

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

Faculdade de Ciências - Campus de Bauru

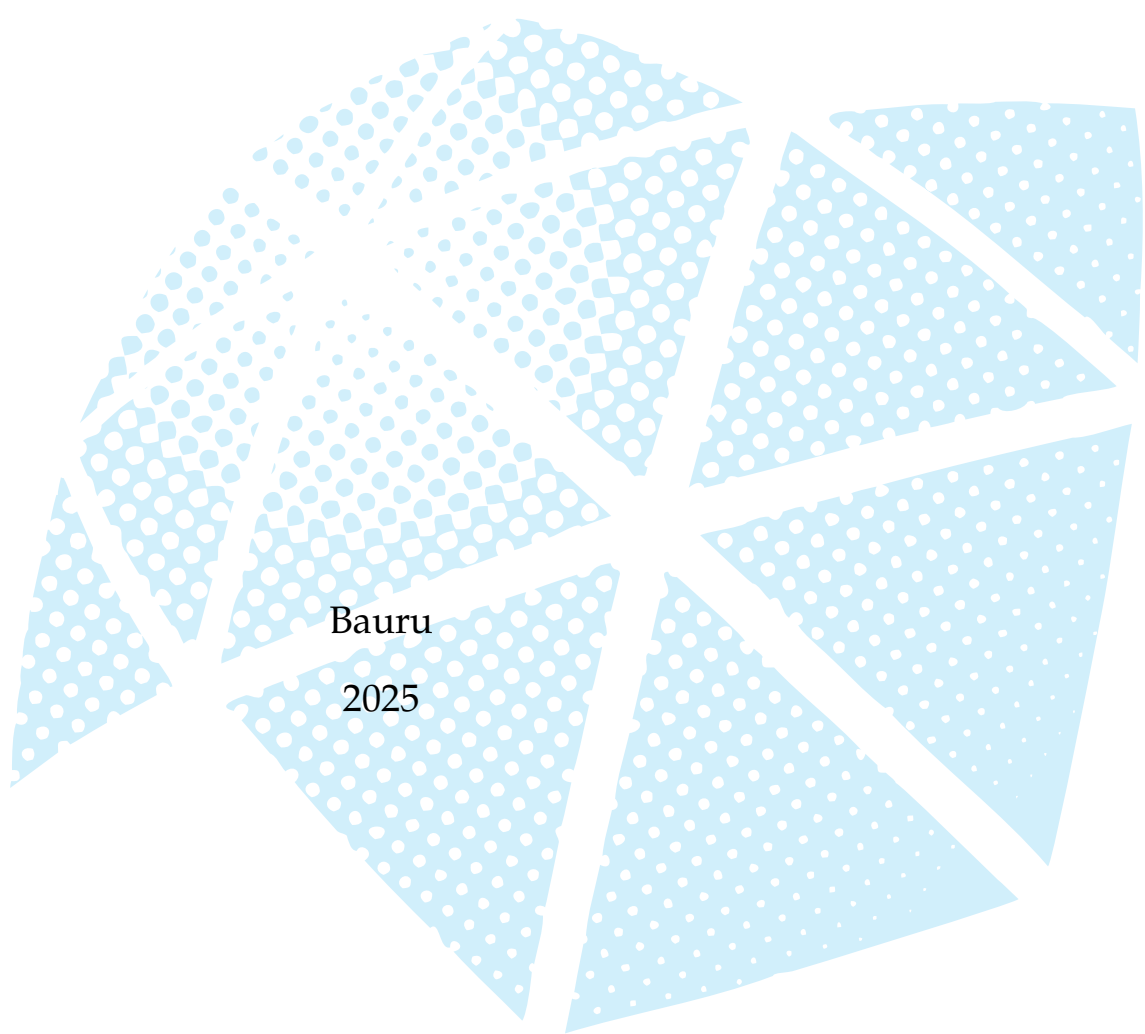
Heloisa Fonseca Barcellos

**Correlação entre a Estrutura Eletrônica e a Morfologia
Cristalina de Óxidos Semicondutores:**

Uma Abordagem Baseada na Lei de Wulff

Bauru

2025



Trabalho de Conclusão de Curso - TCC

Correlação entre a Estrutura Eletrônica e a Morfologia Cristalina de Óxidos Semicondutores: Uma Abordagem Baseada na Lei de Wulff

Heloisa Fonseca Barcellos

Orientador:

Prof. Dr. Luís Antônio Cabral

Coorientador:

Me. José Artigas dos Santos Laranjeira

Monografia apresentada à comissão avaliadora do Departamento de Física e Meteorologia (DFM) da Faculdade de Ciências (FC) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Bauru, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Graduado em Bacharelado em Física de Materiais.

Bauru, 09 de Dezembro de 2025.

Heloisa Fonseca Barcellos

*Correlação entre a Estrutura Eletrônica e a Morfologia Cristalina de
Óxidos Semicondutores: Uma Abordagem Baseada na Lei de Wulff*

Trabalho de Conclusão de Curso do Curso Bacharelado em Física de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências, Campus Bauru.

Banca Examinadora

Orientador: Prof. Dr. Luís Antônio Cabral

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências
Departamento de Física e Meteorologia

Prof. Dr. Eliezer Fernando Oliveira

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências
Departamento de Física e Meteorologia

Dr. Roberto de Aguiar Ramos Júnior

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências
Departamento de Física e Meteorologia

Bauru, 09 de Dezembro de 2025.

B242c Barcellos, Heloisa Fonseca
Correlação entre a Estrutura Eletrônica e a Morfologia Cristalina de
Óxidos Semicondutores: Uma Abordagem Baseada na Lei de Wulff /
Heloisa Fonseca Barcellos. -- Bauru, 2025
46 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências,
Bauru
Orientador: Luís Antônio Cabral

1. Morfologia Cristalina. 2. BiVO₄. 3. Teoria do Funcional da
Densidade. 4. Energia de Superfície. 5. Lei de Wulff.. I. Título.

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que, de alguma forma, tornaram possível a realização deste trabalho. À UNESP, pela sólida formação, pelos conhecimentos adquiridos ao longo destes anos e pelo acesso aos recursos computacionais disponibilizados pelo Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) e Laboratório de Simulação Molecular (LSM), que foram essenciais para a realização desta pesquisa. Ao professor Luís Antônio Cabral e a José Artigas dos Santos Laranjeira, cujas contribuições iluminaram meu caminho durante o desenvolvimento deste estudo, com muita paciência e orientação. Aos meus pais, por me proporcionarem as oportunidades educacionais que me trouxeram até aqui. Aos meus irmãos e amigos, pelo incentivo, carinho e apoio em cada etapa desta jornada.

Lista de Abreviaturas e Siglas

- DFT: Teoria do Funcional da Densidade
- GGA: Aproximação de Gradiente Generalizado
- SCF: Etapa Autoconsistente
- BO: Born-Oppenheimer
- HK: Hohenberg-Kohn
- LDA: Aproximação da Densidade Local
- GTO: Orbitais do Tipo Gaussiana
- TZVP: Valência Triplo-Zeta com Polarização
- PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof
- CN: Número de Coordenação Convencional
- ECoN: Número de Coordenação Efetivo
- PDOS: Densidade de Estados Projetada
- VBM: Máximo da Banda de Valência
- CBM: Mínimo da Banda de Condução

Resumo

Este Trabalho de Conclusão de Curso investiga a correlação entre a estrutura eletrônica e a morfologia cristalina do óxido semicondutor vanadato de bismuto (BiVO_4) na fase tetragonal do tipo *scheelita*. O controle da morfologia cristalina é crucial para a otimização de propriedades funcionais, como o transporte eletrônico e a atividade fotocatalítica, especialmente em BiVO_4 , que se destaca como material promissor para aplicação como fotoânodo em dispositivos fotoeletroquímicos.

A metodologia empregada baseia-se em cálculos de primeiros princípios dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o pacote computacional CRYSTAL17, com um conjunto de base gaussianos do tipo TZVP para os átomos de Bi, V e O, e o funcional de troca e correlação PBE-GGA. A estrutura do BiVO_4 é composta por tetraedros $[\text{VO}_4]$ e poliedros de coordenação $[\text{BiO}_8]$, cuja conectividade determina tanto a estabilidade estrutural quanto as propriedades eletrônicas do material.

A Lei de Wulff foi aplicada para prever a morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais γ_{hkl} calculadas por DFT para as faces (001), (100), (101), (110), (103), (111), (112) e (211). Observou-se que o corte do cristal em diferentes orientações gera variações no grau de coordenação dos cátions Bi e V na superfície, influenciando diretamente o valor de γ_{hkl} . As superfícies mais estáveis passam a dominar a forma de equilíbrio do cristal na Construção de Wulff.

Os resultados demonstram que a ordem de estabilidade superficial, definida pela Construção de Wulff, controla a morfologia de equilíbrio do BiVO_4 . Essa conexão entre morfologia e propriedades eletrônicas fornece uma base fundamental para orientar estratégias de síntese controlada e otimização do desempenho do BiVO_4 em aplicações fotoeletroquímicas.

Palavras-chave: BiVO_4 ; Teoria do Funcional da Densidade; morfologia cristalina; Lei de Wulff; energias de superfície.

Abstract

This work investigates the correlation between the electronic structure and the crystalline morphology of the bismuth vanadate (BiVO_4) semiconductor oxide in the scheelite-type tetragonal phase. Controlling the crystal morphology is crucial for optimizing functional properties such as electronic transport and photocatalytic activity, particularly in BiVO_4 , which stands out as a promising photoanode material for application in photoelectrochemical devices.

The methodology is based on first-principles calculations within Density Functional Theory (DFT), using the CRYSTAL17 computational package with triple-zeta valence plus polarization (TZVP) Gaussian basis sets for Bi, V and O atoms, and the PBE-GGA exchange–correlation functional. The BiVO_4 structure is composed of $[\text{VO}_4]$ tetrahedra and $[\text{BiO}_8]$ coordination polyhedra, whose connectivity determines both the structural stability and the electronic properties of the material.

Wulff’s Law was applied to predict the equilibrium morphology from the surface energies γ_{hkl} calculated by DFT for the (001), (100), (101), (110), (103), (111), (112) and (211) faces. It was observed that cleaving the crystal along different orientations leads to variations in the coordination degree of Bi and V cations at the surface, directly influencing the value of γ_{hkl} . The most stable surfaces become dominant in the equilibrium shape of the crystal in the Wulff Construction.

The results show that the order of surface stability, as defined by the Wulff Construction, controls the equilibrium morphology of BiVO_4 . This connection between morphology and electronic properties provides a fundamental basis for guiding controlled synthesis strategies and for optimizing the performance of BiVO_4 in photoelectrochemical applications.

Keywords: BiVO_4 ; Density Functional Theory; crystalline morphology; Wulff’s Law; surface energies.

Índice

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	1
1 Introdução	2
1.1 Objetivos	3
2 Metodologia Computacional	5
2.1 Problema de Muitos Corps	6
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	7
2.2 Teoria do Funcional da Densidade	7
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	8
2.2.2 Equações de Kohn-Sham e o Ciclo Autoconsistente	11
2.3 Funcionais de Troca e Correlação	12
2.4 Teorema de Bloch	12
2.5 Pacote Computacional CRYSTAL17	13
2.5.1 Parâmetros Computacionais	14
2.6 Metodologia de Wulff	15
2.6.1 Modelagem de Superfícies	15
2.7 Número de Coordenação Efetivo	16
3 Resultados e Discussão	18
3.1 Propriedades Eletrônicas e Estruturais do <i>Bulk</i>	18
3.2 Propriedades Estruturais dos Modelos de Superfície	21
3.3 Propriedades Eletrônicas dos Modelos de Superfície	24
3.4 Estabilidade Relativa e Morfologia	27
4 Conclusão	30
Referências	32

Lista de Figuras

3.1	Estrutura cristalina do BiVO_4 na fase monoclínica, obtida por otimização geométrica via DFT. As esferas roxas representam átomos de Bi, as esferas vermelho-escuro representam átomos de V e as esferas vermelhas claras representam átomos de O. À direita, são destacados os clusters de $[\text{VO}_4]$ e $[\text{BiO}_8]$, que se conectam por vértices e arestas formando a rede tridimensional do BiVO_4	19
3.2	(a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados obtidos ao nível DFT/PBE para o BiVO_4 na fase <i>scheelita</i> . O caminho de alta simetria utilização para a construção da estrutura de bandas é reportado em Ref. [1].	21
3.3	Modelos de superfície otimizados do BiVO_4 (fase <i>scheelita</i>) para os planos de baixo índice de Miller: (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211). As relaxações estruturais ocorrem na direção não periódica, evidenciando as diferentes exposições dos poliedros BiO_x e VO_4 em cada terminação superficial.	22
3.4	Densidades de estados projetadas (PDOS) das superfícies de baixo índice do BiVO_4 . Os painéis indicados por (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) correspondem aos planos (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211), respectivamente.	25
3.5	Mapas de potencial eletrostático das superfícies de baixo índice do BiVO_4 . Os painéis (a)–(h) correspondem às terminações (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211), respectivamente. A escala de cores indica regiões de maior densidade eletrônica em vermelho (bases de Lewis), regiões de deficiência eletrônica em azul (ácidos de Lewis) e áreas de potencial intermediário em verde.	26

- 3.6 Mapa de transformações morfológicas do BiVO_4 obtido a partir das energias de superfície calculadas por DFT. A morfologia central corresponde ao poliedro de equilíbrio (morfologia de Wulff), enquanto cada poliedro periférico representa a forma resultante da redução artificial da energia de superfície de um plano específico, permitindo identificar a morfologia característica associada à exposição daquele plano. As cores indicam os planos cristalográficos correspondentes: (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211). 28

Lista de Tabelas

- 3.1 Parâmetros estruturais dos poliedros superficiais BiO_x e VO_4 para diferentes planos cristalográficos do BiVO_4 . Símbolos: ℓ_{av} = comprimento médio de ligação ($\text{\AA}$); V = volume poliédrico ($\text{\AA}^3$); D = índice de distorção de comprimento de ligação (adimensional); ECoN = número efetivo de coordenação (adimensional); E = Espessura ($\text{\AA}$). 23

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de materiais com propriedades ajustadas a aplicações específicas, como células solares, sensores, LEDs e catalisadores heterogêneos [2, 3], exige a compreensão da relação entre estrutura eletrônica e morfologia cristalina. Em semicondutores, a forma do cristal e a orientação das superfícies exercem papel decisivo em processos como transporte eletrônico, absorção de luz, mobilidade de cargas e desempenho termoelétrico [4, 5]. O controle da morfologia, portanto, constitui um dos principais caminhos para a otimização funcional de materiais em dispositivos avançados.

Entre os óxidos semicondutores, destacam-se sistemas como o dióxido de titânio (TiO_2) e o vanadato de bismuto (BiVO_4). Em particular, o BiVO_4 tem recebido crescente atenção devido ao seu *band gap* na faixa do visível em torno de 2.4 eV, à boa estabilidade química e ao potencial como fotoânodo em células solares e em processos de fotocatalise ambiental [6]. Compreender a correlação entre estrutura eletrônica e morfologia superficial torna-se, assim, um desafio central para o desenvolvimento de dispositivos baseados nesse material.

A descrição teórica da morfologia cristalina pode ser realizada a partir da Lei de Wulff, que tem como princípio fundamental a minimização da energia de superfície do sistema foi formulada no início do século XX e posteriormente generalizada para sistemas mais complexos [7, 8]. A construção de Wulff consolidou-se como uma ferramenta poderosa para prever e racionalizar a forma de nanopartículas, permitindo identificar facetas predominantes e otimizar a razão superfície-volume [9]. Avanços recentes têm mostrado que efeitos quânticos, anisotropias eletrônicas e interações químicas com adsorvatos podem modificar as previsões clássicas da Lei de Wulff, tornando indispensável a combinação entre modelagem teórica e validação experimental [10].

Para cálculos em escala atômica, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) consolidou-se como o método mais amplamente empregado. Os teoremas de Hohenberg e Kohn demonstraram que todas as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser descritas em função de sua densidade eletrônica

[11]. Posteriormente, Kohn e Sham propuseram um esquema prático no qual o problema interagente é mapeado em um sistema de partículas não interagentes em um potencial efetivo [12]. Desde então, diversos funcionais de troca e correlação foram desenvolvidos, como a aproximação de gradiente generalizado (GGA) e funcionais híbridos, tornando a DFT uma ferramenta versátil para investigar propriedades estruturais, eletrônicas e de superfície em semicondutores [13, 14].

No caso do BiVO_4 , a aplicação combinada da DFT e da construção de Wulff permite prever a estabilidade de diferentes facetas e relacioná-las a propriedades eletrônicas, tais como densidade de estados e *band gap* [15]. Essa abordagem é fundamental para orientar estratégias de síntese que privilegiem determinadas orientações cristalinas, com impacto direto na eficiência fotocatalítica e optoeletrônica do material [16, 6]. Além disso, a conexão entre teoria e experimento é crucial para validar os modelos propostos e acelerar o desenvolvimento de novos materiais funcionais de baixo impacto ambiental e alto desempenho.

Dessa forma, o estudo da correlação entre estrutura eletrônica e morfologia cristalina de óxidos semicondutores, em particular do BiVO_4 , contribui para aprofundar o entendimento dos mecanismos de transporte e absorção de energias nesses sistemas. A utilização da DFT em conjunto com a Lei de Wulff fornece uma base sólida para direcionar a síntese e a otimização de dispositivos avançados, configurando uma linha de investigação de relevante interesse científico e tecnológico.

1.1 Objetivos

O presente Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo geral investigar, por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a correlação entre a estrutura eletrônica e a morfologia cristalina do óxido semicondutor BiVO_4 na fase tetragonal do tipo *scheelita*, com ênfase no papel das energias de superfície na determinação da forma de equilíbrio prevista pela Construção de Wulff.

De forma mais específica, este trabalho tem como objetivos caracterizar as propriedades estruturais e eletrônicas do BiVO_4 no bulk, incluindo parâmetros de rede, clusters de coordenação $[\text{VO}_4]$ e $[\text{BiO}_8]$ e a estrutura de bandas/densidade de estados; construir e otimizar modelos de superfície para as principais faces de baixo índice de Miller, calculando as correspondentes energias de superfície γ_{hkl} ; analisar o ambiente de coordenação dos cátions Bi e V nas diferentes termina-

ções superficiais, por meio de parâmetros como número de coordenação efetivo (ECoN), comprimentos médios de ligação e índices de distorção, relacionando essas grandezas à estabilidade relativa de cada superfície; investigar as propriedades eletrônicas das superfícies, por meio de densidades de estados projetadas (PDOS) e mapas de potencial eletrostático, identificando sítios ácido–base de Lewis e possíveis implicações para a reatividade e para aplicações fotoeletroquímicas; aplicar a Construção de Wulff para obter a morfologia de equilíbrio do BiVO_4 e construir um “mapa de transformações morfológicas”, discutindo como variações nas energias de superfície se refletem na forma do cristal (por exemplo, octaedros, bastões, discos ou agulhas); e, por fim, discutir como a conexão entre morfologia, estrutura eletrônica e estabilidade superficial pode orientar estratégias de síntese controlada e otimização do desempenho do BiVO_4 em dispositivos fotoeletroquímicos.

Capítulo 2

Metodologia Computacional

A investigação computacional baseada na DFT demanda uma abordagem rigorosa para a formulação e solução do problema de muitos corpos, que descreve a interação entre múltiplos elétrons e núcleos em sistemas complexos. Inicialmente, o sistema físico é modelado por meio do Hamiltoniano de muitos corpos, considerando explicitamente os termos de energia cinética dos elétrons, a interação coulombiana elétron-elétron, a energia de interação entre elétrons e núcleos, bem como as interações núcleo-núcleo. Dada a complexidade de resolver exatamente a equação de Schrödinger para sistemas compostos por mais de alguns poucos elétrons, torna-se imprescindível recorrer a aproximações e reformulações matemáticas [17]. Dessa forma, a DFT oferece uma alternativa viável ao substituir a função de onda de muitos corpos pela densidade eletrônica, que depende apenas das coordenadas espaciais, assim viabilizando o tratamento de sistemas de grande porte com precisão e eficiência computacional [18].

A redução de complexidade é proporcionada pela aproximação de Born-Oppenheimer, que separa as dinâmicas eletrônica e nuclear, permitindo que os elétrons sejam tratados em um potencial fixo dos núcleos [19, 20]. Com essa aproximação, a resolução do problema eletrônico pode ser conduzida para geometrias nucleares estáticas, reduzindo drasticamente o espaço de busca computacional e possibilitando a análise de propriedades do estado fundamental e excitado. Essa separação é fundamental para os métodos computacionais baseados em DFT, pois permite a aplicação de algoritmos de otimização geométrica, cálculo de superfícies de energia potencial e simulação de processos dinâmicos, como reações químicas e transições de fase, a partir de uma estrutura eletrônica calculada de modo eficiente.

A DFT é implementada a partir da formulação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que estabelecem que toda propriedade observável de um sistema em equilíbrio é funcionalmente dependente da densidade eletrônica do estado fundamental [11, 21]. A abordagem prática é realizada por meio das equações de Kohn-Sham, nas quais é introduzido um sistema fictício de elétrons não-interagentes, mas que reproduz exatamente a mesma densidade eletrônica do sistema real. O método

envolve a solução autoconsistente de um conjunto de equações diferenciais unidimensionais para os orbitais de Kohn-Sham, cuja soma quadrática resulta na densidade total [18]. A etapa autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF) é essencial para garantir a convergência da densidade eletrônica e da energia total, sendo realizada iterativamente até que um critério de tolerância previamente estabelecido seja atingido.

A precisão dos resultados obtidos pela DFT depende da escolha do funcional de troca e correlação, que incorpora os efeitos quânticos além do termo clássico de Hartree [12]. A seleção do funcional mais adequado depende da natureza e das propriedades do sistema. O emprego do teorema de Bloch é fundamental na modelagem de sólidos periódicos, permitindo a utilização de condições de contorno periódicas, redução da célula unitária e amostragem eficiente do espaço recíproco (k-points), aspectos essenciais para a simulação de materiais cristalinos [22]. A implementação computacional da DFT também se beneficia de técnicas avançadas para a representação dos orbitais eletrônicos e do potencial efetivo, especialmente em sistemas que envolvem elementos de transição ou materiais com fortes efeitos relativísticos.

2.1 Problema de Muitos Corpos

O problema de muitos corpos consiste na descrição teórica e computacional de sistemas formados por múltiplos elétrons interagentes, frequentemente em presença de núcleos atômicos fixos ou móveis, sob as leis da mecânica quântica. Utilizar a equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons e M núcleos resulta em uma função de onda dependente de $3N$ coordenadas eletrônicas e $3M$ coordenadas nucleares, além do tempo, o que faz com que seja viável apenas para sistemas simples. A complexidade cresce exponencialmente com o número de partículas devido à necessidade de considerar todas as possíveis correlações entre os elétrons, o que inviabiliza a solução exata mesmo com os recursos computacionais mais avançados disponíveis na atualidade [12].

A busca por métodos computacionalmente viáveis para o problema de muitos corpos motiva o desenvolvimento de teorias alternativas, que substituem a descrição explícita da função de onda por variáveis menos complexas. Assim, a teoria do funcional da densidade propõe que a densidade eletrônica, dependente apenas de três coordenadas espaciais, contém toda a informação necessária para descrever o estado fundamental do sistema [12]. Essa reformulação reduz o grau

de liberdade do problema, tornando possível o estudo de sistemas complexos sem a necessidade de manipular funções de onda de alta dimensionalidade.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) constitui um dos fundamentos teóricos essenciais para a modelagem computacional de sistemas na DFT. Essa aproximação baseia-se na discrepância de massas entre núcleos e elétrons, que implica em escalas de tempo distintas para seus movimentos: enquanto os elétrons respondem quase instantaneamente às mudanças no campo potencial, os núcleos, que são muito mais massivos, movem-se de forma significativamente mais lenta [23]. Tal separação de escalas permite tratar, de modo eficaz, os núcleos como praticamente estacionários enquanto se resolve o problema eletrônico, simplificando drasticamente a complexidade do sistema quântico total.

A aproximação de BO permite fatorar a função de onda total em um produto entre uma componente eletrônica, dependente das posições instantâneas dos núcleos, e uma função nuclear [24]. Assim, para cada configuração fixa dos núcleos, resolve-se a equação de Schrödinger eletrônica, obtendo-se a energia eletrônica como parâmetro para o subsequente tratamento da dinâmica nuclear.

Entretanto, a aproximação de Born-Oppenheimer apresenta limitações, especialmente em situações onde efeitos não-adiabáticos desempenham papel relevante. Nesses casos, a separação estrita dos movimentos eletrônico e nuclear deixa de ser válida, e métodos mais sofisticados, que tratam explicitamente o acoplamento entre elétrons e núcleos, tornam-se necessários. Ainda assim, para a grande maioria dos sistemas em estado fundamental ou próximos ao equilíbrio, a aproximação permanece amplamente aplicável e justificada [25].

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A formulação atual da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) teve início com o estudo de Hohenberg e Kohn, em 1964, no qual se demonstrou que a densidade eletrônica no estado fundamental pode ser considerada a variável central de um sistema quântico de muitos corpos, sendo capaz de determinar todas as suas propriedades, havendo contribuições diferentes de Hohenberg-Kohn e de Kohn-Sham, que abordam desde as demonstrações fundamentais da teoria até suas extensões, além de discutir as complexidades e limitações do método

[26]. A complexidade do problema é reduzida ao considerar apenas a densidade eletrônica, resultando em economia computacional, o que torna viável o estudo de sistemas com elevado número de partículas.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) constituem o fundamento matemático da Teoria do Funcional da Densidade, estabelecendo a equivalência entre a densidade eletrônica do estado fundamental e todas as propriedades observáveis de um sistema quântico de muitos corpos [26]. O Hamiltoniano total ($\hat{H}$) pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext},$$

onde:

- $\hat{T}$ é o operador de energia cinética dos elétrons:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

- $\hat{V}_{ee}$ é o operador da interação elétron-elétron (repulsão Coulombiana):

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

- $\hat{V}_{ext}$ é o operador do potencial externo:

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

A função de onda do estado fundamental, Ψ , e a energia do estado fundamental, E , são obtidas resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. A densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$, é então determinada a partir de Ψ [26].

Teorema I – O potencial externo $V_{ext}(r)$ de um sistema de partículas interagentes, é determinado apenas pela densidade de partículas no estado fundamental $n_0(r)$.

Demonstração: Supondo que existam dois potenciais externos diferentes, $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$ que resultem na mesma densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$.

- Para o potencial $v_1(\vec{r})$, temos o Hamiltoniano $\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1}$, a função de onda do estado fundamental Ψ_1 e a energia do estado fundamental E_1 .
- Para o potencial $v_2(\vec{r})$, temos o Hamiltoniano $\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,2}$, a função de onda do estado fundamental Ψ_2 e a energia do estado fundamental E_2 .

Embora $v_1(\vec{r}) \neq v_2(\vec{r}) + \text{constante}$, ambos os sistemas possuem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Como a densidade é a mesma, as funções de onda Ψ_1 e Ψ_2 devem ser diferentes.

O princípio variacional afirma que $\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \geq E_0$. Usamos Ψ_2 como função de onda de teste para o Hamiltoniano $\hat{H}_1$. Como $\Psi_2 \neq \Psi_1$,

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext,1} | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | (\hat{H}_2 - \hat{V}_{ext,2}) + \hat{V}_{ext,1} | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle. \end{aligned}$$

O segundo termo pode ser escrito em termos da densidade $\rho(\vec{r})$ (que é a mesma para Ψ_1 e Ψ_2):

$$\langle \Psi_2 | \hat{V}_{ext,1} - \hat{V}_{ext,2} | \Psi_2 \rangle = \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}.$$

A desigualdade se torna:

$$E_1 < E_2 + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.1)$$

Usando Ψ_1 como função de onda de teste para o Hamiltoniano $\hat{H}_2$:

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 - \hat{V}_{ext,1} + \hat{V}_{ext,2} | \Psi_1 \rangle.$$

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext,2} - \hat{V}_{ext,1} | \Psi_1 \rangle.$$

Obtemos a segunda desigualdade:

$$E_2 < E_1 + \int \rho(\vec{r})[v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.2)$$

Somando as duas desigualdades (2.1) e (2.2):

$$E_1 + E_2 < E_2 + \int \rho(\vec{r})[v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})]d\vec{r} + E_1 + \int \rho(\vec{r})[v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})]d\vec{r}.$$

Simplificando a expressão:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 + \int \rho(\vec{r})[v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r}) + v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})]d\vec{r},$$

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 + \int \rho(\vec{r})[0]d\vec{r}.$$

O que leva ao resultado:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2.$$

A contradição mostra que dois potenciais externos diferentes não podem gerar a mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema II – Para um potencial específico $V_{\text{ext}}(r)$, o valor exato da energia do estado fundamental $E_0[n]$ corresponde ao mínimo global do funcional universal da energia $E[n]$, e a densidade $n(r)$ que realiza esse mínimo é a densidade exata do estado fundamental $n_0(r)$ [26].

Demonstração:

O primeiro teorema permite definir a energia como um funcional da densidade. O valor esperado da energia é:

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi[\rho] \rangle = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}.$$

Definimos o funcional universal de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$, que independe do potencial externo:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle.$$

Assim, o funcional de energia total para um potencial v específico é:

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}.$$

Sendo $\rho_0(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental para o potencial $v(\vec{r})$, com função de onda Ψ_0 e energia E_0 . A energia do estado fundamental é:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle.$$

Considerando uma densidade de teste $\rho'(\vec{r})$ (com $\rho' \neq \rho_0$), que corresponde a uma função de onda de um estado fundamental Ψ' . O valor do funcional de energia para esta densidade de teste é:

$$E_v[\rho'] = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi' \rangle + \int \rho'(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle.$$

Pelo princípio variacional para funções de onda, como Ψ' não é a função de onda do estado fundamental do Hamiltoniano $\hat{H}$, tem-se:

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0.$$

Substituindo as definições dos funcionais, obtemos a relação final:

$$E_v[\rho'] > E_v[\rho_0].$$

Esta relação matemática demonstra que a energia calculada com qualquer densidade de teste será sempre maior que a energia do estado fundamental verdadeiro, tal que o mínimo do funcional de energia corresponde à densidade eletrônica exata do estado fundamental.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham e o Ciclo Autoconsistente

O método de Kohn–Sham representa uma abordagem fundamental para simplificar o problema de muitos corpos em sistemas eletrônicos. A ideia central é a substituição de um sistema de elétrons que interagem mutuamente por um sistema auxiliar de partículas não interativas. A grande vantagem dessa formulação é a preservação da densidade de elétrons do sistema interativo original, o que permite a resolução das equações por meio de um formalismo de partícula única [26].

A complexidade das interações entre os elétrons é condensada em um termo específico, o funcional de troca-correlação, que é uma expressão da energia em função da densidade eletrônica, incorporando todos os efeitos quânticos complexos

que não são descritos pela teoria de partículas independentes. Assim, a precisão com que esse funcional é aproximado determina a exatidão dos resultados obtidos para a densidade do estado fundamental e a energia total do sistema.

A construção do sistema auxiliar de Kohn-Sham repousa sobre duas suposições essenciais, que permitem a transição do complexo problema de muitos corpos para um modelo de partículas não interativas mais tratável: a primeira suposição postula que a densidade eletrônica do sistema real (com interações entre os elétrons) pode ser exatamente reproduzida pela densidade de um sistema auxiliar hipotético, onde os elétrons não interagem entre si; a segunda suposição define a forma do sistema auxiliar, assumindo que ele possui um operador de energia cinética padrão e um potencial efetivo local. A forma local desse potencial é fundamental, e ele pode depender do spin para sistemas que não são spin-simétricos, permitindo a correta representação das densidades de spin [26].

2.3 Funcionais de Troca e Correlação

A relevância da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no cenário da física e química computacional decorre diretamente da capacidade de encontrar aproximações precisas para este funcional $E_{xc}[n]$ obtido pelas equações de Kohn-Sham. A formulação dessas aproximações se baseia em uma compreensão fundamental do buraco de troca-correlação, que quantifica a redução na probabilidade de encontrar um segundo elétron próximo a um elétron de referência. Esse fenômeno é uma consequência direta do Princípio de Exclusão de Pauli e da repulsão de Coulomb [26].

O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação segue uma hierarquia de complexidade. Os primeiros e mais básicos são os funcionais locais (como a LDA) e os semilocais (como as GGAs), que se mostraram eficazes para uma vasta gama de materiais. Contudo, suas limitações se tornaram evidentes para fenômenos que exigem correlações de longo alcance, como as interações de van der Waals, que são essenciais para descrever a coesão em muitos sistemas.

2.4 Teorema de Bloch

No contexto de sólidos cristalinos, o teorema de Bloch assume papel fundamental ao permitir a aplicação sistemática da DFT a sistemas periódicos [22]. Segundo esse teorema, em potenciais periódicos, como os presentes em cristais, as funções

de onda dos elétrons podem ser expressas como o produto de uma função de onda plana e uma função que descreve a periodicidade do cristal: $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Essa propriedade reduz a complexidade computacional ao permitir que os cálculos de propriedades eletrônicas sejam realizados na célula unitária, com amostragem do espaço recíproco (k-points) [27]. A aplicação do teorema de Bloch, aliada à DFT, viabiliza a obtenção de estruturas de bandas, densidades de estados e propriedades de transporte em sólidos de maneira eficiente e acurada. A integração entre funcionais de troca e correlação e o teorema de Bloch é essencial para a descrição realista de materiais cristalinos, pois permite que efeitos de simetria, periodicidade e interação eletrônica sejam tratados de modo consistente. A precisão das previsões computacionais depende crucialmente tanto da escolha adequada do funcional para o sistema em estudo quanto da correta aplicação do formalismo de Bloch para a representação dos estados eletrônicos. Em síntese, a contínua evolução dos funcionais de troca e correlação, aliada ao uso criterioso do teorema de Bloch, constitui a base para a expansão das fronteiras da DFT na modelagem de propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas em materiais avançados [28].

2.5 Pacote Computacional CRYSTAL17

As simulações computacionais foram desenvolvidas no âmbito da DFT aplicada a sólidos periódicos, utilizando o programa CRYSTAL17 [29], versão comercial lançada em 2017. Diferentemente da maior parte dos códigos de estrutura eletrônica voltados para estado sólido, que empregam funções de ondas planas como base, o CRYSTAL utiliza conjuntos de funções de base localizadas do tipo gaussiana (*Gaussian-type orbitals*, GTOs) para representar os orbitais atômicos. Nesse esquema, cada centro atômico é descrito por uma base contraída de funções gaussianas, o que permite tratar átomos leves e pesados de forma flexível, com possibilidade de empregar bases *all-electron* ou com pseudopotenciais efetivos, dependendo da necessidade do sistema. A descrição periódica é implementada diretamente no espaço real, com a construção das funções de Bloch a partir das combinações lineares de orbitais atômicos gaussianos, e a amostragem da Zona de Brillouin é realizada por meio de malhas de pontos-*k*.

2.5.1 Parâmetros Computacionais

Para os átomos de Bi, V e O utilizamos conjuntos de base do tipo tripla- ζ com funções de polarização (do inglês, *TZVP*), adequados para capturar as distorções eletrônicas que ocorrem tanto no *bulk* quanto nas superfícies. A interação eletrônica foi tratada com o funcional PBE, pertencente à família dos funcionais de gradiente generalizado (GGA), escolhido por sua boa reprodutibilidade dos parâmetros estruturais e eletrônicos do BiVO_4 , conforme discutido na seção (3).

A precisão na avaliação das integrais bieletrônicas foi controlada pelo conjunto de tolerâncias `TOLINTEG`, configurado como:

$$\text{TOLINTEG} = (8, 8, 8, 8, 16).$$

Esses cinco valores estabelecem os limiares a partir dos quais integrais de Coulomb e de troca são descartadas ou avaliadas com menor precisão. Em termos gerais, quando o overlap entre dois orbitais é menor que 10^{-8} (para os quatro primeiros parâmetros) a integral correspondente é considerada pequena o suficiente para ser negligenciada ou tratada de forma aproximada. O quinto parâmetro, mais rigoroso (10^{-16}), atua especificamente na série de pseudo-overlap da troca de Hartree–Fock, garantindo alta precisão na reconstrução da densidade eletrônica.

A amostragem da Zona de Brillouin foi realizada com o conjunto de fatores de *shrinking*:

$$\text{SHRINK} = (6, 6),$$

o que corresponde a uma malha de pontos- k suficientemente densa para representar a dispersão eletrônica no *bulk*. Nos cálculos de superfície, que envolvem periodicidade apenas em duas direções, esses mesmos valores são automaticamente convertidos pelo código em uma malha bidimensional consistente, adequada para slabs. Esse conjunto fornece convergência robusta da energia e das propriedades eletrônicas, mantendo um custo computacional equilibrado.

Todos os cálculos, tanto para o *bulk* quanto para as superfícies, foram realizados com os mesmos parâmetros numéricos, garantindo consistência entre a descrição estrutural, eletrônica e morfológica do BiVO_4 .

2.6 Metodologia de Wulff

A previsão da morfologia de equilíbrio de um cristal pode ser realizada por meio da Construção de Wulff, que relaciona diretamente a forma final do cristal com as energias superficiais específicas de cada plano cristalográfico. De acordo com este princípio, a distância do centro do cristal até uma faceta (hkl) é proporcional à energia superficial associada a esse plano (γ_{hkl}). Assim, superfícies com menor energia tendem a se expandir e ocupar maior área relativa, enquanto facetas de alta energia são suprimidas ou eliminadas no estado de equilíbrio [7, 9].

Esse formalismo fornece uma base sólida para compreender e controlar a morfologia de óxidos semicondutores. Como muitas propriedades funcionais estão intimamente relacionadas às superfícies, o cálculo das energias γ_{hkl} via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) torna-se uma etapa essencial. A análise permite identificar quais orientações cristalográficas são mais estáveis e, portanto, predominantes, fornecendo subsídios para correlacionar a geometria superficial com propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas [8, 15].

Do ponto de vista experimental, é possível modular a morfologia ajustando seletivamente as energias de superfície. Isso pode ser obtido pela introdução de dopantes, surfactantes ou adsorventes que se ligam preferencialmente a determinadas facetas, alterando suas energias relativas e favorecendo o crescimento anisotrópico do cristal. Estudos demonstram que essa estratégia pode modificar significativamente o desempenho fotocatalítico e eletrônico de semicondutores, uma vez que diferentes facetas expõem sítios ativos distintos ou promovem variações na separação de cargas [5, 6].

Dessa forma, a metodologia baseada na Construção de Wulff combinada a cálculos de primeiros princípios não apenas fornece uma descrição geométrica das formas de equilíbrio, mas também permite estabelecer relações quantitativas entre a estrutura superficial, a estabilidade termodinâmica e as propriedades eletrônicas. Essa base teórica constitui uma ferramenta robusta para guiar a síntese controlada de óxidos semicondutores avançados, otimizando seu desempenho em aplicações energéticas e ambientais [10].

2.6.1 Modelagem de Superfícies

Os modelos de superfície (slabs) são tratados como sistemas periódicos no plano xy , porém finitos ao longo da direção z . A construção desses modelos foi

realizada a partir da estrutura cristalina do bulk previamente otimizada. Durante o processo de relaxação das superfícies, os parâmetros de rede foram mantidos fixos nos valores de equilíbrio obtidos para o bulk, restringindo a otimização exclusivamente às coordenadas atômicas. Esse procedimento assegura a consistência com as condições de contorno periódicas impostas no plano da superfície, permitindo a acomodação dos átomos às novas condições de contorno sem distorções artificiais na célula unitária. A estabilidade relativa das diferentes terminações é analisada a partir do cálculo da energia de superfície (γ_{hkl}), definida como

$$\gamma_{hkl} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A},$$

em que γ_{hkl} corresponde à energia total do slab, n é o número de unidades estruturais do bulk presentes no modelo, e A representa a área da célula unitária da superfície. Esse procedimento garante que os valores obtidos sejam comparáveis entre diferentes orientações cristalográficas.

A convergência de γ_{hkl} é alcançada quando o número de camadas atômicas — ou a espessura ao longo de z — é suficientemente grande para impedir interações espúrias entre as duas terminações opostas do slab, garantindo que ambas as faces se comportem de forma independente. No presente trabalho, apenas modelos que atenderam a esse critério foram considerados.

Foram investigadas superfícies de baixo índice de Miller, abrangendo as orientações (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211), de modo a representar as terminações mais relevantes e energeticamente acessíveis da estrutura. A escolha destes planos é similar à relatada por diversos trabalhos onde é feito um estudo morfológico de estruturas do tipo scheelita [30, 31, 32, 33, 34]

2.7 Número de Coordenação Efetivo

Os números de coordenação são amplamente empregados em química para oferecer uma descrição aproximada do ambiente local que envolve um átomo. Essa caracterização é relevante no estudo de superfícies, onde a principal distinção em relação ao *bulk* está associada às regiões em que ocorrem quebras de coordenação atômica. A redução da coordenação influencia diretamente a reatividade superficial: quanto maior a quebra de coordenação, maior tende a ser a propensão desses átomos a estabelecer novas ligações.

Entretanto, essa relação não pode ser adequadamente capturada apenas pelo

número de vizinhos imediatos do átomo central, isto é, pelo número de coordenação convencional (CN), porque os poliedros de coordenação (ou *clusters*) podem apresentar distorções significativas. Essas distorções alteram o peso relativo de cada ligação e afetam de maneira decisiva a resposta química do sítio superficial.

Diante disso, diversas metodologias têm sido propostas para definir medidas mais sensíveis da coordenação local. Uma abordagem amplamente utilizada consiste em empregar um modelo aditivo no qual cada ligação contribui de forma fracionária, com pesos variando de 0 a 1. Com base nessa ideia, define-se o número de coordenação efetivo (*Effective Coordination Number, ECoN*) [35]. O *ECoN* é obtido como uma soma ponderada das contribuições individuais de cada ligação:

$$ECoN = \sum_i w_i,$$

em que o termo w_i representa o *peso da ligação* associado à i -ésima distância. Esse peso decai exponencialmente à medida que o comprimento de ligação se afasta do valor característico do poliedro, de modo que ligações mais curtas contribuem mais fortemente para a coordenação efetiva do átomo. O comprimento médio de ligação utilizado na ponderação é calculado de forma a privilegiar a menor distância do ambiente de coordenação, garantindo que o método seja sensível a distorções estruturais.

Essa formulação permite quantificar de forma realista como modificações geométricas — como alongamentos, encurtamentos ou distorções entre as ligações — afetam a coordenação local, sendo, portanto, uma ferramenta útil para analisar tanto estruturas cristalinas quanto superfícies relaxadas.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta uma análise integrada das propriedades estruturais, eletrônicas, eletrostáticas e morfológicas do BiVO_4 na fase tetragonal *scheelita*, com base nos cálculos *ab initio* baseados na DFT. Inicialmente, na seção (3.1), discutimos a estrutura cristalina do *bulk*, destacando o comportamento distinto dos poliedros BiO_x e VO_4 e sua influência sobre a relaxação das superfícies. Na seção (3.2), analisamos as propriedades estruturais dos modelos de superfície, relacionando suas distorções locais com a perda de coordenação e com o caráter químico das terminações.

Em seguida, na seção (3.4), investigamos as propriedades eletrônicas, incluindo densidade de estados projetada (PDOS) e a natureza do *band gap* em cada superfície. Avançamos, então, para a análise dos mapas de potencial eletrostático, que revelam os sítios ácido-base de Lewis associados a cada terminação superficial, permitindo estabelecer correlações diretas entre características estruturais e reatividade.

Por fim, conectamos esses resultados às energias de superfície e à morfologia de Wulff, discutindo como a exposição majoritária de cada plano cristalográfico resulta em uma morfologia característica (octaedros, bastões, discos, agulhas etc.). Essa abordagem integrada demonstra que a morfologia prevista para o BiVO_4 pode ser diretamente associada às propriedades estruturais e eletrônicas obtidas em nível DFT para cada superfície, permitindo compreender, em um único quadro teórico, a relação entre estrutura, reatividade e forma cristalina.

3.1 Propriedades Eletrônicas e Estruturais do *Bulk*

As propriedades estruturais do BiVO_4 foram investigadas a partir de cálculos de otimização geométrica empregando o funcional de troca e correlação PBE, dentro aproximação de gradiente generalizado (GGA). A partir das estruturas iniciais obtidas da literatura, todos os graus de liberdade estruturais foram relaxados até que as forças sobre os átomos se tornassem suficientemente pequenas, garantindo

a obtenção de uma geometria de equilíbrio estável.

A fase considerada neste trabalho corresponde à estrutura tetragonal do tipo *scheelita*, BiVO_4 , na qual pode ser visualizada a ocorrência de *clusters* $[\text{VO}_4]$ e $[\text{BiO}_8]$, conforme representado na Fig. (3.1). Na estrutura otimizada, esses blocos de coordenação mantêm a conectividade, característica reportada experimentalmente, apresentando apenas pequenas distorções nos comprimentos e ângulos de ligação em torno do átomo de Bi ($E_{\text{CoN}} = 7,99$).

Ao nível DFT/PBE, obtivemos os parâmetros de rede $a = b = 5,22 \text{ \AA}$ e $c = 11,69 \text{ \AA}$. Esses valores apresentam excelente concordância com os dados experimentais reportados na literatura [36, 37, 38], nos quais os parâmetros a e b situam-se no intervalo de $5,04\text{--}5,14 \text{ \AA}$, enquanto c varia entre $11,42$ e $11,72 \text{ \AA}$. O BiVO_4 nesta fase cristaliza no grupo espacial tetragonal $I4_1/a$ (nº 88 na *International Tables for Crystallography*), característico da estrutura tipo *scheelita*. A célula unitária correspondente é mostrada na Figura (3.1).

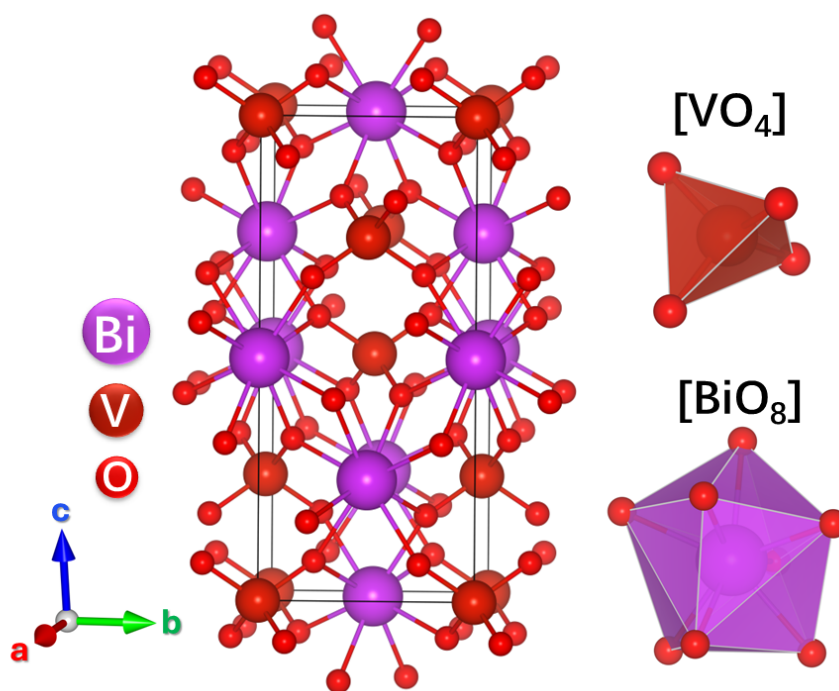


Figura 3.1: Estrutura cristalina do BiVO_4 na fase monoclinica, obtida por otimização geométrica via DFT. As esferas roxas representam átomos de Bi, as esferas vermelho-escuro representam átomos de V e as esferas vermelhas claras representam átomos de O. À direita, são destacados os clusters de $[\text{VO}_4]$ e $[\text{BiO}_8]$, que se conectam por vértices e arestas formando a rede tridimensional do BiVO_4 .

A seguir, procede-se à análise eletrônica do BiVO_4 com base na estrutura de

bandas e na densidade de estados projetada (PDOS), ambas apresentadas na Figura (3.2). A estrutura de bandas revela que o BiVO_4 apresenta característica de semicondutor com *band gap* indireto, cujo máximo da banda de valência localiza-se entre os pontos Γ e X , enquanto o mínimo da banda de condução ocorre entre Σ e Γ . A energia associada ao *band gap*, E_{gap} , é de 2,19 eV, valor que se alinha de forma consistente ao reportado por Ding *et al.* [39], que descrevem um *band gap* de 2,22 eV para a fase *scheelita* do material.

A PDOS apresentada na Figura (3.2) complementa a análise da estrutura de bandas ao fornecer uma visão detalhada das contribuições eletrônicas no BiVO_4 . Como é típico de semicondutores com *band gap* indireto, as transições fotoinduzidas entre o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) exigem não apenas a absorção de fótons, mas também a participação de fônons, o que tende a reduzir a mobilidade dos portadores em comparação com semicondutores de *band gap* direto.

Próximo ao nível de Fermi (0 eV), a PDOS é dominada por estados O 2p, embora ainda apresente contribuições menores de Bi 6s e V 3d. Na banda de condução, as contribuições predominantes são provenientes dos orbitais V 3d, acompanhadas por hibridização com O 2p. Destaca-se, ainda, que os orbitais V 3d se dividem em dois subconjuntos de estados, manifestando-se em duas regiões distintas, com picos na PDOS da banda de condução. Essa divisão está relacionada ao efeito do campo cristalino tetraédrico sobre os clusters VO_4 .

Os resultados obtidos apresentam excelente concordância com trabalhos teóricos anteriores, como os de Yao *et al.* [40] e Walsh *et al.* [41], além de se alinharem com os achados experimentais de Sayama *et al.* [42]. Em todos esses estudos, verifica-se que a banda de valência é predominantemente composta por estados O 2p, enquanto a banda de condução deriva essencialmente dos orbitais V 3d, com contribuições de Bi em energias mais elevadas.

Partindo-se de tais resultados, pode-se inferir que nosso modelo fornece uma boa aproximação na descrição das propriedades eletrônicas e estruturais do *bulk* da estrutura do BiVO_4 na fase *scheelita*. Portanto, serviu de base para a construção dos modelos de superfície e das morfologias de equilíbrio. Em particular, as superfícies foram geradas a partir da estrutura otimizada no volume, de modo a preservar a coerência entre as descrições estrutural, eletrônica e morfológica ao longo de todo o trabalho.

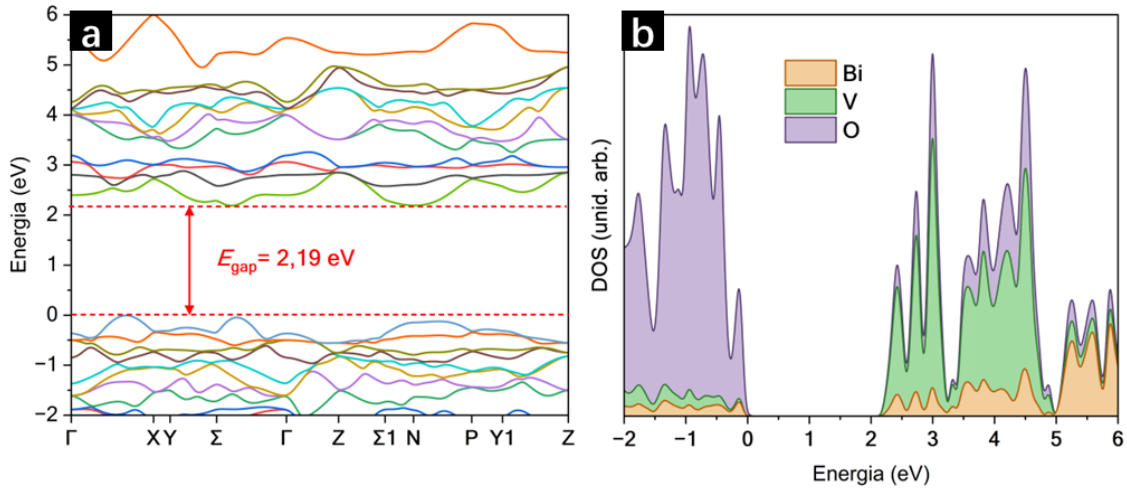


Figura 3.2: (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados obtidos ao nível DFT/PBE para o BiVO₄ na fase *scheelita*. O caminho de alta simetria utilização para a construção da estrutura de bandas é reportado em Ref. [1].

3.2 Propriedades Estruturais dos Modelos de Superfície

A Figura (3.3) apresenta os modelos de superfície otimizados do BiVO₄ (fase *scheelita*) para os planos de baixo índice de Miller (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211). A quebra de periodicidade ao longo da direção não periódica promove relaxações locais expressivas, especialmente nos poliedros contendo Bi, cujo ambiente de coordenação é particularmente sensível à descoordenação superficial. Para quantificar essas alterações estruturais, a Tabela (3.1) reúne os parâmetros geométricos dos clusters mais externos de cada superfície.

A análise da Tabela (3.1) evidencia duas tendências associadas à natureza distinta dos poliedros BiO_x e VO₄. Os poliedros contendo bismuto apresentam variações estruturais muito mais expressivas, refletidas nos valores maiores de ℓ_{av} , nos volumes poliédricos amplificados e nos índices de distorção mais pronunciados. Isso está diretamente relacionado às características estereoquímicas do Bi³⁺, cujo par de elétrons 6s² favorece ambientes de coordenação flexíveis, assimétricos e facilmente distorcidos quando ocorre a quebra de coordenação imposta pela superfície.

Além disso, observa-se que o ECoN dos poliedros de bismuto nunca retorna ao valor típico do bulk (coordenação 8), indicando que todas as superfícies induzem algum grau de descoordenação – evidência clara de que as unidades BiO_x são as

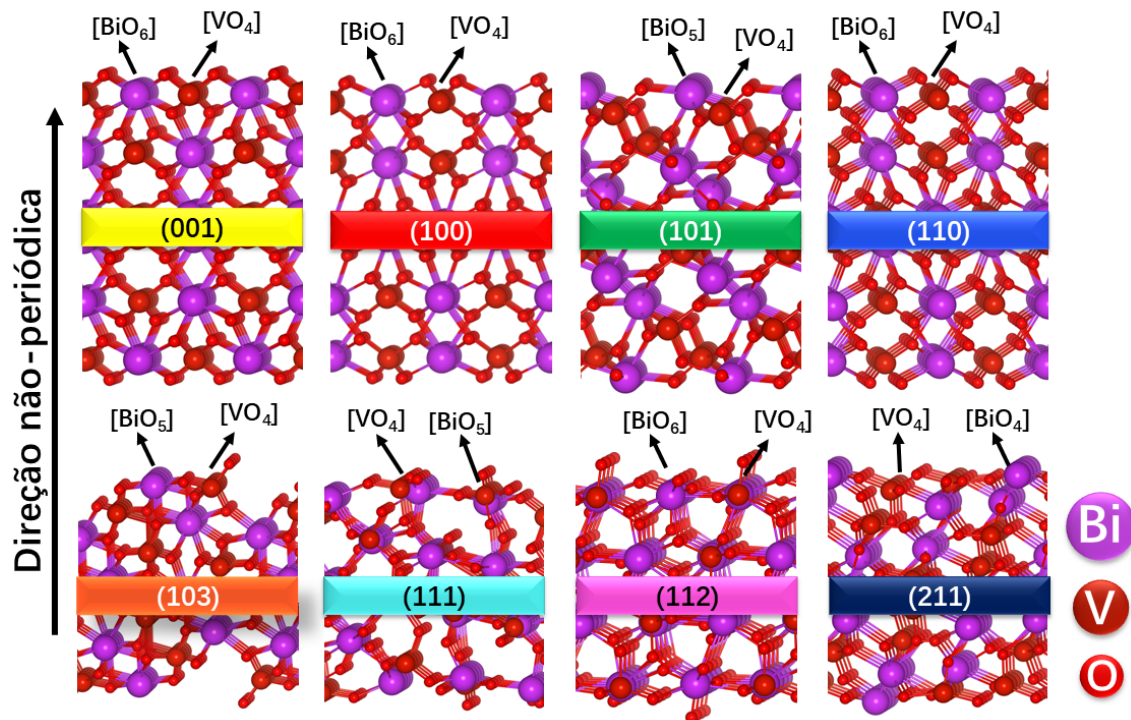


Figura 3.3: Modelos de superfície otimizados do BiVO_4 (fase *scheelita*) para os planos de baixo índice de Miller: (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211). As relaxações estruturais ocorrem na direção não periódica, evidenciando as diferentes exposições dos poliedros BiO_x e VO_4 em cada terminação superficial.

principais responsáveis pelas relaxações estruturais nas diferentes terminações. Superfícies como (001), (110) e (112) exibem ECoN elevados, mas ainda inferiores ao bulk, enquanto planos como (100) e (211) revelam ambientes fortemente subcoordenados.

Em contraste, os tetraedros VO_4 demonstram certa rigidez estrutural. Os valores de ℓ_{av} mantêm-se extremamente próximos do valor do bulk, variando apenas de 1,75 a 1,77 Å, e o volume poliédrico permanece praticamente constante em todos os planos. Os índices de distorção D também são baixos, e o ECoN do vanádio mantém-se muito próximo da coordenação tetraédrica usual (4), com variações mínimas. Isso revela que, mesmo em superfícies onde o ambiente de bismuto sofre distorções significativas, os centros V^{5+} preservam sua geometria tetraédrica quase intacta.

Essa diferença fundamental – Bi altamente flexível e sensível à descoordenação, versus V rigidamente estabilizado em tetraédrica — explica a maioria das mudanças observadas entre as superfícies. De modo geral:

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais dos poliedros superficiais BiO_x e VO_4 para diferentes planos cristalográficos do BiVO_4 . Símbolos: ℓ_{av} = comprimento médio de ligação (Å); V = volume poliédrico (Å³); D = índice de distorção de comprimento de ligação (adimensional); ECoN = número efetivo de coordenação (adimensional); E = Espessura (Å).

Plano	ℓ_{av} (Å)	V (Å ³)	D	ECoN	E (Å)
(001) – Bi	2,407	15,39	0,02607	5,814	22,14
(001) – V	1,759	2,738	0,03576	3,795	–
(100) – Bi	2,359	7,441	0,07689	3,875	20,65
(100) – V	1,766	2,806	0,04502	3,330	–
(101) – Bi	2,323	7,196	0,02666	4,763	17,88
(101) – V	1,755	2,768	0,02349	3,900	–
(103) – Bi	2,323	7,426	0,02171	4,836	11,66
(103) – V	1,761	2,703	0,04053	3,474	–
(110) – Bi	2,493	16,80	0,01023	5,966	15,44
(110) – V	1,756	2,748	0,00223	3,999	–
(111) – Bi	2,351	9,221	0,03659	4,662	13,90
(111) – V	1,760	2,736	0,04420	3,536	–
(112) – Bi	2,416	11,86	0,04681	5,356	13,87
(112) – V	1,765	2,778	0,04096	3,455	–
(211) – Bi	2,250	2,904	0,01888	3,944	10,58
(211) – V	1,759	2,731	0,02206	3,910	–

- Superfícies como (101) e (110) exibem menor distorção, sugerindo maior estabilidade geométrica local.
- Os planos (112) e (001) mostram distorções mais intensas nos poliedros de Bi, indicando superfícies mais reativas.
- O tetraedro VO_4 atua como “âncora estrutural”, mantendo a conectividade fundamental da rede mesmo em condições de forte relaxação superficial.

Esses resultados reforçam a interpretação de que a estabilidade e a reatividade das superfícies de BiVO_4 são controladas principalmente pelos ambientes de bismuto, enquanto as unidades tetraédricas de vanádio permanecem estruturalmente robustas, conservando a coordenação 4 presente no bulk.

3.3 Propriedades Eletrônicas dos Modelos de Superfície

A Figura (3.4) apresenta as densidades de estados projetadas (PDOS) das superfícies de baixo índice do BiVO_4 . Em todas elas, observa-se que a banda de valência máxima (VBM) é predominantemente composta por estados O 2p, enquanto a banda de condução mínima (CBM) ainda é formada majoritariamente por estados O 2p os estados V 3d encontram-se presentes com alta DOS e com contribuições minoritárias de Bi. Esse comportamento mantém a natureza eletrônica típica do material em sua fase bulk.

Uma característica recorrente na maior parte das superfícies é a presença de uma região de baixa densidade de estados imediatamente abaixo do VBM nos planos (001), (100), (101), (103), (110) e (211). A exceção notável é a superfície (111) e a (112), que não exibem o pequeno pico que costuma surgir logo no final da banda de valência, indicativo de estados eletrônicos menos dispersos nesta região.

Outro aspecto relevante é que as superfícies (103) e (211) mostram uma forte superposição das contribuições de Bi e V na vizinhança do CBM, sugerindo uma redução relativa da participação dos estados V 3d nessa faixa energética. Essa mistura Bi–V no início da banda de condução contrasta com o observado nas demais superfícies, nas quais o CBM apresenta praticamente o mesmo formato, com uma hibridização V–O bem definida.

Ainda nas superfícies (103) e (211), nota-se também um incremento dos estados de Bi na região da banda de valência, em comparação às demais terminações. Essa maior participação de Bi próxima ao VBM reforça o caráter mais perturbado dessas superfícies no que se refere à distribuição eletrônica local.

Os valores de *band gap* das superfícies variam em um intervalo moderado, situando-se entre 1,89 eV (112) e 2,25 eV (111). Em geral, as superfícies apresentam valores ligeiramente menores ou comparáveis ao gap do bulk, o que indica uma modulação eletrônica induzida pela relaxação superficial. Essas variações sugerem que diferentes exposições cristalográficas podem ajustar a largura do gap e, portanto, influenciar a absorção de luz e a dinâmica de portadores, aspectos relevantes para aplicações fotocatalíticas e fotoeletroquímicas.

A Figura (3.5) apresenta a vista de topo dos mapas de potencial eletrostático coloridos pela densidade eletrônica para as superfícies de baixo índice do BiVO_4 . A escala cromática adotada segue a convenção: regiões em vermelho possuem

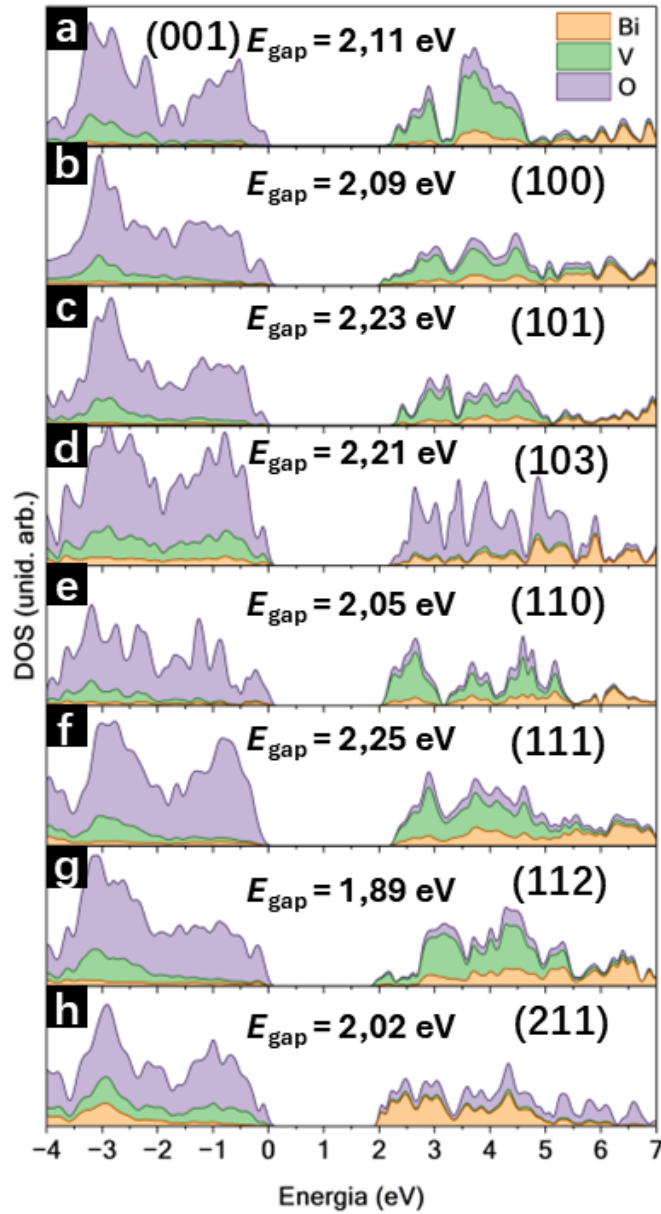


Figura 3.4: Densidades de estados projetadas (PDOS) das superfícies de baixo índice do BiVO_4 . Os painéis indicados por (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) correspondem aos planos (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211), respectivamente.

maior densidade eletrônica e correspondem a bases de Lewis (doadores de par eletrônico); regiões em azul indicam deficiência eletrônica, caracterizando ácidos de Lewis (aceitadores eletrônicos); enquanto áreas verdes representam potenciais intermediários, associadas a sítios de menor força ácido-base. Esses mapas permitem analisar a topologia eletrostática superficial e a distribuição dos sítios reativos expostos.

As superfícies (100), (103) e (110) apresentam extensas áreas azuladas contínuas, indicando forte deficiência eletrônica e, portanto, acentuado caráter ácido de Lewis. A superfície (100) exibe canais positivos bem definidos, sugerindo sítios anisotrópicos preferenciais para interação com nucleófilos. A terminação (103) combina grandes domínios positivos com poucas ilhas vermelhas isoladas, enquanto a superfície (110) apresenta as maiores regiões ácidas compactas, com baixa presença de sítios básicos. Em conjunto, essas terminações são as mais propensas a interagir fortemente com espécies doadoras de elétrons.

As superfícies (001) e (112) exibem contrastes eletrostáticos pronunciados, com a coexistência de sítios ácidos e básicos intensos. A superfície (001) apresenta ilhas vermelhas bem definidas, associadas a oxigênios terminais altamente eletronegativos, distribuídas sobre uma matriz azulada contínua. A superfície (112) apresenta regiões de azul intenso localizadas nos átomos de Bi expostos, enquanto porções vermelhas voltadas para o vácuo correspondem a oxigênios terminais com forte caráter básico. Essas duas terminações são as mais bifuncionais, reunindo sítios capazes de interagir tanto com espécies eletrofílicas quanto nucleofílicas.

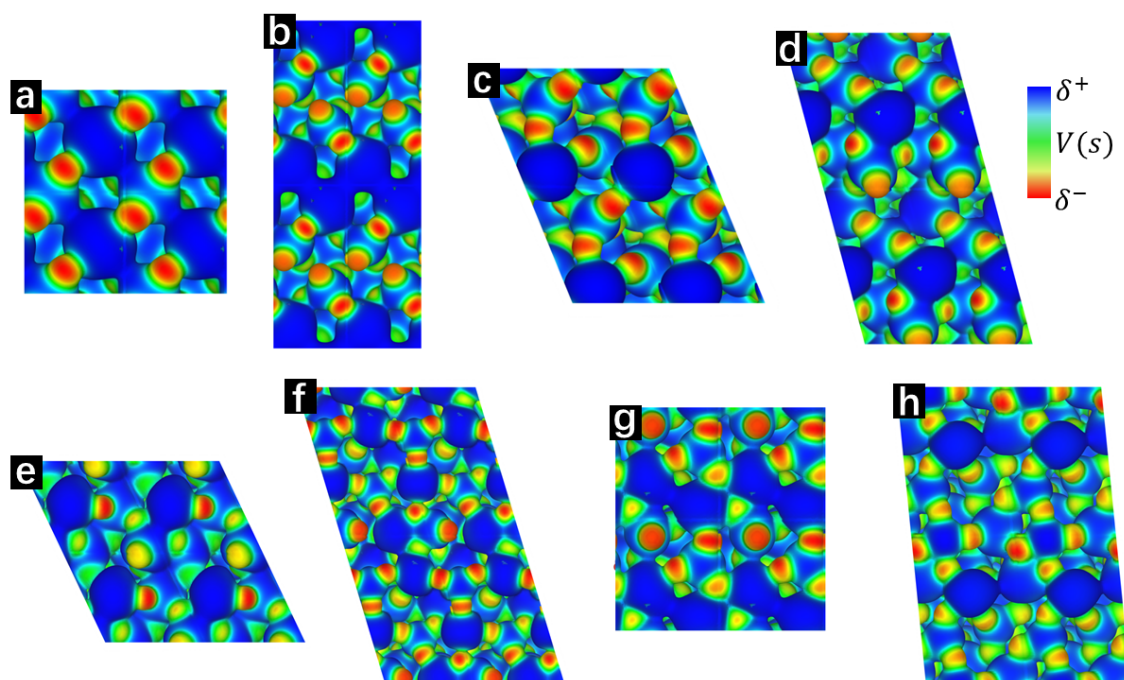


Figura 3.5: Mapas de potencial eletrostático das superfícies de baixo índice do BiVO_4 . Os painéis (a)–(h) correspondem às terminações (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211), respectivamente. A escala de cores indica regiões de maior densidade eletrônica em vermelho (bases de Lewis), regiões de deficiência eletrônica em azul (ácidos de Lewis) e áreas de potencial intermediário em verde.

As superfícies (101) e (111) apresentam padrões eletrostáticos mais equilibrados, com alternância de pequenos domínios vermelhos e azuis, sem grandes regiões contínuas de carga. A superfície (101) contém alguns núcleos vermelhos mais intensos, enquanto a terminação (111) é a mais homogênea, apresentando muitos sítios levemente ácidos e básicos distribuídos de forma uniforme. Em ambos os casos, o caráter ácido-base é moderado, implicando interações mais suaves e menos direcionais.

A superfície (211) apresenta o maior predomínio de regiões verdes dentre todas as terminações analisadas, indicando baixa polarização eletrostática e caráter ácido-base moderado. Regiões vermelhas e azuis estão presentes, porém com menor intensidade e extensão, sendo suavemente interligadas por áreas neutras. Essa terminação é a mais equilibrada, adequada para adsorções menos intensas ou interações eletrostáticas fracas.

3.4 Estabilidade Relativa e Morfologia

As energias de superfície (γ_{hkl}) calculadas para os planos de baixo índice do BiVO_4 encontram-se no intervalo de $0,53 \text{ J m}^{-2}$ a $1,08 \text{ J m}^{-2}$, apresentando diferenças significativas entre as terminações. Os valores obtidos foram: (001) = $0,53 \text{ J m}^{-2}$, (101) = $0,57 \text{ J m}^{-2}$, (112) = $0,62 \text{ J m}^{-2}$, (103) = $0,86 \text{ J m}^{-2}$, (111) = $0,88 \text{ J m}^{-2}$, (100) = $0,91 \text{ J m}^{-2}$, (211) = $1,06 \text{ J m}^{-2}$ e (110) = $1,08 \text{ J m}^{-2}$. A ordem de estabilidade, da superfície mais estável para a menos estável, é portanto:

$$(001) > (101) > (112) > (103) > (111) > (100) > (211) > (110).$$

Esses valores são decisivos na determinação da morfologia de equilíbrio: superfícies com menor γ_{hkl} tendem a ocupar frações maiores da área total do cristal na construção de Wulff, enquanto planos menos estáveis são energeticamente desfavorecidos e aparecem apenas como pequenas facetas ou desaparecem completamente. Assim, o conjunto de energias de superfície obtido por DFT define diretamente a morfologia relaxada final, fornecendo a base para a análise morfológica discutida a seguir.

A Figura (3.6) apresenta o mapa de transformações morfológicas obtido a partir das energias de superfície calculadas por DFT. A morfologia central corresponde ao poliedro de equilíbrio (morfologia de Wulff), enquanto as morfologias periféricas

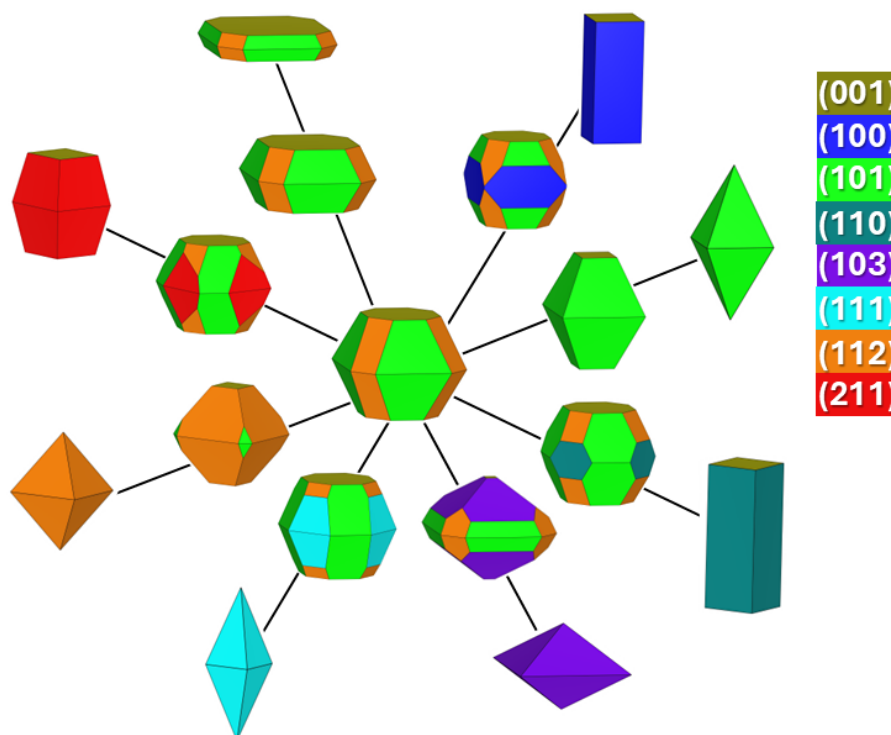


Figura 3.6: Mapa de transformações morfológicas do BiVO_4 obtido a partir das energias de superfície calculadas por DFT. A morfologia central corresponde ao poliedro de equilíbrio (morfologia de Wulff), enquanto cada poliedro periférico representa a forma resultante da redução artificial da energia de superfície de um plano específico, permitindo identificar a morfologia característica associada à exposição daquele plano. As cores indicam os planos cristalográficos correspondentes: (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) e (211).

representam as formas resultantes da redução artificial da energia de superfície de cada plano cristalográfico, permitindo identificar a geometria predominante caso cada plano se torne energeticamente dominante. A análise permite agrupar as superfícies segundo as morfologias características que emergem.

A exposição dos planos (101) e (112) conduz a morfologias essencialmente octaédricas. No caso do plano (101), o octaedro obtido é relativamente regular, com proporções próximas às facetas clássicas desse poliedro. Já o plano (112) gera um octaedro semelhante, preservando a simetria geral sem deformações acentuadas. Os planos (103) e (111) também resultam em morfologias octaédricas, porém com proporções modificadas. A superfície (103) produz um octaedro achatado. Em contraste, o plano (111) forma um octaedro alongado, ou axialmente estendido, no qual as facetas triangulares se tornam mais estreitas e longas. Esses casos representam variações anisotrópicas do octaedro, evidenciando a influência

desses planos sobre a proporção entre altura e largura do poliedro final.

Já a superfície (211) produz uma morfologia octaédrica também, porém, resultando em uma agulha cristalina, com razão de aspecto muito elevada e facetas laterais reduzidas a tiras estreitas. Esse conjunto de morfologias indica que tais planos sustentam forte preferência pelo crescimento direcionado ao longo de um único eixo cristalográfico.

As superfícies (100), (110) e (211) favorecem crescimento unidimensional, formando morfologias alongadas. Os planos (100) e (110) geram estruturas tipo bastão. A superfície (001), quando energeticamente favorecida, conduz a uma morfologia marcadamente bidimensional, formando um disco ou plaqueta. Nesse caso, o cristal se expande predominantemente no plano perpendicular ao eixo c , enquanto a espessura diminui substancialmente.

Capítulo 4

Conclusão

Neste trabalho, desenvolveu-se uma investigação abrangente das propriedades estruturais, eletrônicas, eletrostáticas e morfológicas do BiVO_4 na fase *scheelita*, combinando cálculos de DFT com análises de energia de superfície e construções morfológicas do tipo Wulff. Os resultados permitiram estabelecer uma correlação clara entre as características intrínsecas de cada terminação superficial e as formas cristalinas que emergem quando esses planos são energeticamente favorecidos.

Do ponto de vista estrutural, verificou-se que os poliedros BiO_x são os principais responsáveis pelas relaxações superficiais, apresentando distorções acentuadas e variações significativas nos parâmetros de coordenação. Em contraste, os tetraedros VO_4 mostraram-se estruturalmente rígidos, mantendo sua geometria quase inalterada, mesmo após a quebra de periodicidade. Essa diferença fundamental controla a forma como cada superfície responde à quebra de ligações, definindo localmente regiões mais ou menos reativas.

A análise eletrônica revelou que, embora a banda de valência continue dominada por estados O 2p e a banda de condução por estados V 3d, algumas superfícies exibem modulações importantes próximas ao VBM e ao CBM. Superfícies como (103) e (211) apresentaram forte mistura entre estados de Bi e V, sinalizando perturbações eletrônicas induzidas pelas relaxações estruturais. As variações nos valores de *band gap* indicam que diferentes exposições cristalográficas podem ajustar a absorção óptica do material, influenciando processos fotocatalíticos.

Os mapas de potencial eletrostático forneceram uma perspectiva complementar, permitindo identificar sítios ácido-base de Lewis diretamente associados às características estruturais. Superfícies com domínio de regiões azuladas, como (100), (103) e (110), exibiram caráter ácido predominante, enquanto (001) e (112) apresentaram forte polarização, com coexistência de sítios básicos e ácidos intensos. Em contraste, a superfície (211) destacou-se por sua baixa polarização, sugerindo reatividade mais moderada. Essa análise demonstra que a distribuição de cargas na superfície é um indicador direto da natureza química e da propensão à adsorção de espécies.

Por fim, a construção do mapa de transformações morfológicas mostrou que cada plano cristalográfico do BiVO_4 está associado a uma morfologia característica: o plano (001) gera plaquetas bidimensionais; (100) e (110) produzem bastões; (101) e (112) originam octaedros regulares; (103) e (111) originam octaedros achatados ou alongados; e (211) leva à formação de agulhas. Essas morfologias não surgem de maneira arbitrária: elas refletem diretamente as propriedades estruturais, eletrônicas e eletrostáticas discutidas ao longo do trabalho. Assim, demonstrou-se que a forma cristalina prevista para o BiVO_4 pode ser racionalmente interpretada a partir das características microscópicas de cada superfície. Nesse contexto, destaca-se o potencial específico da morfologia de plaquetas, resultante da predominância do plano (001), para o desenvolvimento de fotoanodos de alta durabilidade. A baixa energia de superfície obtida para esta terminação ($0,53 \text{ J m}^{-2}$) sugere uma maior resistência termodinâmica contra processos de degradação superficial, característica essencial para a estabilidade operacional de dispositivos fotoeletroquímicos. Essa estratégia de engenharia de facetas é corroborada pelos autores na Ref. [43], que demonstram que a estabilização energética da faceta (001) é determinante para minimizar a energia total do cristal, indicando que o crescimento preferencial nesta direção favorece a aplicação do BiVO_4 em reações de *water splitting*.

Em conjunto, os resultados obtidos reforçam a visão de que a morfologia do BiVO_4 não é apenas consequência de condições externas de síntese, mas uma manifestação direta das propriedades intrínsecas de suas terminações cristalográficas. O entendimento estabelecido aqui fornece uma base sólida para o desenho racional de cristais com superfícies específicas, permitindo otimizar propriedades relevantes para aplicações fotocatalíticas, fotoeletroquímicas e em ciência de materiais de forma geral.

Referências

- [1] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.*, 49(2):299–312, 2010.
- [2] Minwoo Lee, Taehoon Kim, Woosun Jang, Sangseob Lee, Jae-Pil So, Gyunmin Jang, Sangjin Choi, Sungsoon Kim, Jihong Bae, Taeyoung Kim, Hong-Gyu Park, Jooho Moon, Aloysius Soon, and Wooyoung Shim. Nontypical wulff-shape silicon nanosheets with high catalytic activity. *Acc. Chem. Res.*, 145(41):22620–22632, 2023.
- [3] M M Ferrer, A F Gouveia, L Gracia, E Longo, and J Andrés. A 3d platform for the morphology modulation of materials: first principles calculations on the thermodynamic stability and surface structure of metal oxides: Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and In_2O_3 . *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 24(2):025007, jan 2016.
- [4] Thorsten Ohlerth, Hongchu Du, Thomas Hammor, Joachim Mayer, and Ulrich Simon. Tailoring of colloidal HfO_2 nanocrystals with unique morphologies and new self-assembly features. *Small Sci.*, 4:2300209, 2024.
- [5] Jiajia Huang, Haodong Liu, Naixie Zhou, Ke An, Ying Shirley Meng, and Jian Luo. Enhancing the ion transport in $\text{LiMn}_{1/5}\text{Ni}_{4/5}\text{O}_4$ by altering the particle wulff shape via anisotropic surface segregation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(42):36745–36754, 2017. PMID: 28972731.
- [6] Sandra Heckel, Martin Wittmann, Marc Reid, Katherine Villa, and Juliane Simmchen. An account on bivo4 as photocatalytic active matter. *Acc. Chem. Res.*, 5(4):400–412, 2024.
- [7] S. F. Li, X. J. Zhao, X. S. Xu, Y. F. Gao, and Zhenyu Zhang. Stacking principle and magic sizes of transition metal nanoclusters based on generalized wulff construction. *Phys. Rev. Lett.*, 111:115501, Sep 2013.
- [8] Paul Erhart and J. Magnus Rahm. The wulff construction goes low-symmetry. *Nat. Mater.*, 22(8):941–942, Aug 2023.

- [9] E. Ringe, R. P. Van Duyne, and L. D. Marks. Wulff construction for alloy nanoparticles. *Nano Lett.*, 11(8):3399–3403, 2011.
- [10] Joseph Rudnick and Robijn Bruinsma. Shape of domains in two-dimensional systems: Virtual singularities and a generalized wulff construction. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2491–2494, Mar 1995.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov. 1964.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov. 1965.
- [13] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [14] Jochen Heyd and Gustavo E. Scuseria. Assessment and validation of a screened coulomb hybrid density functional. *J. Chem. Phys.*, 120(16):7274–7280, 2004.
- [15] Farhad Moosakazemi, Abolfazl Alizadeh Sahraei, Jocelyn Bouchard, and Faïçal Larachi. Analysis of surface stability of ferrocolumbite from combined dft - wulff construction simulations. *Appl. Surf. Sci.*, 640:158379, 2023.
- [16] Chien-Jung Huang, Pin-Hsiang Chiu, Yeong-Her Wang, Wen Ray Chen, and Teen Hang Meen. Synthesis of the gold nanocubes by electrochemical technique. *J. Electroch. Soc.*, 153(8):D129–D133, 2006.
- [17] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [18] Marcos Moshinsky. The relativistic many body problem in quantum mechanics. In *Symmetries in Science XI*, pages 37–43. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [19] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 389(20):457–484, 1927.
- [20] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry (5th Edition)*. Prentice Hall, 1999.

- [21] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [22] Walter Greiner. Elementary aspects of the quantum-mechanical many-body problem. In *Quantum Mechanics*, pages 367–401. Springer Berlin Heidelberg, 2001. Accessed: 2025-08-07.
- [23] U. von Barth. An overview of density-functional theory. In D. Langreth and H. Suhl, editors, *Many-Body Phenomena at Surfaces*, pages 3–49. Elsevier, 1984.
- [24] David C. Langreth. Density functional theory: from fact! to fantasy? In *Many-Body Phenomena at Surfaces*, pages 51–69. Elsevier, 1984.
- [25] Emmanuel Fromager and Bruno Lasorne. Density functional theory beyond the born–oppenheimer approximation: exact mapping onto an electronically non-interacting kohn–sham molecule. *Electronic Structure*, 6(2):025002, 2024.
- [26] Jan M. L. Martin and Golokesh Santra. Empirical double-hybrid density functional theory: A ‘third way’ in between wft and dft. *Isr. J. Chem.*, 60:787–804, 2020.
- [27] H. T. Williams. Quantum many-body problem. In *Discrete Quantum Mechanics*, pages 5–1–5–15. Morgan & Claypool Publishers, 2015.
- [28] Lawrence P. Horwitz and Rina I. Arshansky. Quantum mechanical two-body problem and consequences for many-body systems. In *Relativistic Many-Body Theory and Statistical Mechanics*, pages 3–1–3–34. Morgan & Claypool Publishers, 2018.
- [29] Alessandro Erba, Jacques K. Desmarais, Silvia Casassa, Bartolomeo Civalleri, Lorenzo Doná, Ian J. Bush, Barry Searle, Lorenzo Maschio, Loredana Edith-Daga, Alessandro Cossard, Chiara Ribaldone, Eleonora Ascrizzi, Naiara L. Marana, Jean-Pierre Flament, and Bernard Kirtman. Crystal23: A program for computational solid state physics and chemistry. *J. Chem. Theory Comput.*, 19:6891–6932, 2023.
- [30] José A. S. Laranjeira, Mateus M. Ferrer, Anderson R. Albuquerque, Carlos A. Paskocimas, Julio R. Sambrano, and Guilherme S. L. Fabris. *Computational Simulations to Predict the Morphology of Nanostructures and Their Properties*, pages 267–287. Springer International Publishing, Cham, 2022.

- [31] José A.S. Laranjeira, Sergio A. Azevedo, Nicolas F. Martins, Felipe A. La Porta, Elson Longo, and Julio R. Sambrano. Insights into the role of surface properties on the optical, electronic and nanoparticles morphology of scheelite BaMoO_4 . *Surf. Interface*, 46:103894, 2024.
- [32] José A.S. Laranjeira, Guilherme S.L. Fabris, Anderson R. Albuquerque, Mateus M. Ferrer, and Julio R. Sambrano. Morphological transformations mapping of CaMoO_4 ($x = \text{Mo}$ or W) and their surface stability. *Mater. Today Commun.*, 33:104178, 2022.
- [33] J. A. S. Laranjeira, G. S. L. Fabris, M. M. Ferrer, A. R. Albuquerque, and J. R. Sambrano. Morphological transformation network of nanoparticles via dft simulations. *Cryst. Growth Des.*, 20(7):4600–4611, 2020.
- [34] José A.S. Laranjeira, Sergio A. Azevedo, Alexsandro G. de Sousa, Guilherme S.L. Fabris, Carlos A. Paskocimas, and Julio R. Sambrano. Effects of the surface-dependent properties on the morphological modeling of SrMoO_4 nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 305:128017, 2023.
- [35] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Cryst.*, 41(3):653–658, 2008.
- [36] Josu Sánchez-Martín, Daniel Errandonea, Julio Pellicer-Porres, David Vázquez-Socorro, Domingo Martínez-García, S. Nagabhusan Achary, and Catalin Popescu. Phase transitions of BiVO_4 under high pressure and high temperature. *J. Chem. Phys. C*, 126(17):7755–7763, 2022.
- [37] A.W. Sleight, H. y. Chen, A. Ferretti, and D.E. Cox. Crystal growth and structure of BiVO_4 . *Mater. Res. Bull.*, 14(12):1571–1581, 1979.
- [38] J. W. E. Mariathasan, R. M. Hazen, and L. W. Finger. Crystal structure of the high-pressure form of BiVO_4 . *Phase Transitions*, 6(3):165–173, 1986.
- [39] Kaining Ding, Bin Chen, Zhenxing Fang, and Yongfan Zhang. Density functional theory study on the electronic and optical properties of three crystalline phases of BiVO_4 . *Theor. Chem. Acc.*, 132(5):1352, 2013.
- [40] Shanshan Yao, Kaining Ding, and Yongfan Zhang. The effects of the introduction of Al atom into monoclinic BiVO_4 : a theoretical prediction. *Theor. Chem. Acc.*, 127(5):751–757, Nov 2010.

-
- [41] Aron Walsh, Yanfa Yan, Muhammad N. Huda, Mowafak M. Al-Jassim, and Su-Huai Wei. Band edge electronic structure of bivo₄: Elucidating the role of the bi s and v d orbitals. *Chem. Mater.*, 21(3):547–551, 2009.
- [42] Kazuhiro Sayama, Atsushi Nomura, Takeo Arai, Tsuyoshi Sugita, Ryu Abe, Masatoshi Yanagida, Takashi Oi, Yasukazu Iwasaki, Yoshimoto Abe, and Hideki Sugihara. Photoelectrochemical decomposition of water into h₂ and o₂ on porous bivo₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of ag ion treatment. *J. Phys. Chem. B*, 110(23):11352–11360, 2006. PMID: 16771406.
- [43] Sheikha Lardhi, Luigi Cavallo, and Moussab Harb. Significant impact of exposed facets on the BiVO₄ material performance for photocatalytic water splitting reactions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(14):5497–5503, 2020.