eletrônicas que dividem a banda parcialmente preenchida em duas sub-bandas, a banda de Hubbard inferior e superior, resultando em um comportamento isolante mesmo em sistemas com bandas originalmente metálicas. Essa lacuna apresenta uma diferença de energia na ordem de U .

Além disso, em sistemas com oxigênio, como no caso dos óxidos, temos a energia de transferência de carga (I), que é o custo de um elétron do orbital 2p do oxigênio ir para o orbital 3d de um metal de transição. Em outras palavras, é a diferença de energia entre o orbital 3d do metal e 2p do oxigênio. Assim, se essa energia I for menor que U , será mais favorável mover o elétron do oxigênio para o metal, fazendo com que as bandas d ocupadas fiquem abaixo das bandas p do oxigênio, tornando o sistema um isolante de transferência de carga.

Quando I for maior que U , teremos um isolante de Mott, como explicado anteriormente. A Figura 4 ilustra a diferença entre esses dois isolantes.

Compostos típicos que são Isolante de Mott apresentam orbitais d ou f parcialmente preenchidos, como óxidos de metais de transição, sendo exemplos o óxido de vanádio(III)

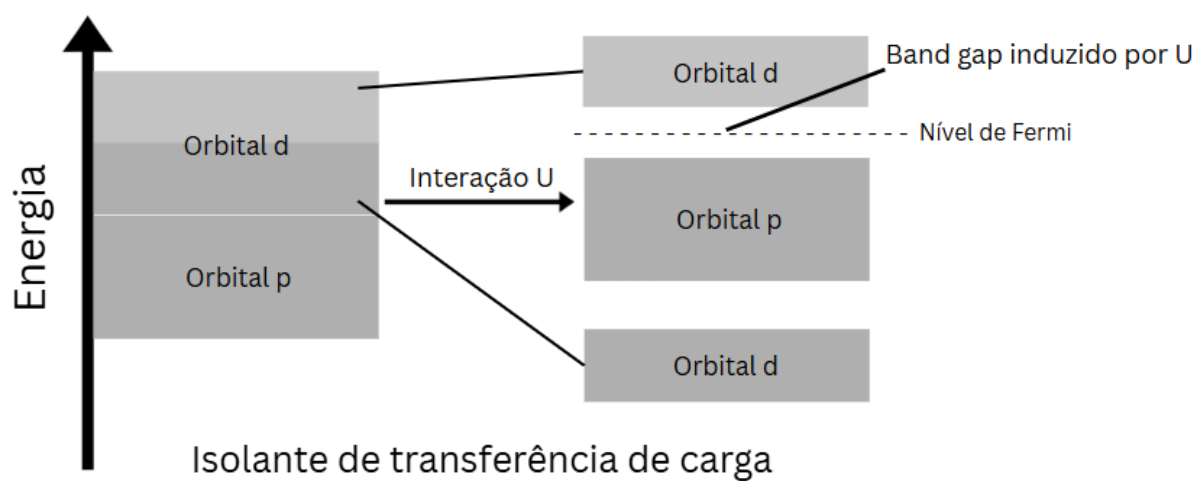
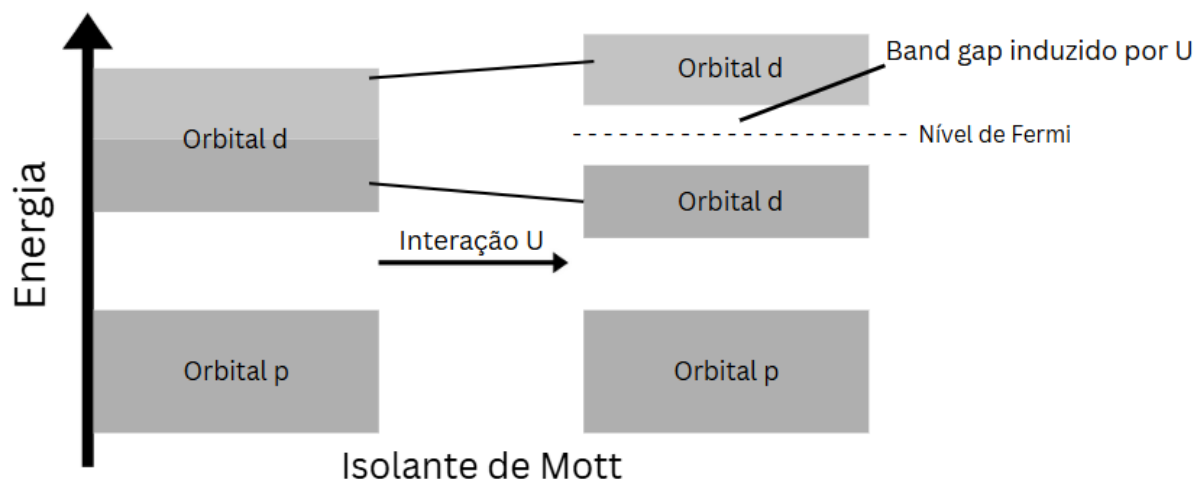


Figura 4: Ilustração esquemática dos níveis de energia para (a) um isolante de Mott-Hubbard e (b) um isolante de transferência de carga, gerados pelo efeito de interação nos sítios d.

(V_2O_3), o vanadato de estrôncio (Sr_2VO_4), o titanato de lantânio ($LaTiO_3$) e o titanato de ítrio ($YTiO_3$). Para os isolantes de transferência de carga, são exemplos o óxido de cobre(II) (CuO), o óxido de cobre(I) (Cu_2O), o óxido de lantânio e cobre (La_2CuO_4) e o óxido de ferro(III) (Fe_2O_3). O papel crucial da correlação também é visto em materiais que exibem a Transição Metal-Isolante (MIT) associada a Mott, como o V_2O_3 e, em óxidos de titânio como o Ti_4O_7 . Em sistemas mais pesados, a física se torna ainda mais rica, como nos Iridatos (ex: Sr_2IrO_4), onde a forte interação spin-órbita coexiste com a correlação U .

Enquanto os Isolantes de Mott representam uma quebra de simetria puramente eletrônica, resultante da forte repulsão Coulombiana, existe uma outra classe de materiais isolantes, igualmente desafiadora, na qual a formação do gap de energia está intrinsecamente ligada à distorção da rede cristalina. Esses são os Isolantes de Peierls, nos quais a instabilidade eletrônica é acoplada a um rearranjo atômico, estabilizando a fase isolante.

2.2.2 Isolantes de Peierls

Os Isolantes de Peierls ocorrem em sistemas de baixa dimensionalidade,⁸ isto é, sistemas unidimensionais ou bidimensionais, nos quais o movimento dos elétrons é fortemente restrito a uma direção (cadeias) ou a um plano (folhas). Esses isolantes seguem o teorema de Peierls, no qual um metal unidimensional com a banda parcialmente preenchida é sempre instável a uma distorção estrutural que abre uma lacuna no espectro eletrônico.¹⁸ Essa distorção, que também é chamada de dimerização, é um rearranjo dos átomos na rede cristalina, fazendo com que as distâncias entre os átomos mudem e formem dímeros. Essa formação de dímeros faz a periodicidade da rede dobrar, pois forma um novo padrão que se repete a cada dois átomos, ao invés de a cada um átomo,¹⁸ como representado na Figura 5. Essa alteração reduz pela metade a zona de Brillouin, um espaço matemático que representa as ondas eletrônicas, uma vez que ela é inversamente proporcional à periodicidade do sistema, forçando os estados eletrônicos que antes cruzavam o nível de Fermi a interagirem e se separarem energeticamente, abrindo uma lacuna de energia no nível de Fermi.⁸

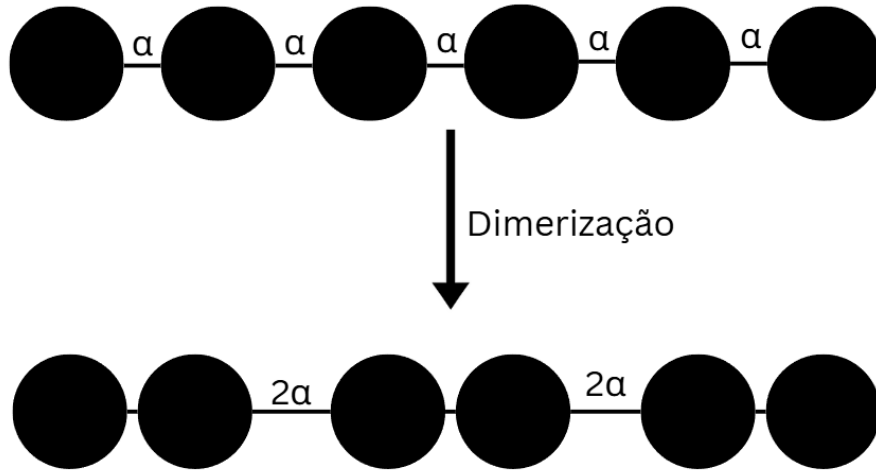


Figura 5: Representação esquemática da transição de Peierls em uma cadeia unidimensional.

A dimerização ocorre em materiais unidimensionais espontaneamente, pois, apesar de haver um custo energético associado ao deslocamento dos átomos, a formação de dímeros leva à abertura de uma lacuna de energia no nível de Fermi, permitindo que os elétrons ocupem estados de menor energia. Como consequência, a energia necessária para promover esses elétrons à banda de condução aumenta, fazendo com que o sistema, antes condutor, passe a se comportar como um isolante.¹⁸

Exemplos de isolantes de Peierls incluem o poliacetileno, o TTF–TCNQ, o NbSe₃, o TaS₃ e o KCP, todos sistemas de baixa dimensionalidade nos quais a condutividade ocorre predominantemente ao longo de cadeias quase unidimensionais. Nesses materiais, a distorção periódica da rede ao longo das cadeias leva à abertura de um *gap* eletrônico, caracterizando o estado isolante de Peierls.

2.3. Transição Metal-Isolante

A Transição Metal-Isolante (TMI) é um dos fenômenos mais intrigantes e estudados na física da matéria condensada,⁷ representando uma transição de fase eletrônica em que um sólido passa de uma fase condutora (metálica) para uma fase isolante ou semicondutora.⁵ Essa transição não é causada por apenas um mecanismo, como a localização dos elétrons nos Isolantes de Mott ou pela instabilidade da rede cristalina nos Isolantes de Peierls, mas por uma combinação desses mecanismos. A correlação entre os mecanismos de

Mott e Peierls é um dos temas centrais na Física da Matéria Condensada, especialmente em sistemas fortemente correlacionados, onde os graus de liberdade de carga, spin, orbital e rede estão intimamente acoplados.⁸ Em muitos materiais reais, como o dióxido de vanádio (VO_2), a TMI surge de um mecanismo híbrido,¹⁶ em que a distorção da rede cristalina (dimerização) típica do Peierls ocorre simultaneamente com os efeitos da repulsão Coulombiana local característicos do Mott.¹⁹ Nesses casos, fala-se em uma Transição de Peierls assistida por correlação (Mott–Peierls), na qual a interação elétron–elétron reforça a instabilidade da rede, levando à abertura do gap e à perda da condutividade metálica.¹⁶

Do ponto de vista tecnológico e funcional, o estudo dessa transição é de extrema relevância devido à sua capacidade de produzir mudanças drásticas nas propriedades de condução elétrica, com variações de resistividade que podem atingir diversas ordens de magnitude.⁵ Essas variações podem ser induzidas por parâmetros termodinâmicos como temperatura, pressão ou campo magnético, o que confere a esses materiais uma sensibilidade excepcional a estímulos externos.²⁰ Essa característica torna os compostos que exibem TMI altamente atrativos para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e sensores inteligentes, capazes de responder rapidamente a pequenas perturbações do ambiente.¹⁶ Além disso, a TMI está intimamente ligada à supercondutividade em altas temperaturas (HTSC), especialmente nos óxidos de cobre e níquel, onde a transição de um isolante de Mott para um estado supercondutor constitui um dos temas centrais da pesquisa moderna em materiais correlacionados.¹⁰

Por fim, vale destacar o enorme potencial dos materiais com TMI para o desenvolvimento de dispositivos de alta velocidade. Em compostos como o dióxido de vanádio (VO_2), a transição metal-isolante pode ocorrer em escalas de tempo de femtossegundos, o que os torna ideais para aplicações em eletrônica ultrarrápida e fotônica, incluindo memórias resistivas, moduladores ópticos e transistores de nova geração.¹⁶ Dessa forma, o estudo e o controle da TMI não apenas aprofundam a compreensão dos fenômenos fundamentais em sistemas fortemente correlacionados, mas também abrem caminho para inovações tecnológicas disruptivas, baseadas na manipulação precisa das propriedades eletrônicas em escalas ultrarrápidas.¹⁶

2.4. Modelos Teóricos para Sistemas Fortemente Correlacionados

Os Sistemas Eletrônicos Fortemente Correlacionados representam um dos temas mais desafiadores e centrais da Física da Matéria Condensada moderna. Nesses materiais, a forte repulsão elétron-elétron desempenha um papel dominante, tornando inadequadas as descrições baseadas em elétrons independentes. A descrição teórica desses sistemas se apoia em modelos que buscam capturar, de forma minimalista, a essência da correlação eletrônica com o menor número possível de parâmetros ajustáveis.

2.4.1 Modelo de Hubbard

O Modelo de Hubbard é o ponto de partida fundamental para o estudo de elétrons interagentes em uma rede. Ele é um modelo microscópico fundamental e minimalista utilizado para descrever elétrons interagentes em uma rede cristalina. Foi introduzido por John Hubbard (1963)²¹ com o objetivo de capturar os efeitos de correlação entre os elétrons d de banda estreita em metais de transição. Embora tenha uma forma matemática simples, o modelo de Hubbard é notoriamente difícil de ser resolvido de maneira exata em dimensões superiores a um, pois envolve a competição entre a itinerância dos elétrons e sua repulsão mútua de curto alcance.⁸

Na formulação usual do modelo de Hubbard, assume-se que a rede cristalina satisfaz condições periódicas de contorno, de modo a preservar a invariância translacional do sistema e representar adequadamente o comportamento do *bulk*. Essa hipótese permite a definição de estados de Bloch e a descrição dos elétrons em termos de bandas de energia no espaço recíproco, sendo particularmente conveniente no limite termodinâmico. Embora o modelo possa ser estudado com outras condições de contorno, como contornos abertos em sistemas finitos, a adoção de condições periódicas é a escolha padrão em estudos de propriedades eletrônicas coletivas.^{7,9}

O Hamiltoniano do modelo é dado pela equação 1 e é composto por dois termos principais que competem entre si: a energia cinética (responsável pela itinerância dos

elétrons) e a repulsão Coulombiana local.⁸

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (1)$$

O primeiro termo descreve o salto (*hopping*) dos elétrons entre sítios vizinhos da rede. A amplitude desse salto, t , mede a energia cinética dos elétrons e é proporcional à largura de banda dos estados de Bloch.⁷ O sinal negativo indica que os elétrons de condução tendem a diminuir a energia total do sistema, favorecendo o comportamento metálico. Nesse termo, $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ e $\hat{c}_{j\sigma}$ são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de um elétron com spin σ nos sítios i e j , enquanto *h.c.* denota o conjugado hermitiano, garantindo que o Hamiltoniano apresente valores reais. O segundo termo representa a repulsão de Coulomb entre dois elétrons que ocupam o mesmo sítio da rede cristalina.⁷ Os operadores $\hat{n}_{i\uparrow}$ e $\hat{n}_{i\downarrow}$ são operadores número que contam elétrons com spin para cima e para baixo no sítio i . O parâmetro U , conhecido como parâmetro de Hubbard, quantifica a energia necessária para que dois elétrons ocupem o mesmo sítio, sendo essa interação puramente local e responsável por capturar o efeito essencial da correlação eletrônica de curto alcance.⁹

A principal limitação está na sua intratabilidade matemática: mesmo com um Hamiltoniano aparentemente simples, o modelo é extremamente difícil de resolver de forma exata.⁹ A solução analítica completa é conhecida apenas para sistemas unidimensionais ($d = 1$), via Bethe Ansatz, enquanto em dimensões fisicamente relevantes ($d = 2$ e $d = 3$) o problema permanece sem uma solução rigorosa.⁷ Além disso, o modelo não considera interações de longo alcance, descrevendo apenas uma interação local dos elétrons, que são necessárias para descrever sistemas com fenômenos como ordenação de carga, acoplamento elétron-fônon e correlações orbitais.⁸ Essas limitações tornam o modelo de Hubbard uma ferramenta insuficiente por si só para descrever materiais fortemente correlacionados de maneira realista, exigindo o uso de extensões.⁹

2.4.2 Extensões do modelo de Hubbard

O Modelo de Hubbard (MH), embora seja a formulação minimalista para descrever elétrons fortemente correlacionados em uma rede, serviu de base para uma ampla família de extensões teóricas e metodológicas que buscam representar de maneira mais realista os fenômenos eletrônicos observados em materiais correlacionados.⁸ As extensões do Hamiltoniano original incorporam interações adicionais e estruturas de banda mais complexas.

Um exemplo direto é o Modelo de Hubbard Estendido (EHM), que adiciona o termo de repulsão entre sítios vizinhos (V) essencial para descrever a competição entre interações locais e não locais, como mostrado na equação 2.

$$\hat{H} = -t \sum_{i,\sigma} \left(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+1,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i < j} \sum_{\sigma, \sigma'} V_{\sigma\sigma'} (|i - j|) \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'}. \quad (2)$$

O Modelo de Kanamori, ou Hubbard multiorbital, modifica o modelo de Hubbard para sistemas com múltiplos orbitais degenerados, como os orbitais d e f dos metais de transição, incluindo o acoplamento de Hund (J),¹² que favorece o alinhamento paralelo dos spins e é utilizado para compreender os chamados metais de Hund, como os supercondutores baseados em ferro. No limite de forte correlação ($U \gg t$), o modelo t-J exclui explicitamente estados de dupla ocupação, sendo fundamental para o estudo dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC).¹² O Modelo de Anderson de Impureza Única (SIAM) não é uma variação direta do Hamiltoniano de Hubbard, mas está relacionado a ele ao descrever a interação entre uma impureza magnética localizada e elétrons de condução, servindo de base para a DMFT.⁹

2.5. Abordagem de primeiros princípios

A abordagem de primeiros princípios (*ab initio*) refere-se a métodos teóricos que partem diretamente da equação de Schrödinger para descrever a estrutura eletrônica de um sistema, utilizando apenas informações fundamentais, como os átomos a serem estudados e suas posições.¹¹ A característica essencial dessa abordagem é a ausência de parâmetros

empíricos, o que confere caráter puramente teórico e preditivo aos resultados. Isso é feito a partir da minimização da energia total obtida pela solução aproximada da equação de Schrödinger, sendo possível determinar estruturas de equilíbrio, calcular densidades eletrônicas, e extrair propriedades fundamentais, como *band gap*, energias de ligação e potenciais de reação.¹¹

A metodologia mais amplamente utilizada para isso é a DFT, que estuda o sistema em termos da densidade eletrônica em vez da função de onda, reduzindo enormemente o custo computacional.⁸ Por isso, a DFT consolidou-se como o modelo padrão da física do estado sólido e da química computacional para estudo de diversos materiais, mas, como será detalhado mais a frente, não consegue descrever materiais fortemente correlacionados.⁹ No entanto, ele oferece um ponto de partida para modelagem de sistemas complexos, como os sistemas com forte correlação, sendo necessário abordagens híbridas ou corretivas,¹¹ como a DFT+U, que também será detalhada nas próximas seções.

2.5.1 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT, amplamente reconhecida como o modelo padrão da física do estado sólido, representa a base de grande parte dos cálculos eletrônicos modernos. Diferentemente da abordagem tradicional baseada na função de onda, que depende de $3N$ variáveis espaciais para N elétrons,⁸ a DFT utiliza a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como a variável central do sistema.⁹ Isso reduz a complexidade do problema, permitindo que as propriedades eletrônicas e a energia total do sistema sejam determinadas a partir da densidade, sem a necessidade de tratar explicitamente a função de onda de muitos elétrons.⁹

Os fundamentos da DFT estão nos teoremas de Hohenberg-Kohn, que provam que a densidade do estado fundamental determina todos os observáveis e que a energia é mínima para a densidade exata, e nas equações de Kohn-Sham, que transformam o problema de muitos elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes movendo-se em um potencial efetivo.²² No formalismo de Kohn-Sham, a densidade eletrônica é obtida a partir da soma dos orbitais de partícula única, e o potencial efetivo combina o potencial externo, a repulsão de Hartree e o potencial de troca-correlação.⁶ A solução das equações

é iterativa e auto-consistente, e a precisão final depende da escolha do funcional de troca-correlação.⁶ Embora exato em princípio, o DFT exige aproximações para o funcional de troca e correlação, fazendo com que a qualidade de um cálculo DFT dependa da qualidade dessas aproximações.¹²

As aproximações mais utilizadas é a LDA e a GGA. A LDA é a aproximação mais simples utilizada no DFT e assume que a energia de troca e correlação em cada ponto do espaço é a mesma que a de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local, ou seja, se baseia na ideia que a densidade eletrônica varia lentamente no espaço, como ocorre em metais e sólidos simples, descrevendo-os muito bem.⁸ A GGA, além de considerar a densidade local, também considera o gradiente da densidade eletrônica, conseguindo levar em conta a variação espacial da densidade, representando também sistemas moleculares, superfícies e materiais com ligações covalentes.⁸

Ambas as aproximações apresentam limitações, sendo a principal, o erro de auto-interação,¹¹ em que o termo de Coulomb não cancela com o termo de troca, fazendo os elétrons interagirem consigo mesmo, gerando uma superdeslocalização dos orbitais eletrônicos, e também falham em descrever os sistemas fortemente correlacionados, prevendo comportamento metálico para sistemas de óxidos de metais (por exemplo, NiO, FeO, MnO), assim como a teoria de bandas. Assim, surge os métodos capazes de descrever sistemas fortemente correlacionados.¹¹

2.5.2 Extensões da Teoria do Funcional da Densidade

Como foi dito anteriormente, embora a DFT seja um método poderoso, ela apresenta limitações em certos sistemas. Por isso, diversas extensões foram desenvolvidas para aprimorar sua precisão e ampliar sua aplicabilidade na previsão de propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas.

O método DFT+U é o método mais simples que considera a correlação eletrônica nos cálculos. Esse método é usado para descrever a correlação entre elétrons do mesmo sítio da rede cristalina, que estão em orbitais *d* e *f*. Esse formalismo utiliza as aproximações LGA e GGA, adicionando um termo para corrigir a energia do sistema, que é derivado

do modelo de Hubbard.¹⁹

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{Hub}} \left[\{n_{I\sigma}^{mm'}\} \right] - E_{\text{dc}} [\{n_{I\sigma}\}] \quad (3)$$

A equação 3 representa a energia total do sistema no método DFT+U. O primeiro termo, $E_{\text{DFT}}[\rho(r)]$ representa o funcional de energia padrão do DFT, dependente da densidade eletrônica total. O segundo termo $E_{\text{Hub}} [\{n_{I\sigma}^{mm'}\}]$, é o termo de Hubbard, que adiciona explicitamente a energia de interação de Coulomb entre elétrons localizados em um mesmo átomo. Por fim, o termo $E_{\text{dc}} [\{n_{I\sigma}\}]$ é a correção de dupla contagem, para evitar que a interação eletrônica seja contabilizada duas vezes.⁹

Como dito antes, o método DFT+U adiciona a correlação eletrônica entre os elétrons do mesmo sítio. Quando também é considerada essa interação entre sítios vizinhos, temos o método DFT+U+V.

$$E_{\text{DFT+U+V}} = E_{\text{DFT}} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{s,m,m'} U_I (\delta_{mm'} - n_{II}^{mm'}) n_{II}^{m'm} - \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(\neq I)}^* \sum_{s,m,m'} V_{IJ} n_{IJ}^{mm'} n_{JI}^{m'm} \quad (4)$$

A energia do método DFT+U+V é dada pela equação 4. Assim como na equação anterior, o primeiro termo representa a energia padrão do DFT. O segundo termo representa a repulsão de Coulomb efetiva *on-site*, isto é, a interação entre elétrons localizados no mesmo sítio atômico I, favorecendo a localização eletrônica, aumentando a energia do sistema quando dois elétrons ocupam o mesmo orbital.⁴ O terceiro termo envolve o parâmetro V que descreve a interação de Coulomb *inter-site*, ou seja, entre elétrons localizados em sítios vizinhos i e j, favorecendo a hibridização eletrônica entre átomos vizinhos, deslocalizando os elétrons.⁴ As matrizes de ocupação $n_{II}^{mm'}$ $n_{IJ}^{mm'}$ representam, respectivamente, as probabilidades de ocupação dos orbitais localizados em um mesmo sítio e entre sítios distintos.²³ Assim, o equilíbrio entre os efeitos competitivos de U e V determina a natureza do estado eletrônico fundamental: valores altos de U conduzem a estados mais localizados (como isolantes de Mott), enquanto valores significativos de V favorecem estados hibridizados e condutores, típicos de ligações covalentes ou metálicas.²³

Outro método utilizado é o HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof), um funcional híbrido de Coulomb rastreado, para o estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas e sólidos.⁴ Ele pertence à classe de funcionais híbridos, que combinam o termo de troca exato (Hartree-Fock) com funcionais de troca-correlação aproximados (como GGA). Um dos termos que descreve a interação dos elétrons é o termo de Fock, em que seu valor decai com a distância entre os elétrons na interação. A utilização de um potencial de Coulomb rastreado acelera o decaimento espacial dessas interações, o que faz com que as interações de troca entre elétrons distantes fiquem desprezíveis.⁴

$$\frac{1}{r} = \left(\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} \right)_{\text{SR}} + \left(\frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \right)_{\text{LR}} \quad (5)$$

A equação mostra como esse potencial é calculado, em que o termo $1/r$ representa o potencial de Coulomb total, que é dividido em uma parte de curto alcance (SR, Short-Range) e uma parte de longo alcance (LR, Long-Range).¹¹ O que faz o potencial decair rapidamente é função $\text{erfc}(\omega r)$. O parâmetro ω controla a extensão (ou alcance) da separação entre os componentes de curto alcance (SR) e longo alcance (LR). Se $\omega = 0$, então $\text{erf}(0) = 0$ e $\text{erfc}(0) = 1$, de modo que o termo LR se torna nulo e o termo SR corresponde ao potencial de Coulomb completo, $1/r$.¹¹ Assim, o funcional HSE06 se torna equivalente ao PBE0, outro funcional híbrido. Por outro lado, quando $\omega \rightarrow \infty$, tem-se $\text{erf}(\infty) = 1$ e $\text{erfc}(\infty) = 0$, o termo SR torna-se nulo, enquanto o termo LR passa a representar o potencial de Coulomb completo, $1/r$. Nesse limite, o funcional HSE06 se aproxima do funcional PBE, pertencente à classe GGA.¹¹

O último método a ser apresentado é o DFT+DMFT, considerado o estado da arte na descrição de materiais fortemente correlacionados, ou seja, é a abordagem mais precisa e completa disponível atualmente.⁷ A ideia do DMFT é tratar os efeitos de correlação eletrônica de forma dinâmica e local, diferente de métodos mais clássicos de DFT que tratam as interações eletrônicas de forma estática.⁸ Para isso, considera-se o limite de dimensionalidade infinita da rede, no qual apenas as correlações locais permanecem significativas, enquanto as correlações não locais se tornam desprezíveis.⁹ Além disso, nesse limite, a auto-energia passa a depender apenas da frequência, mantendo a dependência

temporal do sistema, considerando os efeitos dinâmicos, como excitações e decaimentos, apesar de a auto-energia se tornar local. Assim, a DMFT elimina a dependência espacial, mas mantém toda a complexidade temporal da correlação eletrônica local.⁷

Outra consequência de considerar o limite de dimensionalidade infinita é que podemos reduzir o Hamiltoniano de rede, que descreve uma rede cristalina, a um problema de sítio único, chamado de impureza. Esse sítio único é equivalente a um Modelo de Impureza de Anderson, que descreve um sistema com um espaço de Hilbert de dimensão finita que está acoplado a um ou vários sistemas infinitos, mas não interagentes, chamados de banhos eletrônicos.

2.6. Sistemas Fortemente Correlacionados em Eletroquímica

A compreensão dos fenômenos eletrônicos em processos eletroquímicos requer uma descrição acurada das interações de correlação eletrônica, especialmente em sistemas compostos por óxidos de metais de transição e materiais fortemente correlacionados. Nesses casos, a limitação dos funcionais locais e semilocais da DFT torna-se evidente, uma vez que tais abordagens não reproduzem adequadamente a localização eletrônica e os efeitos associados às interações Coulombianas em orbitais *d* e *f*.

A aplicação dos modelos discutidos para estudar sistemas eletroquímicos tem permitido avanços significativos na previsão de fenômenos como a intercalação de íons em materiais catódicos, a atividade eletrocatalítica de superfícies metálicas e óxidos, e os mecanismos de adsorção em interfaces sólido-líquido. Utilizar de forma mais realista os efeitos da correlação eletrônica local e, no caso da DMFT, sua natureza dinâmica e dependente da energia, esses métodos oferecem uma base teórica mais robusta para descrição de materiais eletroativos, catalisadores e eletrodos com desempenho otimizado. Dessa forma, a literatura recente tem explorado a aplicação desses modelos teóricos em diferentes contextos eletroquímicos, buscando correlacionar propriedades eletrônicas fundamentais com o desempenho experimental dos materiais.

Com o objetivo de evidenciar as limitações inerentes aos funcionais convencionais da DFT, especialmente na descrição de sistemas com fortes efeitos de correlação eletrônica,

serão apresentados dois estudos representativos. Esses trabalhos ilustram, por meio de exemplos práticos, como o DFT padrão, que embora amplamente utilizado, frequentemente falha em reproduzir com precisão propriedades eletrônicas e energéticas de óxidos de metais de transição e materiais catódicos, destacando assim a necessidade de abordagens corrigidas ou mais avançadas, como DFT + U , DFT + U + V , HSE06, entre outros.

O primeiro estudo é em materiais catódicos do tipo olivina para íons de lítio, feita por Timrov e colaboradores (2022).⁴ Este artigo realizou um estudo comparativo detalhado de materiais catódicos de fosfo-olivina, especificamente Li_xMnPO_4 , Li_xFePO_4 e o composto misto $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{PO}_4$ em várias concentrações de lítio ($x = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1$).⁴ O estudo comparou quatro métodos de estrutura eletrônica, DFT, DFT+ U , DFT+ U + V e HSE06, com o objetivo de avaliar a confiabilidade de suas previsões em comparação com resultados experimentais, como estados de oxidação e tensões de intercalação de lítio. O aspecto central da metodologia consistiu em determinar, a partir de primeiros princípios e de forma autoconsistente, os parâmetros de Hubbard *on-site* (U) e *intersite* (V) por meio da Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT).⁴

O estudo também demonstrou que o método DFT+ U + V apresentou a melhor acurácia na descrição da estrutura eletrônica dos compostos analisados. Considerar as interações entre os sítios (V) mostrou-se fundamental para prever corretamente propriedades termodinâmicas, equilibrando o efeito da localização eletrônica induzido pelo termo das interações locais (U).⁴ Esse método também foi capaz de reproduzir as mudanças discretas nos estados de oxidação dos metais de transição, algo que os métodos DFT e HSE06 não capturaram adequadamente. Por fim, as tensões de intercalação calculadas via DFT+ U + V apresentaram excelente concordância com os valores experimentais, com desvios médios entre 1% e 7%, geralmente próximos de 1% a 2%.⁴

A Figura 6 mostra a comparação feita entre os métodos, incluindo também, os dados experimentais. Este trabalho demonstra, com resultados quantitativos, que a incorporação progressiva de melhores aproximações, de DFT, HSE06, DFT+ U e DFT+ U + V , conduz a uma descrição significativamente mais precisa das propriedades do sistema. Assim, o artigo evidencia como o aperfeiçoamento metodológico resulta em uma repre-

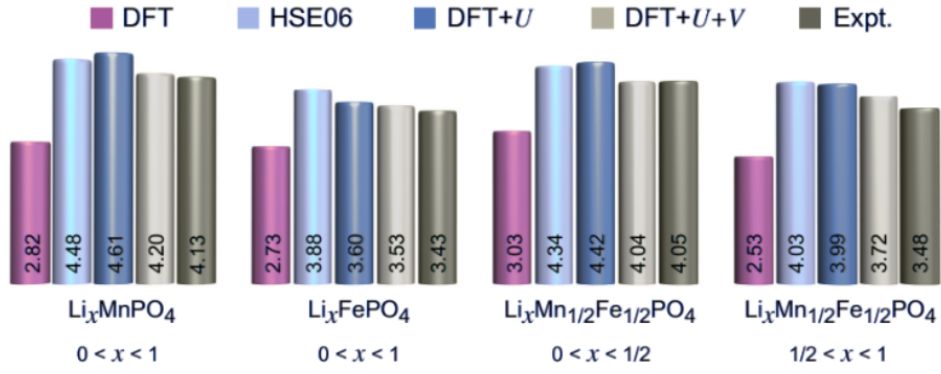


Figura 6: Médias da diferença de potencial em relação a Li/Li^+ (em V) para Li_xMnPO_4 , Li_xFePO_4 e $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{PO}_4$, calculadas utilizando DFT, HSE06, DFT+ U e DFT+ U + V , com os parâmetros U e V determinados a partir de primeiros princípios.

sentação mais fiel das interações eletrônicas e, conseqüentemente, dos fenômenos estruturais e energéticos envolvidos.⁴

O segundo estudo, conduzido por Xie e colaboradores(2020),²⁴ apresenta uma análise sistemática sobre a precisão de diferentes metodologias baseadas em Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na previsão da tensão média de intercalação de lítio em materiais catódicos amplamente utilizados. Os autores investigaram, de forma comparativa, o desempenho de funcionais padrão e meta-GGA, além da inclusão explícita de interações de van der Waals e da correção de Hubbard U , demonstrando as limitações do DFT convencional e a necessidade de métodos aprimorados para descrever adequadamente sistemas fortemente correlacionados.²⁴

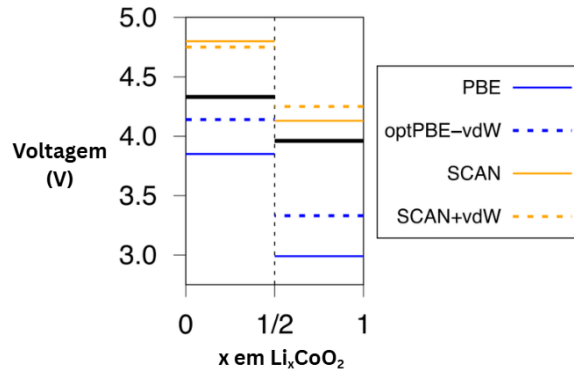


Figura 7: Média da diferença de potencial elétrico de intercalação de Li_xCoO_2 para $0 < x < \frac{1}{2}$ (linhas horizontais à esquerda) e $\frac{1}{2} < x < 1$ (linhas horizontais à direita) usando os funcionais PBE, optPBE-vdW, SCAN e SCAN+vdW em DFT ($U = 0$). As linhas horizontais pretas sólidas indicam os valores experimentais correspondentes.

A Figura 7 apresenta os valores de semi-voltagem obtidos para o composto Li_xCoO_2 utilizando apenas o DFT convencional, sem a inclusão da correlação eletrônica. Observa-se que os valores calculados se desviam significativamente dos resultados experimentais, evidenciando a importância de considerar os efeitos de correlação eletrônica para uma descrição mais precisa do sistema.

Além disso, o artigo também utiliza o funcional SCAN meta-GGA original de Sun, Ruzsinszky e Perdew (2015),²⁵ com análises adicionais envolvendo SCAN+vdW e SCAN+U para investigar os efeitos das interações eletrônicas e de dispersão em materiais catódicos de metais de transição.²⁴ O funcional SCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed functional) inclui explicitamente a densidade de energia cinética orbital (τ) como variável adicional, o que permite uma descrição mais refinada das interações eletrônicas. Mas sozinho, ele é limitado pelos erros de autointeração, por isso utiliza os métodos SCAN+vdW e SCAN+U, para levar em conta as forças de van der Waals e a correção de Hubbard (U).²⁴

Assim, foram analisados cinco materiais catódicos clássicos: Li_xTiS_2 , Li_xFePO_4 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e Li_xCoO_2 . Os resultados demonstram que o funcional meta-GGA SCAN supera amplamente o tradicional PBE, reduzindo o erro médio absoluto de 0,67 V para 0,30 V. A inclusão de interações de van der Waals (vdW) melhora marginalmente as previsões de V (erro médio de 0,27 V).²⁴ A introdução da correção de Hubbard (U) revelou-se essencial para materiais com forte correlação eletrônica local, como Li_xFePO_4 e $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, apresentando resultados próximos aos dados experimentais.²⁴

Apesar de o uso de funcionais como SCAN ou suas combinações com correções U e vdW apresentar resultados superiores para alguns sistemas específicos, essas abordagens ainda apresentam limitações significativas.²⁴ O SCAN+vdW, por exemplo, não melhora de forma relevante a previsão de tensões de intercalação e pode até prejudicar a precisão estrutural devido à duplicação de interações de van der Waals já presentes no SCAN. Por outro lado, o SCAN+U não oferece uma correção universal, em que materiais onde o SCAN puro já é preciso, a adição de U pode levar a superestimação das tensões elétricas ou erros no volume e no *band gap*.²⁴ Essas limitações podem ser visualizadas na figura 8, em

que é possível visualizar que apenas o funcional optPBE-VdW apresentou um resultado próximo ao experimental.

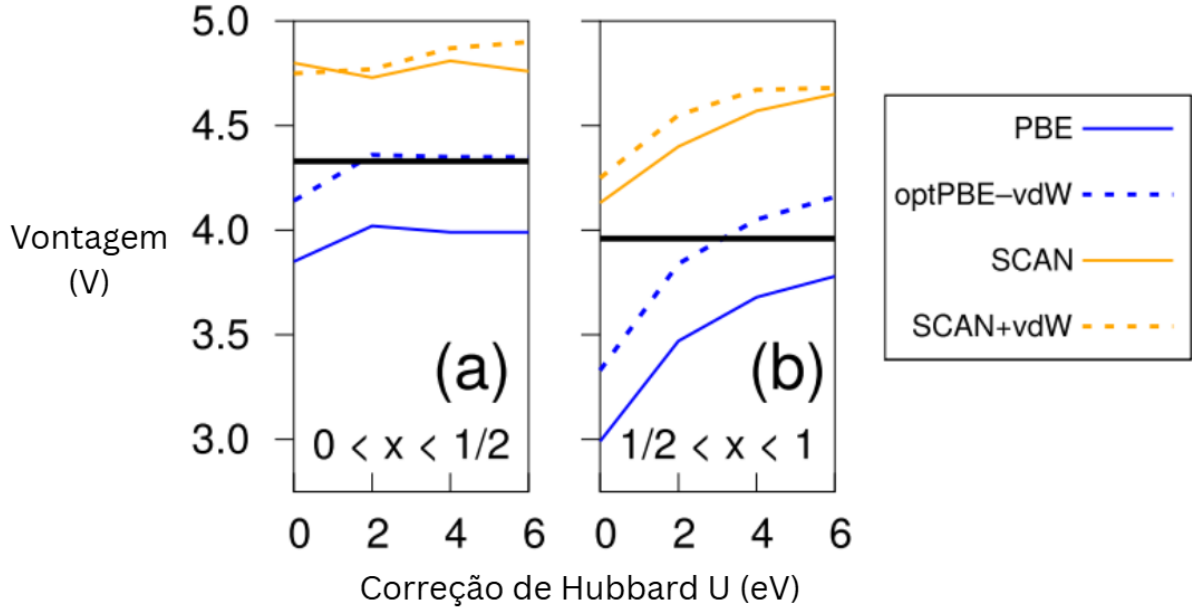


Figura 8: Diferença de potencial elétrico de intercalação de Li_xCoO_2 para (a) $x < \frac{1}{2}$ e (b) $x > \frac{1}{2}$ calculada com PBE, optPBE-vdW, SCAN e SCAN+vdW no esquema DFT+U. As linhas horizontais pretas sólidas indicam a voltagem experimental.

Por fim, o trabalho conclui que nenhum método isolado (PBE, SCAN, vdW ou DFT+U) é capaz de descrever simultaneamente as propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas de todos os materiais estudados. O estudo reforça a importância de métodos híbridos e mais sofisticados, como DFT+U+V e DFT+DMFT, para a modelagem precisa de óxidos de metais de transição fortemente correlacionados aplicados em catodos de baterias de íon-lítio.²⁴

O trabalho feito por Timrov e colaboradores (2023)²³ mostra um avanço direto em relação ao estudo anterior sobre materiais do tipo fosfo-olivina, ao aplicar o método DFT+U+V, previamente identificado como o mais acurado, na investigação de sistemas catódicos espinelais de lítio, especificamente $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($x=0,1$).²³ O objetivo principal foi avaliar de forma sistemática o impacto das interações (V) sobre as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e eletroquímicas desses materiais. Para isso, os parâmetros U e V foram calculados de maneira totalmente autoconsistente, a partir de primeiros princípios, utilizando a Teoria de Perturbação da Funcional da Densidade

(DFPT), um diferencial metodológico que eliminou a necessidade de ajustes empíricos e garantiu maior consistência nos cálculos.²³

Os resultados evidenciaram que a inclusão explícita das interações *intersite* (V) desempenha um papel crucial na obtenção de previsões quantitativamente confiáveis para os materiais $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, conforme ilustrado na Figura 9. Embora o termo U *on-site* seja essencial para capturar as tendências corretas das propriedades eletrônicas e estruturais, a correção *intersite* V mostrou-se determinante para refinar a descrição de aspectos mais sutis, como a distribuição de carga entre sítios metálicos vizinhos e a hibridização orbital entre Mn-O e Ni-O .²³ Esse refinamento resultou em uma melhor predição de *band gaps*, como no caso do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, em que o valor teórico de 1,19 eV coincidiu praticamente com o experimental de 1,2 eV, apresentando uma excelente concordância.²³

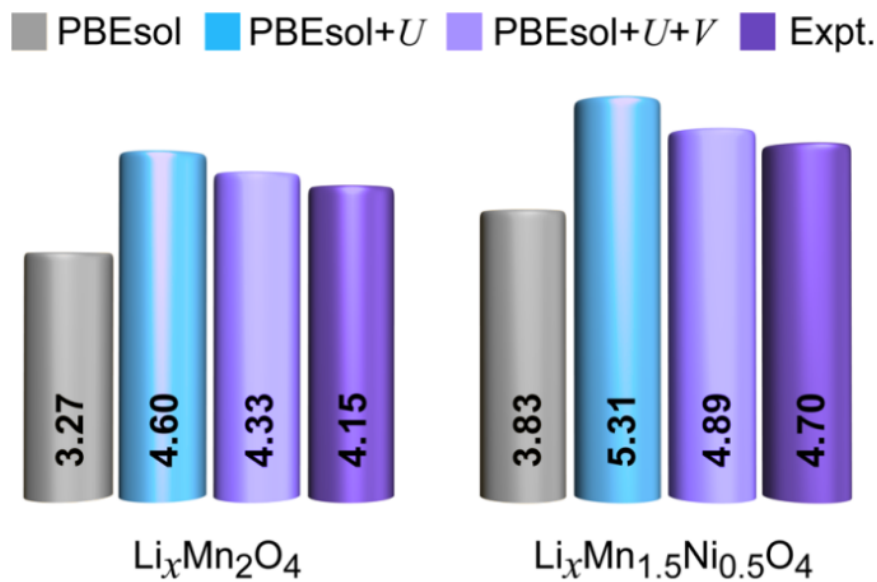


Figura 9: Diferenças de potencial elétrico em relação a Li/Li^+ (em V) para $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ e $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, no intervalo $0 < x < 1$, calculadas utilizando PBEsol, PBEsol+ U e PBEsol+ $U+V$

Além das melhorias estruturais e eletrônicas, o estudo destacou avanços importantes na previsão das tensões de intercalação de lítio, que apresentaram desvios médios de apenas cerca de 4% (aproximadamente 0,2 V) em relação aos valores experimentais.²³ Outro ponto relevante foi a implementação de um método robusto para a determinação dos estados de oxidação, baseado nos autovalores da matriz de ocupação atômica, o que permitiu identificar de forma inequívoca as transições dos íons $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ em LiMn_2O_4 e os

íons $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ em $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Esses resultados consolidam o DFT+U+V como uma abordagem de referência para o estudo de materiais catódicos fortemente correlacionados, demonstrando sua capacidade de descrever com alta fidelidade fenômenos eletrônicos e energéticos críticos para o desempenho das baterias de íons de lítio.²³

O trabalho de Maimaiti e colaboradores(2014)²⁶ apresenta uma análise detalhada dos mecanismos de redução da superfície de óxido de cobre(II) (CuO) para óxido de cobre(I) (Cu_2O) com base em cálculos de primeiros princípios. A investigação foca em dois caminhos distintos para a redução: (i) formação de vacâncias de oxigênio, que representa o processo de redução térmica (recozimento a vácuo), e (ii) adsorção de hidrogênio molecular, que simula a redução química mediada por H_2 . Os autores utilizam o método DFT + U com o funcional híbrido HSE06 e validam os resultados, obtendo concordância na predição da estabilidade das vacâncias.²⁶

A análise termodinâmica ab initio revelou que, em condições de vácuo, o processo de redução do $\text{CuO}(111)$ ocorre predominantemente pela remoção de oxigênios subsuperficiais.²⁶ A formação de vacâncias subsuperficiais é mais favorável energeticamente que a remoção direta de oxigênios na superfície. Esse comportamento é atribuído à maior estabilidade estrutural da rede quando a vacância se forma logo abaixo da camada superficial, preservando parcialmente a coordenação do cobre.²⁶

Os cálculos de termodinâmica atômica indicam que a conversão de CuO em Cu_2O ocorre a temperaturas próximas de 540 K sob pressão de 10^{-8} Torr, um resultado que está em excelente concordância com observações experimentais e confirma que o CuO não se reduz espontaneamente sob vácuo moderado.²⁶

O segundo mecanismo analisado envolve a redução química via adsorção de H_2 . Os cálculos mostram que o H_2 se adsorve preferencialmente em oxigênios superficiais subcoordenados, em um processo exotérmico. Essa etapa leva à formação espontânea de moléculas de água e à remoção parcial de oxigênio da superfície, promovendo simultaneamente a redução local do cobre.²⁶

Além disso, os autores demonstram que, sob recozimento a vácuo, a superfície de CuO atua como uma barreira protetora, impedindo que o volume seja reduzido. Apenas na

presença de hidrogênio, que remove seletivamente os oxigênios superficiais via formação de H_2O , o processo redutor é completo. Assim, a redução química mediada por H_2 é essencial para superar a estabilidade cinética da superfície e alcançar a fase metálica.²⁶

Assim, os cálculos baseados em DFT+U e HSE06 descrevem com precisão a sequência de transformações estruturais e eletrônicas do CuO , elucidando os mecanismos energéticos e eletrônicos associados à formação de vacâncias e à ação redutora do hidrogênio. O estudo fornece uma base teórica sólida para compreender a estabilidade e a reatividade de superfícies de óxidos de cobre, que são sistemas representativos de materiais fortemente correlacionados e amplamente utilizados em catálise heterogênea e eletrocatalise.

No trabalho de Xia e colaboradores(2024),²⁷ é proposto um sistema acoplado de reações eletroquímicas, a redução de dióxido de carbono (CO_2RR) no cátodo e a oxidação de metanol (MOR) no ânodo, para produzir formiato (HCOO^-) de forma altamente eficiente. O ponto central do artigo é o efeito do metanol sobre o catalisador de cobre, em que durante a sua oxidação, o metanol não é apenas oxidado, ele interage com a superfície do catalisador e provoca uma mudança na composição e estrutura da camada superficial.²⁷ Isso faz com que a superfície inicial de $\text{CuO}(002)$ seja parcialmente reduzida para formar $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, resultando em uma fase mais condutora, mais estável e energeticamente mais favorável para a oxidação de metanol, como observado experimentalmente.

Realizando os cálculos baseados em DFT+U, é possível encontrar as energias livres de Gibbs para a oxidação do metanol na superfície original $\text{CuO}(002)$ e na superfície reconstruída $\text{Cu}_2\text{O}(111)$. Na superfície reconstruída, a MOR tem energia livre $\Delta G = 0.93$ eV, enquanto na superfície original, a oxidação exige $\Delta G = 1.47$ eV.²⁷ Isso significa que com a nova superfície, a barreira energética diminui, acelerando a oxidação do metanol. O artigo reporta que a eficiência faradaica dessa reação de até 200% maior e para explicar esse alto valor, também foi feito um estudo sobre a Reação de Evolução de Oxigênio (OER).²⁷

A OER é uma reação competitiva indesejada que ocorre no ânodo em potenciais altos. Em sistemas de oxidação de metanol, a OER consome elétrons e energia sem gerar o produto de interesse (formiato), reduzindo a eficiência faradaica da MOR.²⁷ Então, ao realizar cálculos de DFT+U, foi reportado que a OER é suprimida na superfície reconstruída,

porque a desorção de O_2 é altamente desfavorável ($\Delta G = 1.57$ eV), enquanto a desorção do gás oxigênio na superfície original é mais favorável ($\Delta G = 0.60$ eV), fornecendo uma possível explicação do motivo da eficiência faradaica ser alta.²⁷

Assim, o estudo demonstra que a reconstrução dinâmica da superfície catalítica, induzida por um reagente ativo (metanol), pode ajustar as propriedades eletrônicas e estruturais do catalisador de cobre para maximizar a seletividade e eficiência energética, seguindo as previsões obtidas dos resultados dos cálculos de DFT+U.

3. Considerações Finais

Este trabalho teve como objetivo elucidar o papel das fortes correlações eletrônicas na determinação das propriedades eletrônicas, estruturais e reativas de materiais de relevância para a eletroquímica, contrastando as descrições obtidas por modelos de bandas tradicionais com aquelas provenientes de abordagens que consideram explicitamente a correlação entre elétrons.

Os resultados discutidos ao longo deste trabalho evidenciam a importância crucial das fortes correlações eletrônicas na descrição realista das propriedades de materiais de interesse eletroquímico. Verificou-se que os métodos baseados apenas em DFT subestimam observáveis fundamentais, como *band gaps* e tensões de intercalação, enquanto abordagens que incorporam explicitamente os efeitos de correlação, como DFT+U, DFT+U+V e DFT+DMFT, fornecem resultados mais próximos dos experimentais. Entre elas, o método DFT+U+V destacou-se por equilibrar de forma mais precisa a localização eletrônica e reproduzir corretamente os estados de oxidação e as propriedades estruturais de sistemas catódicos.

As informações mostradas neste trabalho evidenciam o impacto científico do tratamento adequado das correlações eletrônicas, ao demonstrar que descrições mais completas permitem prever com maior exatidão propriedades fundamentais e processos reativos em materiais funcionais e que o sucesso no desenvolvimento de novas tecnologias de energia limpa depende da nossa capacidade de dominar a física complexa que governa os materiais fortemente correlacionados.

Referências

- [1] Bueno, R., Lopes, O., Carvalho, K., Ribeiro, C. & Mourão, H. Semicondutores heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova* (2019).
- [2] Dahal, Y. & Wang, S. *Review on Microwave Surface Resistance of High Temperature Superconductor Yttrium Barium Copper Oxide* (2024).
- [3] Biz, C., Fianchini, M. & Gracia, J. Strongly correlated electrons in catalysis: Focus on quantum exchange. *ACS Catalysis* **11**, 14249–14261 (2021).
- [4] Timrov, I., Aquilante, F., Cococcioni, M. & Marzari, N. Accurate electronic properties and intercalation voltages of olivine-type li-ion cathode materials from extended hubbard functionals. *PRX Energy* **1** (2022).
- [5] Bernal, V. & Jardim, R. F. Metais, isolantes e transições de fase metal-isolante. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **18** (2006).
- [6] Pauletti, T. R. Sistemas fortemente correlacionados: Otimização de funcionais da densidade, comparação de metodologias e medidas de entropia .
- [7] Autumn school on correlated electrons: Understanding correlated materials with dmft (2025).
- [8] Squillante, L. *et al.* Uma introdução compreensiva sobre fenômenos eletrônicos fortemente correlacionados (2025). SciELO Preprints.
- [9] Pavarini, E., Koch, E., Anders, F., Jarrell, M. & for Advanced Simulation, I. *Correlated Electrons: From Models to Materials — Lecture Notes of the Autumn School "Correlated Electrons 2012" at Forschungszentrum Jülich, 3–7 September 2012* (Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Verlag, 2012).
- [10] *Strongly Correlated Systems* (Springer Berlin Heidelberg, 2017).
- [11] Evarestov, R. A. *Quantum Chemistry of Solids* (Springer Berlin Heidelberg, 2024).

- [12] Junior. Propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas da hematita, goethita e ferridrita e o efeito das substituições isomórficas por alumínio nos processos de adsorção de água e arsenato revelados por cálculos dft. (2021).
- [13] Singleton, J. *Band Theory and Electronic Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).
- [14] Boer, J. H. d. & Verwey, E. J. W. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society* **49**, 59–71 (1937).
- [15] 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* **62**, 416–422 (1949).
- [16] Morosan, E., Natelson, D., Nevidomskyy, A. H. & Si, Q. Strongly correlated materials. *Advanced Materials* **24**, 4896–4923 (2012).
- [17] Leigh, R. G. & Phillips, P. Origin of the mott gap. *Physical Review B* **79** (2009).
- [18] University of Virginia. Peierls transition (2025). Accessed November 2025.
- [19] Antonov, V. N., Bekenov, L. V. & Yaresko, A. N. Electronic structure of strongly correlated systems. *Advances in Condensed Matter Physics* **2011**, 298928 (2011).
- [20] Dagotto, E. Complexity in strongly correlated electronic systems. *Science* **309**, 257–262 (2005).
- [21] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences* **276**, 238–257 (1963).
- [22] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [23] Timrov, I., Kotiuga, M. & Marzari, N. Unraveling the effects of inter-site hubbard interactions in spinel li-ion cathode materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 9061–9072 (2023).

- [24] Isaacs, E. B., Patel, S. & Wolverton, C. Prediction of li intercalation voltages in rechargeable battery cathode materials: Effects of exchange-correlation functional, van der waals interactions, and hubbard u. *Physical Review Materials* **4** (2020).
- [25] Sun, J., Ruzsinszky, A. & Perdew, J. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical Review Letters* **115** (2015).
- [26] Maimaiti, Y., Nolan, M. & Elliott, S. D. Reduction mechanisms of the cuo(111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 3036–3044 (2013).
- [27] Xia, Q. *et al.* Methanol-facilitated surface reconstruction catalysts for near 200% faradaic efficiency in a coupled system. *Advanced Functional Materials* **34** (2024).