

# *Teoria do funcional da densidade: fundamentos, desafios e novos horizontes na mecânica quântica de átomos, moléculas e sólidos*

Matheus S. Barbosa<sup>1</sup>, Leonardo Villegas-Lelovsky<sup>1</sup>, Alberto Torres<sup>2</sup>, Alan B. de Oliveira<sup>1</sup>, Amaury de Melo Souza<sup>3</sup>, Breno R. L. Galvao<sup>4</sup>, Alexandre R. Rocha<sup>2</sup>, Mário S. C. Mazzoni<sup>5</sup> e Matheus J. S. Matos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

<sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista (UNESP)

<sup>3</sup>Energy transition in Steelmaking Department, Vale S.A, Saint-Prex, Switzerland

<sup>4</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

---

## **Resumo**

No centenário da mecânica quântica, este trabalho traz uma revisão dos fundamentos, desafios e novos horizontes da teoria quântica de muitos corpos, com foco na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), no método GW e em diversas aplicações desses métodos nas áreas de astronomia e em metodologias emergentes baseadas em Machine Learning (ML) e algoritmos evolutivos. Ao explorar essas aplicações, da astronomia à inteligência artificial, buscamos evidenciar o caráter transversal dessa teoria sexagenária, que continua sendo uma ferramenta indispensável para o estudo das propriedades da matéria e para o avanço da inovação tecnológica.

## **Abstract**

On the centennial of quantum mechanics, this work provides a comprehensive review of the theoretical foundations, current challenges, and emerging frontiers in many-body quantum theory, with particular emphasis on Density Functional Theory (DFT), the GW approximation, and their applications in fields such as astronomy and in novel methodologies grounded in Machine Learning (ML) and evolutionary algorithms. By surveying these diverse applications, from astrophysical systems to artificial intelligence, we underscore the inherently interdisciplinary character of this sixty-year-old framework, which continues to be indispensable for advancing our understanding of the properties of matter and for driving technological innovation.

**Palavras-chave:** teoria do funcional da densidade; DFT; estrutura eletrônica; física da matéria condensada; teorema de Hohenberg-Kohn; machine learning; algoritmos evolutivos.

**Keywords:** density functional theory; DFT; electronic structure; condensed matter physics; Hohenberg-Kohn theorem; machine learning; evolutionary algorithms.

DOI: [10.47456/Cad.Astro.v6n2.49847](https://doi.org/10.47456/Cad.Astro.v6n2.49847)

## **1 Introdução**

A mecânica quântica e seus desdobramentos estão no centro das maiores revoluções científicas pelas quais a humanidade já passou. Desde 1901, quando Planck introduziu a constante que confere significado à quantização da energia [1], e tanto Einstein quanto Compton utilizaram esse conceito para explicar, respectivamente, o efeito fotoelétrico e o efeito Compton [2, 3], observa-

mos um avanço significativo na ciência, especialmente em nosso entendimento sobre a matéria, permitindo-nos compreender o mundo de uma maneira diferente. O desenvolvimento de novas tecnologias e dispositivos só foi possível graças ao surgimento da mecânica quântica e à nova compreensão que adquirimos sobre átomos, moléculas e sólidos, permitindo sua aplicação em tecnologias disruptivas. Esse progresso começou, em grande parte, com a introdução dos mode-

los atômicos de Rutherford (1909) [4, 5] e, posteriormente, de Bohr (1913) [6], que trouxeram luz ao surgimento, ainda incipiente, da área de pesquisa denominada estrutura eletrônica [7, 8]. Depois disso, entramos na era em que a mecânica quântica passa a se estabelecer a partir dos formalismos de Schrödinger e Heisenberg [9–13], usando as bases das ideias já estabelecidas como a dualidade onda-partícula de De Broglie [14], os experimentos de Stern-Gerlach [15] e muitos outros eventos marcantes dos primórdios da mecânica quântica [16–18].

À primeira vista, os elementos fundamentais para a solução de problemas envolvendo elétrons no regime quântico já estavam estabelecidos. Utilizando conceitos essenciais, como o fato de os elétrons serem férmons e necessitarem ser descritos por uma função de onda antissimétrica,

em acordo com o Princípio de Pauli [17, 19, 20], acreditava-se ser possível obter as informações necessárias sobre sistemas com um ou muitos elétrons. Dessa forma, imaginava-se que todo o entendimento da matéria, configurado como um problema de muitos corpos do ponto de vista quântico, estaria resolvido. As tentativas mais conhecidas para enfrentar esse desafio no contexto atômico foram realizadas por D. R. Hartree [21] e Vladimir Fock [22]. Hartree foi um dos pioneiros a tratar sistemas multieletônicos resolvendo, de forma aproximada, a equação de Schrödinger. É evidente, contudo, que a solução dessa equação para sistemas com mais de um elétron não é trivial. O hamiltoniano  $\hat{H}$  é dado pela soma da energia cinética não relativística com as interações Coulombianas entre elétrons e núcleos<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}, \end{aligned} \quad (1)$$

onde  $\hat{T}_e$  representa o operador de energia cinética eletrônica,  $\hat{T}_N$  o operador de energia cinética nuclear,  $M_\alpha$  a massa do núcleo  $\alpha$  localizado na posição  $\mathbf{R}_\alpha$ ,  $\hat{V}_{ee}$  o operador de energia potencial repulsiva elétron–elétron,  $\hat{V}_{NN}$  o operador de energia potencial repulsiva núcleo–núcleo, e  $\hat{V}_{Ne}$  o operador referente à atração elétron–núcleo (também interpretado como o potencial “externo” atuando sobre os elétrons). As somas em  $i$  e  $j$  percorrem todos os elétrons, enquanto as somas em  $\alpha$  e  $\beta$  abrangem todos os núcleos. Ao escrevermos este hamiltoniano, omitimos correções relativísticas. O termo coulombiano de interação entre elétrons introduz complicações significativas na determinação de soluções exatas, o que levou Hartree a desenvolver o conhecido método autoconsistente como alternativa numérica viável. É importante destacar que, mesmo nesse formalismo, outras aproximações são frequentemente necessárias para tornar o problema tratável. Na prática,

muitas vezes o sistema é reduzido ao problema eletrônico, o que se justifica pelo fato de que, em diversas situações, é possível aplicar a conhecida aproximação de Born–Oppenheimer, ou aproximação adiabática [7, 23].

A proposta central de aproximação para solução da equação de Schrödinger na teoria de Hartree consiste em aproximar a interação entre os elétrons por meio de um campo médio gerado pelos outros  $N - 1$  elétrons que atuam sobre cada partícula. Dessa forma, o movimento de cada elétron passa a ser descrito por uma equação de Schrödinger de partícula única. A condição de autoconsistência entre a distribuição de carga eletrônica e o campo eletrostático que ela própria gera resulta em um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas, conhecidas como equações de Hartree, aplicáveis às  $N$  funções de onda de partícula única. Essas equações correspondem à otimização de uma função de onda aproximada escrita como o produto dos orbitais eletrônicos, denominado produto de Har-

<sup>1</sup>O hamiltoniano está escrito utilizando o sistema de unidades atômicas.

tree [7, 21]. Tal produto, no entanto, não satisfaz o princípio de exclusão de Pauli. Foi apenas em 1930 que Fock [22] apresentou cálculos baseados em funções de onda devidamente antissimétricas, formuladas na forma do conhecido determinante de Slater [19]. Esse formalismo passou a ser conhecido como o método de Hartree-Fock (HF). A evolução das ideias de se obter soluções diretas da equação de Schrödinger utilizando métodos aproximativos para solução de muitos corpos continua até hoje. Existem diferentes metodologias para aumentar a precisão dos cálculos obtidos por essa abordagem, embora sejam, em geral, computacionalmente muito custosas a depender do número de átomos do sistema [24].

O estudo de sistemas periódicos ganhou destaque a partir de 1929, quando Felix Bloch desenvolveu a teoria quântica dos sólidos [25]. Na mesma época, Thomas e Fermi, independentemente, propuseram métodos para calcular a energia eletrônica de determinados sistemas a partir da densidade eletrônica [7, 26–28]. Estas são sementes que deram origem a uma das teorias mais utilizadas pela ciência, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) [29, 30].

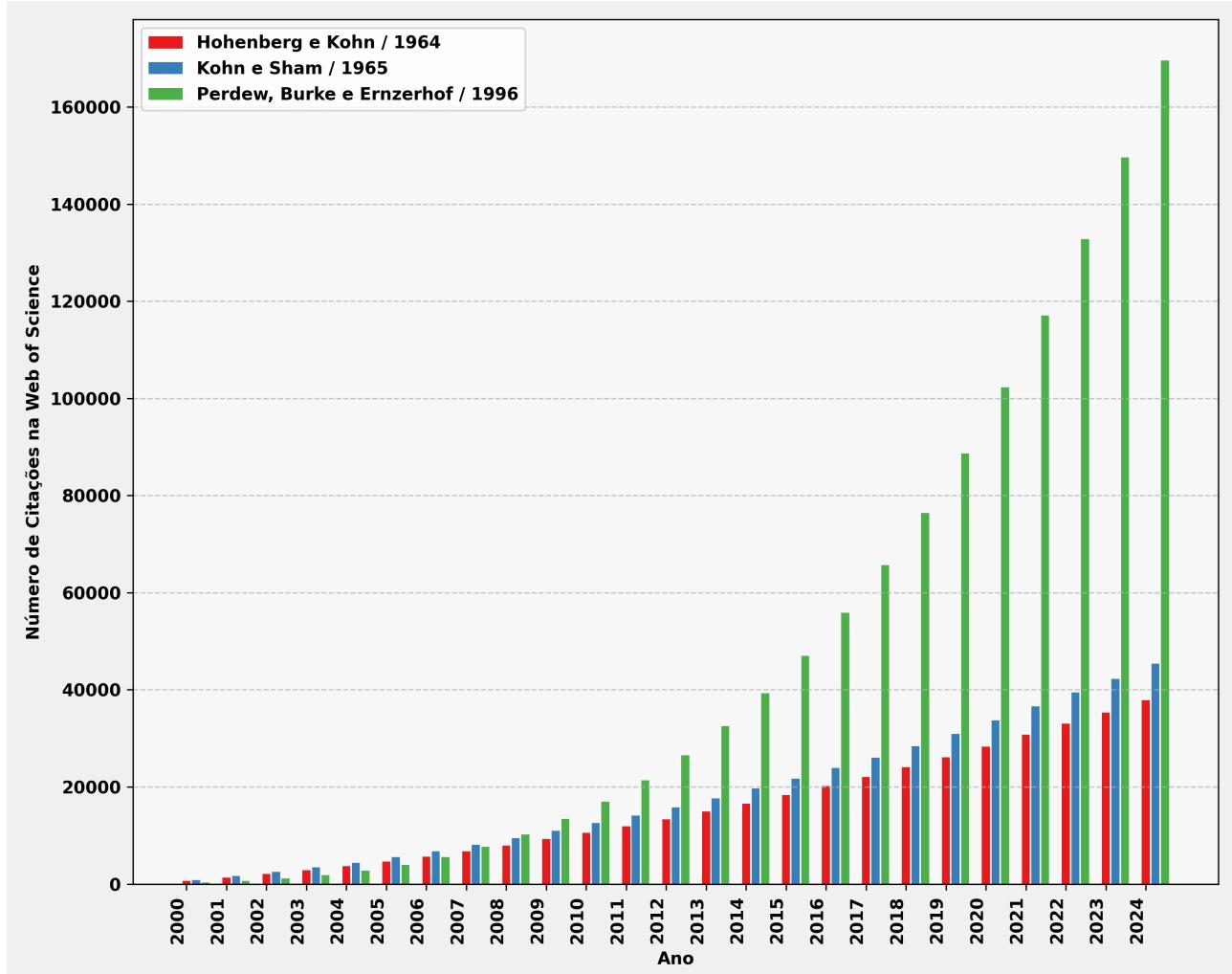
O principal protagonista no desenvolvimento da DFT foi o físico teórico Walter Kohn, nascido em 1923, dois anos antes das bases da mecânica quântica serem estabelecidas. Aos 42 anos de idade, Kohn já havia desenvolvido uma das teorias mais influentes da história da ciência [31–33]. Walter Kohn foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química de 1998 pelo desenvolvimento da DFT, em conjunto com John A. Pople, reconhecido por suas contribuições ao avanço de métodos computacionais em química quântica [34, 35]. Pople destacou-se como um dos principais desenvolvedores do software *Gaussian* e, segundo o próprio Kohn, levou algum tempo até aceitar e incorporar a DFT nesse programa [36, 37]. A DFT fundamenta-se em dois teoremas publicados por Walter Kohn, em colaboração com Pierre Hohenberg, em 1964, e nas célebres equações de Kohn-Sham, apresentadas em 1965 em parceria com Lu-Jeu Sham, então pós-doutorando sob a supervisão de Kohn [31]. Detalhes da teoria serão apresentados na Seção 2. No ano em que a mecânica quântica completa o seu centenário, a DFT celebra, então, mais de seis décadas de exis-

tência, consolidando-se como um dos marcos mais relevantes da física e da química teóricas.

A Figura 1 mostra a evolução anual do número de citações dos artigos de Hohenberg e Kohn (1964), Kohn e Sham (1965) e Perdew et al. (1996) [29, 30, 33, 38, 39]. Em 2014, os artigos que fundamentaram a DFT figuravam entre os 100 trabalhos mais citados da história da ciência, juntamente com artigos centrais para sua implementação prática no estudo de átomos, moléculas e sólidos [29, 30, 32, 40–49]. Em 2023, essa posição de destaque permanece, com ênfase especial no trabalho de John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof [38], que figura na quarta posição entre os artigos mais citados, juntamente com outras metodologias implementadas para a aplicação da DFT. [33, 39, 41, 42, 44, 45, 47].

Isso evidencia a relevância científica que essa área de pesquisa, dentro da mecânica quântica, desenvolveu ao longo dos anos. Atualmente, a DFT é utilizada de maneira interdisciplinar em diferentes campos do conhecimento. Uma consulta na base *Web of Science*, considerando as citações aos trabalhos de Walter Kohn, Perdew e outros, revela a diversidade de áreas que adotaram a DFT como modelo unificado para a descrição teórica de problemas envolvendo matéria condensada. As principais citações nos trabalhos fundamentais da DFT [29, 30, 38] mostram grandes áreas como Física, Química, Ciência dos Materiais, Engenharia e Metalurgia (ver Figura 2). Entretanto, observa-se também a crescente presença da teoria em áreas como Mineralogia, Farmacologia, Astronomia e Astrofísica. Além disso, começam a surgir referências em campos relacionados à saúde, demonstrando o alcance cada vez mais amplo da DFT.

Todo esse sucesso está fundamentado na qualidade dos resultados proporcionados pela DFT na modelagem de sistemas, bem como em sua capacidade de estabelecer um diálogo direto com a pesquisa experimental. A modelagem teórica baseada em DFT transformou de maneira significativa a compreensão da natureza e a condução das investigações na área de estrutura eletrônica. Marvin Cohen, professor da Universidade da Califórnia, em Berkeley, destacou-se como um dos principais responsáveis por revolucionar o uso da teoria e da simulação na previsão de novos materiais, tendo realizado as descobertas teóri-



**Figura 1:** Evolução anual do número de citações dos artigos de Hohenberg e Kohn (1964), Kohn e Sham (1965) e Perdew et al. (1996). Enquanto os dois primeiros apresentam crescimento consistente, o trabalho de Perdew (PBE) mostra aumento muito mais acentuado, alcançando em 2023 a 4<sup>a</sup> posição entre os artigos mais citados da ciência [29,30,33,38,39].

cas dos nanotubos de nitreto de boro e participado ativamente da proposta de síntese desse material em colaboração com pesquisadores experimentais [50–53]. Pesquisadores como Cohen e colaboradores desempenharam um papel fundamental na formação de uma geração de cientistas dedicados à pesquisa em teoria e simulação de materiais, bem como à física da matéria condensada. Essa comunidade científica consolidada constitui, atualmente, um dos motores potenciais para revoluções científicas e tecnológicas, além de representar um terreno fértil para descobertas em um contexto no qual a inteligência artificial assume crescente relevância disruptiva.

O sucesso da DFT decorre de características importantes que podem ser aplicadas em diferentes contextos de descobertas científicas [54]. A

exploração e a previsão de situações experimentais de difícil execução ou, muitas vezes, impossíveis são avaliadas pela DFT de maneira simples, permitindo, assim, investigar o comportamento de sistemas em diversos contextos laboratoriais. Por exemplo, é possível estudar sistemas sob condições de temperatura e pressão atualmente inalcançáveis do ponto de vista experimental. De outra forma, é possível prever o comportamento de sistemas atômicos em situações de pressão e temperatura como as existentes no centro da Terra ou de uma estrela [55, 56]. Além disso, a DFT permite um controle rigoroso das condições de simulação, de forma que é possível estudar e prever, por exemplo, o comportamento preciso da substituição de um único átomo por espécies distintas em um material 2D ou cristalino, permitindo o



**Figura 2:** Nuvem de palavras representando a frequência de publicações diferentes áreas de pesquisa das Categorias da *Web of Science* que citam o artigo de Perdew et. al. [38]. O tamanho das palavras indica a relevância relativa da área, enquanto a variação de cores, no mapa viridis, representa a frequência de citações nas publicações.

controle e o entendimento preciso de suas propriedades [57]. Também é possível desvendar os mecanismos de reações químicas de formação de moléculas orgânicas nitrogenadas, como as do DNA e do RNA, no espaço interestelar, fornecendo informações valiosas sobre como surgiu a vida na Terra [58].

Os fenômenos quânticos emergentes e exóticos podem ser descobertos por meio de investigações minuciosas utilizando simulações com DFT. Novos fenômenos e propriedades tunáveis de materiais muitas vezes permanecem ocultos a uma análise puramente teórica ou experimental, e o uso dessa metodologia pode atuar como motor de novas descobertas [59]. O custo associado a novas descobertas é sempre elevado, e a simulação computacional permite, de certa forma, reduzir os custos operacionais envolvidos. A DFT pode ser utilizada para fins específicos, como a diminuição do processo de tentativa e erro nos laboratórios. Nesse sentido, o uso de algoritmos inteligentes em conjunto com a DFT possibilita uma aceleração de descobertas até então inimaginável.

O emprego de aprendizado de máquina ou de algoritmos evolutivos tem transformado a maneira como a pesquisa com DFT é conduzida e como a descoberta de novos materiais e moléculas é realizada [60–62]. Não por acaso, o Prêmio Nobel de Física de 2024 foi concedido a Geoffrey Hinton e John J. Hopfield pelas descobertas e invenções fundamentais que possibilitam o aprendizado de máquina com redes neurais artificiais, enquanto o Prêmio Nobel de Química de 2024 foi concedido a David Baker, Demis Hassabis e John Jumper pelo design computacional de proteínas e pela previsão de sua estrutura [63, 64]. Esses prêmios destacam como o aprendizado de máquina e o design computacional estão transformando a ciência, assim como a DFT. Esses novos métodos híbridos de DFT com algoritmos inteligentes têm alavancado a descoberta de novos materiais cristalinos, novos supercondutores e materiais 2D, com propriedades específicas e desejadas. Além disso, para acelerar esse processo de descobertas, a DFT pode ser utilizada como ferramenta para o desenvolvimento de bancos de dados destinados

ao treinamento e à parametrização de novos potenciais, com fins específicos voltados tanto para a descoberta de novos materiais quanto para a descrição de propriedades de sistemas cuja simulação apresenta alto custo computacional. Métodos como dinâmica molecular podem, então, ser utilizados com base nesses potenciais [65–69].

Os métodos de estrutura eletrônica tornaram-se cada vez mais sofisticados na busca por uma descrição tanto qualitativa quanto quantitativa de resultados que possam ser comparados com experimentos. Apesar de seu sucesso notável, a DFT não é uma teoria universal e ainda não consegue descrever adequadamente todas as propriedades de sistemas atômicos, tornando a comparação com resultados experimentais, em certos casos, inviável. É o que ocorre, por exemplo, na descrição de sistemas fortemente correlacionados e na caracterização de propriedades ópticas de materiais com excitações de quasipartículas.

Dessa forma, novos métodos além da DFT têm surgido e evoluído. Os métodos de perturbação de muitos corpos são um exemplo notável. A descrição das propriedades ópticas de diversos materiais avançou consideravelmente graças ao desenvolvimento e à implementação de técnicas perturbativas por pesquisadores como Steven Louie, utilizando abordagens conhecidas como GW e Bethe-Salpeter (GW-BSE) [70–73]. No caso de sistemas fortemente correlacionados, destaca-se o surgimento da Teoria Dinâmica do Campo Médio (DMFT, do inglês *Dynamical Mean-Field Theory*) [74, 75].

Apresentaremos, nas próximas seções, detalhes do que foi descrito acima. Inicialmente, discutiremos a DFT como uma teoria fundamental no desenvolvimento da Mecânica Quântica aplicada para sistemas atômicos, apresentando seus principais conceitos e aproximações. Em seguida, abordaremos aspectos relevantes da teoria de perturbação de muitos corpos. Posteriormente, apresentaremos aplicações da DFT em diferentes contextos, destacando como essa metodologia pode auxiliar na identificação de compostos interestelares e como pode ser utilizada em conjunto com métodos inteligentes para o design de novos materiais.

## 2 Teoria do funcional da densidade (DFT): conceitos básicos

Na teoria quântica, a função de onda eletrônica total  $\Psi$ , que é solução da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo, dependerá das posições de todos os  $N$  elétrons de um sistema atômico e, portanto, será uma função de  $3N$  variáveis. Devido ao termo de repulsão elétron-elétron, este problema de  $3N$  variáveis é insolúvel analiticamente, e o que a DFT faz é substituir este problema insolúvel de  $3N$  variáveis por um problema de apenas 3 variáveis, que estarão relacionadas à densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do sistema no espaço.

O que pode ser medido experimentalmente na mecânica quântica, devido à sua interpretação estatística, é o valor esperado, i.e. valor médio, de um conjunto de medições de um observável  $\mathcal{O}$  considerando sistemas quânticos igualmente preparados. O valor esperado do observável é escrito na notação de Dirac como

$$\langle \mathcal{O} \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | \hat{\mathcal{O}} | \Psi \rangle. \quad (2)$$

Se o observável medido for relacionado a uma variável contínua, como o momento  $\mathbf{p}$  ou posição  $\mathbf{x}$ , seu valor esperado será representado pela integral de  $\Psi(\mathbf{r})^* \hat{\mathcal{O}} \Psi(\mathbf{r})$ . Se este for relacionado a uma variável discreta, como o momento angular do elétron em átomos isolados, então será representado por um produto entre vetores (estados) e matrizes (observáveis), do tipo  $\Psi^\dagger \mathcal{O} \Psi$ . Já na DFT, esse valor esperado do observável poderá ser obtido pelo cálculo de um funcional para a densidade eletrônica do sistema  $\mathcal{O}[\rho(\mathbf{r})]$ .

### O que é um Funcional?

Um funcional é uma função que tem como argumento uma outra função e que exprime um escalar como saída. Na DFT, um observável físico é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .

Um funcional de grande importância na DFT é o da energia total do sistema. Sendo que tal importância se dá pelo fato de que este é utilizado para minimizar a densidade eletrônica total. Neste funcional, são contidos termos relacionados à energia cinética dos elétrons, ao potencial

eletrostático gerado pelos núcleos, às interações entre elétrons e ao termo de troca-correlação.

## 2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Todo o desenvolvimento da DFT e todas as suas implementações são respaldados em dois teoremas fundamentais, deduzidos em 1964 e que são chamados teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) [29]. Tais teoremas, que serão apresentados a seguir, impressionam pela simplicidade de suas provas matemáticas em contraste com suas consequências. Assim, os enunciamos:

**Teorema 1** *Para qualquer sistema de partículas interagentes na influência de um potencial externo  $v(r)$ , a densidade eletrônica  $\rho(r)$ , a menos de uma constante, é unicamente determinada.*

**Teorema 2** *Um funcional universal  $E[\rho]$  pode ser definido em termos da densidade, e o estado fundamental exato do sistema quântico corresponde ao mínimo global deste funcional.*

O primeiro teorema pode ser provado por *reductio ad absurdum* ao utilizar o princípio da mínima energia e assumir que dois potenciais externos distintos podem levar a uma mesma densidade eletrônica. Como resultado, este teorema nos mostra que, no contexto de sistemas atômicos, o potencial externo  $v(r)$  sentido pelos elétrons, que corresponde às interações dos núcleos com os elétrons e a outras interações não-coulombianas, define unicamente a densidade eletrônica do sistema; ou seja, estabelece uma relação um-para-um entre a densidade e o potencial externo. Como o número de elétrons  $N$  é determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N, \quad (3)$$

então  $\rho_0(r)$  também determina a função de onda total do estado fundamental  $\Psi_0$ . Deste modo, todas as propriedades eletrônicas do sistema são determinadas também por  $\rho_0(r)$ , ou seja, o primeiro teorema também garante que podemos escrever o valor esperado de qualquer observável  $\hat{O}$  como um funcional de  $\rho_0(r)$ .

O segundo teorema pode ser provado de maneira simples utilizando o princípio variacional e

estabelece que, se pudermos construir um funcional exato para a energia eletrônica, seu mínimo global será obtido somente se for utilizada a densidade eletrônica do estado fundamental. Assim, a minimização da energia do sistema corresponde à busca pela densidade do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Em outras palavras, este teorema estabelece que a busca pelo estado fundamental de um sistema pode ser realizada pela busca do mínimo global do funcional de energia, e este deve levar ao exato mesmo resultado que seria obtido pela resolução da equação de Schrödinger.

Embora em muitos dos problemas de interesse os teoremas HK sejam aplicáveis, existem algumas situações em que estes falham, como, por exemplo, caso o Hamiltoniano possua mais de duas funções de onda do estado fundamental degeneradas. De modo geral, a formulação original de HK falha se a densidade for dita não  $v$ -representável, ou seja, se a densidade do estado fundamental não for relacionada a um Hamiltoniano com um potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Dado este problema, Lieb e Levy [76, 77] construíram, independentemente, um algoritmo de minimização que requeria apenas que as densidades fossem  $N$ -representáveis, ou seja, se pudesse ser obtidas a partir de uma função de onda antissimétrica de  $N$  elétrons. A  $N$ -representabilidade é garantida se as próximas três condições forem atingidas [76, 78]:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad (4)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N, \quad (5)$$

$$\int |\nabla \rho^{1/2}(\mathbf{r})|^2 d^3r < \infty. \quad (6)$$

A última condição garante que a raiz da densidade eletrônica, assim como seu gradiente, pertença ao espaço de Hilbert das funções complexas quadrado integráveis  $L^2(\mathbb{R}^3)$ , ou seja,  $n^{1/2} \in \mathcal{H}^1$  e também que a energia cinética do sistema será finita.

Assim, a ideia do algoritmo de Lieb-Levy é procurar por todas as funções de onda antissimétricas que formam  $\rho_0$  e minimizam o valor esperado do chamado funcional universal  $F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ , e depois minimizar o funcional de energia total em relação à densidade eletrônica [79] (ver eq. 7).

Por fim, os teoremas de HK e o algoritmo de

busca de Lieb-Levy garantem que, para qualquer sistema eletrônico, a densidade eletrônica retorna as mesmas informações que a função de onda exata do sistema e, portanto, podemos mudar o foco da determinação de  $\Psi$  para a determinação de  $\rho$ , com a única restrição sendo que a densidade eletrônica deva ser  $N$ -representável. Também, vemos que a obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental é possível a partir da minimização do funcional de energia total [76,77]:

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left[ \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r \right] \right\}. \quad (7)$$

## 2.2 Equações de Kohn-Sham

Embora os teoremas de HK evidenciem que a minimização da energia total leva à densidade eletrônica do estado fundamental, estes não mostram como esta minimização pode ser feita. Por esta razão, em 1965, um ano depois da apresentação dos teoremas de HK, Walter Kohn e Lu Jeu Sham [30] apresentaram um sistema de equações que seria capaz de realizar tal minimização.

Para realizar a minimização, foram introduzidos orbitais ao problema por definir a densidade como uma soma do tipo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (8)$$

em que  $N$  é o número de elétrons,  $n_i$  é o número de ocupação do orbital, sendo igual a 1 para os  $N$  primeiros orbitais e 0 para os demais ( $T = 0$  K), o que é dado pelo princípio da exclusão deo que satisfaz o postulado Pauli. Kohn e Sham definiram depois um fator de energia cinética como soma dos valores esperados destes orbitais

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (9)$$

e a engenhosidade por trás destas definições reside no fato de que estas são exatas para qualquer sistema de elétrons não-interagentes. Tal sistema não interagente é de interesse pois pode ser resolvido numericamente e analiticamente.

Sabendo como a densidade e a energia cinética do sistema não interagente podem ser escritas, Kohn e Sham levantaram a questão sobre se seria possível encontrar a densidade eletrônica de um sistema interagente a partir de um sistema não interagente. Para tentar responder a essa questão, os autores consideram um funcional de energia total do tipo

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (10)$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho], \quad (11)$$

em que  $E_H$  e  $E_{xc}$  são, respectivamente, a energia de Hartree e a energia de troca-correlação (do inglês, *exchange-correlation*). A energia de Hartree representa a interação clássica de repulsão Coulombiana entre elétrons, dada pela equação

$$E_H[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (12)$$

em que é notável que há um acréscimo de energia de auto-interação não física para  $\mathbf{r}$  próximo de  $\mathbf{r}'$ . Já o termo de troca-correlação possui todas as interações não clássicas do sistema de elétrons, a diferença entre a energia cinética do sistema não interagente e a do sistema interagente e a correção para a auto-interação do termo de Hartree, sendo o termo de maior importância para os cálculos da DFT, sendo também onde residem as aproximações da teoria. O termo  $E_{xc}$  e suas aproximações serão abordadas mais profundamente na seção 2.3.

Pode-se minimizar o funcional (10) utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange e tomando como vínculo a ortonormalidade dos orbitais  $\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij}$ . Neste caso, a minimização pode ser realizada em relação à  $\phi_i^*$ , e realizando as derivadas funcionais dos termos que compõem o Hamiltoniano, é possível obter as chamadas equações de Kohn-Sham (KS)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (13)$$

em que  $v_{eff}(\mathbf{r})$  é a derivada funcional do potencial de interação elétron-elétron  $E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$  e do potencial externo. Estas representam, portanto, um potencial efetivo dos núcleos e elétrons que englobam o orbital. Aqui, denominamos também  $\varepsilon_i$  e  $\phi_i$  como, respectivamente, os autovalores e orbitais de KS.

A partir das equações de KS, é possível reescrever o funcional de energia total do sistema como a soma dos  $N$  autovalores  $\varepsilon_i$  e do funcional da energia de troca-correlação, subtraídos do potencial de Hartree e da integral da derivada funcional do potencial de troca-correlação  $v_{xc}$  multiplicado pela densidade eletrônica

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (14)$$

Neste momento, o leitor pode se perguntar a respeito da interpretação física para  $\phi_i$  e  $\varepsilon_i$ , uma vez que estes partem de equações do tipo equação de Schrödinger para um sistema de elétrons não interagentes e também porque os autovalores aparecem no funcional de energia total, e a resposta para tal pergunta é simples: não existem interpretações diretas para estes termos, de modo que são apenas parte de uma construção matemática para realizar a minimização do sistema. Entretanto, há apenas uma exceção para isto, que ocorre apenas para o último autoválor ( $\varepsilon_N \equiv \varepsilon_{HOMO}$ ) referente ao mais alto orbital ocupado (em inglês, “Highest Occupied Molecular Orbital”), onde, pelo teorema de Janak [80], é possível mostrar que  $\varepsilon_{HOMO}$  é precisamente igual à energia de ionização do sistema. Tal significado também aparece no modelo de HF, onde é provado e referenciado pelo teorema de Koopmans [81]. Além disso, outras quantidades físicas podem ser derivadas diretamente da DFT, como o potencial químico  $\mu$  no limite de temperatura tendendo a zero, que seria exatamente a derivada funcional de energia total em relação à densidade eletrônica, e que representa a tendência de escape da nuvem de elétrons, e está relacionada ao negativo da eletronegatividade [79] e as funções de Fukui [82], que estão relacionadas à remoção, ou adição, de elétrons no sistema, sendo útil na análise da reatividade de moléculas.

Uma vez obtidas as equações de KS e conhecendo o formato dos funcionais que compõem a energia total, o método proposto para a minimização é pelo chamado ciclo auto-consistente. (ver fig. 3). Tal ciclo é necessário visto que o potencial efetivo de KS  $v_{eff}$  por si só é um funcional da densidade eletrônica, e o mesmo é necessário para

a resolução das equações que fornecem os orbitais de KS necessários para a construção da densidade eletrônica. Assim, a ideia é propor uma densidade eletrônica inicial por alguma aproximação, como uma pela superposição das densidades de carga atômicas, resolver a equação de KS e verificar um critério de convergência para a densidade eletrônica. Tal metodologia não é exclusiva da DFT e segue a mesma ideia proposta, em 1951, por C. C. J. Roothaan [83], onde foi estabelecido que os orbitais moleculares das equações de HF fossem expandidos como uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO). Esta expansão é usada para transformar as equações integro-diferenciais acopladas obtidas no modelo de HF em um problema de diagonalização matricial, simplificando a implementação computacional e possibilitando que o mínimo do sistema seja encontrado pela minimização auto-consistente dos coeficientes da expansão. Ainda, é interessante notar que o método auto-consistente de KS funciona justamente porque as equações de KS são equivalentes à minimização da energia total do sistema.

### 2.3 Funcional de troca-correlação

Em um sistema atômico, a energia de troca está relacionada ao fato de que elétrons são férmons e, portanto, possuem função de onda antissimétrica. No HF, tal efeito é completamente considerado, visto que um determinante de Slater do estado fundamental é utilizado. Assim, é definida a correlação eletrônica como todos os efeitos não-clássicos desconsiderados pelo modelo de HF

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF}. \quad (15)$$

Existem alguns métodos de função de onda pós-HF que visam recuperar a energia de correlação por considerar não apenas um determinante de Slater, mas uma combinação linear de vários determinantes de Slater que representariam estados excitados do sistema. Neste contexto, surge o método da Interação de Configurações, que busca construir uma função de teste considerando tal combinação, e que recupera exatamente a correlação eletrônica (*full-CI*) [84]. Entretanto, tal exatidão vem com uma implementação complexa e custo computacional elevado, impedindo sua completa utilização. Por este motivo, várias aproximações e métodos voltados a recuperar parte da

correlação obtida de forma exata foram desenvolvidas e, dentre eles, alguns utilizam como base a teoria de perturbação utilizando a separação de Møller-Plesset (MPPT) [85] e a teoria da perturbação de muitos corpos (MBPT( $n$ )), baseada na teoria de Rayleigh-Schrödinger [86, 87], enquanto outras apresentam aproximações ao chamado método *Coupled Clusters* [88, 89], que separa o problema de muitos elétrons em agrupamentos de elétrons interagindo entre si, e que, até certo limite, é capaz de recuperar a correlação de maneira suficientemente exata. Entretanto, vale notar que todos estes métodos são mais custosos que a DFT e, portanto, têm suas aplicações restritas a sistemas moleculares menores.

Já no contexto da DFT, como definido na seção anterior, o funcional de troca-correlação introduz todas as interações não-clássicas dos elétrons, a correção para sua energia cinética e a correção para a auto-interação do termo de Hartree. De fato, embora os teoremas de HK garantam que a DFT seja exata em teoria, na prática, são necessárias aproximações para o termo  $E_{xc}$ , e estas ditam o quão “exata” é a teoria. Assim, enquanto a melhora dos métodos de função de onda consiste na incorporação de mais determinantes de Slater como entrada para a minimização, o que aumenta extremamente o custo computacional, a melhora da DFT, cujas equações de KS são similares às do HF, consiste na busca de melhores aproximações para o termo de troca-correlação, o que, a princípio, não deve aumentar tanto o custo computacional [90].

Até os dias atuais, ainda não existe um funcional que leve à energia de troca-correlação exata para o sistema. Entretanto, a forma exata para um funcional de troca-correlação é conhecida teoricamente e foi proposta por Harris [91] em 1984, sendo chamada de conexão adiabática. Nesta formulação, definimos o Hamiltoniano total em função de uma constante de acoplamento  $\lambda \in [0, 1]$  tal que  $\lambda = 0$  representa um sistema não interagente e  $\lambda = 1$  representa um sistema completamente interagente, e escrevemos [92]

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \int u_{\lambda}^{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (16)$$

onde  $u_{\lambda}^{ext}$  é o potencial externo em função de  $\lambda$ . Para  $\lambda = 0$ , recaímos no potencial externo do sistema não-interagente, enquanto para  $\lambda = 1$ ,

recaímos no potencial externo do sistema completamente interagente  $v_{ext}(\mathbf{r})$ . O mesmo significado do potencial externo em função de  $\lambda$  é dado para o Hamiltoniano em função de  $\lambda$ . Agora, a ideia é reescrever, com o auxílio do teorema de Hellmann-Feynman, a energia do estado fundamental para os extremos de  $\lambda$ , e usar essas energias para reescrever o funcional de troca-correlação [79, 92]. Então, é possível mostrar que

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r n(\mathbf{r}) \int d^3r' v_{ee} h_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (17)$$

onde  $g_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é um funcional único de  $n(\mathbf{r})$ , e  $h_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  é o chamado buraco de troca-correlação:

$$h_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') \int_0^1 [g_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] d\lambda, \quad (18)$$

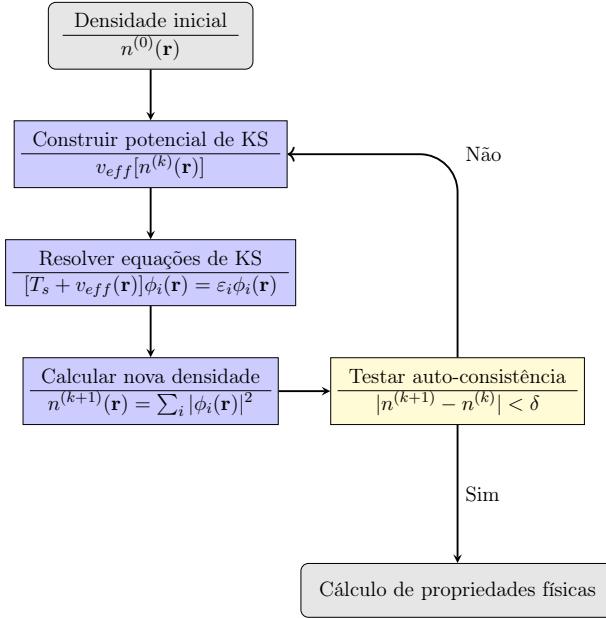
o qual representa a região próxima ao elétron na qual a probabilidade de se encontrar outro elétron é próxima de zero, seja pelo princípio de exclusão de Pauli (troca), de caráter mais localizado, seja pelos efeitos de repulsão coulombiana (correlação). Podemos decompor o buraco de troca-correlação em dois: o buraco de Fermi, associado à troca, e o buraco de Coulomb, associado à correlação, de modo que a energia de troca-correlação corresponda à energia de interação entre os elétrons do sistema e esses dois buracos.

Se conhecêssemos exatamente  $h_{xc}$ , poderíamos resolver exatamente as equações de KS e obter a energia exata do estado fundamental. E, embora talvez não seja possível encontrar o funcional  $h_{xc}$ , as características deste nos ajudam a encontrar aproximações mais acuradas para o funcional de troca-correlação.

Uma primeira aproximação para  $E_{xc}$  é chamada de *Local Density Approximation* (LDA), e consiste em tratar os elétrons do sistema como um gás homogêneo de elétrons. Dentre este formalismo, podemos tratar a energia de troca e correlação no espaço das frequências, que possui uma função resposta bem definida para o gás de elétrons. A energia de troca é dada pela função de Lindhard [93] e pode ser escrita em termos de funções de Green de uma partícula, de modo que é possível obter

$$E_x^{LDA}(n) = -\frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4\pi} e^2 n^{4/3}, \quad (19)$$

que é o resultado da aproximação de Thomas-Fermi-Dirac [84, 94]. O termo de correlação pode



**Figura 3:** Fluxograma do ciclo auto-consistente da DFT.

ser obtido nos regimes de alta e baixa densidade, por meio da *Random Phase Approximation* (RPA) [95, 96] e uma interpolação para o regime intermediário pode ser feita por meio de cálculos de Monte Carlo quântico [97]. O LDA tende a ser bem aplicável a sistemas com propriedades semelhantes às do gás de elétrons livres, como, por exemplo, materiais metálicos, mas pode falhar em cálculos de estabilidade para íons negativos [92] e para outros sistemas. Em geral, esta aproximação subestima o termo de troca, enquanto sobreestima o termo de correlação, o que pode levar a um cancelamento de erros, tendendo a garantir bons resultados qualitativos e quantitativos para alguns sistemas não homogêneos.

O LDA pode ser generalizado para sistemas com polarização de spin, no que é conhecido como *Local Spin Density Approximation* (LSDA), com a energia de troca sendo uma soma da energia de troca do caso não-polarizado, considerando as densidades de spin up e down do sistema [92]. Já o termo de correlação nesta aproximação é geralmente escrito em função da fração de polarização

$$\zeta = \frac{n^{\uparrow} - n^{\downarrow}}{n^{\uparrow} + n^{\downarrow}}, \quad (20)$$

com a densidade de energia de correlação sendo não-linear com  $\zeta$ , e com a utilização de simulações de Monte Carlo Quântico para a obtenção da expressão desta densidade.

Outra aproximação comum é a *Generalized Gradient Approximation* (GGA), e tem como ideia usar não somente a densidade eletrônica para o cálculo da energia, mas também o gradiente da mesma, de modo que a energia de troca-correlação total tem uma forma geral

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (21)$$

Existem várias implementações do GGA com diferentes formatos para  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ , sendo notável que uma das mais conhecidas, e utilizadas, é a formulação proposta por Perdew, Burke e Erzenhof, abreviada pela sigla PBE [38]. Além disso, vários outros tipos de funcionais foram criados ao longo dos anos, como o Meta-GGA, que adiciona uma dependência de  $\nabla^2 n$  em  $f$  [98, 99], e também como os funcionais híbridos, que utilizam o método de HF, que possui energia de troca exata, para calcular parte desta contribuição na DFT [100, 101].

Na DFT, as aproximações mais utilizadas para o potencial de troca e correlação são locais e, por construção, não levam em conta as interações de longo alcance do tipo van der Waals (vdW), que constituem um fenômeno de correlação não local de origem puramente quântica. As primeiras tentativas de correção desse efeito recorreram a tratamentos semi-empíricos, nos quais se empregava uma função de corte para pequenas distâncias, a qual tende a um para valores grandes de distância ( $\propto -f(R)C_6R^{-6}$ ) [102–105]. Nos últimos anos, entretanto, surgiram diversas propostas de funcionais de densidade para vdW (vdW-DF), que incorporam essa interação a partir de primeiros princípios [106–109].

## 2.4 Teoria de muitos corpos: o método GW

A discussão precedente leva a um impasse. Ela mostra o DFT como um método formalmente exato e computacionalmente eficiente para o tratamento do sistema eletrônico. Contudo, a implementação prática exige o conhecimento do funcional de troca-correlação, que não é conhecido exatamente e para o qual são feitas aproximações. Essas aproximações acarretam problemas na comparação dos resultados dos cálculos com dados experimentais, especialmente

em sistemas fortemente correlacionados e em propriedades relacionados ao gap de energia, como em medidas ópticas. Para entender o problema, lembramos que a interação de troca é oriunda de um postulado da mecânica quântica que diz que a função de onda total em um sistema multieletônico deve ser antissimétrica. Em um método como o Hartree-Fock, no qual a função de onda é escrita como um determinante de Slater, o postulado é satisfeito e o termo de troca fica descrito exatamente.

Assim, no método HF, dois termos dizem respeito à interação entre elétrons: além do potencial de troca, há o termo de Hartree, idêntico ao presente nas equações de KS do DFT. O ponto fundamental aqui é que a integral que representa o termo de Hartree inclui a chamada auto-interação, que é espúria, uma vez que um elétron não interage consigo mesmo, apenas com os demais. Mas isso não é problema se o termo de troca é exato, como no HF: a integral que representa o termo de troca inclui contribuições que cancelam exatamente essa auto-interação. O que ocorre se o termo de troca é aproximado, como no DFT? A falta de cancelamento exato faz com que exista auto-interação, e essa é a principal fonte de problemas no método. A propósito, é por isso que os funcionais híbridos citados na seção anterior corrigem sobretudo o termo de troca.

Para contornar o problema, dentro do formalismo DFT, o caminho é então melhorar o funcional de troca-correlação, o que há décadas tem sido tentado. O uso do funcional exato de troca traz o problema do custo computacional - esse funcional é não-local, o que pode fazer sistemas com um número relativamente grande de átomos ficar intratável.

No entanto, há um outro caminho na teoria se o objetivo for, por exemplo, a determinação precisa de gaps de energia e propriedades ópticas. Isso leva-nos à teoria de muitos corpos escrita em termos do formalismo de funções de Green - um tratamento perturbativo que culmina no método GW, que passamos a descrever [110]. Essa teoria foi introduzida por Lars Hedin nos anos 60 [73], e tornada prática por M. Roothaan and S. Louie nos anos 80 [70, 71].

As funções de Green desempenham um papel central na física. De fato, vários processos físicos são descritos por equações diferenciais não-homogêneas, e as funções de Green são fundamentais para a obtenção de uma solução particular de uma equação desse tipo.

No contexto do problema multieletônico, o ponto de partida é a definição da função de Green de muitos corpos. A partir de um estado de  $N$  partículas, descrito pelo ket  $|N\rangle$ , ela é dada por:

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = -i\langle N | T[\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, t)\hat{\psi}_\beta^\dagger(\vec{r}', t')] | N \rangle. \quad (22)$$

Foram usados os operadores de campo,  $\hat{\psi}$  e  $\hat{\psi}^\dagger$ , que aniquilam e criam partículas, respectivamente, e o operador de ordenamento temporal  $T$ . Fisicamente, para  $t > t'$ , essa função descreve a sobreposição do estado original  $|N\rangle$  com um estado obtido quando uma partícula de spin  $\alpha$  é adicionada ao estado  $|N\rangle$  no tempo  $t'$  e no ponto  $\vec{r}'$ , interage com os demais elétrons, e uma partícula de spin  $\beta$  é removida no tempo  $t$  e no ponto  $\vec{r}$ . Se  $t < t'$ , o operador de ordenamento temporal inverte a sequência, e a função passa a descrever o movimento de um buraco (partícula removida) de  $(\vec{r}, t)$  a  $(\vec{r}', t')$ .

Quando a dependência temporal aparece no operador, como no caso dos operadores de campo acima, obtém-se a evolução temporal a partir da representação de Heisenberg. Nela, tem-se uma equação de movimento para os operadores, como escrita abaixo para o operador de campo  $\hat{\psi}$ ,

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t_1} \hat{\psi}(x_1, t_1) = [\hat{H}, \hat{\psi}(x_1, t_1)] \quad (23)$$

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  inclui a interação coulombiana  $e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ , e um termo  $\hat{H}_0(x_1)$  que reúne as contribuições que podem ser escritas com operadores de um elétron. A variável  $x$  reúne as coordenadas espaciais e de spin. Uma manipulação na equação acima a transforma em uma equação de movimento para a função de Green  $G(x_1, t_1, x_2, t_2)$ :

$$\begin{aligned} & \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) \right] G(x_1, t_1, x_2, t_2) \\ & + i \int (v(x_1, x_3) \langle N | T[\hat{\psi}^\dagger(x_3, t_1)\hat{\psi}(x_3, t_1)\hat{\psi}(x_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(x_1, t_2)] | N \rangle) dx_3 \end{aligned}$$

Ora, a equação de movimento para a função de Green contém um termo de interação no qual aparece uma função de Green de duas partículas (pois há dois operadores de campo de criação e dois de aniquilação); por sua vez, a equação de movimento para essa função envolveria a função de Green de três partículas, e assim sucessivamente, *ad infinitum*.

O problema pode ser resolvido com a introdução da chamada autoenergia. A ideia é mapear a solução da série infinita de equações acopladas acima em uma equação com a forma abaixo:

$$\begin{aligned} & \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(x_1) - V(x_1, t_1) \right] G(x_1, t_2, x_2, t_2) \\ & - \int \Sigma(x_1, t_1, x_3, t_3) G(x_3, t_3, x_2, t_2) dx_3 dt_3 \\ & = \hbar \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2), \quad (25) \end{aligned}$$

na qual  $V(x_1, t_1) = \phi(x_1, t_1) + V_H(x_1, t_1)$ , isto é, representa a soma de um potencial externo  $\phi$  com o potencial de Hartree. Introduz-se agora a interação coulombiana blindada:

$$\begin{aligned} W(x_1, t_1, x_2, t_2) = & \\ & \int \epsilon^{-1}(x_1, t_1, x_3, t_3) v(x_3, x_2) \delta(t_3 - t_2) dx_3 dx_2, \quad (26) \end{aligned}$$

que pode ser escrita de forma abreviada como  $W = \epsilon^{-1}v$ , sendo  $\epsilon$  a função dielétrica que caracteriza os efeitos de blindagem do sistema. A partir daí uma série de identidades são empregadas para se chegar a um conjunto de equações, conhecidas como equações de Hedin, que devem ser resolvidas iterativamente [73]. A primeira iteração permite escrever a autoenergia em termos de  $W$  e  $G$ :

$$\begin{aligned} \Sigma(x_1, t_1, x_2, t_2) = & \\ iW_0(x_1, t_1, x_2, t_2) G_0(x_1, t_1, x_2, t_2), \quad (27) \end{aligned}$$

de onde o nome do método GW decorre. Em essência, a autoenergia contém a informação sobre as interações entre os elétrons, isto é, os efeitos de troca e correlação. O formalismo leva a resultados para gaps de energia em excelente acordo com dados experimentais.

Em experimentos ópticos, o limiar de absorção ocorre em energias que ficam abaixo da faixa definida pelo gap de energia do semicondutor. A

razão é que a absorção envolve a formação de uma quasi-partícula conhecida como exciton, que é um par elétron-buraco ligado. A energia de ligação do par é fundamental para a determinação do limiar de absorção, e pode ser da ordem de 1 eV em sistemas de baixa dimensionalidade, como nanotubos de carbono. Em materiais 3D, essa energia fica, em geral, da ordem de meV. Um formalismo baseado nas funções de Green de duas partículas leva à chamada Equação de Bethe-Salpeter, que tem sido largamente empregada para a descrição de excitons em materiais [72].

### 3 Aplicações

#### 3.1 Moléculas Interestelares

Como apresentado nas seções anteriores, o método DFT é muito eficiente computacionalmente para resolver problemas de sistemas com vários elétrons em sólidos e moléculas. Mas você pode estar se perguntando: que relação isso pode ter com a astronomia? Quando a gente olha para o céu, vemos estrelas, onde a energia atinge megaelétron-volts, o que é suficiente para arrancar elétrons de qualquer átomo. Você tem razão: estrelas são um tipo de plasma, e não parecem nada com a ciência dos materiais ou a química convencional.

Entretanto, no espaço entre as estrelas (meio interestelar), que muita gente imagina ser um vácuo perfeito, existem grãos de poeira, gelos, e moléculas em fase gasosa [111]. É nesse meio que a DFT pode nos ajudar a entender bastante sobre astronomia. Apesar de que o meio interestelar é ridiculamente pouco denso, ele também é ridiculamente grande, e por isso acaba possuindo muita matéria. Por exemplo, na nossa galáxia, a via láctea, as estrelas correspondem a 90% da massa, e os 10% restante estão no meio interestelar [112]. Não podemos negligenciar essa parte do espaço: ela é essencial para ciclo de vida das estrelas. Quando esse gás contrai gravitacionalmente é que as estrelas nascem. E quando elas morrem, expelem matéria de novo para o meio.

Antigamente, era comum acreditar que moléculas não deveriam ser abundantes no espaço, devido às condições extremas de temperatura e a presença de radiação [113]. Entretanto, nos últimos 20 anos, os telescópios tem detectados

novas espécies químicas, e hoje sabemos que elas tem um papel importante em processos que levam a evolução das galáxias [111]. Regiões do espaço que pareciam escuras, podem ser “enxergadas” usando os radioteléscópios que detectam frequências específicas emitidas por certas moléculas. Isso permite que a gente entenda como o gás é estruturado espacialmente, além de nos permitir saber a temperatura e pressão dessas regiões [111]. Ou seja, moléculas funcionam como termômetros e barômetros do espaço.

### Termômetros do espaço

Utilizando os radiotelescópios, podemos detectar linhas espectrais moleculares, e inferir a temperatura e densidade de diferentes regiões do espaço.

Além dos radiotelescópios, também temos telescópios que permitem detectar quando moléculas perdem energia vibracional e emitem no infra-vermelho. A qualidade desses dados aumentou muito recentemente depois que *James Webb Space Telescope* começou a operar. Ele tem nos fornecido dados de alta resolução, e permitido estudar moléculas importantes, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. [114, 115]

A DFT pode ajudar nessa área de pesquisa de várias maneiras: (i) simular em quais frequências essas moléculas irão emitir/absorver [116] (ii) prever quais reações químicas poderão ocorrer entre as espécies químicas presentes no espaço [117] (iii) simular os grãos de poeira existentes no espaço [118]. Esses estudos complementam as observações astronômicas, e nos fornecem um entendimento mais amplo sobre o meio interestelar.

Os grãos interestelares são particularmente interessantes, pois fornecem um ponto de encontro onde átomos e moléculas da fase gasosa podem ser armazenados e reunidos por um período muito mais longo do que seria possível no gás. Devido à grande abundância de hidrogênio no espaço, reações de hidrogenação são comuns. Portanto, após uma estrela morrer e expelir átomos de C, N e O (por exemplo) eles se acumulam na superfície dos grãos e geram moléculas como  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  e  $CH_3OH$  [113]. De fato, essas moléculas já foram detectadas em grãos por telescópios como

o telescópio espacial *Spitzer*.

O interior da maior parte destes grãos de poeira consiste em uma mistura de silicatos amorfos e material carbonáceo, que retém quase 100% do Si, Mg e Fe, 30% do oxigênio e cerca de 70% do carbono disponível [113]. Simular computacionalmente esses grãos, utilizando DFT não é uma tarefa fácil, devido a sua característica amorfa. [119, 120]

Entre as diferentes metodologias para abordar este problema, uma consiste no uso de aglomerados moleculares, especificamente *clusters* de moléculas de água, para simular a configuração desordenada de um grão real. Como alternativa, podem-se utilizar estruturas cristalinas periódicas para aproximar o gelo astroquímico. Um método menos comum é a utilização de células unitárias amorfas em cálculos periódicos, geralmente criadas através de dinâmica molecular em temperaturas elevadas aplicadas a estruturas cristalinas de gelo, a fim de produzir o padrão aleatório. Após obter uma estrutura que simule esses grãos, é possível usa-la para prever a reatividade química de diversas moléculas em sua superfície, onde cálculos DFT são novamente necessários [121].

## 3.2 Machine learning e algoritmos inteligentes

Recentemente, todos os ramos da física têm passado por uma transformação significativa impulsionada pelo aumento do poder computacional e pela disponibilidade de grandes volumes de dados, tanto experimentais como teóricos [122]. Neste contexto, *machine learning* (ML) e algoritmos inteligentes surgem como ferramentas poderosas e com potencial disruptivo, capazes de acelerar descobertas, e permitindo o aprofundamento da nossa compreensão da matéria e suas propriedades [123, 124].

*Machine learning* é um campo da inteligência artificial que se concentra no desenvolvimento de algoritmos capazes de aprender e aprimorar seu desempenho de forma automática e direta a partir de dados, sem depender de programação explícita para cada tarefa específica [125]. Um dos métodos de ML de grande destaque, as redes neurais, se inspiram no funcionamento do cérebro e em sua eficiência para detectar padrões (cor-

relações) em dados, replicando de forma matemática (e simplificada) sua estrutura: uma rede complexa de unidades computacionais simples. A Fig. 4 ilustra como funciona uma rede neural (RN) artificial. Cada neurônio recebe uma série de sinais de entrada  $a_i$  vindos de outros neurônios (ou dos dados iniciais, se estiver na primeira camada) e forma uma combinação linear desses sinais,  $z = w_0 + \sum w_i a_i$ , onde os pesos  $w_i$  representam a intensidade da conexão entre dois neurônios específicos. Esta combinação é passada por uma função não-linear, comumente chamada de ativação ou não-linearidade  $f(z)$ . Esta função pode ter qualquer forma, mas tipicamente tem o formato parecido com o ilustrado no detalhe à direita da Fig. 4, como o da função logística  $f(z) = 1/(1 - e^{-z})$ , por exemplo. O processamento dos sinais (computação) se dá em camadas, aumentando a capacidade de formar sinais cada vez mais complexos ao longo da rede. Note que uma rede neural pode ser vista como uma espécie de função não-linear autorecorrente. Durante o *treinamento* os pesos da RN são ajustados a um conjunto de dados (experimentais ou teóricos), resultando em um modelo de ML capaz de fazer previsões com base na teoria ou modelo subjacente aos dados originais. Vemos, assim, que a qualidade do conjunto de dados é fundamental para o desenvolvimento de modelos de ML eficazes. Para mais detalhes e minúcias a respeito do processo de treinamento, arquiteturas de redes neurais e outros modelos de ML, como árvores de decisão, referimos o leitor ao livro (acesso livre) [125].

Perguntas ainda permanecem, no entanto. Por que redes neurais, afinal de contas? Quais são as vantagens de usar modelos de ML? Primeiro, teoremas de aproximação universal garantem que qualquer função “bem comportada” (mensurável de Borel) pode ser aproximada por redes neurais com número suficiente de neurônios [126]. A capacidade de representação de RNs vai além disso: certas arquiteturas (i.e., a organização, a conexão e a dimensão das camadas) podem representar equações diferenciais ordinárias [127], enquanto outras são máquinas de Turing completas [128]. Além disso, os modelos de ML apresentam uma escalabilidade muito boa. com o tamanho do sistema. Devido à localidade típica das interações entre átomos, as RNs podem ser treinadas em

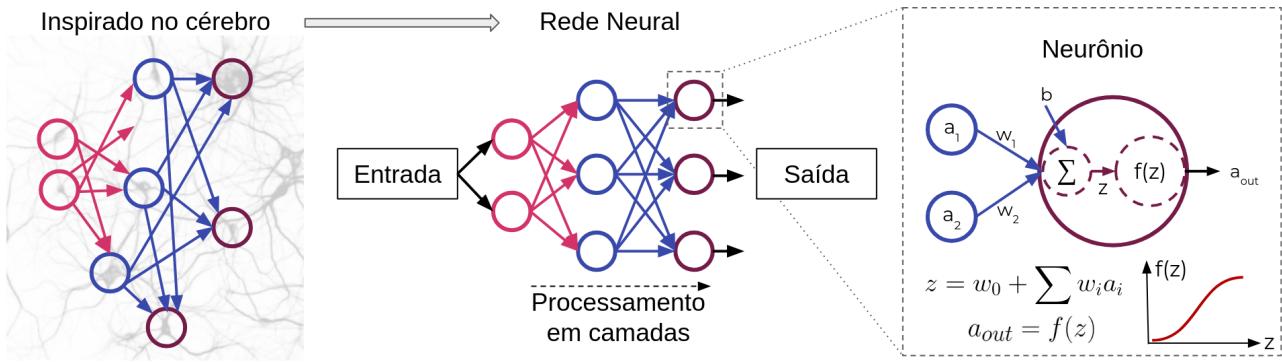
sistemas pequenos e usadas para inferência em sistemas muito maiores [129, 130]. E finalmente, RNs são muito eficientes nos hardwares modernos (unidades de processamento gráficas) em termos de custo computacional, tanto para treinamento quanto para inferência.

De forma bem geral, os tipos de modelos de ML usados em ciência dos materiais podem ser divididos em duas categorias, dependendo do seu objetivo de uso: modelos de classificação e modelos substitutos ou regressores. Mais recentemente, modelos de processamento de linguagem natural também vêm sendo desenvolvidos para agregar e explorar o vasto volume de informação presente na literatura científica existente, algo semelhante a um *ChatGPT* especializado para ciência [131, 132].

Modelos de classificação têm como objetivo selecionar ou filtrar materiais, moléculas ou compostos que sejam mais promissores para uma determinada aplicação, ou seja, que tenham as melhores propriedades possíveis para um problema específico. Por exemplo, dizer quais são os possíveis materiais com certas composições que sejam estáveis à temperatura ambiente e que apresentem boas propriedades para aplicações em células solares fotovoltaicas [133, 134].

Já modelos substitutos ou regressores visam gerar as mesmas previsões (resultados numéricos) que uma determinada teoria, como, por exemplo, reproduzir as energias e forças calculadas pela DFT para algum sistema. Neste campo, o desenvolvimento de potenciais interatônicos via ML (*machine learning interatomic potential* – MLIP) tem um importante destaque. MLIPs são modelos treinados para reproduzir os resultados de cálculos *ab initio*, na grande maioria dos casos DFT, para algum conjunto de materiais e/ou moléculas de interesse [135–137] com um custo computacional muito reduzido [69]. Isto abre um novo horizonte na área de simulação de materiais, possibilitando realizar simulações de dinâmica molecular com qualidade DFT em sistemas grandes e por tempos longos, algo que seria proibitivamente custoso e até impensável sem o uso de MLIPs [138–140].

Atualmente, não é necessário ter conhecimento aprofundado de redes neurais para treinar MLIPs. Vários softwares já foram desenvolvidos que facilitam essa tarefa, abstraindo a maior



**Figura 4:** Diagrama esquemático de uma rede neural. Cada neurônio (detalhado do esquema à direita) recebe sinais de entrada  $a_i$  que são linearmente combinados conforme os pesos  $w_i$ , que determinam a intensidade da conexão, resultando em  $z$ , e passado pela função de ativação (também chamada não-linearidade)  $f$ . O resultado imita o funcionamento de um neurônio no cérebro, um sinal de entrada forte ativa o neurônio, caso contrário o neurônio não dispara. A rede neural combina o processamento em camadas destes neurônios.

parte da técnica de ML requerida para a determinação das arquiteturas das RNs e para o treinamento. Entre eles, citamos alguns dos mais importantes: o MACE [66, 141], que emprega redes neurais de grafos e incorpora a simetria do sistema; o MLIP [67, 68], que usa representação de potenciais de tensor de momento [142] e apresenta boa escalabilidade; e o DeepMD-kit, um dos pioneiros na área e muito versátil [143–145].

O “santo graal” para MLIPs são os chamados potenciais universais (uMLIP), treinados com grandes bancos de dados de cálculos DFT para uma ampla gama de materiais e moléculas. Estes visam cobrir toda a tabela periódica e, portanto, são capazes de descrever as interações interatômicas em um espaço químico amplo [146–148]. O desenvolvimento de uMLIPs [65, 149–153] tem recebido muita atenção recentemente devido ao seu alto potencial disruptivo, incluindo instituições como a Meta [150], Microsoft [152] e Google Deepmind [151]. O desempenho desses potenciais universais ainda deixa a desejar, principalmente em ambientes ou interações atômicas que diferem significativamente dos dados de treinamento, e especialmente em regiões de alta energia ou fenômenos de superfície [146–148].

Uma estratégia para resolver este problema é fazer o refinamento (*fine tuning*) da uMLIP, que consiste em realizar um treinamento parcial com dados do problema específico, ajudando a especializar o potencial universal para o sistema alvo [154, 155]. Apesar disso, relembrando que se trata de uma área muito recente e em rápido desenvolvimento, MLIPs e uMLIPs já expandiram

as capacidades de simulação em pesquisa de materiais e química, acelerando muito as simulações em larga escala em comparação com métodos *ab initio*.

### 3.3 Alquimia computacional: predição evolutiva de materiais sob condições extremas

Matéria e evolução estão intrinsecamente relacionadas desde o Universo primordial. Os materiais naturais conhecidos transformaram-se através de processos físico-químicos sob condições extremas de pressão e temperatura na flecha do tempo. Os modernos alquimistas buscam prever e sintetizar novos materiais com propriedades surpreendentes, onde a Mecânica Quântica constitui uma ferramenta fundamental para determinar a estabilidade termodinâmica através de cálculos *ab initio*. Paralelamente, desenvolvem-se estratégias computacionais bioinspiradas para combinar elementos em *clusters* e sólidos de forma eficiente, mimetizando processos evolutivos naturais.

A célebre declaração de John Maddox em 1988 – “...sólidos como a água cristalina ainda são considerados além da compreensão mortal” – encapsulava o profundo ceticismo científico da época sobre nossa capacidade de prever estruturas cristalinas complexas a partir de primeiros princípios [156]. Este ceticismo emergiu de um contexto histórico em que a predição de fases de alta pressão da água, como gelo VII, X ou XVIII, representava um desafio intratável devido à complexidade quântica inerente e ao

vasto espaço combinatório de configurações atômicas. Os métodos computacionais então disponíveis mostravam-se incapazes de navegar eficientemente pelas paisagens energéticas multifunil, caracterizadas por inúmeros mínimos locais que aprisionavam as buscas em soluções subótimas. Nesse panorama, a comunidade científica considerava a cristalografia teórica como um domínio essencialmente dependente de dados experimentais, com a predição *ab initio* de estruturas complexas permanecendo além do alcance computacional da época.

### Alquimia Computacional

A predição computacional de materiais representa a “alquimia moderna”, onde cálculos quânticos substituem fornos e cadinhos, transformando elementos em materiais funcionais através de simulação.

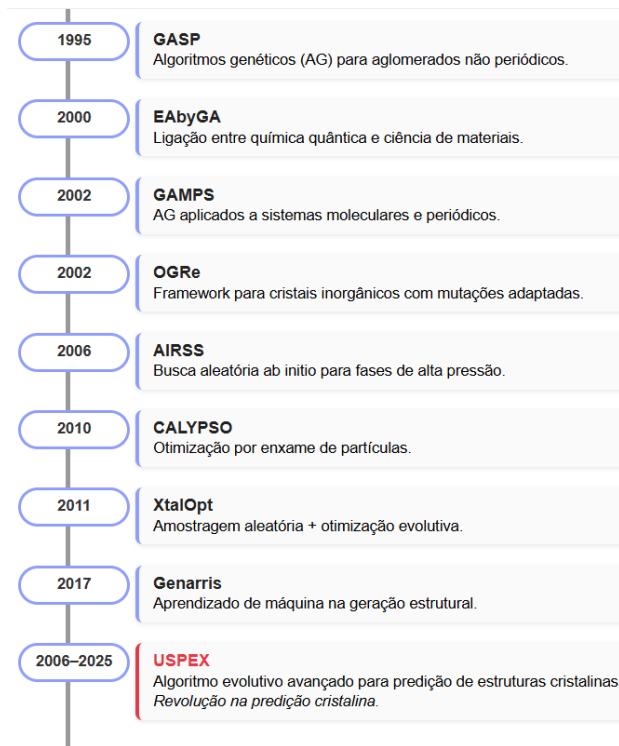


Figura 5: Linha do tempo do USPEX [160–167].

O desenvolvimento do USPEX (*Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography*) constitui uma resposta paradigmática a esse desafio histórico. Lançado em 2006 [61] por Artem R. Oganov e colaboradores, esse pacote computacional implementa algoritmos evolutivos darwinianos (seleção, mutação e cruzamento) adaptados à predição de materiais. O programa representa uma ferramenta computacional avançada para predição de estruturas cristalinas (CSP) baseada em algoritmos evolutivos, cuja primeira versão focou especificamente na predição estrutural sob condições de alta pressão. Sua genialidade reside em superar as limitações apontadas por Maddox mediante técnicas inovadoras: as *antiseeds* e a metadinâmica atuam como sistemas de memória evolutiva que evitam mínimos locais, o envelhecimento e a morte estrutural preservam a diversidade populacional, enquanto operadores de variação fisicamente motivados garantem a exploração eficiente do espaço configuracional. Essa síntese conceitual concretiza a “alquimia computacional” por meio de predições notáveis, incluindo fases exóticas de gelo (Ice XVIII) em condições planetárias [157], supercondutores de alta temperatura como LaH<sub>10</sub> [158] e materiais superduros inéditos [159], transformando o que

antes era considerado além da compreensão humana em domínio de descoberta sistemática e estabelecendo novos paradigmas na ciéncia de materiais computacional.

### Pressão Extrema como Laboratório

Interiores planetários funcionam como laboratórios naturais onde pressões de terapascals ( $\approx 10^6$  atm) forjam materiais exóticos. O USPEX decifra essas condições inacessíveis experimentalmente.

Essa metodologia catalisou avanços transformadores na ciéncia dos materiais ao permitir a predição confiável de estruturas estáveis e meta-estáveis sob condições extremas de temperatura, pressão e composição, sem qualquer *input* experimental prévio. Essa capacidade gerou *insights* fundamentais sobre novos materiais e estequiometrias inesperadas, com seu desenvolvimento seminal impulsionado pela investigação pioneira sobre estruturas cristalinas formadas em ambientes planetários extremos [62].

Antecedendo o USPEX, diversos programas já empregavam algoritmos genéticos e estratégias

evolutivas para a predição de estruturas cristalinas e a descoberta de materiais, estabelecendo métodos fundamentais que inspiraram os algoritmos evolutivos avançados do programa. Essas ferramentas precursoras forneceram a base intelectual e metodológica que permitiu ao USPEX evoluir para um pacote abrangente capaz de realizar predição de estruturas cristalinas multi-elementares complexas, consolidando sua posição como instrumento preferencial para desvendar novos materiais e fenômenos de alta pressão.

A evolução da predição computacional de estruturas cristalinas foi construída a partir de contribuições fundamentais de diversas ferramentas que precederam e inspiraram o desenvolvimento dos algoritmos evolutivos modernos. Esses programas pioneiros estabeleceram métodos computacionais essenciais que abriram caminho para técnicas mais sofisticadas de busca estrutural e descoberta de novos materiais. A Figura 5 apresenta a linha do tempo gráfica e um resumo dos principais precursores desse campo.

### Abordagens Complementares

Enquanto algoritmos evolutivos dominam a predição estrutural, métodos como amostragem aleatória (AIRSS) e otimização por exame (CALYPSO) oferecem alternativas eficientes para problemas específicos, demonstrando a riqueza do ecossistema computacional.

Esses programas constituíram coletivamente o arcabouço metodológico que permitiu ao USPEX consolidar-se como uma ferramenta abrangente para a predição de estruturas cristalinas multi-elementares complexas. Suas contribuições conjuntas, que vão desde os operadores genéticos iniciais até estratégias inovadoras de amostragem, estabeleceram as bases computacionais necessárias para explorar novos materiais em regimes termodinâmicos extremos, transformando a predição estrutural de um desafio intratável em uma disciplina quantitativa robusta. A eficácia do método em navegar por paisagens energéticas complexas fundamenta-se em mecanismos sofisticados que superam armadilhas de mínimos locais e preservam a diversidade populacional. Entre esses

mecanismos, destacam-se duas técnicas centrais: metadinâmica e *antiseeds*, que atuam de forma complementar para otimizar a busca evolutiva, enquanto processos de envelhecimento e morte estrutural previnem a deriva genética que poderia conduzir a convergências prematuras.

A metadinâmica constitui um pilar metodológico no USPEX, originalmente adaptado de técnicas de simulação molecular. Este mecanismo opera adicionando potenciais de “inundação” gaussianos a regiões já exploradas da paisagem energética, impedindo revisitas repetidas a mínimos locais conhecidos. Ao erguer barreiras virtuais em áreas previamente mapeadas, a metadinâmica força a exploração de novos vales inexplorados, efetivamente transformando a topografia energética durante a busca evolutiva.

Inspirada pelos princípios da metadinâmica, a técnica de *antiseeds* introduz uma camada de memória evolutiva ao algoritmo. Durante a busca, estruturas representativas são armazenadas como *antiseeds*, juntamente com parâmetros gaussianos que codificam sua posição espacial e aptidão. Quando estruturas subsequentes assemelham-se a essas *antiseeds*, seu valor de aptidão é penalizado, reduzindo sua probabilidade de sobrevivência nas gerações futuras. Este mecanismo efetivamente “envelhece” configurações persistentes, modificando a paisagem de aptidão ao seu redor e direcionando a exploração para mínimos globais. A eficácia das *antiseeds* é particularmente evidente em sistemas multifunil de grande escala, onde a probabilidade de estagnação em mínimos locais é elevada.

### *antiseeds* como Sistema Imunológico Algorítmico

Analogamente a um sistema imunológico, as *antiseeds* reconhecem e desencorajam estruturas redundantes, forçando diversificação da população e prevenindo estagnação evolutiva.

Complementando esses mecanismos, os processos de envelhecimento e morte estrutural atuam como reguladores críticos da diversidade populacional. O envelhecimento reduz progressivamente a aptidão de estruturas que persistem por múltiplas gerações sem melhorias significativas, cri-

ando pressão seletiva para sua substituição por configurações mais novas e potencialmente diversas. Simultaneamente, a morte remove estruturas consistentemente mal posicionadas no ranking de aptidão, liberando recursos computacionais para novas descendências que podem explorar regiões inéditas do espaço de busca.

A sinergia entre envelhecimento e morte mitiga eficazmente a deriva genética, fenômeno em que a perda de diversidade populacional conduz a convergências prematuras. O envelhecimento preserva traços diversos ao prolongar a sobrevivência de estruturas menos aptas, porém geneticamente distintas, enquanto a morte elimina configurações estagnadas que consomem recursos sem contribuir para avanços evolutivos.

### Leitmotiv do Algoritmo Evolutivo

Espelhado nos conceitos da biologia evolutiva (mutação, transmutação, seleção do indivíduo mais apto), é importante notar que o USPEX é baseado em um algoritmo evolutivo eficiente, mas também tem opções para usar métodos alternativos (amostragem aleatória, metadinâmica, algoritmos de otimização de enxame de partículas corrigidos).

A Figura 6 apresenta o algoritmo que o USPEX funciona. De maneira geral temos:

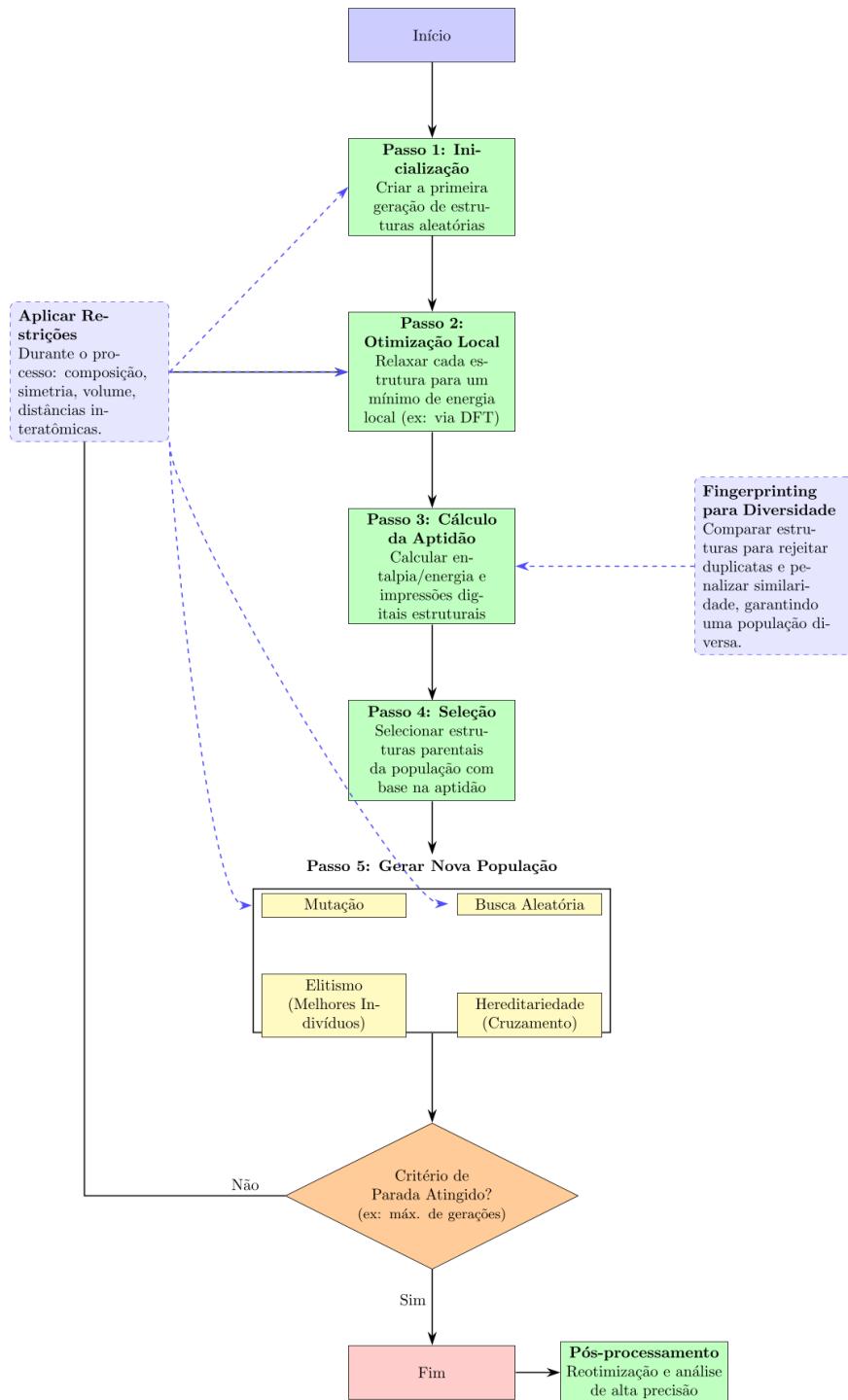
- *Geração de Estruturas Iniciais:* O USPEX parte de um conjunto inicial de estruturas que são geradas aleatoriamente, mas respeitando certos critérios, como a simetria cristalina. As estruturas iniciais são, então, relaxadas e avaliadas por um código externo interligado ao USPEX.
- *Cálculo de Energias:* O USPEX, por meio do código externo, calcula a energia de cada estrutura usando a teoria do funcional da densidade ou outros métodos de minimização. Esta teoria permite simplificar os cálculos, tornando-os mais eficientes. As energias calculadas são usadas para classificá-las: as estruturas com menor energia são consideradas mais estáveis.
- *Seleção:* As estruturas com maior energia (menos estáveis) são removidas dos cálculos

subsequentes. Isso é feito para focar os recursos computacionais nas estruturas mais promissoras.

- *Variação e Otimização:* O USPEX gera novas estruturas a partir das estruturas restantes, utilizando operadores de variação fisicamente motivados. Esses operadores podem incluir, por exemplo, mutações (alterações pequenas em uma estrutura), cruzamentos (combinação de partes de duas estruturas) e permutações (troca de átomos de diferentes tipos em uma estrutura). As novas estruturas são então otimizadas e avaliadas.
- *Iteração:* O processo de seleção, variação e otimização é repetido várias vezes. Em cada iteração, o conjunto de estruturas é atualizado: algumas são removidas e novas estruturas são adicionadas. O algoritmo continua até que um critério de parada seja atingido, como um número máximo de iterações ou uma convergência na energia das estruturas mais estáveis.

O USPEX implementa um sistema integrado de restrições que garante viabilidade física e eficiência computacional durante a predição estrutural. As restrições de simetria, definidas no início do processo, podem ser baseadas na simetria do volume ou da superfície, com átomos posicionados aleatoriamente em posições gerais de Wyckoff e multiplicados por operações de grupo espacial. Quando átomos simetricamente relacionados excedem a proximidade definida pelo usuário, são fundidos em posições especiais, enquanto estruturas com átomos não equivalentes excessivamente próximos são imediatamente descartadas sem relaxamento. Criticamente, os operadores de variação intencionalmente quebram simetrias para permitir o surgimento de novas configurações cristalinas com arranjos inesperados.

Ao longo de todas as fases do algoritmo - desde a geração inicial de estruturas até cálculos de energia, variação, otimização e iterações subsequentes - as restrições de simetria são rigorosamente aplicadas. Durante a geração inicial, as estruturas já emergem conforme às simetrias definidas; nos cálculos de energia, configurações com simetrias não definidas são eliminadas prematuramente; enquanto nas etapas de variação e otimização, novas estruturas



**Figura 6:** Fluxograma esquemático do funcionamento do algoritmo USPEX. O processo inicia-se com a geração de estruturas iniciais e segue com o cálculo de energias, seleção das configurações mais estáveis, aplicação de operadores de variação e otimização. Esses passos são iterados até o cumprimento de um critério de parada, resultando na identificação das estruturas cristalinas mais estáveis.

herdam e respeitam esses parâmetros simétricos. Esta coerência multidimensional transforma as restrições de simetria em princípios operacionais fundamentais que permeiam todo o ciclo

preditivo. Complementando essas restrições geométricas, o USPEX emprega esquemas estruturais sofisticados para evitar configurações patológicas. Um algoritmo iterativo transforma

células unitárias em formatos especiais com vetores reduzidos, convertendo simultaneamente coordenadas atômicas fracionárias para preservar a identidade estrutural.

### Posições de Wyckoff como Alicerces Cristalográficos

Estes sítios simétricos fundamentais servem como moldes para a geração inicial de estruturas, com o USPEX utilizando sua geometria intrínseca para garantir consistência cristalográfica durante a exploração evolutiva.

Três critérios fundamentais regem a viabilidade estrutural: o comprimento mínimo do vetor celular previne parâmetros de célula irrealisticamente curtos que causariam falhas em métodos quânticos; matrizes de distância interatômica mínima entre diferentes tipos atômicos descartam configurações com sobreposição nuclear; enquanto, em cristais moleculares, restrições adicionais gerenciam distâncias entre centros geométricos moleculares. Essas salvaguardas garantem que as estruturas geradas sejam fisicamente plausíveis e computacionalmente tratáveis, embora valores mínimos excessivamente conservadores possam dificultar a geração de estruturas válidas em sistemas complexos. O relaxamento estrutural subsequente por dinâmica clássica ou DFT refinaria essas distâncias para alcançar valores termodinamicamente realistas, fechando assim o ciclo entre restrições preliminares e otimização final.

Apesar de seus notáveis sucessos, desafios persistem na predição de sistemas macromoleculares e materiais com forte correlação eletrônica, onde os métodos atuais encontram limitações. Futuros desenvolvimentos deverão integrar aprendizado de máquina com algoritmos evolutivos, criar modelos híbridos que combinem otimização por enxame de partículas com operadores genéticos e aprimorar tratamentos de efeitos entrópicos. Contudo, o legado do USPEX já está consolidado: redefiniu os limites do possível na ciência de materiais, transformando a predição cristalina de arte obscura em uma disciplina quantitativa e inaugurando uma era em que projetamos materiais sob medida para os desafios tecnológicos do século XXI.

## 4 Conclusão

Neste trabalho, no contexto do centenário da descoberta da mecânica quântica, apresentamos a história e alguns dos fundamentos da teoria quântica de muitos corpos por meio da DFT e do método GW. Além disso, discutimos como novos métodos baseados em algoritmos inteligentes podem ser integrados a essa teoria, possibilitando a descoberta de novos materiais e moléculas. A DFT tem suas origens na mecânica quântica e constitui uma de suas vertentes mais importantes, aplicada especificamente ao estudo dos elétrons. Trata-se de uma teoria quântica de muitos corpos que resolve o problema do estado fundamental desses sistemas de maneira elegante e prática, o que fez com que diversas áreas de pesquisa passassem, e continuem a passar, a utilizá-la como modelo no estudo de sistemas atômicos. Mais recentemente, a DFT tem sido empregada também na astrofísica e na astronomia como ferramenta essencial para descrever moléculas formadas nos primórdios do universo e, ainda, moléculas precursoras da vida em planetas. Além disso, a DFT pode ser aplicada à previsão de propriedades de sistemas sob condições extremas, como aquelas encontradas no interior de planetas e estrelas, fomentando a interdisciplinaridade entre diferentes áreas do conhecimento. O potencial da DFT é vasto e tende a impactar cada vez mais campos fundamentais da ciência.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelo Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) em Nanomateriais de Carbono, pela Rede Mineira de Materiais 2D (FAPEMIG), pela VALE S.A. e pelo CNPq. Este estudo foi financiado, em parte, pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. M.J.S.M., M.S.B., L.V.L. e A.B.O. agradecem o apoio da Universidade Federal de Ouro Preto. B.R.L.G. agradece ao CNPq pelo projeto 305211/2024-2 e à FAPEMIG pelos projetos RED-00045-23 e APQ-00597-22.

### Declaração sobre o uso de IA generativa e tecnologias assistidas por IA no processo de escrita.

Durante a preparação deste trabalho, os autores utilizaram o ChatGPT, Gemini ou Deepseek com o objetivo de correção ortográfica do texto e auxílio na construção de gráficos relacionados à análise de dados de citação dos artigos sobre DFT. Após a utilização desta ferramenta, os autores revisaram e editaram o conteúdo conforme necessário e assumem total responsabilidade pelo conteúdo do artigo publicado.

### Referências

- [1] M. Planck, *Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum*, *Annalen der Physik* **309**(3), 553 (1901).
- [2] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Annalen der Physik* **322**(6), 132 (1905).
- [3] A. H. Compton, *A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements*, *Phys. Rev.* **21**, 483 (1923).
- [4] E. Rutherford, *LXXIX. The scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  particles by matter and the structure of the atom*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **21**(125), 669 (1911).
- [5] E. Tretkoff, *May, 1911: Rutherford and the Discovery of the Atomic Nucleus* (2006). Disponível em <https://www.aps.org/apsnews/2006/05/rutherford-discovery-atomic-nucleus>, acesso em ago. 2025.
- [6] N. Bohr, *I. On the constitution of atoms and molecules*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **26**(151), 1 (1913).
- [7] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge university press, 2020).
- [8] L. Hoddeson et al., *Out of the Crystal Maze: Chapters for the History of Solid State Physics* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1992).
- [9] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, *Annalen der Physik* **384**(4), 361 (1926).
- [10] M. Born, *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik*, *Zeitschrift für Physik* **40**(3), 167 (1927).
- [11] W. Heisenberg, *Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen*, *Zeitschrift für Physik* **33**(1), 879 (1925).
- [12] M. Born e P. Jordan, *Zur Quantenmechanik*, *Zeitschrift für Physik* **34**(1), 858 (1925).
- [13] M. Born, W. Heisenberg e P. Jordan, *Zur Quantenmechanik. II.*, *Zeitschrift für Physik* **35**(8), 557 (1926).
- [14] De Broglie, Louis, *Recherches sur la théorie des Quanta*, *Ann. Phys.* **10**(3), 22 (1925).
- [15] W. Gerlach e O. Stern, *Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld*, in *Walther Gerlach (1889–1979) Eine Auswahl aus seinen Schriften und Briefen* (Springer, 1989), 26–29.
- [16] C. Davisson e L. H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- [17] W. Pauli, *Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeeman-Effekt*, *Zeitschrift für Physik* **31**(1), 373 (1925).
- [18] G. E. Uhlenbeck e S. Goudsmit, *Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons*, *Die Naturwissenschaften* **13**(47), 953 (1925).
- [19] J. C. Slater, *The Theory of Complex Spectra*, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [20] P. A. M. Dirac, *On the theory of quantum mechanics*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers*

- of a Mathematical and Physical Character **112**(762), 661 (1926).
- [21] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with non-coulombic central fields: Parts I, II, III*, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (1928).
- [22] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, *Zeitschrift für Physik* **61**(1), 126 (1930).
- [23] M. Born e R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Moleküle*, *Annalen der Physik* **389**(20), 457 (1927).
- [24] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Courier Corporation, 1996).
- [25] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, *Zeitschrift für Physik* **52**(7), 555 (1929).
- [26] E. Fermi, *Statistical method to determine some properties of atoms*, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**(602-607), 5 (1927).
- [27] Cambridge University Press, *The calculation of atomic fields*, in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Cambridge University Press, 1927), vol. 23, 542–548.
- [28] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods* (Cambridge university press, 2006).
- [29] P. Hohenberg e W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Physical Review* **136**(3B), B864 (1964), publisher: American Physical Society.
- [30] W. Kohn e L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Physical Review* **140**(4A), A1133 (1965).
- [31] A. Zangwill, *The education of Walter Kohn and the creation of density functional theory*, *Archive for history of exact sciences* **68**(6), 775 (2014).
- [32] R. Van Noorden, B. Maher e R. Nuzzo, *The top 100 papers*, *Nature News* **514**(7524), 550 (2014).
- [33] R. Van Noorden, *Science's golden oldies: the decades-old research papers still heavily cited today*, *Nature* **640**(8059), 593 (2025).
- [34] Nobel Prize Outreach, *The Nobel Prize in Chemistry 1998* (1998). Disponível em <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>, acesso em ago. 2025.
- [35] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*, *Reviews of Modern Physics* **71**(5), 1253 (1999).
- [36] W. Kohn e C. D. Sherrill, *Reflections on fifty years of density functional theory*, *The Journal of Chemical Physics* **140**(18) (2014).
- [37] W. Hehre et al., *Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970)*, Recherche Google (1970).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] R. Van Noorden, *These are the most-cited research papers of all time*, *Nature* **640**(8059), 591 (2025).
- [40] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, *The Journal of chemical physics* **98**(7), 5648 (1993).
- [41] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [42] G. Kresse e D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

- [43] M. J. S. Dewar et al., *Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model*, *Journal of the American Chemical Society* **107**(13), 3902 (1985).
- [44] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [45] G. Kresse e J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, *Computational Materials Science* **6**(1), 15 (1996).
- [46] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [47] G. Kresse e J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [48] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [49] J. Dunning, Thom H., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, *The Journal of Chemical Physics* **90**(2), 1007 (1989).
- [50] L. Holmes, *UC Berkeley physics professor Marvin Cohen named Citation Laureate* (2016). Disponível em <https://www.dailycal.org/2016/09/23/uc-berkeley-physics-professor-marvin-cohen-named-citation-laureate/>, acesso em ago. 2025.
- [51] Clarivate, *Citation Laureates*, <https://clarivate.com/citation-laureates/> (2025), acesso em: 23 de ago 2025.
- [52] N. G. Chopra et al., *Boron nitride nanotubes*, *science* **269**(5226), 966 (1995).
- [53] A. Rubio, J. L. Corkill e M. L. Cohen, *Theory of graphitic boron nitride nanotubes*, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994).
- [54] A. García, *First-principles calculations: Exploration and understanding*, SIESTA Tutorials, Max-2017-BSC (2017). Disponível em [https://siesta-project.org/SIESTA\\_MATERIAL/Docs/Tutorials/max-2017-bsc/Talks/RoleOfFirstPrinciples2017.pdf](https://siesta-project.org/SIESTA_MATERIAL/Docs/Tutorials/max-2017-bsc/Talks/RoleOfFirstPrinciples2017.pdf), acesso em ago. 2025.
- [55] A. Becker et al., *Material properties for the interiors of massive giant planets and brown dwarfs*, *The Astronomical Journal* **156**(4), 149 (2018).
- [56] M. Bethkenhagen et al., *Carbon ionization at gigabar pressures: An ab initio perspective on astrophysical high-density plasmas*, *Phys. Rev. Res.* **2**, 023260 (2020).
- [57] F. B. Sousa et al., *Optical spectroscopy of defects in atomically thin transition metal dichalcogenides*, *Applied Physics Reviews* **12**(2) (2025).
- [58] Z. Yang et al., *Low-temperature formation of pyridine and (iso)quinoline via neutral-neutral reactions*, *Nature Astronomy* **8**(7), 856 (2024).
- [59] Y. Li e Y. Xu, *First-principles discovery of novel quantum physics and materials: From theory to experiment*, *Computational Materials Science* **190**, 110262 (2021).
- [60] J. Vamathevan et al., *Applications of machine learning in drug discovery and development*, *Nature reviews Drug discovery* **18**(6), 463 (2019).
- [61] A. R. Oganov e C. W. Glass, *Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications*, *The Journal of Chemical Physics* **124**(24), 244704 (2006).
- [62] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov e M. Valle, *How evolutionary crystal structure prediction works—and why*, *Accounts of Chemical Research* **44**(3), 227 (2011).
- [63] Nobel Prize Outreach AB, *Prêmio Nobel de Física 2024* (2024). Disponível em <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2024/summary/>, acesso em ago. 2025.

- [64] Nobel Prize Outreach AB, *The Nobel Prize in Chemistry 2024* (2024). Disponível em <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2024/press-release/>, acesso em ago. 2025.
- [65] I. Batatia et al., *A foundation model for atomistic materials chemistry* (2024). [ArXiv:2401.00096](https://arxiv.org/abs/2401.00096).
- [66] I. Batatia et al., *MACE: Higher Order Equivariant Message Passing Neural Networks for Fast and Accurate Force Fields*, in *Advances in Neural Information Processing Systems*, editado por A. H. Oh et al. (2022). Disponível em <https://openreview.net/forum?id=YpSngE-ZU>, acesso em ago. 2025.
- [67] I. S. Novikov et al., *The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning*, *Machine Learning: Science and Technology* **2**(2), 025002 (2020).
- [68] E. Podryabinkin et al., *MLIP-3: Active learning on atomic environments with moment tensor potentials*, *The Journal of Chemical Physics* **159**(8), 084112 (2023).
- [69] Y. Zuo et al., *Performance and Cost Assessment of Machine Learning Interatomic Potentials*, *The Journal of Physical Chemistry A* **124**(4), 731 (2020).
- [70] M. S. Hybertsen e S. G. Louie, *Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies*, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [71] M. S. Hybertsen e S. G. Louie, *First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1418 (1985).
- [72] M. Rohlfing e S. G. Louie, *Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*, *Phys. Rev. B* **62**, 4927 (2000).
- [73] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [74] A. Georges et al., *Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions*, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [75] G. Kotliar et al., *Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory*, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 865 (2006).
- [76] E. H. Lieb, *Density functionals for coulomb systems*, *International Journal of Quantum Chemistry* **24**(3), 243 (1983).
- [77] M. Levy, *Electron densities in search of Hamiltonians*, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [78] T. L. Gilbert, *Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials*, *Phys. Rev. B* **12**, 2111 (1975).
- [79] R. Parr e Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, International Series of Monographs on Chemistry (Oxford University Press, 1994).
- [80] J. F. Janak, *Proof that  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$  in density-functional theory*, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [81] T. Koopmans, *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms*, *Physica* **1**(1), 104 (1934).
- [82] P. K. Chattaraj (ed.), *Chemical reactivity theory* (CRC Press, London, England, 2020).
- [83] C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [84] A. Fazzio, J. Vianna e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional* (LF Editorial, 2004).
- [85] C. Møller e M. S. Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [86] K. A. Brueckner, *Many-Body Problem for Strongly Interacting Particles. II. Linked Cluster Expansion*, *Phys. Rev.* **100**, 36 (1955).

- [87] J. Goldstone, *Derivation of the Brueckner many-body theory*, *Proc. R. Soc. Lond.* **239**(1217), 267 (1957).
- [88] C. David Sherrill e H. F. Schaefer, *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches*, in *Advances in Quantum Chemistry*, editado por P. Löwdin et al. (Academic Press, 1999), vol. 34 de *Advances in Quantum Chemistry*, 143–269.
- [89] R. J. Bartlett, *Perspective on Coupled-cluster Theory. The evolution toward simplicity in quantum chemistry*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 8013 (2024).
- [90] J. Leszczynski (ed.), *Handbook of computational chemistry* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2012).
- [91] J. Harris, *Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory*, *Phys. Rev. A* **29**, 1648 (1984).
- [92] E. Engel e R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*, Theoretical and Mathematical Physics (Springer Berlin Heidelberg, 2011). Disponível em [https://books.google.com.br/books?id=R2\\_RBzVu3TUC](https://books.google.com.br/books?id=R2_RBzVu3TUC).
- [93] J. Lindhard, *On the properties of a gas of charged particles*, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd. **28** (1954). Disponível em <https://www.osti.gov/biblio/4405425>, acesso em ago. 2025.
- [94] P. A. M. Dirac, *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**(3), 376 (1930).
- [95] W. Macke, *Über die Wechselwirkungen im Fermi-Gas. Polarisationserscheinungen, Correlationsenergie, Elektronenkon densation*, *Zeitschrift für Naturforschung A* **5**(4), 192 (1950).
- [96] M. Gell-Mann e K. A. Brueckner, *Correlation Energy of an Electron Gas at High Density*, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- [97] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, *Canadian Journal of Physics* **58**(8), 1200 (1980).
- [98] V. V. Karasiev, D. I. Mihaylov e S. X. Hu, *Meta-GGA exchange-correlation free energy density functional to increase the accuracy of warm dense matter simulations*, *Phys. Rev. B* **105**, L081109 (2022).
- [99] R. Richter et al., *Meta-generalized gradient approximations in time dependent generalized Kohn-Sham theory: Importance of the current density correction*, *The Journal of Chemical Physics* **159**(12), 124117 (2023).
- [100] S. Šmiga e L. A. Constantin, *Unveiling the physics behind hybrid functionals*, *J. Phys. Chem. A* **124**(27), 5606 (2020).
- [101] N. Mardirossian e M. Head-Gordon, *Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals*, *Molecular Physics* **115**(19), 2315 (2017).
- [102] F. Ortmann, F. Bechstedt e W. G. Schmidt, *Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures*, *Phys. Rev. B* **73**, 205101 (2006).
- [103] M. Hasegawa e K. Nishidate, *Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite*, *Phys. Rev. B* **70**, 205431 (2004).
- [104] S. Grimme et al., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, *The Journal of chemical physics* **132**(15) (2010).
- [105] S. Grimme, S. Ehrlich e L. Goerigk, *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, *Journal of computational chemistry* **32**(7), 1456 (2011).
- [106] M. Dion et al., *Van der Waals Density Functional for General Geometries*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).

- [107] J. c. v. Klimeš, D. R. Bowler e A. Mihaelides, *Van der Waals density functionals applied to solids*, *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011).
- [108] G. Román-Pérez e J. M. Soler, *Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102 (2009).
- [109] O. A. Vydrov e T. Van Voorhis, *Non-local van der Waals Density Functional Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 063004 (2009).
- [110] J. C. Inksom, *Many-Body Theory of Solid: An Introduction*, Plenum Press (1984).
- [111] A. G. G. M. Tielens, *Molecular Astrophysics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2021).
- [112] S. Yamamoto, *Introduction to astrochemistry*, Editorial: Springer **614** (2017).
- [113] E. F. Van Dishoeck, *Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview*, *Faday Discussions* **168**, 9 (2014).
- [114] C. Zhang et al., *A JWST Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emission in a Region of 30 Doradus*, *The Astrophysical Journal Supplement Series* **280**(1), 4 (2025).
- [115] J. S. Spilker et al., *Spatial variations in aromatic hydrocarbon emission in a dust-rich galaxy*, *Nature* **618**(7966), 708 (2023).
- [116] J. C. Santos et al., *Multiply charged naphthalene and its C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> isomers: bonding, spectroscopy, and implications in AGN environments*, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **512**(4), 4669 (2022).
- [117] E. Mendoza et al., *New SiS destruction and formation routes via neutral-neutral reactions and their fundamental role in interstellar clouds at low and high metallicity values*, *Astrophys. J.* **687**(1), A149 (2024).
- [118] M. A. M. Paiva et al., *Glycolaldehyde formation mediated by interstellar amorphous ice: a computational study*, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **519**(2), 2518 (2023).
- [119] A. Rimola e S. T. Bromley, *formation of interstellar silicate dust via nanocluster aggregation: insights from quantum chemistry simulations*, *Front. astron. space sci.* **8**, 659494 (2021).
- [120] M. A. M. d. Paiva, B. R. L. Galvao e H. A. De Abreu, *Computational Insights into the Formation of Methyl Formate and Glycolaldehyde via Amorphous ISM Ice*, *ACS Earth and Space Chemistry* **8**(12), 2442 (2024).
- [121] J. Enrique-Romero et al., *Reactivity of HCO with CH<sub>3</sub> and NH<sub>2</sub> on water ice surfaces. a comprehensive accurate quantum chemistry study*, *ACS Earth and Space Chem.* **3**(10), 2158 (2019).
- [122] A. Agrawal e A. Choudhary, *Perspective: Materials informatics and big data: Realization of the “fourth paradigm” of science in materials science*, *APL Materials* **4**(5), 053208 (2016).
- [123] J. Wei et al., *Machine learning in materials science*, *InfoMat* **1**(3), 338 (2019).
- [124] C. Zuccarini, K. Ramachandran e D. D. Jayaseelan, *Material discovery and modeling acceleration via machine learning*, *APL Materials* **12**(9), 090601 (2024).
- [125] I. Goodfellow, Y. Bengio e A. Courville, *Deep Learning* (MIT Press, 2016).
- [126] K. Hornik, M. Stinchcombe e H. White, *Multilayer feedforward networks are universal approximators*, *Neural Networks* **2**(5), 359 (1989).
- [127] R. T. Q. Chen et al., *Neural Ordinary Differential Equations* (2019). [ArXiv:1806.07366](https://arxiv.org/abs/1806.07366).
- [128] J. Pérez, J. Marinković e P. Barceló, *On the Turing Completeness of Modern Neural Network Architectures*, in *International Conference on Learning Representations* (2019). Disponível em <https://openreview.net/forum?id=HyGBdo0qFm>, acesso em ago. 2025.

- [129] A. Torres et al., *Using Neural Network Force Fields to Ascertain the Quality of Ab Initio Simulations of Liquid Water*, *The Journal of Physical Chemistry B* **125**(38), 10772 (2021).
- [130] M. S. Gomes-Filho et al., *Size and Quality of Quantum Mechanical Data Set for Training Neural Network Force Fields for Liquid Water*, *The Journal of Physical Chemistry B* **127**(6), 1422 (2023).
- [131] X. Jiang et al., *Applications of natural language processing and large language models in materials discovery*, *npj Computational Materials* **11** (2025).
- [132] J. Choi e B. Lee, *Accelerating materials language processing with large language models*, *Communications Materials* **5** (2024).
- [133] J. Im et al., *Identifying Pb-free perovskites for solar cells by machine learning*, *npj Computational Materials* **5** (2019).
- [134] A. Mahmood e J.-L. Wang, *Machine learning for high performance organic solar cells: current scenario and future prospects*, *Energy Environ. Sci.* **14**, 90 (2021).
- [135] J. Behler, *Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations*, *The Journal of Chemical Physics* **145**(17), 170901 (2016).
- [136] V. L. Deringer, M. A. Caro e G. Csányi, *Machine Learning Interatomic Potentials as Emerging Tools for Materials Science*, *Advanced Materials* **31**(46), 1902765 (2019).
- [137] O. T. Unke et al., *Machine Learning Force Fields*, *Chemical Reviews* **121**(16), 10142 (2021).
- [138] A. Dommer et al., *#COVIDisAirborne: AI-enabled multiscale computational microscopy of delta SARS-CoV-2 in a respiratory aerosol*, *The International Journal of High Performance Computing Applications* **37**(1), 28 (2023), pMID: 36647365.
- [139] A. Fellman et al., *Fast and accurate machine-learned interatomic potentials for large-scale simulations of Cu, Al, and Ni*, *Phys. Rev. Mater.* **9**, 053807 (2025).
- [140] J. Qi et al., *Robust training of machine learning interatomic potentials with dimensionality reduction and stratified sampling*, *npj Computational Materials* **10** (2024).
- [141] I. Batatia et al., *The Design Space of  $E(3)$ -Equivariant Atom-Centered Interatomic Potentials* (2022). [ArXiv:2205.06643](https://arxiv.org/abs/2205.06643).
- [142] A. V. Shapeev, *Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials*, *Multiscale Modeling & Simulation* **14**(3), 1153 (2016).
- [143] H. Wang et al., *DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics*, *Computer Physics Communications* **228**, 178 (2018).
- [144] J. Zeng et al., *DeePMD-kit v2: A software package for deep potential models*, *The Journal of Chemical Physics* **159**(5), 054801 (2023).
- [145] J. Zeng et al., *DeePMD-kit v3: A Multiple-Backend Framework for Machine Learning Potentials*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **21**(9), 4375 (2025), pMID: 40315155.
- [146] J. Riebesell et al., *A framework to evaluate machine learning crystal stability predictions*, *Nature Machine Intelligence* **7**, 836 (2025).
- [147] H. Yu et al., *Systematic assessment of various universal machine-learning interatomic potentials*, *Materials Genome Engineering Advances* **2**(3), e58 (2024).
- [148] B. Focassio, L. P. M. Freitas e G. R. Schleider, *Performance Assessment of Universal Machine Learning Interatomic Potentials: Challenges and Directions for Materials' Surfaces*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **17**(9), 13111 (2025), pMID: 38990833.
- [149] B. Rhodes et al., *Orb-v3: atomistic simulation at scale* (2025). [ArXiv:2504.06231](https://arxiv.org/abs/2504.06231).

- [150] B. M. Wood et al., *UMA: A Family of Universal Models for Atoms* (2025). [ArXiv:2506.23971](https://arxiv.org/abs/2506.23971).
- [151] A. Merchant et al., *Scaling deep learning for materials discovery*, *Nature* **624**, 1 (2023).
- [152] H. Yang et al., *MatterSim: A Deep Learning Atomistic Model Across Elements, Temperatures and Pressures* (2024). Disponível em <https://arxiv.org/abs/2405.04967>, [ArXiv:2405.04967](https://arxiv.org/abs/2405.04967).
- [153] J. Kim et al., *Data-efficient multi-fidelity training for high-fidelity machine learning interatomic potentials* (2024). [ArXiv:2409.07947](https://arxiv.org/abs/2409.07947).
- [154] M. Radova et al., *Fine-tuning foundation models of materials interatomic potentials with frozen transfer learning*, *npj computational materials* **11**, 237 (2025).
- [155] X. Liu et al., *Fine-Tuning Universal Machine-Learned Interatomic Potentials: A Tutorial on Methods and Applications* (2025). [ArXiv:2506.21935](https://arxiv.org/abs/2506.21935).
- [156] J. Maddox, *Crystals from first principles*, *Nature* **335**(6187), 201 (1988).
- [157] C. J. Pickard e R. J. Needs, *Ab initio random structure searching*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**(5), 053001 (2020).
- [158] A. P. Drozdov et al., *Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures*, *Nature* **569**, 528 (2019).
- [159] J. Lv et al., *Predicted novel high-pressure phases of lithium*, *Physical Review Letters* **114**, 105501 (2015).
- [160] D. M. Deaven e K. M. Ho, *Molecular geometry optimization with a genetic algorithm*, *Physical Review Letters* **75**, 288 (1995).
- [161] S. M. Woodley et al., *The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**, 2535 (2000).
- [162] J. C. Wojdeł et al., *First-principles model potentials for lattice-dynamical studies: general methodology and example of application to ferroic perovskite oxides*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**(30), 305401 (2011).
- [163] M. Addicoat et al., *Stochastic structure determination for conformationally flexible heteromolecular solids: application to a porous organic cage*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 1421 (2017).
- [164] M. D. R. Watt, A. D. Daniels e C. R. A. Catlow, *Genetic algorithms for structure prediction: the genetic algorithm for molecular and periodic systems (GAMPS)*, *Journal of Computational Chemistry* **23**, 919 (2002).
- [165] F. J. Valero e J. M. Hermida-Ramón, *A genetic algorithm for the prediction of crystal structures*, *Computer Physics Communications* **146**(2), 364 (2002).
- [166] Y. Wang et al., *CALYPSO: A method for crystal structure prediction*, *Computer Physics Communications* **181**(6), 1062 (2010).
- [167] M. J. Frisch et al., *Gaussian 16 Revision B.01*, Wallingford, CT (2016).