



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE – UFS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGFI

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO AB INITIO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E
FOTOCATALÍTICAS DOS COMPOSTOS InNbO_4 E InTaO_4 E O EFEITO DA
VACÂNCIA DE OXIGÊNIO NO InTaO_4**

LÍVIA LIMA ALVES SOUZA

SÃO CRISTOVÃO - SERGIPE
DEZEMBRO – 2024

LÍVIA LIMA ALVES SOUZA

**ESTUDO AB INITIO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E
FOTOCATALÍTICAS DOS COMPOSTOS InNbO_4 E InTaO_4 E O EFEITO DA
VACÂNCIA DE OXIGÊNIO NO InTaO_4**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima

SÃO CRISTOVÃO - SERGIPE
DEZEMBRO - 2024

LÍVIA LIMA ALVES SOUZA

**ESTUDO AB INITIO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E
FOTOCATALÍTICAS DOS COMPOSTOS InNbO_4 E InTaO_4 E O EFEITO DA
VACÂNCIA DE OXIGÊNIO NO InTaO_4**

Tese de doutorado apresentada como um dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Física, ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

Aprovado em:

São Cristóvão, 10 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Adilmo Francisco de Lima
(Orientador)
Universidade Federal de Sergipe - UFS

Dr. Milan Lalic
Universidade Federal de Sergipe - UFS

Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
Universidade Federal da Paraíba- UFPB

Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
Universidade Federal de Sergipe - UFS

Dr. Clédson dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

*Dedico a meu esposo Jonathan
e à nossa filha Lisa.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, Criador do universo e Autor da vida, por ter sido força, amparo, e socorro em meio às dificuldades, e por toda capacidade concedida a mim para realizar e concluir esse árduo trajeto.

À quem mais me ajudou, motivou e dividiu os bons e maus momentos comigo durante essa jornada, meu amado esposo Jonathan, sem seu apoio e compreensão a realização desse trabalho não seria possível.

À minha filha Lisa, que chegou em meio a todo esse processo trazendo mais alegria e cor aos nossos dias, e sendo um dos maiores motivos para eu não desistir.

Aos meus pais Renilda e Eldo, e irmãos Lucas e Enzo, que mesmo distantes, torceram por mim e me apoiaram como puderam.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adilmo, que esteve comigo durante seis longos anos, desde o mestrado, agradeço imensamente pela enorme paciência, discussões, puxões de orelha e todo conhecimento compartilhado, que serão fundamentais no decorrer da minha vida profissional e pessoal.

A todos os professores que tive a honra de conhecer durante toda minha trajetória estudantil, e que foram responsáveis por formar a base que me trouxe até aqui, em especial aos que me incentivaram e acreditaram no meu potencial.

Aos amigos que fiz durante esse percurso, em especial à minha amiga Cleidiane pelas horas de estudo, pelas boas conversas, além de tantas outras coisas que compartilhamos no caminho.

Às minhas minhas amigas de infância e da vida, que também sempre acreditaram em mim e com quem posso sempre contar.

À Universidade Federal de Sergipe.

À CAPES pelo suporte financeiro.

“O amor ao conhecimento é um tipo de loucura.”

C.S Lewis

RESUMO

Cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade foram realizados para estudar as propriedades eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas dos compostos InNbO_4 e InTaO_4 na fase cristalina monoclinica, bem como para investigar o impacto de vacâncias de oxigênio nessas propriedades para o composto InTaO_4 . Esses materiais já foram amplamente investigados na literatura, tanto do ponto de vista experimental quanto por meio de cálculos de primeiros princípios. No entanto, ainda há conclusões divergentes quanto ao valor da energia de *bandgap* e às propriedades ópticas desses materiais puros, ou seja, sem defeitos. Esses materiais são de grande interesse para aplicações em fotocatalise; portanto, a descrição de suas propriedades é bastante relevante. Para a realização dos cálculos, diferentes aproximações para os potenciais de troca e correlação eletrônica foram empregados no estudo dos sistemas puros de InNbO_4 e de InTaO_4 . Concluiu-se que o potencial de Becke-Johnson foi o mais bem-sucedido, resultando em valores de *bandgap* de 3,71 eV e 4,20 eV para o InNbO_4 e InTaO_4 , respectivamente, concordando com os estudos experimentais mais recentes. Ao empregar este potencial, as propriedades ópticas e fotocatalíticas de ambos os compostos foram calculadas e analisadas. Também foram obtidos uma boa concordância dos espectros de refletividade e absorção óptica calculados com os dados experimentais disponíveis na literatura. Suas eficiências fotocatalíticas foram analisadas calculando as posições das bordas da banda em relação à redução de H^+/H_2 e ao potencial de oxidação de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Concluiu-se que ambos os compostos apresentam alinhamentos de bandas adequados para fotocatalise eficiente de divisão de água. No entanto, concluímos que os materiais puros não absorvem na região do espectro visível como algumas previsões experimentais indicaram. Também se investigou o InTaO_4 com vacância de oxigênio usando o método de supercélula. Dois tipos de vacâncias de oxigênio foram simulados, isto é, foi realizada a retirada de um átomo de oxigênio que ocupa duas posições cristalográficas diferentes na rede cristalina do material. Com base na geometria otimizada do sistema com vacância de oxigênio, a estrutura eletrônica e a absorção óptica foram calculadas usando o potencial de Becke-Johnson. Obteve-se estados de defeito (6s do In e 2p do O) dentro do *bandgap* do material puro. Verificamos que esses estados contribuem no processo de absorção óptica do material na faixa do espectro visível. Os resultados calculados foram confrontados com os experimentais. Com base nesses resultados, concluiu-se que a atividade fotocatalítica do InTaO_4 pode ser atribuída a vacâncias de oxigênio no material.

Palavras-chave: InTaO_4 , InNbO_4 , *bandgap*, vacâncias de oxigênio, fotocatalise, cálculos *ab initio*.

ABSTRACT

Ab initio calculations based on density functional theory were performed to study the electronic, optical, and photocatalytic properties of InNbO_4 and InTaO_4 compounds in the monoclinic crystal phase, as well as to investigate the impact of oxygen vacancies on these properties for the InTaO_4 compound. These materials have been extensively investigated in the literature, both experimentally and through first-principles calculations. However, divergent conclusions remain regarding the bandgap energy and optical properties of these pristine (defect-free) materials. These materials are of significant interest for photocatalysis applications; therefore, accurately describing their properties is highly relevant. In this study, various approximations for the exchange and correlation potentials were employed to investigate the pristine InNbO_4 and InTaO_4 systems. It was concluded that the Becke-Johnson potential was the most successful, resulting in bandgap values of 3.71 eV and 4.20 eV for InNbO_4 and InTaO_4 , respectively, in agreement with the most recent experimental studies. By employing this potential, the optical and photocatalytic properties of both compounds were calculated and analyzed. A good agreement of the calculated reflectivity and optical absorption spectra with the experimental data available in the literature was also obtained. Their photocatalytic efficiencies were analyzed by calculating the band edge positions relative to the H^+/H_2 reduction and $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ oxidation potentials. It was concluded that both compounds present suitable band alignments for efficient water splitting photocatalysis. However, we conclude that the pure materials do not absorb in the visible spectrum region as some experimental predictions indicated. To further investigate this issue raised by some experimental studies, InTaO_4 with oxygen vacancy was also investigated using the supercell method. Two types of oxygen vacancies were simulated, i.e., an oxygen atom that occupies two different crystallographic positions in the crystal lattice of the material was removed. Based on the optimized geometry of the system with oxygen vacancy, the electronic structure and optical absorption were calculated using the Becke-Johnson potential. Defect states (6s of In and 2p of O) were obtained within the bandgap of the pure material. We verified that these states contribute to the optical absorption process of the material in the visible spectrum range. The calculated results were compared with the experimental ones. Based on these results, it was concluded that the photocatalytic activity of InTaO_4 that occurs in the visible spectrum range can be attributed to oxygen vacancies in the material.

Keywords: InTaO_4 , InNbO_4 , *bandgap*, oxygen vacancy, photocatalysis, ab initio calculations.

TABELA DE SIGLAS

APW	<i>Augmented Plane Wave</i>
BJ	<i>Beck-Johnson</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Aproximation</i>
KS	<i>Kohn e Sham</i>
LAPW	<i>Linear Augmented Plane Waves</i>
LDA	<i>Local Density Aproximation</i>
mBJ	<i>Modified Beck-Johnson</i>
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
PDOS	<i>Partial Density of States</i>
TDOS	<i>Total Density of States</i>
XC	<i>Exchange Correlation</i>

Sumário

Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	14
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Fotocatálise e materiais fotocatalíticos	15
1.2 Compostos InNbO_4 e InTaO_4	17
1.3 Objetivos	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Problema quântico de muitos corpos	21
2.2 Aproximação Born-Oppenheimer	22
2.3 Teoria do Funcional de Densidade	23
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
2.3.2 Formalismo de Kohn-Sham	28
2.4 Aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica	33
2.4.1 Aproximação da Densidade Local	33
2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	34
2.4.3 Principais falhas do LDA e GGA	35
2.4.4 Funcional Híbrido	35
2.4.5 Potencial de troca de Becke e Johnson	37
2.4.6 Potencial de troca modificado de Becke e Johnson	38
2.4.7 Potencial GLLB-SC	39
2.5 Métodos do pseudopotencial e do “all-electron”	41
2.5.1 Tipos de pseudopotenciais	42
2.5.2 Base APW	43
2.5.3 Base LAPW	45
2.5.4 Base LAPW+LO	46
2.5.5 Método do “full-potential”	47
2.6 Cálculo de propriedades dos sólidos	48
2.6.1 Propriedades estruturais	48
2.6.2 Propriedades eletrônicas	49
2.6.3 Propriedades ópticas	50
2.6.4 Propriedades fotocatalíticas	51

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1 InTaO₄ e InNbO₄	56
3.1.1 Propriedades estruturais	56
3.1.2 Propriedades eletrônicas	59
3.1.3 Propriedades ópticas	63
3.1.4 Propriedades fotocatalíticas	67
3.2 InTaO₄ com vacância de oxigênio	69
3.2.1 Propriedades estruturais	69
3.2.2 Energia de formação da vacância	72
3.2.3 Propriedades eletrônicas	73
3.2.4 Propriedades ópticas	76
3.2.5 Propriedades fotocatalíticas	78
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
REFERÊNCIAS	83

Lista de Figuras

Figura 1: Separação entre os elétrons de caroço e de valência de um átomo hipotético. Fonte: (O autor, 2024).....	42
Figura 3. Comparação entre o limite de Shockley-Queisser para células fotovoltaicas e a eficiência Solar para Hidrogênio (<i>Solar to Hydrogen - STH</i>) em fotocatalisadores, em função da banda proibida do semiconductor. (BAHERS, 2019)	53
Figura 4. Estrutura tipo <i>wolframite</i> do $\text{InNbO}_4/\text{InTaO}_4$ (grupo espacial P2/c). Nesta estrutura, os átomos In e Nb/Ta possuem coordenação octaédrica.....	56
Figura 5. Estrutura da banda eletrônica dos compostos (a) InNbO_4 e (b) InTaO_4 , calculada com o potencial BJ. As setas vermelhas indicam os <i>bandgaps</i> de energia direta, enquanto as setas laranja ilustram os <i>bandgaps</i> de energia indireta (E_F é o nível de Fermi).....	61
Figura 6. Densidade de estados total (painel superior) e parcial (outros painéis) para InNbO_4 e InTaO_4 calculada com potencial BJ. A linha pontilhada no 0.0 eV corresponde a energia de Fermi.....	62
Figura 7. A densidade de estados total do InNbO_4 e do InTaO_4 calculada com o funcional GGA-PBEsol (curva vermelha) e potencial BJ (curva azul).	63
Figura 8. Parte real (Re) e imaginária (Im) da função dielétrica (ϵ), coeficiente de absorção (α , em 10^4 cm^{-1}) e refletividade ao longo dos eixos principais (x' , y' e z') do InNbO_4 (esquerda) e InTaO_4 (direita).	65
Figura 9. Refletividade e coeficiente de absorção dos compostos InNbO_4 e InTaO_4 , em comparação com espectros experimentais (MALINGOWSKI, 2012; LV, 2010; BOTELLA, 2020).	66
Figura 10. Posições de borda de banda para (a) InNbO_4 e (b) InTaO_4 em comparação com o potencial de redução de H^+/H_2 (0 eV vs. NHE) e o potencial de oxidação de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 eV). O topo da banda de valência de ambos os compostos é formado principalmente pelos estados O – 2p, enquanto a parte inferior da banda de condução é devida aos estados Nb – 4d no caso do InNbO_4 e Ta – 5d no caso do InTaO_4	68
3.2 InTaO_4 com vacância de oxigênio.....	69
Figura 11. (a) Célula unitária do InTaO_4 puro. (b) e (c) Estruturas locais em torno dos átomos In e Ta. Eles estão ligados a seis átomos de oxigênio formando poliedros InO_6 e TaO_6 . O átomo de In está ligado a dois átomos de O1 e quatro átomos de O2, enquanto o átomo Ta está ligado a dois átomos de O2 e quatro átomos de O1. (d) Supercélula 2 x 2 x 2 do InTaO_4 puro.....	69

Figura 12. Estruturas de bandas do (a) InTaO₄ puro, (b) InTaO₄:VO₁ e (c) InTaO₄:VO₂ ao longo de algumas direções de alta simetria na zona de Brillouin. A energia de Fermi (E_F) é definida como zero, conforme marcado pelas linhas pretas horizontais.....	74
Figura 13. (a) Densidade de estados total (TDOS – em estados/eV) e (b)-(d) densidade de estados parcial (PDOS – em estados/átomo/eV) do InTaO₄ com vacância de O₁. As abreviaturas TVB e BCB denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.....	75
Figura 14. (a) As componentes imaginárias do tensor dielétrico (em unidades arbitrárias) de InTaO₄, InTaO₄:VO₁ e InTaO₄:VO₂. Curvas experimentais são obtidas em ZOU (2001) e ULLAH, <i>et al.</i> (2012). (b) – (c) Representações esquemáticas dos arranjos de bandas nos três sistemas investigados.	76
Figura 15. Espectros de absorção óptica do InTaO₄:VO₁ e InTaO₄:VO₂ exibindo a resposta do composto à luz polarizada ao longo dos eixos cristalinos x, y e z.....	78

Lista de Tabelas

Tabela 1. <i>Bandgaps</i> ópticos/eletrônicos (em eV) dos compostos InNbO ₄ e InTaO ₄ inferidos de experimentos e de cálculos via <i>Density Functional Theory</i> (DFT).....	18
Tabela 2. Parâmetros de rede calculados e experimentais para os compostos InNbO ₄ InTaO ₄ grupo espacial monoclinico P2/c.	57
Tabela 3. Coordenadas atômicas na célula unitária primitiva do InNbO ₄ e InTaO ₄ com grupo espacial P2/c.....	58
Tabela 4. As Energias de <i>bandgap</i> calculadas (em eV) usando diferentes potenciais de troca e correlação.	59
Tabela 5. Parâmetros de rede (a, b, c e β) e volume ($V = abc \text{ sen } \beta$) da célula unitária para os compostos InTaO ₄ , InTaO ₄ :VO1 e InTaO ₄ :VO2, calculados usando os funcionais GGA-PBE e GGAPBEsol. Estes resultados são comparados com dados experimentais publicados em Malingowski (2012).	71
Tabela 6. Distâncias interatômicas (em Å) dentro dos poliedros InO ₆ e TaO ₆ no InTaO ₄ puro, juntamente com as distâncias interatômicas dentro dos poliedros InO ₅ e TaO ₅ nos sistemas InTaO ₄ :VO1 e InTaO ₄ :VO2. A primeira coluna mostra os dados experimentais do Malingowski (2012).....	72

1. INTRODUÇÃO

1.1 Fotocatálise e materiais fotocatalíticos

A fim de mitigar os problemas associados com poluição do meio ambiente e escassez de fontes de energias limpas e renováveis, a fotocatálise tem sido amplamente usada no tratamento de poluentes, divisão de água e conversão de CO₂ em combustíveis químicos (YAO, *et al.* 2023; BALU, *et al.* 2024; BYRNEA, *et al.* 2018). Portanto, a pesquisa contínua nesta área é essencial para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

A fotocatálise é um processo em que uma reação química é acelerada pela presença de um catalisador que é ativado pela luz. Esse catalisador, geralmente é um material semicondutor que absorve a radiação na faixa do visível e ultravioleta próximo (normalmente luz solar ou luz artificial com a energia adequada). Essa radiação excita os elétrons do material, promovendo a formação de pares elétron-buraco que participam de reações de oxi-redução na superfície do catalisador, contribuindo para a transformação de substâncias químicas.

Essas reações podem ser usadas para diversos fins, vamos destacar aqui três deles. (1) A produção de hidrogênio a partir da água, onde os elétrons reduzem íons de hidrogênio para formar H₂ e os buracos oxidam a água para formar O₂. A reação química desse processo pode ser dada por: $2\text{H}_2\text{O} + \text{luz} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. A divisão da água tem sido alvo de intensas pesquisas para a produção de hidrogênio, um combustível limpo e sustentável. (2) A redução de dióxido de carbono (CO₂) em combustíveis, como metano (CH₄) ou metanol (CH₃OH). Este processo não só ajuda a reduzir os níveis de CO₂ na atmosfera, mas também fornece uma fonte renovável de combustíveis. A reação química desse processo pode ser dada por: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{luz} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$. (3) A decomposição de contaminantes orgânicos em água e ar. Contaminantes orgânicos, como pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos, podem ser degradados em moléculas menores ou até mesmo mineralizados em dióxido de carbono e água. Isso ocorre porque os pares elétron-buraco gerados pelo fotocatalisador podem reagir com as moléculas de água para formar radicais livres, como hidroxila (•OH), que são altamente reativos e capazes de oxidar contaminantes orgânicos. A reação química desse processo pode ser dada por: $\text{Contaminante orgânico} + \text{luz} + \text{fotocatalisador} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

A fotocatalise pode ser classificada em duas categorias principais: fotocatalise homogênea e fotocatalise heterogênea, dependendo da fase em que o fotocatalisador e os reagentes se encontram. Na fotocatalise homogênea, o fotocatalisador e os reagentes estão na mesma fase, geralmente a fase líquida. Um exemplo comum é o uso de complexos metálicos solúveis ou moléculas orgânicas que podem ser ativadas pela luz. Na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador está em uma fase diferente dos reagentes, tipicamente sólido em contato com reagentes líquidos ou gasosos. Um exemplo clássico é o uso de dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador sólido em suspensão aquosa ou em contato com o ar.

A fotocatalise heterogênea ganhou notoriedade na década de setenta com o trabalho desenvolvido por A. Fujishima e Honda (FUJISHIMA, HONDA, 1972), quando utilizaram o TiO_2 em suspensão irradiado em uma célula fotoeletroquímica para promover a oxidação da água, gerando como produtos o hidrogênio e oxigênio. Desde então, o TiO_2 é um dos catalisadores mais utilizados devido à sua insolubilidade na água, boa estabilidade térmica e química para uma gama variável de pH, resistência à corrosão, baixo custo e carência de toxicidade, quando comparado com outros semicondutores.

Contudo, o uso do TiO_2 possui algumas desvantagens. Uma delas é que ele só absorve radiação em comprimentos de onda da região do ultravioleta apresentando uma energia de *bandgap* de 3,0 eV, que torna seu emprego pouco viável para uso de luz visível, uma vez que apenas 3% a 5% da radiação solar encontra-se dentro da região do ultravioleta. Além disso, observou-se um processo de recombinação eletrônica nesse material que diminui a eficiência na geração de radicais livres. Isso inviabiliza o emprego desse semicondutor para a degradação de poluentes orgânicos.

Na atualidade, uma diversidade de outros materiais tem sido estudada e testada para aplicação em fotocatalise heterogênea a fim de superar estes obstáculos. Entre esses, podemos citar as perovskitas ABO_3 (WANG, 2021), materiais à base de índio (XIONG, 2022), titanato de bismuto (KALLAWAR, 2021), BiVO_4 (LIU, 2020), WO_3 (SZILÁGYI, 2012) e materiais com estrutura sillenite (BAALOU DJ, et al. 2022), etc.

Para que um composto tenha alta atividade fotocatalítica, uma série de propriedades físicas e químicas fundamentais devem ser atendidas. Por exemplo, bordas de bandas que preencham o potencial redox da água, um *bandgap* entre 1,5 e 2 eV, forte absorção

de luz visível, boa estabilidade em meio aquoso, boa mobilidade de cargas e eficiência para uso como eletrólito, grande área superficial, etc. Portanto, para o desenvolvimento de fotocatalisadores altamente eficientes são necessários estudos sistemáticos de propriedades fundamentais dos materiais.

1.2 Compostos InNbO₄ e InTaO₄

Os compostos InNbO₄ e InTaO₄ com estrutura do tipo *wolframite* (estrutura cristalina monoclinica e grupo espacial P2/c) são materiais fotocatalíticos famosos sob irradiação de luz visível (ZOU, 2000; ULLAH, 2012; MALINGOWSKI, 2012; LI, 2019). Suas propriedades fotocatalíticas incluem a divisão da água para produzir hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) (SINGHAL, 2017; LI, 2019), a redução de CO₂ em combustíveis (MOTOYA, 2016; XIONG, 2022; SINGHAL, 2017) e para decomposição de contaminantes orgânicos (ULLAH, 2012; WANG, 2010).

Devido às suas propriedades fotocatalíticas, os espectros ópticos dos compostos InNbO₄ e InTaO₄ têm sido foco de vários estudos experimentais (ZOU, 2000; ULLAH, 2012; MALINGOWSKI, 2012; LI, 2019; LV, 2010). Os primeiros trabalhos de Zou *et al.* (2000; 2001; 2002) relatam um *bandgap* óptico de 2,5 e 2,6 eV para InNbO₄ e InTaO₄ não dopados, respectivamente. Uma conclusão semelhante foi proposta por Wang (2010) e Singhal (2017).

Outros estudos, entretanto, questionam esses resultados (FENG, 2014; LV 2010). Eles geralmente relatam dois picos no espectro de absorção do InNbO₄ e do InTaO₄. Uma delas, relatado por Zou *et al.* (2000), é atribuído à presença de defeitos intrínsecos nos materiais, principalmente as vacâncias de oxigênio e defeitos Frenkel. O outro, corresponde ao *bandgap* dos compostos puros, sendo consequência das transições eletrônicas entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução dos materiais. Quanto ao valor deste último, não se chegou a um consenso na literatura. Lv *et al.* (2010) relataram um *bandgap* de 3,8 eV e Ullah *et al.* (2012) um *bandgap* de 3,26 eV para InNbO₄, enquanto Ullah *et al.* (2012) e Li *et al.* (2019) relataram um valor de 4,36 e 4,30 eV para InTaO₄, respectivamente. Alguns resultados para os *bandgaps* do InNbO₄ e do InTaO₄, publicados na literatura, estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. *Bandgaps* ópticos/eletrônicos (em eV) dos compostos InNbO₄ e InTaO₄ inferidos de experimentos e de cálculos via *Density Functional Theory* (DFT)

	InNbO ₄	InTaO ₄	Referência
Experimental			
	2,50	2,60	Zou (2000-2002); Wang (2010) e Singhal (2017)
	3,26	4,36	Ullah (2012)
		3,96	Malingowski (2012)
	3,10		Feng (2014)
		4,30	Li (2019)
	3,80		Lv (2010)
Cálculos via DFT			
	3,40	3,70	Oshikiri (2002)
	3,43	3,81	Li (2011)
	3,29	3,74	Botella (2019)

A fim de resolver a divergência dos resultados experimentais para o *bandgap* desses materiais, vários cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) foram realizados. Esses resultados também são mostrados na Tabela 1. Os três estudos independentes, listados na Tabela 1, empregaram diferentes métodos de estrutura eletrônica (LMTO-ASA (OSHIKIRI, 2002), FP-LAPW (LI, 2011) e PAW (BOTELLA, 2019)). Além disso, Oshikiri (2002) trata os efeitos de correlação e troca (*Exchange-Correlation*, XC) usando a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Aproximation* - LDA), enquanto Li (2011) e Botella (2019) usaram a Aproximação de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Aproximation* - GGA).

Deve-se mencionar também o trabalho de Chang *et al.* (2004) que simularam vacâncias de oxigênio e impurezas de Ni dentro do InTaO₄, mostrando que os valores de *bandgap* determinados por Zou *et al.* (2000; 2002) podem ter origem na presença de defeitos ou vacância de oxigênio. Em seu estudo, eles trataram os efeitos de troca e correlação eletrônica usando a aproximação GGA. Li *et al.* (2011), por sua vez, realizaram cálculos DFT + GGA para vacância de oxigênio em InVO₄ na fase

ortorrômbica e obtiveram estrutura eletrônica semelhante. Por fim, esses estudos concluíram que a absorção óptica abaixo do *bandgap* óptico do InMO_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$ e V) deve ser devido ao efeito de exciton.

Após esses dois estudos teóricos-computacionais sobre a vacância de oxigênio no InTaO_4 , Ullah *et al.* (2012) mediram a absorção óptica do InTaO_4 puro e encontraram uma borda de absorção em 2,75 eV (ou 450 nm). Eles atribuíram essa borda à vacâncias de oxigênio no sistema. Li *et al.* (2019) também sugerem a presença de vacâncias de oxigênio no sistema InTaO_4 e argumentam que esse tipo de defeito provavelmente se destaca em função do processo de síntese do óxido.

É um fato bem conhecido que as aproximações LDA e GGA para os efeitos de troca e correlação eletrônica resultam no valor errado do *bandgap* para a maioria dos semicondutores, subestimando-o em até 50% em alguns casos (FRIEDRICH, 2012; BECKE, JOHNSON, 2006; TRAN E BLAHA, 2007, 2009). Para descrever corretamente os *bandgaps* em semicondutores e isolates, deve-se empregar uma abordagem de funcionais híbridos ou usando o método GW, que é definido pelo tratamento iterativo baseado em funções de Green de muitos corpos (FRIEDRICH, 2012). Estes são, no entanto, muito caros computacionalmente quando comparados aos cálculos LDA e/ou GGA.

Para superar esta dificuldade, vários potenciais de troca e correlação eletrônica que fornecem uma descrição mais precisa do *bandgap* foram desenvolvidos dentro do esquema da DFT, todos com custo computacional semelhante à aqueles realizados com o LDA ou GGA. Entre esses, destacam-se o potencial de troca de Becke-Johnson (BJ) (Becke & Johnson, 2007), o potencial de troca modificado de Becke-Johnson (mBJ) e suas parametrizações (Becke & Johnson, 2009; Koller *et al.*, 2012), além do potencial de Gritsenko, van Leeuwen, van Lenthe e Baerends (GLLB) (1995), posteriormente adaptado por Kuisma *et al.* (2010) para incluir a correlação para sólidos (Solid and Correlation, SC), sendo este último amplamente conhecido na literatura como potencial GLLB-SC.

O grupo de pesquisa ao qual faço parte tem aplicado, com significativo sucesso, o potencial de troca BJ e o potencial de troca mBJ, tanto em sua versão original quanto com novas parametrizações, em diversos estudos voltados para materiais semicondutores, sejam eles puros ou contendo defeitos. Essas abordagens têm demonstrado alta eficácia na descrição das propriedades eletrônicas dos sistemas

investigados (SANTOS, 2014; LIMA, 2013, 2010; SOUSA, 2019). Nesses trabalhos, comparações entre espectros ópticos calculados e experimentais mostram a importância de uma escolha apropriada para o potencial de troca e correlação (LIMA, LALIC, 2022).

1.3 Objetivos

Neste trabalho de tese, foram estudadas algumas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas dos compostos InNbO_4 e InTaO_4 na sua fase cristalina *wolframite*. Para isso, empregaram-se cálculos baseados na DFT usando diferentes aproximações para o funcional energia de troca e correlação. Na primeira parte do estudo, foram investigados os materiais “puros”, isto é, sem defeitos ou vacâncias; em seguida, estudou-se o composto InTaO_4 com vacância de oxigênio. O objetivo principal dessas investigações é esclarecer as questões divergentes sobre o *bandgap* e absorção óptica na região do visível desses materiais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Problema quântico de muitos corpos

A matéria é frequentemente conceituada como uma reunião de átomos, cuja descrição pode ser entendida como uma disposição de núcleos atômicos e elétrons interagindo por meio das forças eletromagnéticas (KOHANOFF, 2005). Para compreender as propriedades eletrônicas deste sistema, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde $R = \{R_I, I = 1, \dots, P\}$ é um conjunto de P coordenadas nucleares, e $r = \{r_i, i = 1, \dots, N\}$ é um conjunto de N coordenadas eletrônicas para um sistema de N elétrons interagindo em um campo externo. $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda de muitos elétrons onde as coordenadas nucleares R podem entrar como parâmetros.

Neste cenário, os autovalores de energia dependem da forma paramétrica de R e determinam a superfície de energia potencial. O Hamiltoniano, \hat{H} , não relativístico na equação (2.1), pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

No primeiro termo, temos a energia cinética dos núcleos, seguida pelo segundo termo, que representa a energia cinética dos elétrons. Os três últimos termos envolvem as interações coulombianas entre núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Este modelo apresenta um desafio significativo, especialmente devido à interação coulombiana entre elétrons. Essa interação implica que a presença de um elétron em uma região do espaço influencia o comportamento de outros elétrons em diferentes regiões. Como resultado, a função de onda exata para sistemas de muitos corpos deve incorporar termos que dependem das interações eletrônicas. Assim, a equação (2.1) lida com a acoplagem de $3(P+N)$ graus de liberdade.

Esta é uma tarefa extremamente desafiadora, e uma abordagem comum para lidar com a equação (2.1) é utilizar aproximações. Em situações específicas, como nos átomos hidrogenoides ou na molécula H_2^+ , é possível obter uma solução analítica completa. No entanto, mesmo uma solução aproximada da equação (2.1) é de grande interesse, uma vez que compreender a estrutura eletrônica de um sistema fornece acesso a diversas outras propriedades físicas e químicas da matéria.

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação Born-Oppenheimer (LEVINE, 2000), também conhecida como aproximação adiabática na literatura, envolve a substituição do Hamiltoniano do sistema real por um outro no qual o movimento nuclear é tratado independentemente do movimento eletrônico. Essa aproximação parte da premissa de que os elétrons têm massa muito menor que os núcleos, resultando em velocidades significativamente maiores. Como resultado, os elétrons se ajustam quase instantaneamente à distribuição dos núcleos, permitindo que esses movimentos sejam tratados separadamente. Assim, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas em movimento, é possível resolver apenas a parte eletrônica enquanto os núcleos permanecem em posições fixas (SZABO, 1982; ATKINS, 2010).

As considerações sobre as massas e as diferenças de velocidade entre elétrons e núcleos levam o termo correspondente à energia cinética nuclear na equação (2.2) a ser nulo, tornando o termo de repulsão internuclear uma constante. Reescrevendo a expressão (2.2) com essas considerações, obtemos:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.3)$$

Apesar das simplificações realizadas, este Hamiltoniano ainda apresenta desafios na resolução, principalmente devido ao termo de repulsão elétron-elétron. Uma abordagem para lidar com essa dificuldade é através de métodos de cálculo de estrutura eletrônica fundamentados na DFT. Nesse contexto, uma aproximação é empregada para tratar da troca e correlação eletrônica.

2.3 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade teve início em 1964, através dos estudos de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, KOHN, 1964), onde a energia eletrônica do estado fundamental pode ser completamente determinada pela densidade eletrônica do sistema (JENSEN, 2007). Esta teoria é fundamentada em dois teoremas que visam solucionar o problema apresentado, pois ao utilizar a densidade eletrônica como variável em vez da função de onda, reduzimos um problema de $3N$ variáveis (três espaciais para cada um dos N elétrons) para N problemas de três variáveis (apenas três coordenadas espaciais) (LUNDQVIST, 1995).

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Ao se basear nos teoremas de Hohenberg e Kohn, a DFT oferece uma abordagem eficiente para lidar com problemas da troca e correlação eletrônica. Os teoremas estabelecem que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária para descrever o sistema, eliminando assim a necessidade de manipular a função de onda, que é intrinsecamente mais complexa. Essa simplificação é particularmente útil em sistemas com muitos elétrons, nos quais os cálculos se tornam computacionalmente caros.

Teorema 1: *Existe uma correspondência unívoca entre a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de um sistema com muitos elétrons (átomo, molécula, sólido) e o seu potencial externo V_{ext} .*

Este primeiro teorema pode ser provado via contradição. Seja o Hamiltoniano de um sistema de N -elétrons com um potencial externo $v(\vec{r})$ dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

onde \hat{T} é o operador energia cinética, \hat{U} é o operador interação elétron-elétron, e \hat{V}_{ext} o potencial externo, que é dado por:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (2.5)$$

Um outro potencial $v'(\vec{r})$, com estado fundamental Ψ' , caracterizado, assim, por H' , será considerado também agindo no sistema. Por hipótese, será admitido que os dois potenciais levem à mesma densidade eletrônica ρ . Dessa maneira, usando o teorema variacional, temos que:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \quad (2.6)$$

e

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle, \quad (2.7)$$

portanto,

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi' \rangle, \quad (2.8)$$

e

$$E' = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi \rangle, \quad (2.9)$$

Resultando em,

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

Substituindo a eq. (2.10) na eq. (2.6) obtêm-se,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \quad (2.11)$$

Escrevendo a densidade eletrônica ρ_0 da forma:

$$\rho_0(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.12)$$

Combinando com a equação (2.5), chega-se à expressão abaixo,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi | v(\vec{r}_i) | \Psi \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.13)
\end{aligned}$$

Escrevendo $v(\vec{r}_i) = \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r})$, e substituindo em (2.13), obtemos:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}) \Psi^* \Psi \\
&= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \dots \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}) \dots \int d\vec{r}_N \Psi^* \Psi \quad (2.14)
\end{aligned}$$

Como a densidade eletrônica pode ser escrita como,

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle, \quad (2.15)$$

temos então,

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.16)$$

E analogamente,

$$\langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Agora, reproduzindo os mesmos passos para a eq. (2.9), obtemos,

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

Com

$$\langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.19)$$

E, assim, as equações (2.11) e (2.18) podem ser escritas, respectivamente, como

$$E < E' + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.20)$$

e

$$E' < E + \int \rho(\vec{r})[v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Somando as duas equações acima, chegamos à inconsistência:

$$E + E' < E' + E. \quad (2.22)$$

Portanto, ao assumirmos que dois potenciais externos diferentes geram a mesma densidade eletrônica, chega-se a um resultado contraditório (eq. 2.22).

Isso leva à conclusão de que a unicidade de ρ exige que $\Psi = \Psi'$. Logo, através do primeiro teorema, conhecido o potencial $v(\vec{r})$ e definido o hamiltoniano, é possível determinar a função de onda do sistema. Ou seja, há uma relação direta entre a densidade eletrônica do estado fundamental e a função de onda do mesmo estado. Desse modo, a densidade eletrônica deve conter as mesmas informações do sistema do mesmo modo que a função de onda do estado fundamental, ou seja, a função de onda é funcional da densidade eletrônica ρ , $\Psi[\rho]$. Portanto, pode-se afirmar que qualquer observável físico, \hat{O} , e, conseqüentemente, o seu valor esperado, é funcional único de ρ , de forma que:

$$O = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{O} | \Psi[\rho_0] \rangle = O[\rho_0], \quad (2.23)$$

onde ρ_0 é a densidade eletrônica do estado fundamental. Mas, a questão agora é como saber se uma determinada densidade eletrônica é aquela do estado fundamental. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn traz a resposta para esta questão, e pode ser enunciado da seguinte forma:

Teorema 2: *Dada uma função densidade eletrônica teste, $\rho(r)$, para a qual temos que $\rho(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$, onde N é o número total de elétrons. A energia total do sistema, $E[\rho]$, atinge seu valor mínimo (igual à energia total do estado fundamental) se $\rho(r)$ for a densidade do estado fundamental.*

A energia total de um dado sistema (que não seja o estado fundamental) é dada por

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.24)$$

Fazendo $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = F[\rho]$ um funcional universal, que é válido para qualquer sistema coulombiano de N elétrons, temos:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.25)$$

analogamente, para o estado fundamental, temos,

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.26)$$

Como ρ_0 determina Ψ_0 e ρ determina Ψ , assumindo que tanto ρ_0 quanto ρ são determinados por um potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional, isto é,

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (2.27)$$

Sabendo que $E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, com $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, substituindo em (2.27), obtemos,

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.28)$$

Que comparado com (2.26), fica

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[\rho_0] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

e, dessa forma,

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.30)$$

Sendo assim, se $F[\rho]$ for conhecido, o problema de determinar a energia do estado fundamental e a densidade para um potencial externo poderá ser resolvida, pois requer a minimização desta energia. Neste contexto, surgiram as equações de Kohn-Sham (1965).

Uma das principais vantagens da DFT é a redução da dimensionalidade do problema. Essa simplificação substancial torna os cálculos muito mais acessíveis, permitindo a investigação de sistemas muito maiores e mais complexos.

Além disso, a DFT oferece uma base teórica sólida para o desenvolvimento de métodos computacionais eficientes e precisos para calcular as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas. Esses métodos têm uma ampla gama de aplicações em campos como química computacional, projeto de materiais e modelagem de reações químicas. A

DFT tornou-se uma ferramenta indispensável para cientistas e engenheiros que buscam compreender e projetar sistemas nanoscópicos e materiais complexos.

2.3.2 Formalismo de Kohn-Sham

O formalismo de Kohn e Sham (KS) é uma abordagem fundamental dentro da DFT que permite resolver o problema de muitos elétrons de forma mais acessível computacionalmente. Proposto por Walter Kohn e Lu Sham em 1965, esse formalismo é uma extensão dos teoremas de Hohenberg e Kohn, fornecendo um método prático para calcular as propriedades eletrônicas dos sistemas.

Eles propuseram substituir o problema original por um auxiliar de partículas não interagentes submetidas a um potencial efetivo, V_{KS} . Isso pode ser feito se assumirmos que a densidade eletrônica do sistema auxiliar é igual à densidade do sistema original. Desta forma, o que era antes um problema de uma equação de $3N$ variáveis passa a ser um problema de N equações de uma única variável.

Escrevendo agora a energia total do sistema de partículas interagentes, temos:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho], \quad (2.31)$$

onde \hat{T} representa operador energia cinética dos elétrons, \hat{U} o operador energia potencial de repulsão elétron-elétron, e \hat{V} o operador energia potencial de interação núcleo-elétron.

Nesse formalismo, $T[\rho]$ pode ser escrito como a soma de dois termos: $T_s[\rho]$, que é a energia cinética exata do sistema de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo, com densidade de elétrons igual a densidade do sistema real, e $T_c[\rho]$, a energia cinética (não-clássica) que inclui os efeitos de correlação eletrônica. De forma semelhante, o funcional $U[\rho]$ também pode ser dividido em três partes: $U_H[\rho]$, a energia de interação eletrostática clássica (também chamada de energia de Hartree), a parte não-clássica $U_x[\rho]$ que é o termo de troca, também chamado de *exchange*, e o termo $U_c[\rho]$ que é o potencial devido à correlação. Os potenciais U_H e U_x são dados por:

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.32)$$

e

$$U_x[\rho] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\phi_j^*(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')\phi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.33)$$

onde $\phi(\vec{r})$ são os autoestados de uma partícula. A forma de U_c é desconhecido.

Sendo que os termos podem ser separados dessa maneira, a eq. (2.31) pode ser reescrita da forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] + U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] + V[\rho], \quad (2.34)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.35)$$

onde E_{xc} é definido como a energia de troca e correlação eletrônica, isto é,

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho]. \quad (2.36)$$

Os efeitos de muitos corpos interagentes são colocados em E_{xc} que é o único termo desconhecido em (2.35). Se for conhecida alguma forma para E_{xc} , a energia total e a densidade eletrônica do estado fundamental podem ser determinadas através da minimização da equação (2.35) em relação à densidade eletrônica. Considerando a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes como vínculo, isto é,

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}. \quad (2.37)$$

A energia mínima do sistema é obtida por meio de uma variação em relação aos orbitais $\{\phi^*\}$, mantendo fixo o número de elétrons do sistema igual a N . Dessa maneira, fazemos a condição de vínculo em termos das funções de onda de um elétron, ao invés de utilizar a variação em termos da densidade eletrônica:

$$\frac{\delta}{\delta\phi^*(\vec{r})} \left\{ E - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} \right\} = 0 \quad (2.38)$$

onde ε_i é o multiplicador de Lagrange associado ao orbital ϕ_i . A partir das equações (2.35) e (2.38) podemos escrever

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi^*(\vec{r})} + \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} \left[\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right], \quad (2.39)$$

com a densidade eletrônica para o sistema auxiliar sendo,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_j \phi_j^* \phi_j. \quad (2.40)$$

O termo $T_s[\rho]$ é conhecido e dado por:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}). \quad (2.41)$$

Agora, aplicando as regras de derivadas de um funcional, as equações (2.40) e (2.41) ficam respectivamente:

$$\frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = \phi_i(\vec{r}), \quad (2.42)$$

e

$$\frac{\delta T_s(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}), \quad (2.43)$$

Para os termos que envolvem os multiplicadores de Lagrange, temos:

$$\frac{\delta}{\delta \phi^*(\vec{r})} \left[\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \varepsilon_i \phi_i. \quad (2.44)$$

Com isso, substituindo as equações (2.44), (2.43), (2.42) e (2.39) na equação (2.38), obtém-se

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.45)$$

Fazendo $\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_H(\vec{r})$, $\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r})$ e $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{xc}(\vec{r})$, a equação anterior pode ser re-escrita por:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + [v_H + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.46)$$

O índice i indica o estado específico de cada uma partícula do sistema. Desse modo, a equação auxiliar proposta por KS é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.47)$$

Sendo

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.48)$$

onde fizemos $v_H + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = v_s(\vec{r})$. Dessa forma, mostra-se que é possível obter a densidade eletrônica de um sistema de elétrons interagentes sob um potencial $v(\vec{r})$ a partir da solução da equação de um sistema não interagente sujeito a um potencial $v_s(\vec{r})$.

As equações (2.47) e (2.48) são chamadas equações de Kohn-Sham e as funções ϕ_i são os orbitais de Kohn-Sham. Essas equações devem ser resolvidas de forma autoconsistente, uma vez que o problema não é linear, isto é, v_H e $v_{xc}(\vec{r})$ dependem de ρ que, por sua vez, depende de ϕ_i . As equações de KS devem ser resolvidas de forma autoconsistente, uma vez que o problema não é linear, isto é, v_H e $v_{xc}(\vec{r})$ (que representam as derivadas parciais dos potenciais $U_H[\rho]$ e $E_{xc}[\rho]$ em relação a densidade eletrônica respectivamente) dependem de ρ que, por sua vez, depende de ϕ_i .

O procedimento autoconsistente é uma maneira prática para resolver essas equações, que consiste em assumir uma densidade eletrônica inicial. A partir desta densidade, calcula-se o potencial efetivo $v_s(\vec{r})$. Encontrado $v_s(\vec{r})$ resolve-se a equação de Kohn-Sham e encontra-se os autoestados ϕ_i e os autovalores ε_i . Por fim, encontra-se a nova densidade eletrônica por meio da equação, esta será usada como a densidade de entrada para a próxima iteração até que a autoconsistência seja atingida. Existem muitos critérios de convergência a serem usados. Um destes critérios é aquele que exige que a diferença entre as duas últimas densidades eletrônicas seja menor que um valor previamente estipulado. A Figura 1.1 mostra um esquema deste processo autoconsistente.

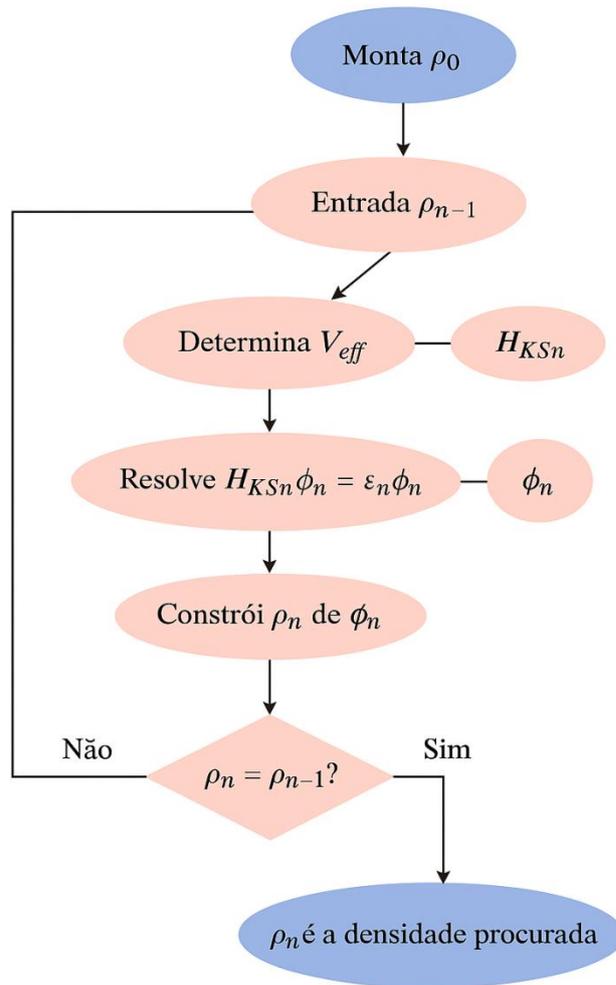


Figura 1.1: Esquema do ciclo autoconsistente.

Todo o formalismo mostrado nessa subseção é formalmente exato, pois não recorreu a aproximações. Porém, seu uso requer o conhecimento do termo de energia de troca-correlação eletrônica, E_{xc} , o qual não conhecido de forma exata até o momento. Portanto, várias aproximações foram e ainda estão sendo propostas para ele (VOSKO, *et al.*, 1980; PERDEW, WANG, 1991). Na próxima subseção, serão discutidas algumas destas aproximações.

2.4 Aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica

Dentro das diversas abordagens aproximativas utilizadas na DFT está a Aproximação da Densidade Local (LDA), a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e suas parametrizações, e a Aproximação dos Funcionais Híbridos. Além disso, há propostas mais recentes na literatura, como o potencial de troca modificado de Becke e Johnson (mBJ), o funcional do tipo GLLB-SC e o método DFT-1/2. Essas metodologias de aproximação para o funcional ou potencial de troca e correlação eletrônica serão abordadas especificamente nesta seção.

2.4.1 Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*) foi concebida por Kohn e Sham em 1965, representando um marco histórico tanto pela sua simplicidade quanto pela sua importância. A proposta fundamental dessa abordagem é considerar os sólidos de forma aproximada como um gás homogêneo de elétrons (COTTENIER, 2013). Sob essa proposta, postula-se que o funcional para a energia de troca e correlação eletrônica de um gás de elétrons com densidade ρ no ponto \vec{r} seja equivalente ao funcional de energia de troca e correlação de um gás homogêneo com a mesma densidade. Portanto, a energia de troca e correlação eletrônica na aproximação LDA pode ser expressa como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.49)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Dentro da aproximação LDA, o termo de troca-correlação por elétron pode ser desdobrado em duas partes distintas:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}, \quad (2.50)$$

onde o termo E_x está relacionado ao princípio da exclusão de Pauli (energia de troca) e o termo E_c é devido às correlações (energia de correlação), que resulta em

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.51)$$

O termo de correlação é intrinsecamente mais complexo e não pode ser determinado de forma exata. No entanto, Cerpeley e Alder (CERPELEY, ALDER, 1980) realizaram cálculos utilizando o método de Monte Carlo Quântico para um gás homogêneo de elétrons interagentes, resultando em valores altamente precisos para o termo E_c .

A aproximação LDA foi amplamente empregada nas décadas de setenta e oitenta para determinar as propriedades estruturais, como geometrias de equilíbrio, e eletrônicas de compostos metálicos e intermetálicos. Contudo, ela apresenta falhas significativas na predição das energias de *bandgap* de materiais semicondutores e isolantes, além de fornecer previsões inadequadas para diversas propriedades magnéticas de óxidos de metais de transição e de terras-raras (TRAN e BLAHA, 2009). Uma alternativa imediata à LDA foi o desenvolvimento da aproximação GGA e suas respectivas parametrizações.

2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Um caminho possível para melhorar a descrição do LDA foi expressar o funcional de energia de troca e correlação em termos do gradiente da densidade de carga total. Dessa forma, o funcional de energia pode incorporar informações sobre a não uniformidade da densidade eletrônica. Essa abordagem é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Gradient Generalized Approximation*), e sua fórmula para o funcional de energia de troca e correlação é:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})). \quad (2.52)$$

Por meio dessa abordagem, é possível derivar diversas parametrizações para o termo E_{xc} , a partir das quais diferentes funcionais de troca e correlação foram desenvolvidos. Atualmente, os mais utilizados são os baseados nos trabalhos de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (1996).

Em comparação com o potencial LDA, o GGA apresenta melhora nos resultados para átomos leves, bem como, seus compostos; assim como as propriedades dos metais

de transição com elétrons 3d são aprimoradas. Nos óxidos de metais de transição, a LDA prediz comportamento metálico, enquanto o GGA, em alguns casos um estado fundamental isolante. Mas, em geral, as energias dos gaps são subestimadas em relação aos resultados experimentais.

2.4.3 Principais falhas do LDA e GGA

A principal falha para os funcionais LDA e GGA é descrever sistemas que possuam estados fortemente correlacionados. Uma abordagem eficiente para corrigir e descrever com maior precisão sistemas fortemente correlacionados é a inclusão do termo de Hubbard em combinação com os funcionais LDA ou GGA. Essa combinação resulta nos esquemas de cálculo conhecidos como LDA + U e GGA + U, que aprimoram a representação das interações eletrônicas nesses sistemas. (KIRCHNER-HALL, et al, 2021; LIMA, LALIC, 2017, LIMA, 2016). Estes compostos geralmente incluem íons de metais de transição ou metais terras-raras com orbitais d (ou f) semiocupados próximos ao nível de Fermi. Uma característica essencial desses orbitais é sua alta localização, resultando em correlações fortes que não são bem descritas pelas aproximações LDA e GGA. Assim, a ideia do método +U é incorporar uma correção de Hubbard nos orbitais d e f semiocupados que estão próximos ao nível de Fermi dos compostos em estudo. Portanto, na abordagem do funcional LDA (ou GGA) +U, os orbitais deslocalizados do tipo s e p do composto são descritos pelas aproximações LDA ou GGA, enquanto os orbitais d e f são descritos considerando, adicionalmente, uma interação repulsiva de Coulomb (U) e de troca (J).

2.4.4 Funcional Híbrido

Uma alternativa aos métodos de cálculo baseados na DFT é a utilização da Teoria de Hartree-Fock (HF) que foi bastante empregada em tempos passados para o estudo de moléculas (FRANCHINI, 2014, LIMA, SOUZA, 2023; ZHANG, et al, 2020). Na abordagem de HF, a energia de troca eletrônica é tratada de forma exata, porém os efeitos de correlação são completamente desconsiderados. Isso resulta na superestimação do *bandgap* em materiais isolantes e semicondutores quando aplicado a sólidos.

Uma estratégia para melhorar a precisão e a previsibilidade dos cálculos baseados em DFT é combinar uma parte do termo de troca e correlação aproximado pela DFT com uma fração da troca exata calculada via HF, em uma nova metodologia de cálculo conhecida como teoria generalizada de Kohn-Sham (GKS) (FRANCHINI, 2014). A expressão geral da energia de troca e correlação através de um funcional híbrido é formulada por:

$$E_{XC}^{Hybrid} = \alpha_1 E_X^{HF} + \alpha_2 E_X^{DFT} + \alpha_3 E_C^{DFT}, \quad (2.53)$$

onde E_X^{HF} representa a energia de troca não local do determinante de Slater dependente dos orbitais de Kohn-Sham, isto é:

$$E_X^{HF}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.54)$$

enquanto que E_X^{DFT} e E_C^{DFT} são funcionais de troca e correlação da DFT, respectivamente. Os parâmetros α_1 , α_2 e α_3 variam de 0 a 1 e controlam a porção de E_X^{HF} , E_X^{DFA} e E_C^{DFA} incorporadas no funcional híbrido, que forma a base do funcional, isto é,

$$E_{XC}^{Hybrid} = \frac{1}{2} E_X^{HF} + \frac{1}{2} E_{XC}^{LDA} \quad (2.55)$$

Um sucessor da fórmula híbrida de Becke é o esquema de mistura de três parâmetros conhecido como B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + \alpha_1 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_2 (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + \alpha_3 (E_C^{GGA} + E_C^{LDA}) \quad (2.56)$$

onde os três parâmetros de mistura $\alpha_1 = 0,2$, $\alpha_2 = 0,72$ e $\alpha_3 = 0,81$ são determinados ajustando energias de atomização experimental, afinidades de elétrons e prótons e potenciais de ionização das moléculas. Este funcional híbrido demonstra eficácia na predição das propriedades do estado fundamental de moléculas, porém não obteve tanto êxito na física do estado sólido.

Um funcional híbrido popular entre os físicos é conhecido como PBE0. Ele é construído utilizando o funcional do tipo GGA-PBE, com um valor otimizado de α de 25%. A expressão final do funcional híbrido PBE0 é especificada por:

$$E_{XC}^{PBEO} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE}, \quad (2.57)$$

Baseado nesses esquemas de construção, os funcionais híbridos incorporam uma parcela da troca, mas não abordam a correlação eletrônica com maior precisão. No entanto, essa abordagem é suficiente para corrigir parcialmente diversos problemas encontrados ao utilizar as aproximações LDA e GGA. Contudo, uma desvantagem associada ao uso desses métodos híbridos é o custo computacional, que pode se tornar caro dependendo do tamanho do sistema e dos recursos computacionais disponíveis para o cálculo.

2.4.5 Potencial de troca de Becke e Johnson

Apesar dos benefícios que os funcionais híbridos oferecem na melhoria da precisão na determinação da energia de *gap* em semicondutores e isolantes, há um custo computacional considerável associado a eles. Além disso, sua eficácia não é uniforme em todos os casos, uma vez que o fator α , indicativo dos percentuais de mistura na fórmula geral dos funcionais híbridos, varia conforme o material em questão. Assim, os desafios enfrentados pelos funcionais híbridos são comparáveis aos dos métodos do tipo LDA (GGA)+U. Surge, então, uma alternativa mais econômica, proposta por Becke e Johnson em 2006 (BECKE, JOHNSON, 2006): um potencial semi-local que dispensa a necessidade de parâmetros empíricos em sua formulação, conforme expresso abaixo:

$$V_{X\sigma} = V_{X\sigma}^{Slater} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{\tau_{\sigma}}{\rho_{\sigma}}}, \quad (2.58)$$

em que

$$V_{X\sigma}^{Slater} = - \int \frac{\rho_{X\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_2 \quad (2.59)$$

é o potencial de Slater, τ_{σ} é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e ρ_{σ} é a densidade eletrônica. O potencial proposto por Becke e Johnson tem gerado resultados positivos, como evidenciado no estudo de Tran *et al.* (TRAN *et al.*, 2007). Análises em sólidos indicam que este potencial proporciona uma descrição mais precisa

dos *bandgaps* em semicondutores e isolantes em comparação com as abordagens mais comuns, como a LDA e o GGA. Esse tipo de potencial foi também o que melhor descreveu as propriedades eletrônica e ópticas do composto Co_3O_4 com estrutura do tipo spinel (SOUSA, *et al*, 2019).

2.4.6 Potencial de troca modificado de Becke e Johnson

Tran e Blaha propuseram uma versão modificada do potencial de troca de Becke-Johnson (TRAN, BLAHA, 2009) (mBJ), que gerou resultados ainda melhores e mais próximos aos resultados experimentais. O potencial de troca mBJ como proposto por Tran e Blaha, tem a seguinte forma:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \quad (2.60)$$

onde $\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$ é a densidade eletrônica, $t_\sigma(\vec{r}) = (1/2) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \vec{\nabla} \psi_{i,\sigma}^* \cdot \vec{\nabla} \psi_{i,\sigma}$ é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel. O coeficiente c é escolhido de forma que dependa linearmente da raiz quadrada da média de $\frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d\vec{r}' \right)^{1/2} \quad (2.61)$$

sendo α e β são parâmetros ajustáveis em acordo com a energia de *band gap* experimental de um conjunto de materiais, com valores $\alpha = -0,0012$ (adimensional), $\beta = 1,023bohr^{1/2}$, e V_{cell} representa o volume da célula unitária do composto em estudo.

Na primeira tentativa de ajustar os termos α e β , foram considerados materiais semicondutores (Si, Ge, AsGa, etc.), isolantes (LiF, LiCl, MgO, etc.) e gases inertes (Ne, Ar, Cr, etc.). Os resultados foram promissores na estimativa da energia de *gap* desses materiais em comparação com aqueles obtidos por meio de funcionais híbridos ou através de cálculos pelo método das funções de Green, conhecido como método GW

(GREEN, 1972). Contudo, uma investigação mais aprofundada revelou a possibilidade de novas parametrizações (KOLLER, 2012). Nesse contexto, duas novas parametrizações foram estabelecidas, uma delas com aplicação focada em materiais com energia de *bandgap* de até 7 eV.

É importante destacar que a previsão sobre qual parametrização melhor se adapta ao sistema em estudo pode variar. Por exemplo, enquanto compostos com fórmula química MWO_4 ($M = Ba, Sr$ ou Ca) com estrutura do tipo scheelite e energia de *gap* entre 5,08 e 5,56 eV (CARVALHO, 2019) foram bem descritos pela parametrização original de Tran-Blaha. Outros compostos, como o $Bi_4M_3O_{12}$ ($M = Si$ ou Ge) com estrutura cristalina do tipo *eulytine* e energias de *bandgap* de 5,05 e 5,36 eV, foram melhor descritos pela parametrização destinada a materiais com energia de *gap* de até 7,0 eV (SOUSA, *et al.*, 2017).

Uma característica importante do potencial de troca mBJ é que ele não foi deduzido na forma de uma derivada funcional de um funcional energia (TRAN *et al.*, 2009). Portanto, ele é combinado com alguma aproximação do tipo LDA ou GGA para a contribuição da correlação eletrônica, permitindo a construção do potencial de troca e correlação eletrônico. Uma implicação desse fato é que essa metodologia não se aplica à obtenção de geometrias de equilíbrio e propriedades mecânicas dos sólidos.

2.4.7 Potencial GLLB-SC

Com base no trabalho de Gritsenko *et al.* (GLLB) (GRITSENKO, 1995), recentemente, um novo potencial semilocal alternativo ao LDA e ao GGA foi desenvolvido por Kuisma *et al.* (KUISMA, 2010), chamado GLLB-SC (SC significa sólido e correlação), o qual tem se mostrado mais preciso em cálculos de *bandgap* (CASTELLI, *et al.*, 2015). Sua característica principal é induzir uma descontinuidade da derivada diferente de zero, que pode ser convenientemente calculada e posteriormente adicionada ao *bandgap* de Kohn-Sham para uma comparação com o *bandgap* experimental.

A energia de troca e correlação, E_{xc} , pode ser expressa através da função de correlação de pares, levando naturalmente à seguinte partição para a derivada funcional $v_{xc,\sigma} = \delta E_{xc} / \delta \rho_{\sigma}$:

$$v_{xc,\sigma}(\vec{r}) = v_{xc,hole,\sigma}(\vec{r}) + v_{xc,resp,\sigma}(\vec{r}), \quad (2.62)$$

onde o primeiro termo é o dobro da densidade de energia de troca e correlação por partícula, $v_{xc,hole,\sigma} = 2\varepsilon_{xc,\sigma} = 2(\varepsilon_{x,\sigma} + \varepsilon_c)$ com $\varepsilon_{x,\sigma}$ e ε_c definido como

$$E_{xc} = \sum_{\sigma} \int \varepsilon_{x,\sigma}(\vec{r})\rho_{\sigma}(\vec{r})d^3r + \int \varepsilon_c(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (2.63)$$

e é chamado de termo de buraco, pois é o potencial de Coulomb produzido pelo buraco XC. $v_{xc,resp,\sigma}$ é o termo de resposta que surge da resposta da função de correlação de pares às variações de densidade. A parte de troca $v_{x,hole,\sigma}$ do termo de buraco é o potencial Slater (SLATER, 1951), ou seja, duas vezes a densidade de energia de troca Hartree-Fock.

Desconsiderando o termo de correlação, Gritsenko *et al.* (GRITSENKO, 1995) propuseram dois potenciais de troca com base no particionamento fornecido pela Equação (2.63), os quais diferem pelo termo de buraco. O primeiro potencial emprega o termo exato de buraco (isto é, Slater), enquanto o segundo utiliza a densidade de energia de troca do funcional B88 GGA (SINGH, 2006). Para ambos os potenciais, o termo de troca da resposta é dado por:

$$v_{x,resp,\sigma}^{GLLB}(\vec{r}) = K_x \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \sqrt{\varepsilon_H - \varepsilon_{i\sigma}} \frac{|\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}, \quad (2.64)$$

onde a soma percorre os N_{σ} orbitais ocupados de spin σ e ε_H é o orbital ocupado mais alto (H). Para o termo de buraco, isso foi feito adicionando $v_{c,hole}^{PW91} = 2\varepsilon_c^{PW91}$ (PW91 é o GGA de Perdew e Wang (PERDEW, WANG, 1992)), enquanto que para o termo de resposta, K_x foi substituído por K_{xc} , que foi determinado a partir de diferentes esquemas, por exemplo, satisfazendo a relação virial para troca e correlação.

O potencial GLLB-SC (GRITSENKO, 1995) adota o GGA-PBEsol (PERDEW, 2009) para o termo de troca do buraco, assim como para a correlação total (buraco mais resposta), resultando na seguinte forma final:

$$v_{xc,\sigma}^{GLLB-SC}(\vec{r}) = 2\varepsilon_{xc,\sigma}^{PBEsol}(\vec{r}) + K_x^{LDA} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sqrt{\varepsilon_H - \varepsilon_{i\sigma}} \frac{|\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2}{\rho_\sigma(\vec{r})} + v_{c,\sigma}^{PBEsol}(\vec{r}), \quad (2.65)$$

onde $v_{c,\sigma}^{PBEsol} = \delta E_c^{PBEsol} / \delta \rho_\sigma$.

Uma análise abrangente comparou o desempenho do GLLB-SC em relação às abordagens LDA e GGA para calcular o *bandgap* em sólidos (TRAN, DOUMONT BLAHA, 2019). Além disso, foram realizadas comparações com o potencial de Becke-Johnson modificado (mBJ) (TRAN, BLAHA, 2009), examinando propriedades eletrônica e magnéticas. Evidenciou-se que, embora o GLLB-SC não alcance o desempenho do mBJ para sistemas com um *bandgap* pequeno e fortemente correlacionados, em média, sua precisão é comparável à dos funcionais híbridos. Em sólidos metálicos, o GLLB-SC tende a superestimar significativamente o momento magnético em relação ao mBJ, mas destaca-se na precisão do gradiente do campo elétrico, uma propriedade onde o mBJ geralmente não é tão eficaz.

2.5 Métodos do pseudopotencial e do “all-electron”

A interação elétron-núcleo, representada pelo potencial externo na equação de Kohn-Sham, pode ser descrita por meio de dois métodos de cálculo de estrutura eletrônica, a saber: pseudopotenciais e "all-electron". Nos pseudopotenciais, uma aproximação é adotada para o tratamento dos elétrons de caroço do material em estudo, enquanto nos métodos "all-electron", todos os elétrons (de caroço, semicarço e de valência) são considerados de maneira explícita. A justificativa para o uso dos métodos baseados em pseudopotenciais é explicada a seguir.

Os elétrons de um átomo podem ser divididos em dois grupos: os elétrons de caroço e os elétrons de valência (conforme ilustrado na Figura 1.2). Os elétrons de caroço estão mais próximos do núcleo e experimentam um potencial atrativo forte, contribuindo pouco para as ligações químicas. Em contraste, os elétrons de valência estão fracamente ligados ao núcleo e desempenham um papel crucial nas ligações químicas, determinando a maioria das propriedades físicas de um sólido ou molécula. Portanto, é uma boa aproximação considerar apenas os estados eletrônicos de valência para os cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos.

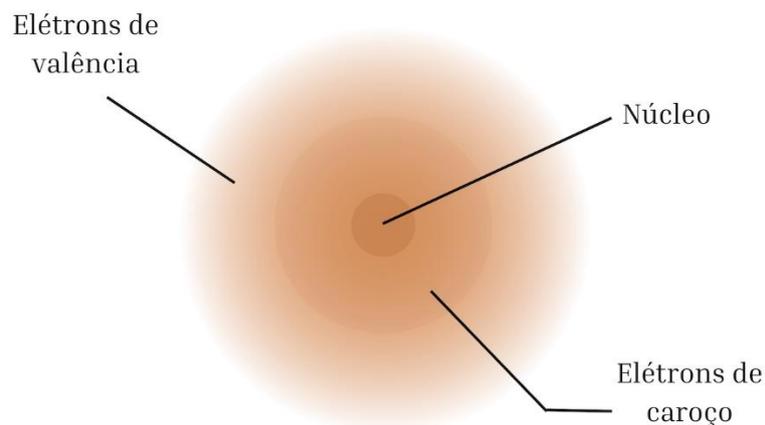


Figura 1.2: Separação entre os elétrons de caroço e de valência de um átomo hipotético. Fonte: (O autor, 2024)

Portanto, o pseudopotencial é um potencial efetivo elaborado para substituir o potencial real gerado pela região de caroço. Isso permite que os elétrons de valência sejam descritos por uma pseudofunção, resultando em uma redução significativa do custo computacional e simplificando os cálculos de estrutura eletrônica (SINGH, 2006). No entanto, as limitações dos métodos baseados em pseudopotenciais residem na obtenção e transferibilidade desses pseudopotenciais para os diversos elementos químicos que compõem os compostos.

2.5.1 Tipos de pseudopotenciais

Pseudopotenciais, em um contexto de simulações computacionais de materiais, são aproximações úteis para reduzir a complexidade dos cálculos envolvendo interações entre elétrons e núcleos atômicos. Em sistemas atômicos ou moleculares, os elétrons orbitam os núcleos em potenciais que podem ser difíceis de calcular diretamente, devido à necessidade de considerar a interação Coulombiana entre cada elétron e cada núcleo (PICKETT, 1991). Para simplificar esses cálculos, os pseudopotenciais são introduzidos, substituindo o potencial verdadeiro que age sobre os elétrons por um potencial aproximado, mas que captura de forma eficaz os efeitos da interação núcleo-elétron.

Existem vários tipos de pseudopotenciais, cada um projetado para lidar com diferentes elementos químicos e tipos de ligação. Os pseudopotenciais podem ser classificados em dois grupos principais: pseudopotenciais ultrasuaves (*ultrasoft*) e pseudopotenciais de norma-conservada. Os pseudopotenciais ultrasuaves são projetados para capturar com precisão as propriedades dos elétrons de valência, permitindo assim uma representação eficiente desses elétrons em uma simulação (CRAMER *et al*, 2019).

Em geral, a escolha do pseudopotencial adequado depende da natureza do sistema que está sendo estudado e dos requisitos de precisão e eficiência computacional da simulação. Em muitos casos, é necessário realizar análises para entender como a escolha do pseudopotencial afeta os resultados e garantir a confiabilidade das conclusões inferidas das simulações.

2.5.2 Base APW

A base APW, introduzida por Slater em 1937, divide o espaço cristalino em duas regiões distintas: as esferas *muffin-tin* e a região intersticial. As esferas *muffin-tin* cercam os núcleos atômicos, onde o potencial eletrônico é altamente oscilante, resultando em elétrons que se comportam como se estivessem em um átomo isolado. Por outro lado, a região intersticial, que abrange o espaço fora dessas esferas, possui um potencial eletrônico suave, onde os elétrons se comportam como quase livres.

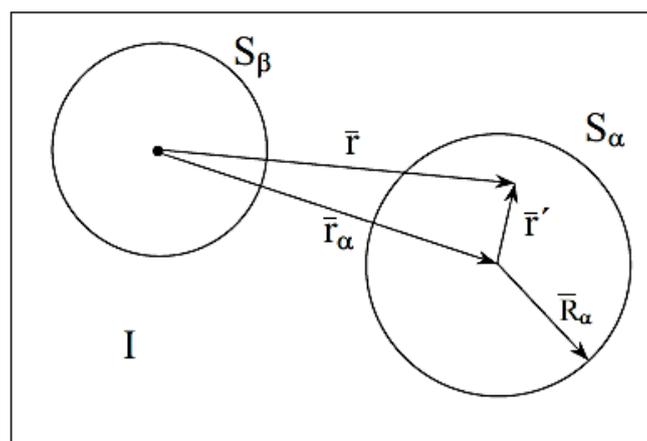


Figura 2: Representação da divisão do espaço cristalino: intersticial (I) e esferas *muffin-tin* (S_α e S_β). (Fonte: COTTENIER, 2013)

Para representar adequadamente a expansão das funções de onda eletrônicas em diferentes regiões do espaço cristalino, é necessário adaptar a abordagem conforme as características do potencial. Na região intersticial, onde o potencial é mais suave, uma combinação linear de um número razoável de ondas planas pode ser utilizada como base. Já nas regiões das esferas muffin-tin, devido às grandes oscilações do potencial, é necessária a combinação de um grande número de ondas planas, sendo mais eficiente o uso de funções de onda do tipo atômico, descritas pelo produto de uma função radial, como $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$, correspondente à solução da equação radial de Schrödinger com a parte esférica do potencial cristalino,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l(r) = 0, \quad (2.66)$$

(onde $u_l(r)$ são soluções de equação radial com parte esférica do potencial cristalino) e outro que descreve a dependência dos ângulos por meio dos harmônicos esféricos, $Y_m^l(\theta', \varphi')$. Assim, a função de onda do elétron na base APW pode ser expressa por:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E) Y_m^l(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.67)$$

onde \vec{k} é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin, \vec{K} o vetor de translação da rede recíproca e V é o volume da célula unitária. Os $Y_m^l(\theta', \varphi')$ são os harmônicos esféricos e os ângulos θ' e φ' especificam a direção de \vec{r}' em coordenadas esféricas. Os coeficientes $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ são parâmetros ainda indeterminados, assim como a energia E . Os u_l^α são soluções para a parte radial da equação de Schroödinger para um átomo livre.

Para garantir que os critérios de continuidade e diferenciabilidade das duas funções na superfície das esferas sejam satisfeitos, é necessário expandir as ondas planas em termos de harmônicos esféricos ao redor da origem das esferas muffin-tin. Com base na Figura 2, podemos definir o vetor $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_\alpha$, e substituindo esse vetor na expressão da parte exponencial da solução em ondas planas, obtemos $e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}'} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}$. Expandindo a exponencial em \vec{r}' , temos:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}'|) Y_m^{l*}(\vec{k} + \vec{K}) Y_m^l(\hat{r}') \quad (2.68)$$

onde j_l é a função de Bessel da ordem l . Exigir que as duas equações no limite da esfera (onde $\vec{r}' = R_\alpha$) sejam iguais fornece a seguinte expressão:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k} + \vec{K}) \quad (2.69)$$

A equação (2.69) fornece uma expressão para determinar os coeficientes $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$. No entanto, o termo $u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)$ não é conhecido, pois depende de E . Portanto, é necessário calcular tanto os coeficientes quanto a energia E , resultando em duas variáveis a serem determinadas. Para resolver esse problema, a energia E deve ser encontrada por meio de um processo autoconsistente, o que implica um custo computacional adicional. Esse foi o principal motivo para o desenvolvimento de um novo conjunto de funções de base, conhecido como LAPW.

2.5.3 Base LAPW

A base LAPW foi formulada por Andersen em 1975, onde reformulou a equação radial $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$ para eliminar a dependência explícita da energia E . Isso foi feito ao expandir a função em uma série de Taylor em torno de uma energia fixa, E_l . Para essa expansão, é necessário considerar apenas o termo de ordem linear:

$$u_l^\alpha(\vec{r}', E) = u_l^\alpha(\vec{r}', E_l) + (E_l - E) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_l}}_{\dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_l)} + O(E_l - E)^2 \quad (2.70)$$

Nesta expressão, a diferença de energia ($E_l - E$) é desconhecida e, portanto, será tratado como um coeficiente $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E_l) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_l) \right] Y_m^l(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.71)$$

A equação acima ainda não representa a definição final da base LAPW, pois é necessário determinar como escolher o valor de E_l . A escolha adequada para esse parâmetro é feita selecionando valores próximos ao centro da banda de energia de um determinado orbital atômico, o que minimiza o erro na linearização da energia. Assim, E_l pode ser escrito como $E_{1,l}^\alpha$, onde l representa o momento angular orbital da banda específica (s, p, d ou f) para cada átomo. Com isso, pode-se finalmente definir a base LAPW da seguinte forma:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) \right] Y_m^l(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.72)$$

Os coeficientes $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ e $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ são determinados impondo a continuidade tanto da função de onda quanto da sua derivada na superfície da esfera, da mesma forma que para a base APW.

2.5.4 Base LAPW+LO

Na base LAPW, as energias de linearização $E_{1,l}^\alpha$ eram selecionadas próximas ao centro da banda de energia de um orbital atômico específico, determinado pelo número quântico l . No entanto, para lidar com estados que possuem energias distantes da energia de linearização, como os chamados estados de semicaroço, não é conveniente usar a base LAPW. Assim, com o objetivo de tratar esses sistemas de forma mais precisa, David Singh elaborou o método conhecido como LAPW+LO.

Nesse método, são adicionadas funções chamadas Orbitais Locais (Local Orbitals - LO) ao conjunto de funções de base já estabelecido pelo método LAPW. A base LO é determinada pela combinação linear de duas funções radiais em duas energias diferentes e a derivada da energia de uma delas. Dessa forma, a função de onda do elétron nessa base é representada por:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}, E) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_{2,l}^{\alpha})] Y_m^l(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.73)$$

O termo $E_{1,l}^{\alpha}$ representa a energia de linearização mais próxima do nível de Fermi, e $E_{2,l}^{\alpha}$, por sua vez, corresponde à energia de linearização mais baixa em relação ao nível de Fermi. Os coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ e $C_{lm}^{\alpha,LO}$ são determinados ao se requerer que a base de orbitais locais seja normalizada, tenha valor e derivada igual a zero nos contornos da esfera. A adição de funções de base LO aumenta ligeiramente o custo computacional, que é compensado por uma maior exatidão que a adição de orbitais locais oferece nos cálculos.

2.5.5 Método do “full-potential”

Utilizando a base (L)APW, as funções de onda eletrônicas são expandidas em harmônicos esféricos dentro das esferas muffin-tin e em ondas planas na região intersticial. De maneira análoga à função de onda eletrônica, uma representação dual para a densidade de carga e o potencial pode ser obtida.

No método FP-LAPW, onde FP é a abreviação para Full Potential (potencial total), o potencial efetivo de Kohn-Sham não é aproximado, mas sim expandido em diferentes bases, dependendo se é na região muffin-tin ou intersticial do espaço cristalino. Em outras palavras:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m}^{l_{max}} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ \sum_K^{K_{max}} V_K e^{iKr}, & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (2.74)$$

Já a densidade eletrônica é expandida como sendo:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ \sum_G^{G_{max}} \rho_G e^{iKr}, & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (2.75)$$

Nesse método, portanto, todos os elétrons do átomo do material em estudo são considerados sem aproximações.

2.6 Cálculo de propriedades dos sólidos

2.6.1 Propriedades estruturais

É possível obter propriedades estruturais dos sólidos como parâmetros de rede e, conseqüentemente, o volume da célula unitária a partir dos cálculos via DFT. Em geral, eles são obtidos a partir da determinação da energia total do sistema, calculada de maneira autoconsistente, para diferentes volumes de sua célula unitária. Posteriormente, o volume que corresponde à menor energia total é determinado por meio de um ajuste polinomial, frequentemente, utilizando a equação de estado de Birch-Murnaghan dada por:

$$E_{Tot}(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (2.76)$$

Onde V , E_0 e V_0 são o volume, a energia de equilíbrio e o volume de equilíbrio, respectivamente, B_0 é o *bulk modulus* e $B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)$ é a derivada do *bulk modulus* em relação à pressão. O volume que resulta na energia total mais baixa determinará os parâmetros otimizados.

A otimização do volume da célula unitária pode ser acompanhada da minimização das forças interatômicas para cada volume. Dessa forma, o volume de mínima energia corresponderá a um conjunto de átomos em equilíbrio (forças interatômicas abaixo de um certo valor considerado aceitável). A força é calculada em um átomo “ i ” na posição “ \vec{R}_i ” através da fórmula (BLAHA, *et al*, 2020):

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E_{Tot} = -\frac{\partial E_{Tot}}{\partial \vec{R}_i}. \quad (2.77)$$

2.6.2 Propriedades eletrônicas

As soluções da equação de Kohn-Sham produzem autovalores de energia $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, onde n determina o número de bandas de energia. Para obter essas bandas de energia, $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, um conjunto de pontos \vec{k} é escolhido na primeira zona de Brillouin. A representação dessas energias em função dos pontos \vec{k} é conhecida como estrutura de bandas eletrônicas (COTTENIER, 2002). Nesse modelo de bandas de energia, o qual descreve a estrutura cristalina do material através da banda de valência e da banda de condução, separadas por uma região de energias “proibidas” (*bandgap*), define-se que a energia mínima necessária para o elétron atravessar a banda proibida, ou seja, passar da banda de valência para a banda de condução é o *gap* de energia (E_g).

Outro resultado que fornece informações sobre a estrutura eletrônica dos sólidos é a densidade de estados (DOS - density of states) em função da energia, isto é:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}^n) d\vec{k}. \quad (2.78)$$

onde δ é a função delta de Dirac, V_{ZB} o volume na primeira zona de Brillouin, e a soma é feita sobre todas as energias $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ com índices de bandas n distintos definidas no intervalo ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. O fator 2 é para levar em conta a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao *spin*. A DOS total descreve a quantidade de estados eletrônicos por unidade de volume e por unidade de energia. A densidade de estados parcial

(PDOS) é obtida a partir da densidade de estados total (TDOS) através da decomposição da DOS em contribuições de diferentes orbitais ou átomos, geralmente calculada usando a unidade estados/eV.

2.6.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de um material podem ser caracterizadas a partir do conhecimento da função dielétrica complexa, ou seja:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2.79)$$

Ela é uma função da frequência da radiação incidente e, dependendo do sistema cristalino, pode ser representada por uma função escalar (no caso de sistemas cristalinos cúbicos) ou tensorial (em todos os outros casos). Portanto, com exceção dos sistemas cristalinos cúbicos, todos os demais exibem anisotropia óptica (FOX, 2001).

A parte imaginária da função dielétrica está diretamente relacionada ao espectro de absorção óptica do material e pode ser calculada uma vez que a estrutura de bandas eletrônica seja conhecida, por exemplo, por meio de cálculos baseados em DFT. No regime de óptica linear, considerando transições eletrônicas diretas e desprezando os efeitos de campos locais e da interação elétron-buraco, os componentes da parte imaginária podem ser obtidos pela fórmula (AMBROSCH-DRAXL *et al.*, 2006):

$$\varepsilon_{2(\alpha\beta)}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_f |\langle \varphi_{fk} | P_\beta | \varphi_{ik} \rangle \langle \varphi_{fk} | P_\alpha | \varphi_{ik} \rangle| \delta[E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega], \quad (2.80)$$

onde $|\varphi_{ik}\rangle$ são os estados Kohn-Sham ocupados com energia $E_i(k)$, enquanto $\langle \varphi_{fk} |$ são os estados Kohn-Sham vazios com energia $E_f(k)$. A frequência da radiação incidente é representada por ω , onde m denota a massa do elétron, P é o operador momento, e α e β indicam as direções de polarização da luz incidente, que podem ser ao longo dos eixos x , y ou z . A parte real da função dielétrica (ε_1) pode ser calculada a partir da parte imaginária (ε_2) utilizando as transformações de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_{1(\alpha\beta)}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_{2(\alpha\beta)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.81)$$

Uma vez que os valores de $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ são conhecidos, várias constantes ópticas podem ser determinadas como o índice de refração $n(\omega)$, o coeficiente de extinção $\kappa(\omega)$ e a refletividade $T(\omega)$, isto é:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (2.82a)$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (2.82b)$$

$$T(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.82c)$$

O coeficiente de absorção óptica (α) é calculado utilizando a seguinte forma:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (2.83)$$

O índice de refração $n(\omega)$ é uma medida fundamental que descreve como a luz se propaga em um meio. Ele quantifica a velocidade da luz no material em comparação com a velocidade da luz no vácuo. Fisicamente, $n(\omega)$ indica o grau de desaceleração que a luz sofre ao atravessar o meio, o que está diretamente relacionado à densidade eletrônica e à interação da luz com os elétrons do material. O coeficiente de extinção $\kappa(\omega)$ está relacionado à absorção de luz pelo material. Ele quantifica a quantidade de luz que é absorvida quando passa através do material, representando a perda de intensidade da luz devido à interação com o material. Portanto, ele é um indicativo da eficácia com que um material converte a energia da luz em calor ou outras formas de energia não radiante. Assim como o índice de refração, a absorção óptica $\alpha(\omega)$ é diretamente relacionada ao coeficiente de extinção e descreve a atenuação da intensidade da luz à medida que ela passa através de um material.

2.6.4 Propriedades fotocatalíticas

Fotocatalisadores heterogêneos projetados para promover a divisão da água com um semicondutor são geralmente compostos por partículas semicondutoras que são revestidas com nanopartículas de cocatalisadores, as quais auxiliam na Reação de

Evolução do Oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction* - OER) ou na Reação de Evolução do Hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER). O processo de fotoeletrocatalise segue seis etapas principais (BAHRES, 2019).

Etapa 1: Na primeira etapa, o semicondutor absorve a luz, gerando um par elétron (e^-) e buraco (h^+), conhecido como exciton. A capacidade de absorção da luz é determinada principalmente pela energia de *bandgap* do semicondutor, que representa a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. A energia de *bandgap* precisa ser pequena o suficiente para captar o maior número possível de fótons da luz solar, mas grande o suficiente para que os elétrons e buracos gerados possuam energia suficiente para realizar as duas meias-reações. Para a divisão da água, a diferença de potencial termodinâmico necessária é de 1,23 eV. No entanto, considerando as perdas inevitáveis de energia decorrentes das transferências de elétrons e perdas entrópicas, foi demonstrado que a banda proibida do semicondutor deve estar acima de 1,8 eV, sendo idealmente entre 2,0 e 2,5 eV, para otimizar a eficiência do processo.

Na Figura 3, é interessante observar a grande diferença entre as eficiências teóricas máximas de fotoconversão em uma célula fotovoltaica de junção p-n padrão (cerca de 35% de eficiência energética) e a eficiência máxima de conversão solar para hidrogênio (STH), onde cerca de 12% está baseada na energia de *bandgap* e no produto da energia do hidrogênio utilizando um único fotocatalisador. Devido à limitação na eficiência atingível de um fotocatalisador semicondutor único, diversas configurações de semicondutores são consideradas, como estruturas de esquema Z ou heteroestruturas do tipo II.

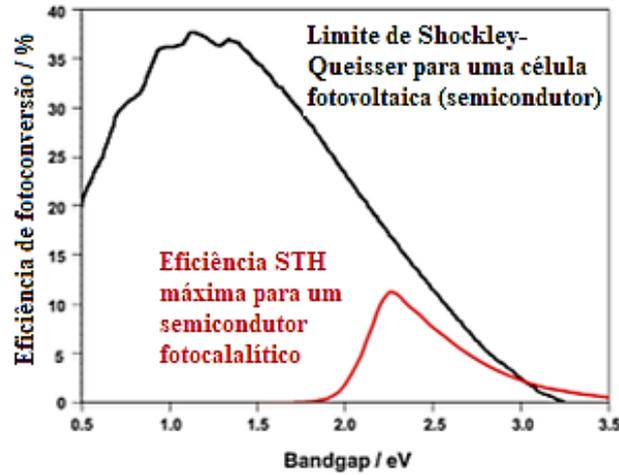


Figura 3. Comparação entre o limite de Shockley-Queisser para células fotovoltaicas e a eficiência Solar para Hidrogênio (*Solar to Hydrogen - STH*) em fotocatalisadores.

Etapa 2: Dissociação do exciton. Após a absorção de luz, o elétron e o buraco formam um exciton, uma partícula onde ambos estão ligados. Para que as reações redox ocorram, é necessário separar o elétron e o buraco. A energia necessária para essa separação é chamada de energia de ligação do exciton, denotada por E_b . Para que os portadores de carga fiquem livre facilmente, essa energia deve ser inferior à energia térmica (aproximadamente 25 meV à temperatura ambiente). Se o exciton não for dissociado, ele se recombinará rapidamente, resultando na perda da energia do fóton. A energia de ligação do exciton depende principalmente da constante dielétrica do material, denotada por ϵ_r , que indica a capacidade do material de separar cargas. Materiais comumente usados em energia fotovoltaica, como Si, CdTe e GaAs, têm uma constante dielétrica superior a 10 e um E_b sempre inferior a 25 meV. Portanto, um valor de 10 ou superior para ϵ_r é desejável no desenvolvimento de novos semicondutores mais eficiente para a divisão da água.

Etapa 3: Difusão dos portadores de carga. Após a dissociação do exciton, os elétrons e os buracos se difundem para a superfície do material. Essa difusão é caracterizada pelo coeficiente de difusão, D , que está relacionado às mobilidades dos portadores de carga, μ , através da relação de Einstein (Eq. (2.84a)). A mobilidade é determinada pelas massas efetivas, m^* , e pelo tempo de colisão, τ , conforme mostrado na Eq. (2.84b).

$$D = \frac{k_B T}{e} \mu \quad (2.84a)$$

$$\mu = e \frac{\tau}{m^*} \quad (2.84b)$$

Não existe um limite fundamental para os valores das mobilidades dos portadores de carga ou para as massas efetivas. No entanto, empiricamente, ao examinar os semicondutores eficientes em aplicações fotovoltaicas, observa-se que todos possuem mobilidade superior a $10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ e uma massa efetiva inferior a 0,5 vezes a massa do elétron, pelo menos em uma direção cristalográfica. Com base nessa observação, semicondutores que apresentam massa efetiva menor que 0,5 vezes a massa do elétron ($9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, denotada como m_0) para elétrons e buracos podem ser considerados como tendo boas mobilidades de portadores de carga.

Etapa 4: Transferência de carga. Na prática, semicondutores que geram portadores de carga de forma eficiente nem sempre são adequados para catalisar as duas reações da divisão da água. Ou seja, a energia de ativação tende a ser alta na superfície do semicondutor. Por isso, essa superfície é frequentemente revestida com cocatalisadores que possuem melhor atividade catalítica para essas reações. Para maximizar a coleta de cargas pelos cocatalisadores, a transferência de elétrons ou buracos precisa ser eficiente, o que depende da qualidade da interface entre o cocatalisador e o semicondutor.

Etapa 5: Reações redox eletroquímicas. Na divisão da água, as reações eletrocatalíticas correspondem à HER e à OER, ambas exigindo múltiplos elétrons. Os potenciais necessários para a fotocatalise da água são gerados pela dinâmica de carga dentro do semicondutor. Em outras palavras, a divisão fotocatalítica da água pode ser considerada uma divisão eletrocatalítica, onde o potencial aplicado não é definido por um circuito elétrico externo, como em um eletrólito convencional, mas é determinado pela eficiência do semicondutor em gerar um fluxo de carga para a superfície, como resultado das etapas 1 a 4 descritas anteriormente. A eficiência desta etapa é principalmente influenciada pelo sobrepotencial associado ao cocatalisador.

Etapa 6: Difusão de íons e moléculas. Essa etapa ocorre principalmente no eletrólito, onde as reações químicas se desenvolvem, sendo essencial para o funcionamento eficiente de um dispositivo de divisão de água. O *design* inteligente do eletrólito pode levar a melhorias significativas nas eficiências fotocatalíticas, especialmente em eletrólitos otimizados para pH quase neutro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta tese estão divididos em duas partes. A primeira delas (seção 3.1 e suas subseções) descreve algumas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas dos compostos monoclinicos InTaO_4 e InNbO_4 . Na segunda parte (seção 3.2 e suas subseções), foram estudadas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas do composto InTaO_4 com vacância de oxigênio. Estes estudos resultaram em dois trabalhos publicados na revista *Optical Materials* (ALVES *et al*, 2022; 2024).

As propriedades estruturais estudadas desses sistemas foram obtidas realizando cálculos no código CASTEP (CLARK *et al*, 2005) que emprega a abordagem de onda plana e pseudopotencial. Como tal, é adequado para realizar otimização geométrica, principalmente para sistemas com grande número de átomos por célula unitária e baixa simetria, como é o caso dos sistemas deste trabalho. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram aproximados usando os funcionais GGA-PBE e GGA-PBEsol. O algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon de memória limitada (LBFGS) foi utilizado para cálculos autoconsistentes com critérios de convergência definidos em um limite de energia de $0,50 \times 10^{-5}$ eV, forças em cada átomo abaixo de $0,01$ eV/Å e um deslocamento atômico máximo de $0,50 \times 10^{-3}$ Å. Os orbitais Kohn-Sham foram expandidos em termos de ondas planas com uma energia de corte de $353,74$ eV (precisão média do conjunto de base), enquanto a interação entre os elétrons do núcleo e de valência foi descrita usando pseudopotencial *ultrasoft*. A integração da zona de Brillouin foi realizada utilizando o esquema Monkhorst-Pack, com k-pontos amostrados por uma malha $3 \times 2 \times 3$.

As propriedades eletrônicas e ópticas, por sua vez, foram calculadas usando o código WIEN2k (BLAHA *et al* 2001). Nesse caso, utiliza-se a geometria otimizada do sistema realizada no código CASTEP. Essa escolha de diferentes ferramentas computacionais ocorreu devido às dificuldades de se realizar a otimização da geometria de estruturas cristalinas monoclinicas usando o WIEN2k. Por outro lado, não realizamos os cálculos de estrutura eletrônica e óptica usando o CASTEP, pois, até o momento da realização dos cálculos, não se encontravam implementados os potenciais de troca e correlação eletrônica que se desejava empregar neste estudo (BJ, mBJ e GLLB-SC). No WIEN2k está implementado o método FP-(L)APW+lo, no qual as funções de onda

eletrônica, densidade de carga e potencial de cristal são expandidos em harmônicos esféricos dentro de esferas não sobrepostas centradas em cada posição nuclear (esferas atômicas) e em ondas planas no espaço restante (região intersticial). Este método é reconhecido como uma das abordagens mais precisas e sofisticadas para cálculos de estruturas eletrônicas.

3.1 InTaO₄ e InNbO₄

3.1.1 Propriedades estruturais

Estudou-se nesta tese os compostos InNbO₄ e InTaO₄ com estrutura do tipo *wolframite* de simetria cristalina monoclinica e grupo espacial P2/c (n. 13). A célula unitária desses materiais é mostrada na Figura 4. Os átomos de In, Ta (ou Nb) e O ocupam as posições de Wyckoff designadas por 2f, 2e e 4g, respectivamente. Ambos os átomos In e Nb (ou Ta) são coordenados com seis átomos de oxigênio, formando octaedros distorcidos. Existem duas posições de Wyckoff inequivalentes para o átomo de oxigênio que são designadas por 4g(1) e 4g(2). Os quatro oxigênios situados em 4g(1) são referidos como O1, enquanto os quatro restantes em 4g(2) são denotados como O2.

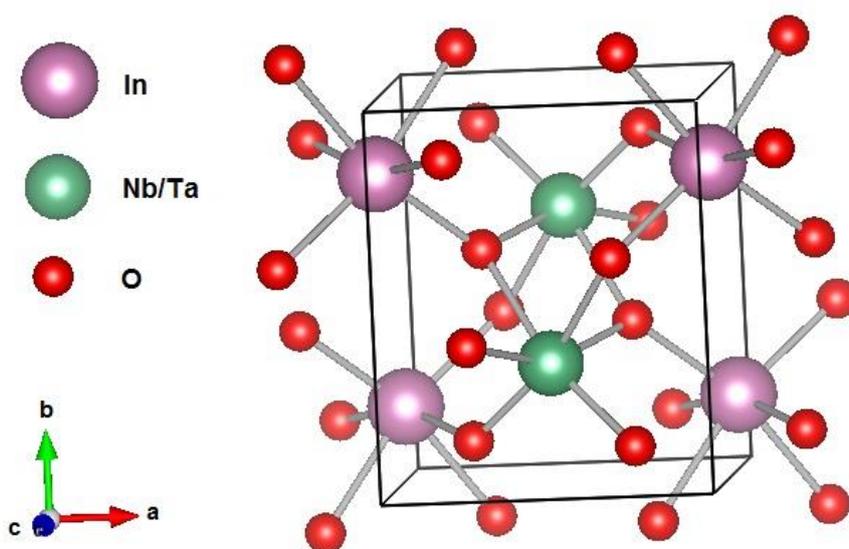


Figura 4. Estrutura tipo *wolframite* do InNbO₄/InTaO₄ (grupo espacial P2/c). Nesta estrutura, os átomos In e Nb/Ta possuem coordenação octaédrica.

A etapa inicial do nosso estudo consistiu na otimização computacional da estrutura cristalina dos compostos InNbO_4 e InTaO_4 . A otimização atômica em estudos via DFT busca encontrar a configuração geométrica mais estável de um sistema, correspondente ao mínimo de energia potencial total. Esse processo ajusta as posições dos átomos até que as forças sejam minimizadas, garantindo que a estrutura atingida reflita o estado de equilíbrio. Isso é crucial para assegurar que as propriedades calculadas, como as eletrônicas e estruturais, sejam precisas e representativas do comportamento real do material ou molécula em estudo. A otimização também prepara o sistema para cálculos subsequentes, proporcionando resultados mais confiáveis. Esta tarefa foi realizada utilizando os funcionais de troca e correlação eletrônica abreviados de GGA-PBE e GGAPBEsol. Como ponto de partida, utilizamos os dados estruturais experimentais da literatura (MALINGOWSKI, 2012 e GARG, 2017). No processo de otimização da geometria, os átomos dentro da célula unitária são movidos (respeitando as restrições de simetria do grupo espacial dos compostos) e parâmetros de rede são variados (para mais e para menos) simultaneamente.

A Tabela 2 compara os parâmetros de rede calculados com os experimentais da literatura que serviu de entrada para o processo de cálculo. Como pode ser visto, os parâmetros da rede calculados concordam muito bem com os experimentais. Os volumes de células unitárias calculados e experimentais diferem apenas em 1% para InNbO_4 e 1,9% para InTaO_4 em relação aos valores experimentais (MALINGOWSKI, 2012; GARG, 2017).

Tabela 2. Parâmetros de rede calculados e experimentais para os compostos de InNbO_4 InTaO_4 , grupo espacial monoclinico P2/c.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)	Ref.
InNbO₄						
	5,176	5,785	4,850	91,19	145,2	Esse trabalho
	5,149	5,770	4,843	91,14	145,2	MALINGOWSKI (2012)
InTaO₄						
	5,191	5,814	4,862	91,48	146,6	Esse trabalho
	5,157	5,775	4,830	91,42	143,8	GARG (2017)

A Tabela 3 compara as coordenadas atômicas calculadas com os dados experimentais da literatura que serviu de entrada para o processo de cálculo. Após o processo de otimização atômica, os valores obtidos para as estruturas de InTaO₄ e InNbO₄ mostraram uma excelente concordância com os dados previamente reportados na literatura. Este resultado é altamente significativo, pois reforça a validade dos métodos computacionais e parâmetros utilizados neste estudo, tais como o funcional da densidade empregado, as condições de convergência e o tratamento das interações atômicas. Esse tipo de validação é essencial para assegurar que as conclusões obtidas a partir desses cálculos tenham aplicabilidade prática e sejam relevantes para futuras investigações experimentais ou computacionais no campo dos materiais.

Tabela 3. Coordenadas atômicas na célula unitária primitiva do InNbO₄ e InTaO₄ com grupo espacial P2/c.

	x/a	y/b	z/c
InNbO₄			
In	0,5	0,68296	0,25
	0,5	0,67676	0,25
Nb	0,0	0,17691	0,25
	0,0	0,18069	0,25
O1	0,21237	0,90002	0,43896
	0,28575	0,39826	0,06248
O2	0,25774	0,61921	0,8986
	0,24034	0,11905	0,59926
InTaO₄			
In	0,0	0,17809	0,25
	0,0	0,17845	0,25
Ta	0,5	0,67296	0,25
	0,5	0,67397	0,25
O1	0,28434	0,39975	0,06307

	0,28482	0,39701	0,06319
O2	0,24030	0,11693	0,59949
	0,23977	0,11908	0,59863

3.1.2 Propriedades eletrônicas

Como já atencipado, os cálculos de estrutura eletrônica dos compostos de InNbO_4 e InTaO_4 foram realizados com o método FP-LAPW+lo implementado no WIEN2k. Para tal tarefa foram usados os dados estruturais das geometrias otimizadas desses compostos (subseção 3.1.1).

A Tabela 4 mostra os valores dos *bandgaps* eletrônicos calculados para InNbO_4 e InTaO_4 usando diferentes potenciais de troca e correlação. Três parametrizações diferentes do potencial mBJ, chamadas mBJ-original, mBJ-presente e mBJ-semicondutor foram utilizadas. Para efeito de comparação com cálculos anteriores, os *bandgaps* também são calculados com o funcional GGA-PBEsol, mostrando boa concordância com os resultados teóricos anteriores (Oshikiri, *et al.* 2002; Li, 2001; Botella, *et al.* 2019).

Tabela 4. As Energias de *bandgap* calculadas (em eV) usando diferentes potenciais de troca e correlação.

	InNbO₄	InTaO₄
GGA-PBEsol	3,38	3,75
BJ	3,71	4,20
<i>mBJ - original</i>	4,50	5,42
<i>mBJ - present</i>	4,39	5,63
<i>mBJ - semic.</i>	4,76	6,07
GLLB - SC	4,61	4,93

Analisando os dados da Tabela 4 e comparando-os com os dados experimentais, concluí-se que, como os funcionais LDA e GGA subestimam o *bandgap* dos semicondutores, espera-se que o *bandgap* óptico experimental do InNbO₄ e InTaO₄ puros (entre suas bandas de valência e condução) seja superior a 3,38 eV para InNbO₄ e 3,75 eV para InTaO₄. Assim, os *bandgaps* ópticos relatados em Wang, *et al.* 2010 (2,50 eV InNbO₄), Feng, 2014 (3,10 InNbO₄), Singhal 2017 (2,60 eV InTaO₄), que estão abaixo dos resultados do GGA, devem ser devidos a alguns defeitos nas amostras utilizadas para medições ópticas - algo que já é discutido em Ullah, *et al.* 2012, Li 2019 e Lv, *et al.* 2010. Considerando as demais *bandgap* experimentais apresentadas na Tabela 1, verifica-se que apenas o potencial de troca e correlação BJ produz resultados razoáveis (enquanto outros potenciais os superestimam). Os *bandgaps* de valência-condução para InNbO₄ e InTaO₄ calculados com este potencial concordam com os resultados experimentais de 3,80 eV (LV, 2010) e 4,30 eV (LI, *et al.*, 2019), respectivamente.

De acordo com a reprodução bem-sucedida dos *bandgaps* para o InNbO₄ e InTaO₄ puros pelo potencial BJ, a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas desses compostos foram calculadas com esse potencial.

A Figura 5 mostra as estruturas de bandas próximas do *bandgap* do InNbO₄ e do InTaO₄, calculadas com o potencial BJ. No caso do InNbO₄, o *bandgap* é indireto (3,71 eV), embora exista um *bandgap* de energia direta ligeiramente superior de 3,75 eV. Ambos os valores estão próximos do valor experimental de 3,80 eV determinado na (LV, 2010). O InTaO₄ também exibe *bandgap* indireto de 4,20 eV e direto de 4,40 eV. Na (LI, *et al.*, 2019), o *gap* determinado experimentalmente é indireto, com magnitude de 4,30 eV.

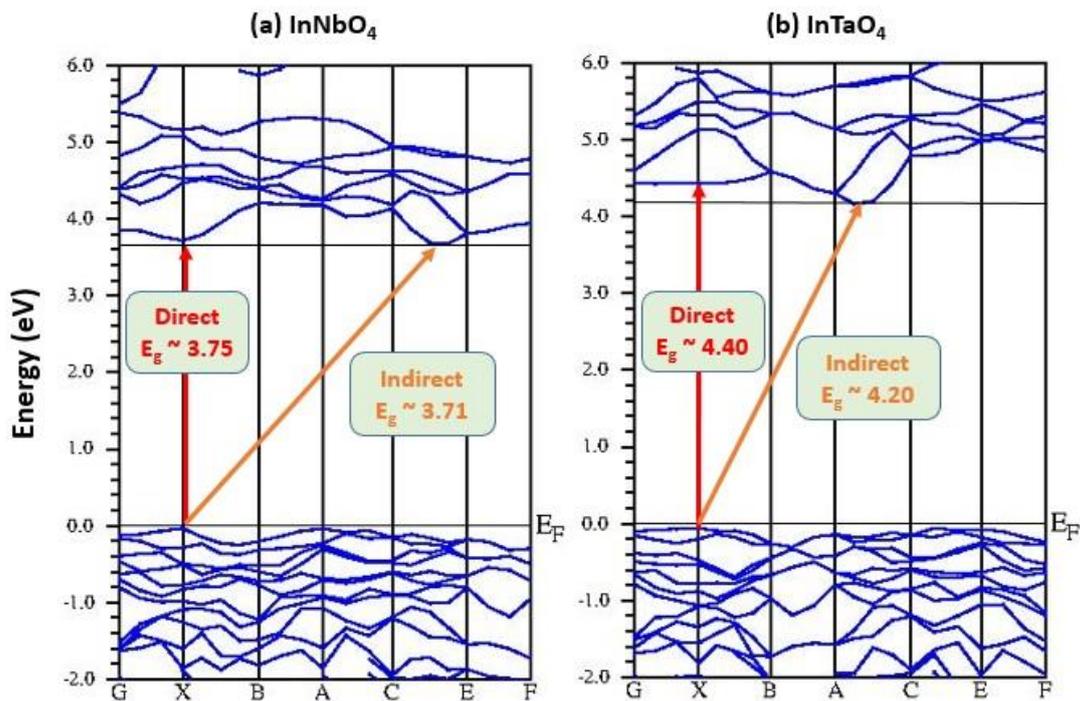


Figura 5. Estrutura da banda eletrônica dos compostos (a) InNbO_4 e (b) InTaO_4 , calculada com o potencial BJ. As setas vermelhas indicam os *bandgaps* de energia direta, enquanto as setas laranja ilustram os *bandgaps* de energia indireta (E_F é o nível de Fermi).

A Figura 5 mostra a densidade de estados total e a densidade de estados parcial do InNbO_4 e InTaO_4 calculada com o potencial BJ. Para ambos os compostos, o topo da Banda de Valência (BV) consiste predominantemente em estados 2p do O (5s do In e 4d/5d do Nb/Ta têm uma contribuição menor). A parte inferior da Banda de Condução (BC), por outro lado, consiste principalmente em estados 4d do Nb no caso do InNbO_4 , e estados 5d do Ta no caso do InTaO_4 . Assim, a parte mais importante e de menor energia dos espectros ópticos desses materiais (mostrados na Figura 5, subseção 3.4) é gerada por transições eletrônicas entre os estados 2p do O e 4d/5d do Nb/Ta. Este fato sublinha a importância das estruturas locais NbO_6 e TaO_6 que desempenham um papel significativo na definição das propriedades ópticas do InNbO_4 e do InTaO_4 , respectivamente. As contribuições mais significativas dos átomos de In estão nos estados ocupados localizados em -12,5 eV, para ambos os materiais. Isso se deve aos orbitais $4d^{10}$ totalmente ocupados do átomo In.

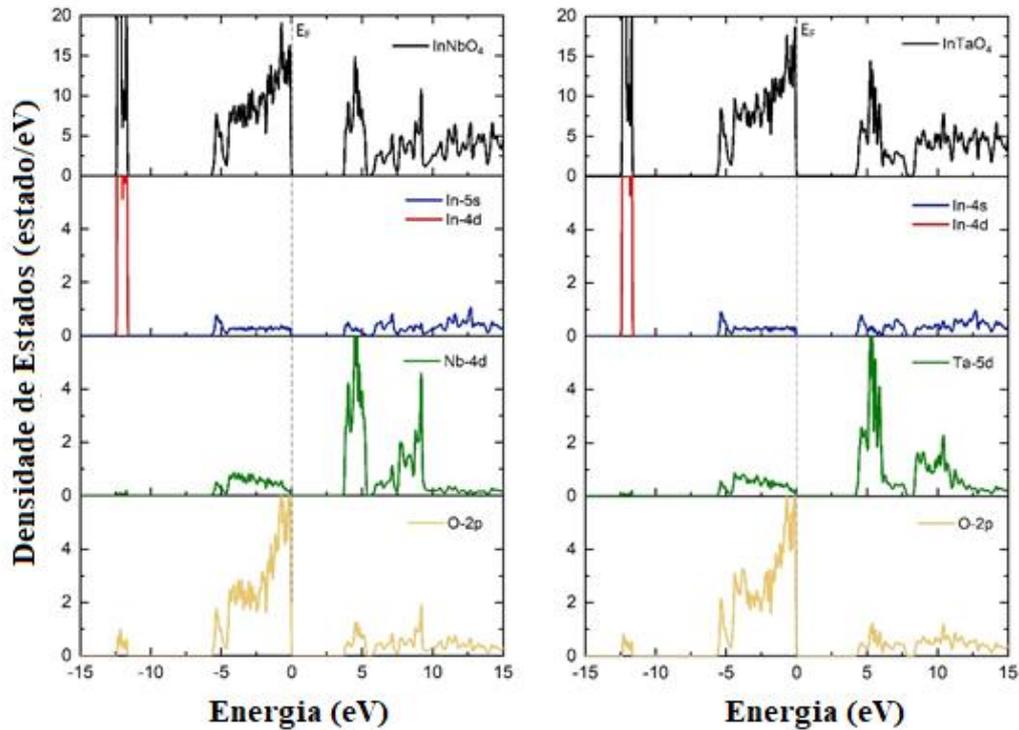


Figura 6. Densidade de estados total (painel superior) e parcial (outros painéis) para InNbO_4 e InTaO_4 calculada com potencial BJ. A linha pontilhada no 0.0 eV corresponde a energia de Fermi.

Cálculos anteriores de DFT-LDA/GGA previram uma composição muito semelhante do topo do BV e do fundo do BC do InNbO_4 e do InTaO_4 (OSHIKIRI, *et al*, 2002; LI, YIN, 2011; BOTELLA, *et al*, 2019). Os presentes cálculos, além de produzirem os diferentes valores de *bandgap*, resultam em pequenas diferenças nos detalhes do DOS (como posições e magnitudes dos picos). A Figura 7 compara o TDOS de ambos os compostos, calculada neste trabalho usando o potencial BJ e funcional GGA-PBEsol.

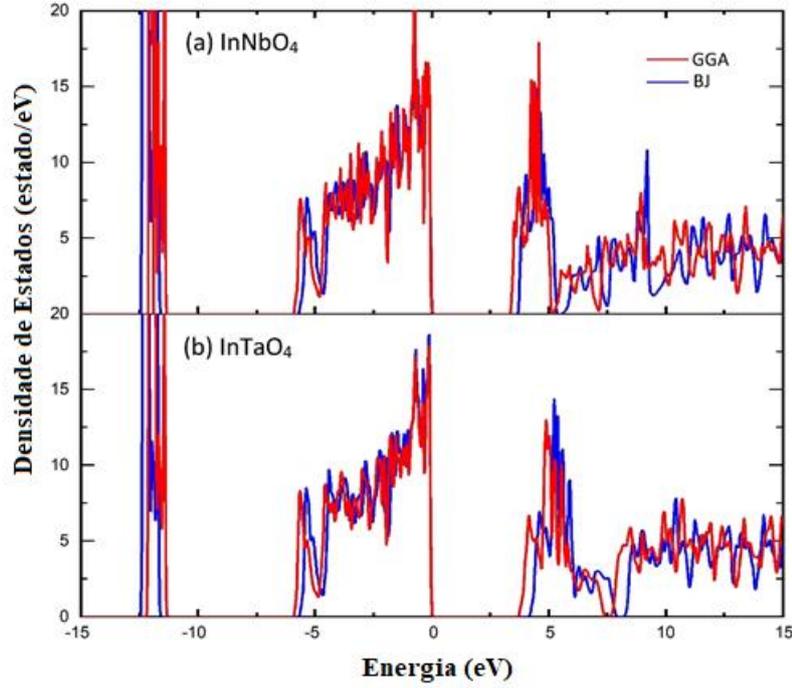


Figura 7. A densidade de estados total do InNbO_4 e do InTaO_4 calculada com o funcional GGA-PBEsol (curva vermelha) e potencial BJ (curva azul).

3.1.3 Propriedades ópticas

Os espectros ópticos foram calculados com base na estrutura eletrônica determinada com o potencial BJ. Devido à estrutura monoclinica do InNbO_4 e InTaO_4 , o tensor dielétrico é não diagonal no sistema de coordenadas cartesianas $\{x, y, z\}$, isto é,

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}(\omega) & \varepsilon_{12}(\omega) & 0 \\ \varepsilon_{21}(\omega) & \varepsilon_{22}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

No entanto, ele pode ser reduzido à sua forma diagonal transformando este sistema de coordenadas em outro $\{x', y', z'\}$ que também é ortogonal e normalmente chamado de sistema de eixos principais, ou seja,

$$\text{Im } \varepsilon'(\omega) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}'(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22}'(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}'(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

onde $\varepsilon_{ij}(\omega)$ e $\varepsilon_{ij}'(\omega)$ representam, respectivamente, $\text{Im } \varepsilon_{ij}(\omega)$ e $\text{Im } \varepsilon_{ij}'(\omega)$ para simplificar a notação. Os autovalores $\varepsilon_{ij}'(\omega)$ são expressos em termos dos componentes $\varepsilon_{ij}(\omega)$, calculados por meio das seguintes fórmulas:

$$\begin{cases} \varepsilon'_{11}(\omega) = \frac{1}{2}[(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) + \sqrt{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})^2 + 4\varepsilon_{12}^2}] \\ \varepsilon'_{22}(\omega) = \frac{1}{2}[(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \sqrt{(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})^2 + 4\varepsilon_{12}^2}] \\ \varepsilon'_{33}(\omega) = \varepsilon_{33} \end{cases} \quad (3.3)$$

Procedimento análogo a esse foi adotado para o estudo das propriedades ópticas do $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ na sua fase monoclinica (LIMA, *et al*, 2009). A Figura 8 mostra as partes reais (Re) e imaginárias (Im) calculadas da função dielétrica (ε), coeficiente de absorção (α , em 10^4 cm^{-1}) e refletividade ao longo do eixo principal (x' , y' e z') para InNbO_4 e InTaO_4 . Não há contrapartida para esses espectros calculados na literatura, seja experimental ou teóricos. No trabalho GGA-PBE (LI, YIN, 2011), os autores não apresentaram os espectros ópticos ao longo dos eixos principais, mas mostraram os espectros dos componentes diagonais (xx, yy e zz) dos componentes ε_{ij} ao longo dos eixos cartesianos. De acordo com nossa descrição eletrônica mostrada na Figura 4, podemos concluir que até 15 eV os espectros ópticos são dominados por transições eletrônicas entre os estados 2p do O e 4d/5d do Nb/Ta. A contribuição da transição eletrônica entre os estados 4d do In e 2p do O passa a ser significativa apenas para as energias dos fótons acima de 15 eV.

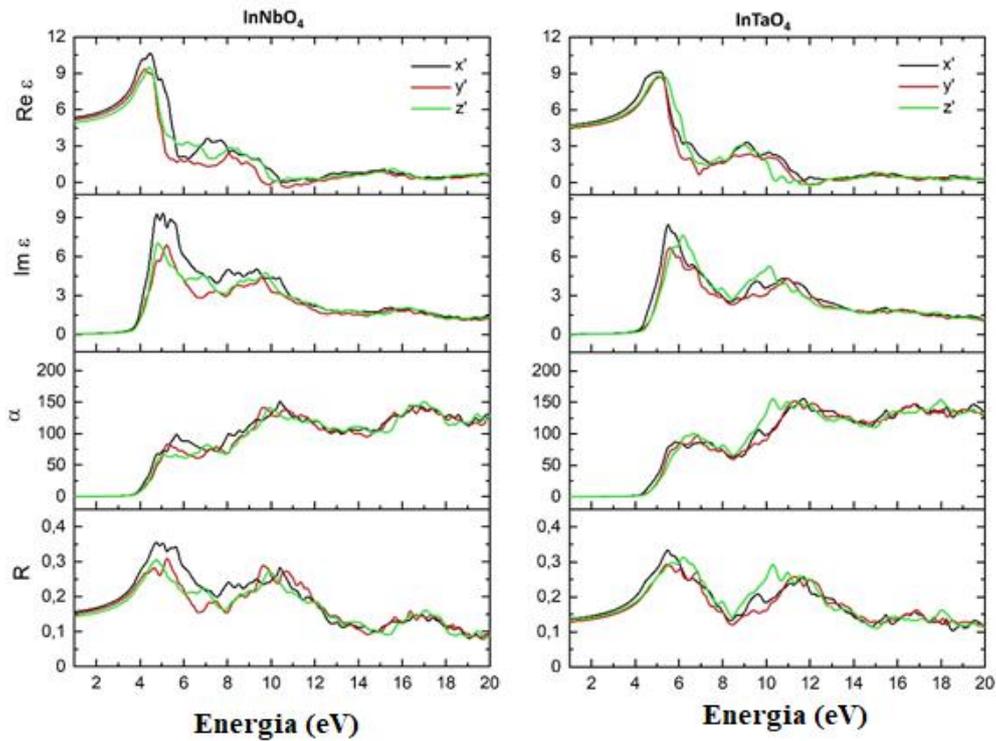


Figura 8. Parte real (Re) e imaginária (Im) da função dielétrica (ϵ), coeficiente de absorção (α , em 10^4 cm^{-1}) e refletividade ao longo dos eixos principais (x' , y' e z') do InNbO_4 (esquerda) e InTaO_4 (direita).

Para validar os espectros ópticos calculados e conseqüentemente a estrutura eletrônica obtida com o potencial BJ, comparou-se a refletividade média ao longo dos eixos principais $\bar{R} = (R'_{xx} + R'_{yy} + R'_{zz})/3$ com a refletividade obtida experimentalmente por Bottela *et al.* (2019) na Figura 9. Além disso, calculou-se também na Fig. 9 o coeficiente de absorção médio ao longo dos eixos principais $\bar{\alpha} = (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz})/3$ e comparamos com a absorbância óptica experimental publicada por Lv *et al.* (2010), no caso do InNbO_4 , e por Malingowski *et al.* (2012), no caso do InTaO_4 .

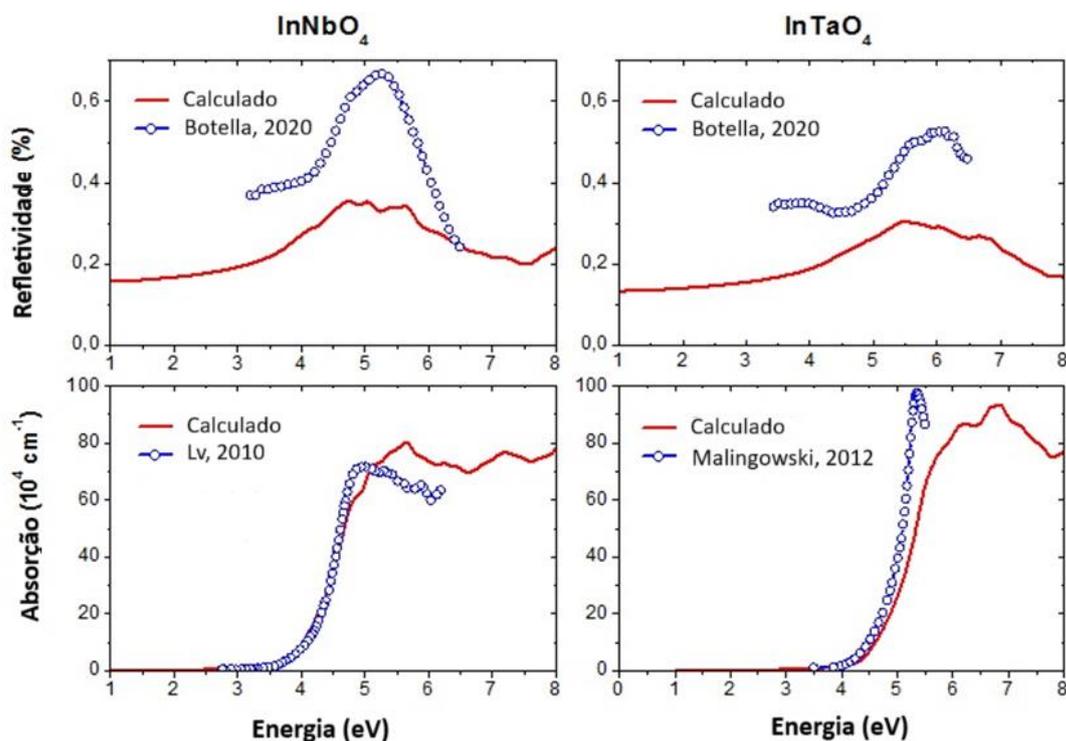


Figura 9. Refletividade e coeficiente de absorção dos compostos InNbO_4 e InTaO_4 , em comparação com espectros experimentais (MALINGOWSKI, 2012; LV, 2010; BOTELLA, 2020).

Na comparação entre os resultados teóricos e experimentais, observou-se a necessidade de um ajuste para permitir uma análise mais clara. Nos dados experimentais, a escala utilizada no eixo y foi arbitrária, o que significa que os valores representaram apenas a tendência qualitativa dos dados, sem uma magnitude absoluta exata. Por outro lado, os resultados teóricos exigiram um processo de escalonamento, no qual os valores do eixo y foram ajustados proporcionalmente, de forma que as duas curvas pudessem ser sobrepostas. Esse escalonamento foi essencial para alinhar ambos os conjuntos de dados, garantindo que as características principais de cada um — como picos, vales e inclinações — pudessem ser comparadas diretamente. Através desse procedimento, foi possível identificar correspondências e possíveis discrepâncias, oferecendo uma visualização clara das semelhanças e diferenças entre o comportamento previsto pela teoria e os dados observados experimentalmente.

Como pode ser visto, os espectros experimentais são disponíveis em uma parte limitada da região ultravioleta. As curvas calculadas em geral concordam com as experimentais (MALINGOWSKI, 2012; LV, 2010; BOTELLA, 2020). As bordas de

absorção óptica calculadas concordam muito bem com as experimentais, especialmente para InNbO₄. Na verdade, o *bandgap* óptico determinado por LV (2010) é de 3,8 eV, enquanto no presente trabalho é de 3,7 eV. Para InTaO₄, o *bandgap* eletrônico calculado é de 4,2 eV, enquanto o experimental é de ~4,0 eV (MALINGOWSKI, 2012). Essa diferença resulta em um ligeiro desvio da curva calculada em relação à experimental. De qualquer forma, é claro que os compostos puros, sem qualquer defeito, não absorvem luz na parte visível do espectro.

3.1.4 Propriedades fotocatalíticas

A eficiência fotocatalítica do semicondutor para divisão da água sob irradiação de luz visível está associada a várias propriedades fundamentais do material como energia de *bandgap*, massa efetiva dos portadores de carga, constante dielétrica, energia de ligação de éxciton etc. Outra propriedade que deve ser avaliada em um material fotocatalisador é à posição relativa do máximo da banda de valência (BV) e parte inferior da banda de condução (BC) (PAN, 2016; LI, *et al*, 2016; HUANG, 2020). Em outras palavras, o nível inferior da banda de condução (BC) deve ser mais negativo que o potencial de redução de H⁺/H₂ (0,0 eV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) em pH=0). Por outro lado, o nível superior do máximo da BV deve ser mais positivo que o potencial de oxidação do O₂/H₂O (1,23 eV em relação ao NHE em pH=0).

A fim de investigar os alinhamentos das bordas da banda para um determinado composto, emprega-se as seguintes fórmulas (LI, *et al*, 2016):

$$\begin{cases} E_{CB} = (\chi_A^a \chi_B^b \chi_C^c)^{1/(a+b+c)} - 0,5E_g + E_0 \\ E_{VB} = E_g + E_{CB} \end{cases} \quad (3.4)$$

onde E_{CB} e E_{VB} são os potenciais das bordas de condução e valência em relação ao NHE, respectivamente. Os χ_A^a , χ_B^b e χ_C^c são as eletronegatividades absolutas dos átomos a, b e c, cujos valores são dados em Pearson (1988), o termo E₀ é o fator de escala que relaciona o potencial redox do eletrodo de referência à escala de vácuo absoluto (-4,5 eV para NHE) e E_g é o *bandgap* de energia do material.

Neste trabalho, para calcular (3.4), empregou-se o *bandgap* de energia de 3,71 eV para InNbO₄ e 4,20 eV para InTaO₄ determinado a partir dos atuais cálculos do potencial BJ. Desta forma, podemos analisar os efeitos dos *bandgaps* de energia realmente calculados nas propriedades fotocatalíticas do InNbO₄ e do InTaO₄, confrontando as conclusões com uma análise anterior que considerou os *bandgaps* ópticos de 2,5 e 2,6 eV.

A Figura 10 ilustra as posições calculadas da borda da banda do InNbO₄ e InTaO₄ com respeito ao NHE. Como pode ser visto, para ambos os materiais o nível inferior da BV é mais negativo que o potencial de redução de H⁺/H₂ e o nível superior da BV é mais positivo que o potencial de oxidação de O₂/H₂O. Isto significa que ambos os materiais exibem um alinhamento de banda dentro dos requisitos para uma fotocatalise eficiente de divisão de água. No entanto, os *bandgaps* dos compostos perfeitamente puros são superiores aos necessários para uma fotocatalise eficiente, uma vez que os materiais absorvem apenas a parte ultravioleta do espectro de energia solar (como mostrado na Figura 6). Portanto, a discussão anterior de Zou *et al.* (2000; 2001; 2002), que caracterizaram o InNbO₄ e o InTaO₄ como materiais fotocatalíticos de luz visível de alta eficiência, referem-se aos compostos contendo defeitos intrínsecos que deveriam ser responsáveis pela absorção óptica da luz visível.

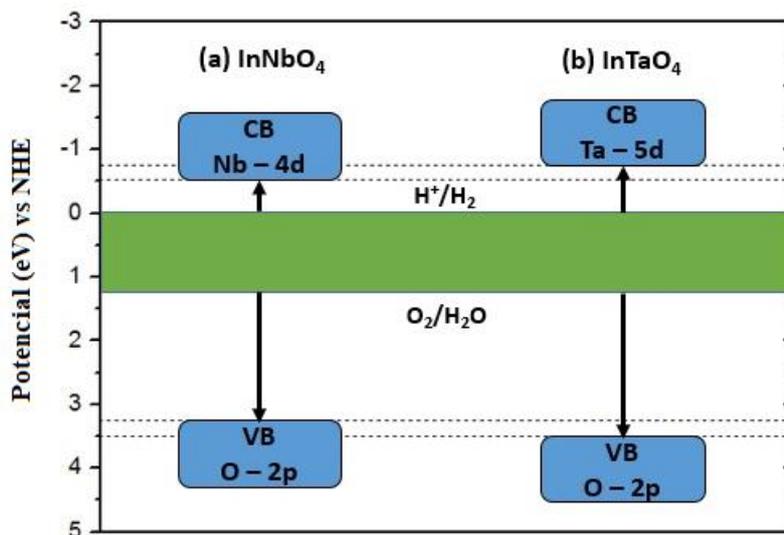


Figure 10. Posições de borda de banda para (a) InNbO₄ e (b) InTaO₄ em comparação com o potencial de redução de H⁺/H₂ (0 eV vs. NHE) e o potencial de oxidação de O₂/H₂O (1,23 eV). O topo da banda de valência de ambos os compostos é formado principalmente pelos estados O – 2p, enquanto a parte inferior da banda de condução é devida aos estados Nb – 4d no caso do InNbO₄ e Ta – 5d no caso do InTaO₄.

3.2 InTaO₄ com vacância de oxigênio

3.2.1 Propriedades estruturais

A célula unitária do InTaO₄ na sua fase cristalina monoclinica (grupo espacial P2c, no. 13) vista ao longo do eixo c é mostrada na Figura 11(a). Os átomos In e Ta são coordenados com seis átomos de oxigênio (Figs. 11b e 11c). Existem duas posições de Wyckoff inequivalentes para o oxigênio: 4g(1) e 4g(2). Os quatro oxigênios situados em 4g(1) são referidos como O1, enquanto os quatro restantes em 4g(2) são denotados como O2. Os átomos de In são coordenados a 4 átomos do tipo O2 e 2 dois átomos do tipo O1, enquanto que o átomo de Ta é coordenado a 2 dois átomos do tipo O2 e 4 átomos do tipo O1.

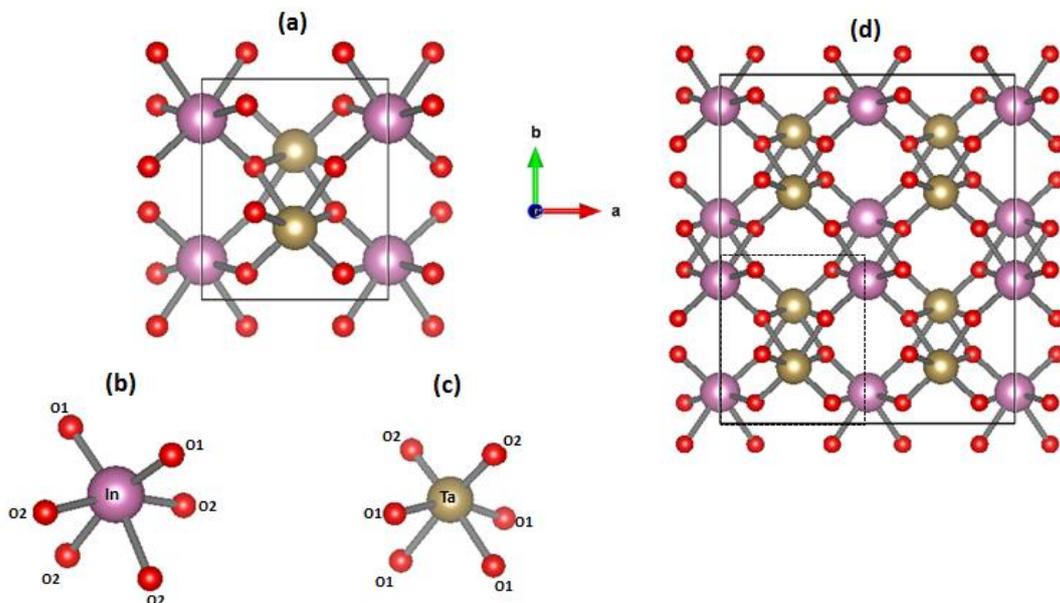


Figura 11. (a) Célula unitária do InTaO₄ puro. (b) e (c) Estruturas locais em torno dos átomos In e Ta. Eles estão ligados a seis átomos de oxigênio formando poliedros InO₆ e TaO₆. O átomo de In está ligado a dois átomos de O1 e quatro átomos de O2, enquanto o átomo Ta está ligado a dois átomos de O2 e quatro átomos de O1. (d) Supercélula 2 x 2 x 2 do InTaO₄ puro.

Para estudar o InTaO₄ com vacância de oxigênio, três sistemas diferentes foram considerados. (1) A supercélula de InTaO₄ puro, gerada pela repetição espacial o longo de a, b e c da célula original, ver Figura 11(d). Essa supercélula contém 96 átomos (In₁₆Ta₁₆O₆₄). (2) A supercélula de InTaO₄ com vacância de O1 (In₁₆Ta₁₆O₆₃ designado por InTaO₄:VO1). (3) A supercélula de InTaO₄ com vacância de O2 (In₁₆Ta₁₆O₆₃

designado por InTaO₄:VO₂). Esses três sistemas demandam um poder computacional bem maior do que aquele utilizado para simular o sistema com apenas a célula primitiva.

O uso de uma supercélula em análises teóricas, especialmente em simulações de materiais com defeitos estruturais, é uma técnica crucial para garantir a precisão dos resultados. Em modelos computacionais que utilizam células unitárias pequenas, os defeitos introduzidos podem interagir uns com os outros devido à proximidade imposta pelas condições de contorno periódicas. Essas interações defeito-defeito indesejadas podem alterar significativamente as propriedades simuladas, levando a resultados distorcidos. Ao aumentar o tamanho da célula através da criação de uma supercélula, os defeitos ficam mais espaçados, diminuindo essas interações artificiais e permitindo uma análise mais fiel ao comportamento real do material. Além disso, a supercélula minimiza os efeitos de borda, que ocorrem quando há limites artificiais no sistema de simulação, assegurando que as condições internas estejam mais próximas de um sistema infinito ou de uma amostra de grande volume.

Dois tipos diferentes de funcionais GGA foram aplicados para otimizar a geometria do InTaO₄ puro, InTaO₄:VO₁ e InTaO₄:VO₂. Uma delas foi devido à parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) (PERDEW, BURKE, ERNZERHOF, 1996), que tem sido amplamente utilizada para estudar a geometria de equilíbrio de materiais, enquanto a outra foi a mais recente parametrização dedicada a sólidos (GGA-PBEsol) (PERDEW, *et al*, 2001). Os resultados para os parâmetros de rede (a , b , c e β) e o volume da célula unitária ($V = abc \sin \beta$) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de rede (a , b , c e β) e volume ($V = abc \sin \beta$) da célula unitária para os compostos InTaO_4 , $\text{InTaO}_4\text{:VO1}$ e $\text{InTaO}_4\text{:VO2}$, calculados usando os funcionais GGA-PBE e GGAPBESol. Estes resultados são comparados com dados experimentais publicados em Malingowski (2012).

	Malingowski (2012)	Pristine		InTaO ₄ :VO1		InTaO ₄ :VO2	
		PBE	PBESol	PBE	PBESol	PBE	PBESol
a (Å)	4,8302	4,9156	4,8740	4,9157	4,8677	4,9161	4,8658
b (Å)	5,7751	5,8379	5,8379	5,9207	5,8449	5,9344	5,8573
c (Å)	5,1571	5,2529	5,1933	5,2565	5,1995	5,2521	5,1942
β (°)	91,42	91,38	91,36	91,23	91,11	91,58	91,51
V (Å³)	143,8	152,6	147,7	152,9	147,9	153,2	148,0

Conforme observado na Tabela 5, a otimização geométrica dos três sistemas é descrita com mais precisão usando a parametrização PBESol. A diferença entre os volumes de células unitárias calculados e experimentais é de apenas 2,7%, 2,8% e 2,9% para InTaO_4 , $\text{InTaO}_4\text{:VO1}$ e $\text{InTaO}_4\text{:VO2}$, respectivamente. A célula unitária é ligeiramente expandida na presença de vacância de oxigênio, um fenômeno também observado em óxidos de perovskita (ASCHAUER, 2013).

A Tabela 6 apresenta os resultados das distâncias interatômicas otimizadas dentro dos poliedros InO_6 e TaO_6 (ver Figuras 11b e 11c), comparados com dados experimentais (MALINGOWSKI, 2012), bem como as distâncias interatômicas dentro dos poliedros InO_5 e TaO_5 em sistemas defeituosos contendo vacâncias de oxigênio. Pode-se concluir que nas estruturas locais, devido a perda de simetria nos sistemas $\text{InTaO}_4\text{:VO1}$ e $\text{InTaO}_4\text{:VO2}$, todas as distâncias In-O e Ta-O são diferentes, enquanto que no InTaO_4 primitivo, elas são divididas em três pares de distâncias iguais. Além disso, todas as distâncias interatômicas In-O e Ta-O dentro dos poliedros InO_5 e TaO_5 aumentam devido ao espaço adicional fornecido pela falta de oxigênio. Esta expansão dos poliedros InO_5 e TaO_5 defeituosos é responsável por um ligeiro aumento nos volumes de $\text{InTaO}_4\text{:VO1}$ e $\text{InTaO}_4\text{:VO2}$ em comparação com InTaO_4 , conforme relatado na Tabela 5. Por fim, o arranjo espacial dos oxigênios dentro dos poliedros

InO₅ e TaO₅ difere entre InTaO₄:VO1 e InTaO₄:VO2 (conforme evidenciado pelas diferentes distâncias interatômicas In-O e Ta-O). Isso é esperada uma vez que a vacância O1 está mais próxima do átomo In do que do átomo Ta, enquanto no caso da vacância O2 o oposto é verdadeiro. Devido a esta razão, deve-se esperar propriedades eletrônicas e ópticas ligeiramente diferentes para estes dois sistemas com suas respectivas vacâncias de oxigênio.

Tabela 6. Distâncias interatômicas (em Å) dentro dos poliedros InO₆ e TaO₆ no InTaO₄ puro, juntamente com as distâncias interatômicas dentro dos poliedros InO₅ e TaO₅ nos sistemas InTaO₄:VO1 e InTaO₄:VO2. A primeira coluna mostra os dados experimentais do Malingowski (2012).

	Malingowski (2012)	Pristine	InTaO₄:VO1	InTaO₄:VO2
In – O1	2,1165	2,1507	-	2,2308
In – O1	2,1165	2,1507	2,3179	2,2658
In – O2	2,1419	2,1694	2,3310	2,3216
In – O2	2,1419	2,1694	2,3456	2,3811
In – O2	2,2244	2,2508	2,4072	2,5045
In – O2	2,2244	2,2508	2,8598	-
Ta – O2	1,8891	1,9928	1,8588	-
Ta – O2	1,8891	1,9928	1,8948	1,8821
Ta – O1	1,9850	1,9027	1,9716	1,9475
Ta – O1	1,9850	1,9027	1,9808	1,9547
Ta – O1	2,1253	2,1237	2,0806	1,9744
Ta – O1	2,1253	2,1237	-	2,1006

3.2.2 Energia de formação da vacância

Para verificar se a vacância de O1 é mais energeticamente favorável de ocorrer em comparação com a vacância de O2, comparou-se as energias de formação das vacâncias utilizando a fórmula:

$$E_f(VO_i) = E(\text{InTaO}_4: VO_i) + \mu(O) - E(\text{InTaO}_4) \quad (3.2)$$

onde $E_f (VO_i)$ é a energia de formação da vacância O_i , $E(InTaO_4)$ e $E(InTaO_4: VO_i)$ são as energias totais da célula primitiva sem vacância e da supercélula contendo vacâncias, respectivamente, e $\mu(O)$ é o potencial químico do oxigênio que é removido da supercélula original. Subtraindo as fórmulas para $i = 1$ e $i = 2$ e substituindo as energias calculadas das supercélulas contendo vacâncias, o seguinte resultado é obtido:

$$E_f (VO_1) - E_f (VO_2) = E(InTaO_4: VO_1) - E(InTaO_4: VO_2) = 0,258 \text{ eV} \quad (3.3)$$

Este resultado demonstra que a energia de formação da vacância O1 é menor que a da vacância O2, e isto pode levar a maior concentração de vacâncias O1 em no composto InTaO₄. Outra forma de determinação da energia de formação da vacância de oxigênio no sistema em estudo é levando em consideração o limite superior do potencial químico dos oxigênios calculando-os a partir da energia total de uma molécula de O₂.

3.2.3 Propriedades eletrônicas

A Figura 12 mostra as estruturas de bandas do InTaO₄, InTaO₄:VO₁ e InTaO₄:VO₂ ao longo de algumas direções de alta simetria na zona de Brillouin. Para o material puro, o *bandgap* $\Gamma \rightarrow \Gamma$ direto calculado é de 4,25 eV, coincidindo com o pico do início da absorção óptica relatado por Li *et al.* (2019) (4,30 eV) e Ullah *et al* (2012) (4,36 eV).

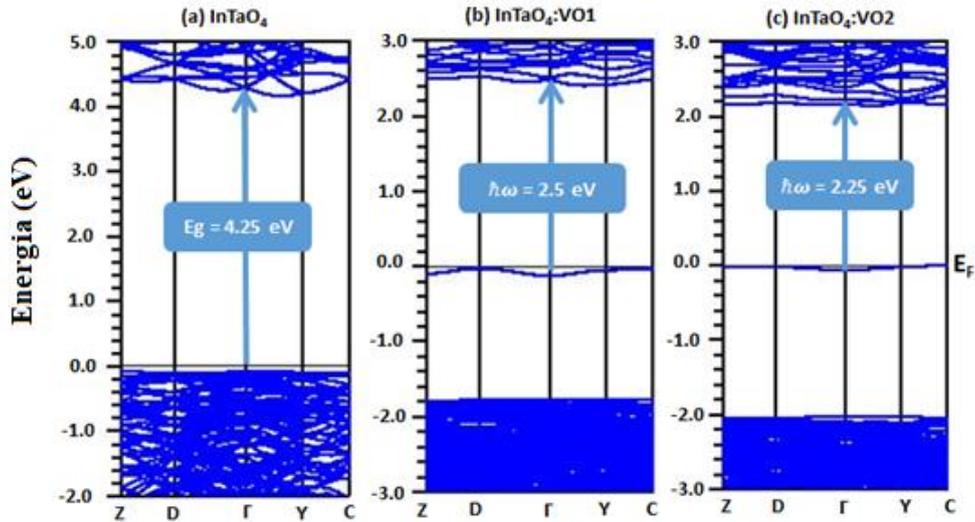


Figura 12. Estruturas de bandas do (a) InTaO_4 puro, (b) $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$ e (c) $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$ ao longo de algumas direções de alta simetria na zona de Brillouin. A energia de Fermi (E_F) é definida como zero, conforme marcado pelas linhas pretas horizontais.

Nos sistemas com vacâncias de oxigênio, uma banda ocupada adicional (Estado de Defeito, ED) emerge dentro do *bandgap* original do material puro. A presença desta banda reduz os valores de *bandgap* para 2,50 eV e 2,25 eV para $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$ e $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$, respectivamente (em ambos os casos, considerando a transição $\Gamma \rightarrow \Gamma$). Estes valores são consistentes com o *bandgap* óptico de 2,6 eV, correspondendo a um menor pico do início da absorção óptica do InTaO_4 , determinado experimentalmente por Zou *et al.* (2001) e Ye *et al.* (2002).

A origem desses estados pode ser elucidada através da análise da densidade de estados eletrônicos, conforme ilustrado na Figura 13. A Figura 13 apresenta apenas a DOS para o $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$, pois o DOS do $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$ apresenta características muito semelhantes. O topo da banda de valência é dominado por estados 2p do O, enquanto a parte inferior da banda de condução é composta principalmente por estados 5d do Ta hibridizados com uma pequena fração de estados 2p do O, como demonstrado em Alves, *et al.* (2022). O estado de defeito consiste principalmente em estados 6s do In hibridizados com uma pequena quantidade de estados 2p do O e 5d do Ta. A presença da vacância de O na vizinhança do InO_6 cria um espaço onde o In 6s não participa de reação de formação de ligação, se difundindo na região vazia, afastando-se do íon In. Como consequência, o In 6s torna-se menos fortemente ligado, levando a um aumento

na sua energia e fazendo com que os estados 6s se desloquem para dentro do intervalo de *bandgap*.

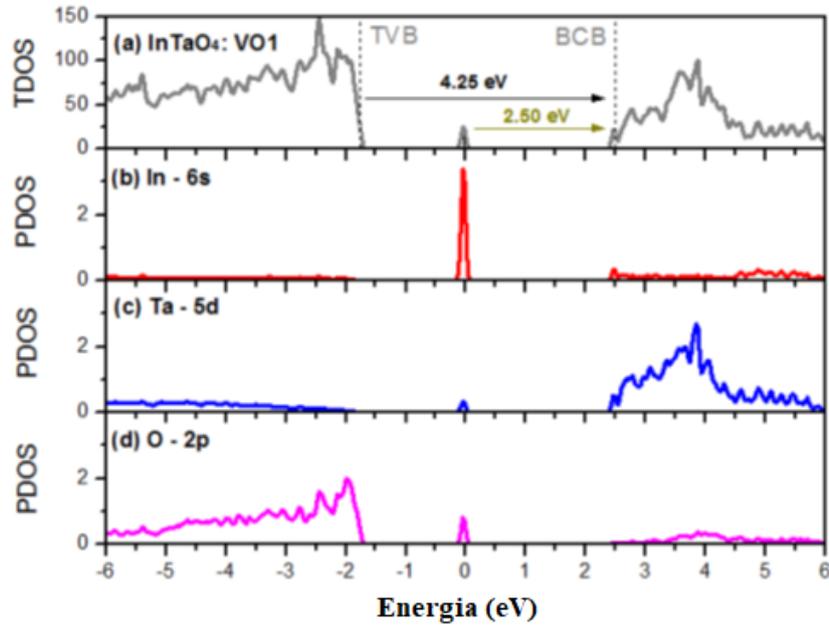


Figura 13. (a) Densidade de estados total (TDOS – em estados/eV) e (b)-(d) densidade de estados parcial (PDOS – em estados/átomo/eV) do InTaO₄ com vacância de O₁. As abreviaturas TVB e BCB denotam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

A TDOS apresentado na Fig. 13 concorda qualitativamente com a TDOS publicado anteriormente por Chang *et al.* (2004), embora apresentando algumas diferenças que impactam na descrição da absorção óptica do material. A principal diferença refere-se aos valores de *bandgap* denotados por transições do TVB para o BCB e do DS para o BCB. Os valores calculados aqui são 4,25 eV e 2,50 eV, respectivamente, que estão mais alinhados com os dados experimentais (CHANG *et al.* 2004). Essas diferenças podem ser atribuídas principalmente às diferentes escolhas do funcional de troca e correlação empregado nos cálculos (GGA em Chang *et al.* (2004), e BJ em BECKE, JOHNSON, 2006; TRAN, BLAHA, SCHWARZ, 2007) no presente trabalho).

3.2.4 Propriedades ópticas

Os espectros de absorção óptica do InTaO_4 , $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$ e $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$ puros foram calculados a partir da fórmula (2.31), envolvendo as componentes da parte imaginária do tensor dielétrico. É visto que a componente ϵ_{xy} é muito pequena em comparação com as componentes diagonais. Como os espectros experimentais foram registrados usando luz não polarizada, calculamos o valor médio dos componentes diagonais $\bar{\epsilon}_2 = [\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}]/3$ e comparamos com dados experimentais.

A Figura 14 (a) ilustra a componente imaginária do tensor dielétrico ($\bar{\epsilon}_2$) calculado para os sistemas: InTaO_4 , $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$ e $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$. Estes espectros são comparados com dados experimentais em ZOU (2001) e ULLAH, *et al.* (2012). Para maior clareza, as Figuras 14 (b) e 14 (c) mostram o esquema de transições eletrônicas que geram as componentes dos picos de absorção óptica.

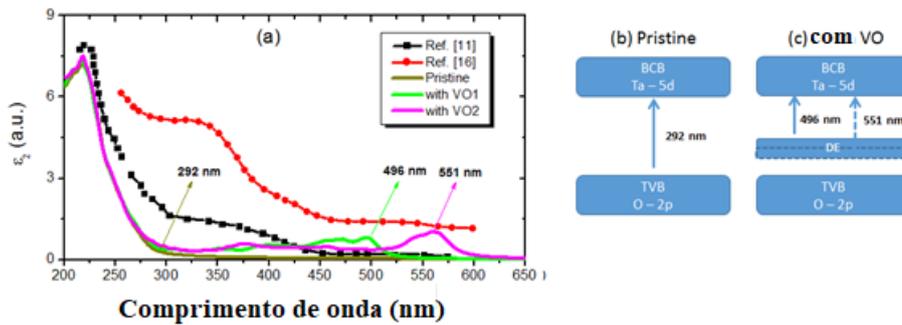


Figura 14. (a) As componentes imaginárias do tensor dielétrico (em unidades arbitrárias) de InTaO_4 , $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$ e $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$. Curvas experimentais são obtidas em ZOU (2001) e ULLAH, *et al.* (2012). (b) – (c) Representações esquemáticas dos arranjos de bandas nos três sistemas investigados.

A análise dos dados apresentados na Fig. 14 permite-nos concluir que o início de absorção óptica de maior energia, correspondente às transições eletrônicas $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$, foi reproduzido com precisão pelos cálculos: a borda de absorção experimental é de 284 nm (4,36 eV) (ULLAH, *et al.* 2012) enquanto o valor calculado é de 292 nm (4,25 eV).

A borda de absorção óptica calculada devido à vacância de O1 é determinada em 496 nm (2,5 eV), também em boa concordância com o valor determinado experimentalmente de 477 nm (2,6 eV) (ZOU 2001). A curva de absorção calculada

estende-se até aproximadamente 350 nm, coincidindo com uma grande extensão da parte crescente da curva experimental, de 477 nm a aproximadamente 325 nm.

Portanto, a absorção devido à vacância de O1 ocorre aproximadamente no mesmo intervalo de comprimento de onda em que o experimento registra a absorção devido a algum defeito intrínseco. Consequentemente, pode-se concluir que um desses defeitos é certamente a vacância de O1. Porém, como a curva de absorção devido à vacância de O1 diminui à medida que o comprimento de onda diminui, ao contrário da curva experimental, a presença de outro tipo de defeito no InTaO₄ não pode ser excluída. Uma das possibilidades é a formação de exciton, conforme sugerido por Li *et al.* (2011).

A análise desse tipo de defeito, entretanto, não pode ser acessada por cálculos de DFT, pois envolve interação elétron-buraco, que é uma propriedade de estado excitado (AMBROSCH-DRAXL, SOFO, 2006). Um estudo experimental recente (GARG, *et al.* 2023), conduzido em compostos isoestruturais de InNbO₄ e ScNbO₄, determinou pequenas energias de ligação de excitons (70 meV e 120 meV respectivamente). Isto é uma indicação de que no InTaO₄ a energia de ligação do exciton também deve ser pequena, muito menor do que o previsto por Li *et al.* (2011), e provavelmente não pode produzir absorção óptica na faixa visível.

A curva de absorção óptica calculada devido à vacância de O2 não apresenta grande concordância com os dados experimentais (ZOU ,2001; ULLAH, *et al.* 2012). Seu pico pronunciado, centrado em 551 nm, não é registrado pelo experimento. A razão para isto pode ser a possibilidade de que, durante o crescimento do cristal InTaO₄, seja criada uma concentração muito maior nas vacâncias de O1 em comparação com as vacâncias de O2. Essa conclusão é motivada pelo fato de termos encontrado uma energia de formação maior para as vacâncias de O2 do que para as de O1 (seção 3.2.2).

Por fim, a Figura 15 mostra os espectros dos componentes diagonais do tensor dielétrico para os casos: InTaO₄:VO₁ e InTaO₄:VO₂. Esses espectros são diretamente proporcionais à absorção óptica de luz do composto polarizada ao longo dos eixos cristalinos x- ($\epsilon_{2(xx)}$), y- ($\epsilon_{2(yy)}$) e z- ($\epsilon_{2(zz)}$).

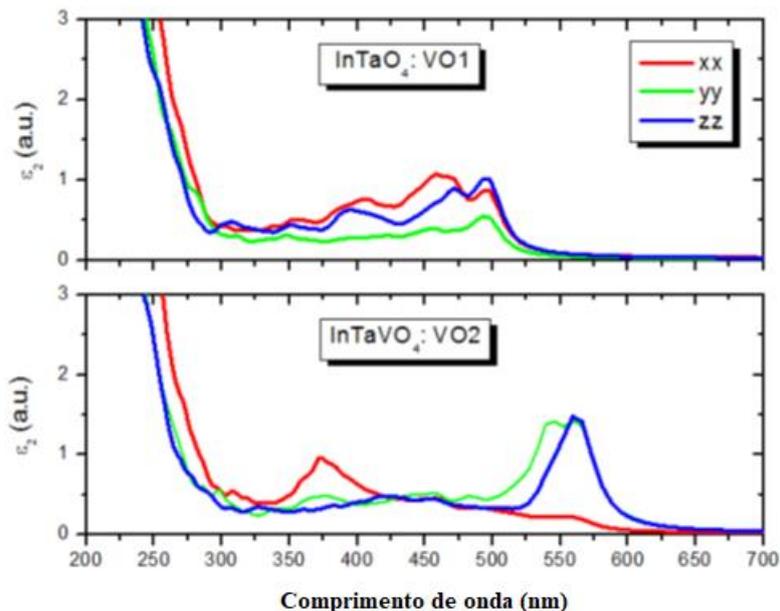


Figura 15. Espectros de absorção óptica do $\text{InTaO}_4:\text{VO}_1$ e $\text{InTaO}_4:\text{VO}_2$ exibindo a resposta do composto à luz polarizada ao longo dos eixos cristalinos x, y e z.

Como pode ser visto na Figura 15, o espectro de absorção óptica na faixa do visível, atribuído à presença de vacâncias de O_1 e O_2 , apresenta comportamento anisotrópico. Dada a ausência de espectros ópticos polarizados registrados experimentalmente, a Figura 15 fornece uma previsão teórica deles.

Um fato importante a ser comentado é que a presença de vacâncias de oxigênio no InTaO_4 pode favorecer a adsorção de moléculas de O_2 na superfície, facilitando a redução do O_2 por elétrons aprisionados para gerar radicais superóxido. Este fenômeno desempenha um papel fundamental na oxidação de poluentes orgânicos, como previsto anteriormente no composto fotocatalítico Bi_2WO_6 (ZHANG, *et al.* 2011).

3.2.5 Propriedades fotocatalíticas

A figura 16 mostra o alinhamento das bordas da banda de condução e de valência do InTaO_4 com vacância de oxigênio comparada com a de alguns semicondutores famosos, situando-as em relação ao potencial do Eletrodo de Hidrogênio Padrão (EHP). As posições das bordas das bandas de condução e de valência, como já discutido, determinam a capacidade de um semicondutor de realizar reações de oxidação e redução. Para a divisão da água, por exemplo, é essencial que a

banda de condução esteja acima do potencial da reação de redução do H^+ a H_2 , e a banda de valência esteja abaixo do potencial de oxidação da água a O_2 (BAHERS, 2019). A seleção de materiais para aplicações em fotoeletrocatalise é guiada, em parte, por essas posições de banda. Materiais cujas bandas estejam bem alinhadas com os requisitos termodinâmicos para uma dada reação são considerados promissores para o desenvolvimento de dispositivos eficientes.

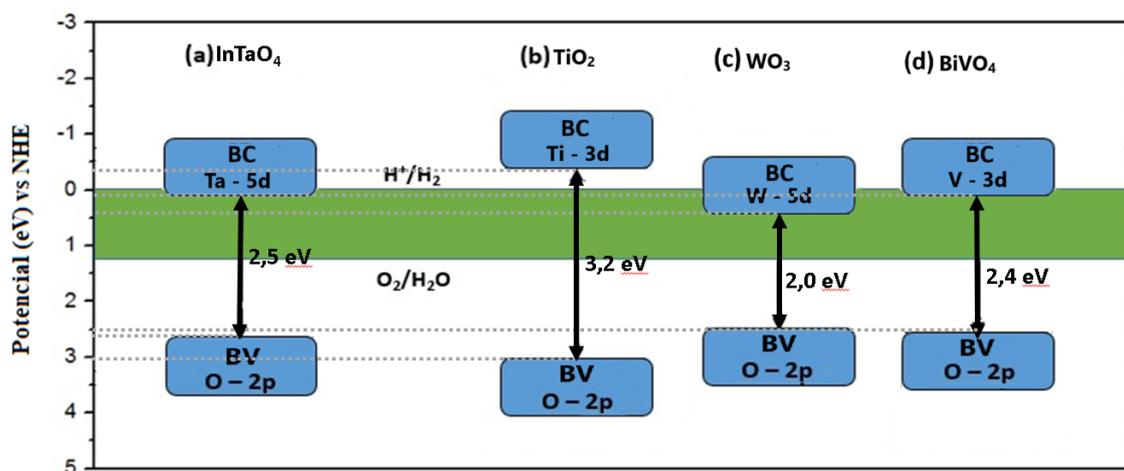


Figura 16. Posições de banda com relação à referência EHP de vários semicondutores usados para fotoeletrocatalise. Figura adaptada BAHERS, 2019.

A inclusão do composto $InTaO_4$ com vacância de oxigênio em uma análise comparativa das posições de banda em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Padrão (SHE) oferece informações importantes sobre seu potencial em aplicações de fotoeletrocatalise. As bordas das bandas de valência e de condução do $InTaO_4$, posicionadas em 2,4 eV e -0,1 eV, respectivamente, demonstram um alinhamento notável com os potenciais eletroquímicos necessários para reações de oxidação e redução, essenciais para processos como a divisão da água.

A banda de valência, situada a 2,4 eV em relação ao SHE, indica que os buracos gerados possuem energia suficiente para promover a oxidação da água, uma vez que este valor está adequadamente posicionado abaixo do potencial de oxidação da água a oxigênio (aproximadamente 1,23 eV). Isso sugere que o $InTaO_4$ com vacância de

oxigênio pode facilitar eficientemente a geração de O_2 , um aspecto crucial para a fotoeletrocatalise.

Por outro lado, a banda de condução, posicionada ligeiramente abaixo do nível do SHE, em $-0,1$ eV, revela que os elétrons nesta banda possuem energia adequada para realizar a redução de íons H^+ em H_2 , o que é essencial para a produção de hidrogênio. A proximidade da banda de condução ao potencial de redução do hidrogênio sugere que o $InTaO_4$ com vacância de oxigênio poderia atuar de forma altamente eficiente na geração de H_2 .

Comparado com outros semicondutores já amplamente estudados (BAHERS, 2019), as bandas de $InTaO_4$ com vacância de oxigênio estão estrategicamente alinhadas com os requisitos termodinâmicos para a realização das reações de oxidação e redução envolvidas na fotoeletrocatalise. Isso coloca este composto como um candidato promissor para futuras investigações e potencialmente para o desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos eficientes. A combinação dessas propriedades sugere que o $InTaO_4$ com vacância de oxigênio pode alcançar um desempenho comparável ou até superior aos materiais tradicionalmente utilizados em sistemas de divisão da água e outras aplicações fotoeletroquímicas.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, empregamos cálculos baseados em DFT para estudar propriedades eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas dos compostos InNbO_4 e InTaO_4 que são famosos materiais fotocatalíticos. Um dos objetivos desse estudo é esclarecer a questão do valor do *bandgap* dos compostos puros (sem qualquer defeito), ainda debatida na literatura. Uma série de potenciais modernos de troca e correlação especialmente designados para melhorar a descrição do *bandgap* em semicondutores foram testados. Ao comparar os *bandgaps* calculados e determinados experimentalmente, concluímos que o potencial Becke-Johnson foi o mais bem-sucedido, produzindo valores de *bandgap* de 3,71 eV e 4,20 eV para o InNbO_4 e InTaO_4 respectivamente. Utilizando este potencial, calculamos e analisamos a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas de ambos os compostos. Os espectros calculados de refletividade e coeficiente de absorção concordam muito bem com os dados experimentais disponíveis, fato que leva à conclusão de que o potencial BJ descreve corretamente as propriedades eletrônicas do InNbO_4 e do InTaO_4 , muito melhor do que os estudos teóricos anteriores. Finalmente, as eficiências fotocatalíticas de ambos os compostos foram analisadas calculando suas posições nas bordas da banda em relação à redução de H^+/H_2 e ao potencial de oxidação de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Concluiu-se que seus alinhamentos de bandas são adequados para fotocatalise eficiente de divisão de água. No entanto, devido aos seus grandes *bandgaps*, os materiais puros não devem absorver luz na parte visível do espectro solar.

Além disso, investigamos a influência das vacâncias de oxigênio nas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do InTaO_4 . Nosso foco foi principalmente na análise do espectro de absorção óptica na faixa do visível, pois é nessa faixa do espectro que se tem interpretações controversas na literatura. Usando uma simulação de supercélula $2 \times 2 \times 2$ (compreendendo 96 átomos), examinamos dois tipos de vacâncias isoladas de oxigênio, O1 e O2, posicionadas em 4g(1) e 4g(2), respectivamente. A otimização da geometria das supercélulas foi realizada usando os funcionais de correlação de troca GGA-PBE e GGA-PBEsol, com o último produzindo parâmetros de rede e posições atômicas que se aproximavam melhor dos dados experimentais. A estrutura eletrônica e os espectros de absorção óptica foram calculados usando o potencial Becke-Johnson que levou a um intervalo entre o topo da banda de valência e o

fundo da banda de condução de 4,25 eV, em boa concordância com o dado experimental (4,36 eV). A presença de vacâncias de O1 ou O2 levou à formação de estados de defeito dentro do *bandgap*, consistindo principalmente nos estados de In 6s- e O 2p. A comparação dos espectros ópticos calculados e experimentais levou à conclusão de que apenas a absorção devido às vacâncias de O1 correspondia à curva experimental na faixa visível. Por outro lado, a absorção óptica devido a vacâncias de O2 se desvia mais do resultado experimental. Verificou-se que a absorção óptica induzida por O1 e O2 tem comportamento anisotrópico. O presente estudo aumenta nossa compreensão da atividade fotocatalítica do InTaO₄ sob exposição à luz visível, sugerindo que a absorção na faixa visível é induzida principalmente pela presença de vacâncias do tipo O1.

Planeja-se continuar a investigação desses sistemas a fim de melhorar sua compreensão no âmbito de suas propriedades ópticas e fotocatalíticas. Um primeiro estudo que se pretende realizar é o de simular defeito do tipo Frenkel e avaliar seus efeitos no espectro de absorção óptica desses materiais. Também, pretende-se calcular a energia de ligação do par elétron buraco que é formado no processo de absorção de radiação desses sistemas. Outra linha interessante que pretende-se seguir é o estudo desses materiais sob pressão hidrostática que tem se revelado um caminho alternativo na redução da energia de *bandgap* e no aumento da eficiência fotocatalítica do material sob irradiação de luz solar.

REFERÊNCIAS

ALVES, L.L., SOUZA, J.S., LIMA, A.F., LALIC, M.V., **Electronic, optical, and photocatalytic properties of the wolframite InNbO₄ and InTaO₄ compounds.**

Optical Materials. Vol. 123, January 2022, 111781.

AMBROSCH-DRAXL, C., SOFO, J. O. **Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane-wave method.** Computer Physics

Communications. Volume 175, Issue 1, 1 July 2006, Pages 1-14.

ASCHAUER, U., R. *et al.* **Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in CaMnO₃,** Phys. Rev. B 88 (2013) 054111.

ATKINS. P.; FRIEDMAN. R. **Molecular Quantum Mechanics.** OXFORD University Press, 2010.

BAHERS, T.; TAKANABE, K. **Combined theoretical and experimental characterizations of semiconductors for photoelectrocatalytic applications,** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Volume 40, 2019, Pages 212-233, ISSN 1389-5567.

BLAHA, P., SCHWARZ, K., TRAN, F., *et al.*, **WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids.** J. Chem. Phys. 152 (2020) 074101.

BORLIDO, P., SCHMIDT, J., HURAN, A. W. *et al.* **Exchange-correlation functionals for band gaps of solids: benchmark, reparametrization and machine learning.** npj Comp. Mater. 6 (2020) 96.

BLAHA, P., SCHWARZ, K., MADSEN, G. K. H., *et al.*, **WIEN2k: an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**, Vienna University of Technology, Austria, 2018.

BLAHA, P., SCHWARZ, K., TRAN, F. *et al.* **WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids**. J. Chem. Phys. 152 (2020) 074101.

BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. **A simple effective potential for exchange**. The Journal of Chemical Physics, v. 124, p. 221101, 2006.

BAHERS, T. Le, TAKANABE, K., **Combined theoretical and experimental characterizations of semiconductors for photoelectrocatalytic applications**. J Photochem Photobiol C 40 (2019) 212.

BOTELLA, P., ENRICH, F., VOMIERO, A. *et al.* **Investigation on the Luminescence Properties of InMO₄ (M = V⁵⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) Crystals Doped with Tb³⁺ or Yb³⁺ Rare Earth Ions**. ACS Omega 5 (2020) 2148.

BOTELLA, P., ERRANDONEA, D., GARG, A. B. *et al.* **High-pressure characterization of the optical and electronic properties of InVO₄, InNbO₄, and InTaO₄**. SN Appl. Sci. 1 (2019) 389.

BIRCH, F. **Finite elastic strain of cubic crystals**. Physical Review, v. 71, p. 809–824, 1947.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. **Zur Quantentheorie der Molekeln** Ann. Phys., v. 84, p. 457, 1927.

BYRNEA, C.; SUBRAMANIAN, G.; Suresh C. **Recent advances in photocatalysis for environmental applications** - Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 3531–3555

COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, v. 4, n. 0, p. 41, 2002.

CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. **Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method**. *Physical Review Letters*, v. 45, p. 566-569, 1980.

CARVALHO, I.P.; LIMA A.F.; LALIC, M.V. **Theoretical study of electronic and optical properties of the scheelite MWO_4 ($M = Ca, Sr$ or Ba) compounds by applying the modified Becke-Johnson exchange-correlation potential**. *Optical Materials*, v. 92, p. 187-194, 2019.

CLARK, S. J., SEGALL, M. D., PICKARD, C. J. *et al.* **First principles methods using CASTEP**. *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (2005) 567.

CHANG, H., KONG, K., CHOI, Y.S., *et al.* **Electronic structures of $InTaO_4$, a promising photocatalyst**, *Chem. Phys. Lett.* 398 (2004) 449.

DOUMONT, J.; TRAN, F.; BLAHA, P. **Limitations of the dft-1/2 method for covalent semiconductors and transition-metal oxides**. *Phys. Rev. B.*, v. 99, p. 115101, 2019.

DENG, Y., ZHAO, R. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment**. *Curr Pollution Rep* 1, 167–176 (2015).

FRIEDRICH, C., BETZINGER, M., SCHLIPF, M. *et al.* **Hybrid functionals and GW approximation in the FLAPW method.** *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 293201.

FENG, H., HOU, D., HUANG, Y., HU, X. **Facile synthesis of porous InNbO₄ nanofibers by electrospinning and their enhanced visible-light-driven photocatalytic properties.** *Alloys Compd.* 592 (2014) 301–305.

FRANCHINI, C. **Hybrid Functionals Applied to Perovskites.** *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 26, p. 253202, 2014.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode** *Nature*, 238, 37–38 (1972).

FOX, M. **Optical properties of solids**, 1st edition, Oxford University Press, 2001.

GARG, A. B. *et al.* **Pressure-Driven Isostructural Phase Transition in InNbO₄: In Situ Experimental and Theoretical Investigations**, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 542.

GARG, A. B., VIE, D., RODRIGUES, P. –H., **Accurate Determination of the Bandgap Energy of the Rare-Earth Niobate Series.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14 (2023) 1762.

GRITSENKO, O. *et al.* **Self-consistent approximation to the Kohn-Sham exchange potential.** *Phys. Rev. A*, v. 51, p. 1944, 1995.

GREEN, S. **Calculated properties for no X₂I^{II} and A₂Σ⁺.** *Chem. Phys. Lett.*, v. 13, 1972.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review*, v. 136, p. 864-871, 1964.

HUANG F., WANG, M. **Highly selective semiconductor photocatalysis for CO₂ reduction.** Journal of Materials Chemistry A, (2023). 11(12), 12539-12558.

HUANG, B., HART, J. N., **DFT study of various tungstates for photocatalytic water splitting.** Phys. Chem. 22 (2020) 1727-1737.

HAAS, P., TRAN, F., BLAHA, P., **Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals.** Phys. Rev. B 79 (2009) 085104.

HONARMANDRAD, Z., SUN, X., WANG, Z., NAUSHAD, M., *et al*, **Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – A review,** Water Resources and Industry, Volume 29, 2023, 100194, ISSN 2212-3717,

IRIE, H., HASHIMOTO, K., **Visible Light-Sensitive InTaO₄-Based Photocatalysts for Organic Decomposition.** J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 3137.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry.** 2^a. Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

KAIDAR A., VAN HULLEBUSCH, E. D., CASSIR, M., BERMOND, A., **Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review,** Journal of Hazardous Materials, Volume 178, Issues 1–3, 2010, Pages 10-28, ISSN 0304-3894.

KALLAWAR, G. A., BARAI, D. P., BHANVASE, B. A. **Bismuth titanate based photocatalysts for degradation of persistent organic compounds in wastewater: A comprehensive review on synthesis methods, performance as photocatalyst and challenges.** J. Clean. Prod. 318 (2021) 128563.

KIRCHNER-HALL, N.E.; ZHAO, W.; XIONG, Y.; *et al.* **Extensive Benchmarking of DFT+U Calculations for Predicting Band Gaps.** Appl. Sci. 2021, 11, 2395.

KOHANOFF, J. **Electronic structure calculations for solids and molecules.** 1^a. ed. New York: Cambridge University Press, 2005.

KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. **Improving the modified Becke-Johnson exchange potential.** Phys. Rev. B, v. 85, p. 155109, 2012.

KUISMA, M. *et al.* **Kohn-Sham potential with discontinuity for band gap materials.** Phys. Rev. B, v. 82, p. 115106, 2010.4

KOHN, W., SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

KOLLING, D. D., HARMON, B. N., **A technique for relativistic spin-polarised calculations.** J. Phys. C 10 (1977) 3107.

LANGRETH, D. C.; MEHL, M. J. **Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties.** Physical Review B, v. 28, p. 1809-1834, 1983.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry.** 5ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.

LI, G.-L., YIN, Z. **Theoretical insight into the electronic, optical and photocatalytic properties of InMO₄ (M = V, Nb, Ta) photocatalysts.** Phys. Chem. 13 (2011) 2824–2833.

LI, S., QIN, H., WANG, C. *et al.* **Highly efficient NaTaO₃ for visible light photocatalysis predicted from first principles.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells 149 (2016) 97–102.

LI, C., HSIEH, J. J.-H., HSUEH, H., **Photocatalytic study for indium tantalum oxide thin film in visible light.** J. Vac. Sci. Technol. A 37(2019) 021515.

LV, J., KAKO, T., ZOU, Z., YE, J. **Enhanced N-doping efficiency and photocatalytic H₂ evolution rate of InNbO₄ by mechanochemical activation.** J. Mater. Res. 25 (2010) 159-166.

LI, G.-L., YIN, Z. **Theoretical insight into the electronic, optical and photocatalytic properties of InMO₄ (M = V, Nb, Ta) photocatalysts.** Phys. Chem. 13 (2011) 2824–2833.

LIMA, A. F., SOUZA, S. O., LALIC, M. V., **Theoretical analysis of optical characteristics of the alpha spodumene in ultraviolet region.** Opt. Mat. 31 (2009) 1478-1482.

LIMA, A.F. LALIC M.V. **First-principles study of the BiMO₄ antisite defect in the Bi₁₂MO₂₀ (M=Si, Ge, Ti) sillenite compounds.** J. Phys.: Condens. Matéria 25 495505 2013.

LIMA, A F., SOUZA, J. S. **Application of on-site hybrid exchange and correlation functional in the study of multiferroic R_{3c} BiFeO₃ compound,** Computational Materials Science, Volume 226, 2023, 112254, ISSN 0927-0256.

LIMA, A.F. LALIC M.V, **Ab initio study of structural, electronic and optical properties of the Bi₁₂TiO₂₀ sillenite crystal**, Computational Materials Science, Volume 49, Issue 2, 2010, Pages 321-325, ISSN 0927-0256.

LIU, X., GU, S., ZHAO, Y., ZHOU, G., LI, W., **BiVO₄, Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆ photocatalysis: A brief review**. J. Mater. Sci. Techn. 56 (2020) 45.13.

LUO, S., GAO, L., WEI, Z., SPINNEY, R. *et al.* **Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates** Water Res, 137 (2018), pp. 233-241

LUNDQVIST, B.; ANDERSSON, Y. **Density Functional Theory Including van der Waals Forces**. Int. J. Quantum Chem, v. 56, p. 247-255, 1995.

NOGUEIRA; R. F. P., WILSON, F. **A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL** Jardim Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas – SP.

MALINGOWSKI, A. C., STEPHENS, P. W., HUQ, A. *et al.* **Substitutional Mechanism of Ni into the Wide-Band-Gap Semiconductor InTaO₄ and Its Implications for Water Splitting Activity in the Wolframite Structure Type**. Inorg. Chem. 51 (2012) 6096–6103.

MONTOYA, J. H., SEITZ, L. C., CHAKTHRANONT, P. *et al.* **Materials for solar fuels and chemicals**. Nat. Mater. 16 (2016) 70.

OUSSAMA, B. *et al.* **Bismuth Sillenite Crystals as Recent Photocatalysts for Water Treatment and Energy Generation: A Critical Review.** 2022. *Catalysts* 12, no. 5: 500.

PANDIS, P.K.; KALOGIROU, C.; KANELLOU, E.; *et al.* **Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review.** *ChemEngineering* 2022, 6, 8.

PERDEW, J. P.; BURKE, S.; ERNZERRHOF, M. **Generalized Gradient Approximation Made Simple.** *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PERDEW, J. *et al.* **Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces.** *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 039902, 2009.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.** *Physical Review B*, v. 45, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J. P., RUZSINSZKY, A. G. I. **Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces.** Csonka *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.

PAN, P.-W., CHEN, Y.-W. **Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation.** *Catal. Commun.* 8 (2007) 1546–1549.

PAN, H. **Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* *Energy Rev.* 57 (2016) 584–601.

PEARSON, R.G. **Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry.** Inorg. Chem. 27 (1988) 734-740.

OSHIKIRI, M., BOERO, M., YE, J., ZOU, Z. **Electronic structures of promising photocatalysts (M=V, Nb, Ta) and for water decomposition in the visible wavelength region.** J. Chem. Phys. 117 (2002) 7313.

RAN, J., JARONIEC, M., QIAO, S.-Z. **Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities.** Adv. Mater. 30 (2018) 1704649.

SANTOS, C. LIMA, A.F. LALIC M.V., **Electronic structure and optical properties of lithium tetraborate detector calculated using semi-local exchange correlation potential, Computational Materials Science, Volume 95, 2014, Pages 271-275, ISSN 0927-0256.**

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry.** New York: Macmillan, 1982.

SZILAGYI, I. M., FORIZS, B., ROSSELER, O. *et al.* **WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition.** J. Catal. 294 (2012) 119.

SINGHAL, N., GOYAL, R., KUMAR, U., **Visible-Light-Assisted Photocatalytic CO₂ Reduction over InTaO₄: Selective Methanol Formation.** Energy Fuels 31 (2017) 12434–12438.

SLATER, J. C. **A Simplification of the Hartree-Fock Method.** Phys. Rev., v. 81, p. 385, 1951.

SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method.** New York: Springer, 2006.

SINGH, D. J. **Planewave, pseudopotential and LAPW method.** Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1994.

SIVULA, K.; KROL, V. **Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion.** Nat. Rev. 2016, 1, 15,010. Springer.

SOUSA, O.M.; LIMA A.F.; LALIC, M.V. **New insights into the electronic and optical properties of the Bi₄M₃O₁₂ (M = Si or Ge) scintillators.** Optical Materials, v. 73, p. 642, 2017.

SURENDAR, B.; DHANRAJ, G; SANDEEP, A. (2024). **Advanced photocatalytic materials based degradation of micropollutants and their use in hydrogen production – a review.** RSC Advances. 14. 14392-14424.

TRAN, F.; BLAHA, P. **Accurate Band Gaps of Semicondutores and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential.** Physical Review Letters, v. 102, p. 226401, 2009.

TRAN, F. et al. **Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange correlation.** Physical review B, v. 75, p. 115131, 2007.

TRAN, F., DOUMONT, J., KALANTARI, L. *et al.* **Semilocal exchange-correlation potentials for solid-state calculations: Current status and future directions.** J. Appl. Phys. 126 (2019) 110902.

TSAI, C.-W., CHEN, H. M., LIU, R-S., ASAKURA, K., CHAN, T.-S., **Ni@NiO Core-Shell Structure-Modified Nitrogen-Doped InTaO₄ for Solar-Driven Highly Efficient CO₂ Reduction to Methanol.** J. Phys. Chem. C 115 (2011) 10180.

ULLAH, R., SUN, H., WANG, S. *et al.* **Wet-Chemical Synthesis of InTaO₄ for Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants in Air and Water with UV-vis Light.** Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1563–1569.

VANDERBILT, D. **Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials.** Phys. Rev. B, v. 32, p. 8412, 1985.

VOSKO, S.H., WILK, L., NUSAIR, M. **Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis.** Canadian Journal of Physics, 1980. 58, 1200-1211.

WANG, Z.-Y., CHOU, H.-C., WU, J. C. S. *et al.* **CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy.** Appl. Catal. A: Gen. 380 (2010) 172–177.

WANG, Z., HUANG, H., LI, G., YAN, X. *et al.* **Advances in engineering perovskite oxides for photochemical and photoelectrochemical water splitting.** Appl. Phys. Rev. 8 (2021) 021320.

WU, Z.; COHEN, R. E. **More accurate generalized gradient approximation for **solids**.** Physical Review B, v. 73, p. 235116, 2006.

XIONG, J., LI, H., ZHOU, J. DI, J. **Recent progress of indium-based photocatalysts: Classification, regulation and diversified applications.** Coord. Chem. Rev. 473(2022) 214819.

YE, J., ZOU, Z., ARAKAWA, H. *et al.* **Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts InMO₄ (M=V⁵⁺,Nb⁵⁺,Ta⁵⁺).** J. Photochem. Photobiol. A 148 (2002) 79–83.

YAO, S, *et al.* **Highly Selective Semiconductor Photocatalysis for CO₂ reduction.** Journal of Materials Chemistry. 2023. 11(24)

ZHAO, Y., ZHANG, S., SHI, R. *et al.* **Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances.** Mater. Today, 34 (2020) 74.

ZOU, Z., YE, J., ARAKAWA, H. **Structural properties of InNbO₄ and InTaO₄: correlation with photocatalytic and photophysical properties.** Chem. Phys. Lett. 332 (2000) 271–277.

ZOU, Z., YE, J., SAYAMA, K., ARAKAWA, H. **Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst.** Nature 414 (2001) 625–627.

ZHANG, M-Y, CUI Z-H, WANG Y-C, JIANG H. **Hybrid functionals with system-dependent parameters: Conceptual foundations and methodological developments.** WIREs Comput Mol Sci. 2020; 10:e1476.

ZHANG. J., ZHOU, P., LIU, J., YU, J. **New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂.** Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 20382.

ZHANG, Z., WANG, W., GAO, E., SHANG, M., XU, J., HAZARD, J. **Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆ with oxygen vacancies by zirconium doping.**

Mater. 196 (2011) 255.