



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



“JULIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

José Artigas dos Santos Laranjeira

Propriedades eletrônicas, estruturais dos compostos ABO_4 (A = Ba, Ca, Cd, Sr e Pb e B = Mo e W) e modelagem das transformações morfológicas de suas nanopartículas

Bauru

2022

José Artigas dos Santos Laranjeira

Propriedades eletrônicas, estruturais dos compostos ABO_4 (A = Ba, Ca, Cd, Sr e Pb e B = Mo e W) e modelagem das transformações morfológicas de suas nanopartículas

Defesa de dissertação para obtenção do título de Mestre junto à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Modelagem e Simulação de Materiais sob a orientação do Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano.

Bauru

2022

L318p Laranjeira, José Artigas dos Santos
Propriedades eletrônicas, estruturais dos compostos ABO₄ (A = Ba, Ca, Cd, Sr e Pb e B = Mo e W) e modelagem das transformações morfológicas de suas nanopartículas / José Artigas dos Santos Laranjeira. -- Bauru, 2023
173 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Julio Ricardo Sambrano

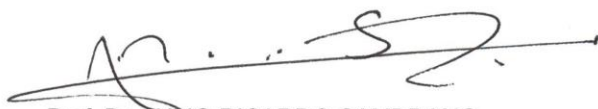
1. Molibdato. 2. Tungstato. 3. Morfologia. 4. DFT. 5. Simulação Computacional. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de JOSÉ ARTIGAS DOS SANTOS LARANJEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 13 dias do mês de janeiro do ano de 2023, às 08:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação/FC, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado de JOSÉ ARTIGAS DOS SANTOS LARANJEIRA, intitulada **Propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos ABO₄ (A = Ba, Ca, Cd, Sr e Pb e B = Mo e W) e modelagem das transformações morfológicas de suas nanopartículas**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. JOÃO BATISTA LOPES MARTINS (Participação Presencial) do(a) Instituto de Química / Universidade de Brasília, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu pai, Juan Antonio dos Santos Laranjeira, por ter oferecido todas as condições para que eu pudesse iniciar minha trajetória acadêmica, muitas vezes abrindo mão do próprio conforto em favor do sonho de que seus filhos pudessem estudar. Faço tal agradecimento ciente de que este trabalho por si só ainda representa pouco ante tudo que foi feito por mim. Agradeço também a minha mãe, Eliana Aparecida Ernandes Laranjeira, e meus avós pelo suporte, dedicação e pela paciência durante vários momentos, desde a graduação.

A minha namorada, Emily Busquini, pelo amor, apoio, companheirismo e paciência durante todo o processo, principalmente na parte final.

Sou grato aos colegas do grupo Guilherme Fabris e Sérgio Azevedo, o primeiro por ter me auxiliado nos primeiros passos para a utilização do software CRYSTAL e ter me motivado a seguir na área, o segundo por todas as discussões e ideias que tive oportunidade vivenciar ao longo do mestrado e que me permitiram amadurecer na pesquisa científica.

Agradeço também aos demais colegas do grupo Giovanna Pinhal, Prof. Mateus Ferrer, Jesus Ururi, Naiara Marana, Nicolas Ferreira e Profa. Prescila Buzolin por toda a ajuda e colaboração na utilização do CRYSTAL e escrita de artigos, em especial ao Prof. Anderson Albuquerque, responsável pela elaboração dos mapas morfológicos e as representações na forma de matrizes e grafos utilizadas aqui e em artigos publicados.

Agradeço ao professor Julio Sambrano pelo suporte computacional para que a pesquisa fosse realizada, e que mesmo vendo minhas limitações iniciais na escrita científica, auxiliou no processo de solicitação da bolsa FAPESP, a qual foi fundamental para que pudesse me dedicar à pesquisa integralmente.

Por fim agradeço à FAPESP (processo 2020/01144-0) pela bolsa concedida.

RESUMO

A morfologia de um material nanoestruturado é determinante para suas propriedades. Tal dependência se dá pelo fato de que as regiões superficiais de uma nanopartícula possuem átomos com coordenação menor do que aquela exibida pelo material na forma de *bulk*. Por isso, grandes esforços vêm sendo feitos para estudar as características químicas e físicas das superfícies por meio do conhecimento de suas terminações, estabilidade e reatividade. A determinação destes parâmetros ainda não é trivial para experimentalistas, de modo que cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem auxiliado neste quesito. O sucesso do estudo da morfologia de nanopartículas via modelagem computacional, depende da simulação precisa de cada uma das suas faces, o que significa conhecer qual é o arranjo dos átomos mais externos que corresponde à geometria de menor energia. Somente desta forma é possível fornecer informações a respeito de suas propriedades estruturais e eletrônicas compatíveis com dados experimentais. Molibdatos e tungstatos metálicos com estrutura do tipo scheelita ABO_4 , onde $A = Ba, Ca, Cd, Pb$ ou Sr e $B = Mo$ ou W , têm sido fonte de diversos estudos e pesquisas devido a suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas, altas energias de superfície, número de sítios ativos e alta seletividade. Tendo isso em vista, neste trabalho é feita a modelagem e simulação computacional via teoria do funcional da densidade (DFT) aplicada a modelos periódicos dos compostos ABO_4 . Foram analisados os efeitos das trocas do formador de rede (B) e dos modificadores de rede (A) em cada uma das estruturas e na ordem de estabilidade relativa das superfícies. Foi feito um mapeamento geral de transformações morfológicas para qualquer material que exiba a simetria do grupo scheelita. Foram propostas rotas de transformações morfológicas as quais se associadas a resultados experimentais podem explicar e prever propriedades dependentes das superfícies destes compostos. A presente pesquisa pode auxiliar os experimentalistas a entender e direcionar o controle da síntese da forma de sistemas ABO_4 , além de poder fornecer um indicativo de propriedades desconhecidas e possíveis aplicações para estes materiais.

Palavras-chave: Molibdato, Tungstato, Scheelita, Morfologia, DFT, Simulação Computacional

ABSTRACT

The morphology of a nanostructured material is decisive for its properties. This dependence is derived from the nanoparticle surface regions that possess lower coordination atoms than that of the material in bulk form. Therefore, great efforts have been made to study surface chemical and physical characteristics through the knowledge of their terminations, stability and reactivity. Determining these parameters is still not trivial for experimentalists, so electronic structure calculations based on the Density Functional Theory (DFT) have been useful. The success of studying the morphology of nanoparticles via computational modeling depends on the accurate simulation of each of its faces, which means knowing which is the arrangement of the outermost atoms that correspond to the geometry of lower energy. Only in this way can it provide information regarding its structural and electronic properties compatible with experimental data. Metallic molybdates and tungstates with a structure of the ABO₄ scheelite type, where A = Ba, Ca, Cd, Pb or Sr and B = Mo or W, have been the source of several studies and research due to their excellent optical and electronic properties, high surface, number of active sites and high selectivity. With that in mind, this work performs modeling and computational simulation via density functional theory (DFT) applied to periodic models of ABO₄ compounds. The effects of changes in the lattice former (B) and lattice modifiers (A) were analyzed in each structure and the relative stability order of the surfaces. A general mapping of morphological transformations was done for any material that exhibits the symmetry of the scheelite group. Routes of morphological transformations were proposed, which, when associated with experimental results, can explain and predict the surface-dependent properties of these compounds. The present research can help experimentalists understand and direct the control of the synthesis of the shape of ABO₄ systems, besides indicating unknown properties and possible applications for these materials.

Keywords: Molybdate, Tungstate, Scheelite, Morphology, DFT, Computational Simulation

Lista de Figuras

Figura 1. Célula unitária dos compostos ABO_4 scheelita, composta poliedros de coordenação $[AO_8]$ e $[BO_4]$	21
Figura 2. As 14 redes cristalinas de Bravais. P é primitiva, F é de face centrada, I é de corpo centrado, C é de base centrada, R é romboédrica e T é triclínica.	34
Figura 3. Índices de Miller de planos comuns na base cúbica.	35
Figura 4. Zona de Brillouin para a estrutura tetragonal de corpo centrado. O caminho de alta simetria $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Gamma - Z - \Sigma_1 - N - P - Y_1 - Z$ indicado na figura foi o utilizado para a elaboração das estruturas de bandas.	37
Figura 5. Primeira, segunda e terceira zonas de Brillouin de redes recíprocas (a) unidimensional e (b) quadrada.	39
Figura 6. Representação de bandas de energia em esquema de zona reduzida.	40
Figura 7. Esquema de zona periódica para as energias de banda.	41
Figura 8. Esquema ilustrativo para descrever as posições relativas das bandas de valência e de condução em condutores, semicondutores e isolantes.	42
Figura 9. Superfície de energia constante multiplicada em um elemento infinitesimal da componente do vetor de onda perpendicular à superfície.	43
Figura 10. As posições relativas das bordas da BC e BV de semicondutores em pH zero com referência ao potencial redox da água.	48
Figura 11. Processos para a modelagem de estruturas cristalinas base para o estudo das superfícies e posterior estudo de transformações morfológicas utilizando a construção de Wulff.....	54
Figura 12. Estrutura de bandas para (a) $BaMoO_4$, (b) $CaMoO_4$, (c) $CdMoO_4$, (d) $PbMoO_4$, (e) $SrMoO_4$, (f) $BaWO_4$, (g) $CaWO_4$, (h) $PbWO_4$ e (i) $SrWO_4$ e (j) zona de Brillouin junto ao caminho de alta simetria escolhido.	60

Figura 13. Espectro Raman para o (a) BaMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CdMoO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) SrMoO ₄ , (f) BaWO ₄ , (g) CaWO ₄ , (h) PbWO ₄ e (i) SrWO ₄	61
Figura 14. Mapa de potencial eletrostático $V(r)$ colorido pela densidade $\rho(r)$ para o (a) BaMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CdMoO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) SrMoO ₄ , (f) BaWO ₄ , (g) CaWO ₄ , (h) PbWO ₄ e (i) SrWO ₄	62
Figura 15. Densidade de estados por átomo para os compostos (a) CdMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CaWO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) PbWO ₄ , (f) SrMoO ₄ , (g) SrWO ₄ , (h) BaMoO ₄ e (i) BaWO ₄	64
Figura 16. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (001) dos compostos ABO ₄	65
Figura 17. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (001) dos compostos (a) CdMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CaWO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) PbWO ₄ , (f) SrMoO ₄ , (g) SrWO ₄ , (h) BaMoO ₄ e (i) BaWO ₄	66
Figura 18. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (001) dos compostos ABO ₄	68
Figura 19. Alinhamento de bandas para as superfícies (001) dos compostos ABO ₄ scheelita.	70
Figura 20. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (100) dos compostos ABO ₄	70
Figura 21. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (100) dos compostos (a) CdMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CaWO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) PbWO ₄ , (f) SrMoO ₄ , (g) SrWO ₄ , (h) BaMoO ₄ e (i) BaWO ₄	72
Figura 22. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (100) dos compostos ABO ₄	74
Figura 23. Alinhamento de bandas para as superfícies (100) dos compostos ABO ₄ scheelita.	76
Figura 24. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (101) dos compostos ABO ₄	76
Figura 25. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (101) dos compostos (a) CdMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CaWO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) PbWO ₄ , (f) SrMoO ₄ , (g) SrWO ₄ , (h) BaMoO ₄ e (i) BaWO ₄	77

Figura 26. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (101) dos compostos ABO_4 .	79
Figura 27. Alinhamento de bandas para as superfícies (101) dos compostos ABO_4 scheelita.	81
Figura 28. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (110) dos compostos ABO_4 .	81
Figura 29. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (110) dos compostos (a) $CdMoO_4$, (b) $CaMoO_4$, (c) $CaWO_4$, (d) $PbMoO_4$, (e) $PbWO_4$, (f) $SrMoO_4$, (g) $SrWO_4$, (h) $BaMoO_4$ e (i) $BaWO_4$.	82
Figura 30. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (110) dos compostos ABO_4 .	84
Figura 31. Alinhamento de bandas para as superfícies (110) dos compostos ABO_4 scheelita.	86
Figura 32. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (111) dos compostos ABO_4 .	86
Figura 33. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (111) dos compostos (a) $CdMoO_4$, (b) $CaMoO_4$, (c) $CaWO_4$, (d) $PbMoO_4$, (e) $PbWO_4$, (f) $SrMoO_4$, (g) $SrWO_4$, (h) $BaMoO_4$ e (i) $BaWO_4$.	87
Figura 34. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (111) dos compostos ABO_4 .	89
Figura 35. Alinhamento de bandas para as superfícies (111) dos compostos ABO_4 scheelita.	91
Figura 36. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (112) dos compostos ABO_4 .	92
Figura 37. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (112) dos compostos (a) $CdMoO_4$, (b) $CaMoO_4$, (c) $CaWO_4$, (d) $PbMoO_4$, (e) $PbWO_4$, (f) $SrMoO_4$, (g) $SrWO_4$, (h) $BaMoO_4$ e (i) $BaWO_4$.	93
Figura 38. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (112) dos compostos ABO_4 .	95
Figura 39. Alinhamento de bandas para as superfícies (112) dos compostos ABO_4 scheelita.	97

Figura 40. Energias de superfície (E_{sup}) e morfologias com taxa de exposição relativa antes e depois da otimização de geometria para (a) CdMoO ₄ , (b) CaMoO ₄ , (c) CaWO ₄ , (d) PbMoO ₄ , (e) PbWO ₄ , (f) SrMoO ₄ , (g) SrWO ₄ , (h) BaMoO ₄ e (i) BaWO ₄	99
Figura 41. Rede de transformações morfológicas (a) englobando as superfícies (001), (112), (101), (110), (100) e (111), todas as combinações possíveis duas a duas para as estabilizações ocorridas em v_{1-6} que geram e_{1-21} (b), (c) e (d), matriz das razões de energia de superfície $\Gamma_{(hkl)}$ para o CdMoO ₄ (e), e matriz modificação associada às transformações morfológicas mostrada nos grafos (f).	101
Figura 42. Morfologias dos cristais de CdMoO ₄ (que podem também ser obtidas para quaisquer dos compostos ABO ₄ , a partir das mesmas modulações de $\Gamma_{(hkl)}$) obtidas combinando os valores de $\Gamma_{(hkl)}$ dois a dois. Todas as estruturas e_{1-21} (b-d) representam partículas intermediárias entre v_{1-6} (a).	102
Figura 43. Morfologias teóricas geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar cristais octaédricos de CdMoO ₄ via rota hidrotermal mediada por microemulsão por (GONG et al., 2006) (b), nanocristais de CdMoO ₄ via método de co-precipitação usando Cd(Sal) ₂ (Sal = salicilideno) e (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O por (SHAHRI et al., 2013) (c), (d), (e) e (f).	103
Figura 44. Morfologias teóricas geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanoestruturas de CdMoO ₄ obtidas via método hidrotermal por (c) e (c) (REN et al., 2007).	104
Figura 46. Morfologia teórica geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanopoliedros de PbMoO ₄ preparados via método hidrotermal por (ZHANG et al., 2017) (b) e nanoestruturas de PbMoO ₄ obtidas via método solvotermal (BI et al., 2009) (c).	105
Figura 47. Morfologia teórica geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanobastões de PbWO ₄ sintetizados via método solvotermal baseado em microemulsão por (HUO; CHU, 2006) (b), nanopoliedros baseados em PbWO ₄ reportados por (YU et al., 2013) (c), nanoestruturas de PbWO ₄ preparadas via rota sonoquímica por (GENG et al., 2006) (d) e (e).....	106

Lista de Tabelas

Tabela 1. Funcionais e bases utilizados para simular os sistemas ABO_4 .	55
Tabela 2. Funcional utilizado, parâmetros de rede ($a = b$ e c), comprimento de ligação médio da ligação $A - O$ e $B - O$ e energia de <i>band gap</i> calculada.	59
Tabela 3. Cargas de Hirshfeld para os átomos $A = Cd, Ca, Pb, Sr$ ou Ba (Q_A), $B = W$ ou Mo (Q_B) e média dos átomos de O (Q_O), componentes $xx = yy$ e zz do tensor dielétrico ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ e ϵ_{zz}) das estruturas ABO_4 .	63
Tabela 4. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (001) dos compostos ABO_4 .	67
Tabela 5. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A e B mais externos (Q_A e Q_B , respectivamente), carga média dos átomos de O mais externos ($Q_{O(média)}$), média das cargas nos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_x]$ ($Q_{[AO_x]}$ e $Q_{[BO_x]}$, respectivamente) na superfície (001) dos compostos ABO_4 .	69
Tabela 6. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (100) dos compostos ABO_4 .	73
Tabela 7. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A e B mais externos (Q_A e Q_B , respectivamente), carga média dos átomos de O mais externos ($Q_{O(média)}$), média das cargas nos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_x]$ ($Q_{[AO_x]}$ e $Q_{[BO_x]}$, respectivamente) na superfície (100) dos compostos ABO_4 .	75
Tabela 8. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (101) dos compostos ABO_4 .	78
Tabela 9. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A e B mais externos (Q_A e Q_B , respectivamente), carga média dos átomos de O mais externos ($Q_{O(média)}$), média das cargas	

nos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_x]$ ($Q_{[AO_x]}$ e $Q_{[BO_x]}$, respectivamente) na superfície (101) dos compostos ABO_4 .	80
Tabela 10. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (110) dos compostos ABO_4 .	83
Tabela 11. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A e B mais externos (Q_A e Q_B , respectivamente), carga média dos átomos de O mais externos ($Q_{O(média)}$), média das cargas nos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_x]$ ($Q_{[AO_x]}$ e $Q_{[BO_x]}$, respectivamente) na superfície (110) dos compostos ABO_4 .	85
Tabela 12. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (111) dos compostos ABO_4 .	88
Tabela 13. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A e B mais externos (Q_A e Q_B , respectivamente), carga média dos átomos de O mais externos ($Q_{O(média)}$), média das cargas nos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_x]$ ($Q_{[AO_x]}$ e $Q_{[BO_x]}$, respectivamente) na superfície (111) dos compostos ABO_4 .	90
Tabela 14. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (112) dos compostos ABO_4 .	94
Tabela 15. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A e B mais externos (Q_A e Q_B , respectivamente), carga média dos átomos de O mais externos ($Q_{O(média)}$), média das cargas nos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_x]$ ($Q_{[AO_x]}$ e $Q_{[BO_x]}$, respectivamente) na superfície (112) dos compostos ABO_4 .	96
Tabela 16. Ordem de estabilidade relativa dos compostos ABO_4 scheelita.	98

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABO₄: Fórmula química geral para molibdatos (B = Mo) e tungstatos (B = W) com modificador de rede A = Ba, Ca, Cd, Pb ou Sr

ACBN0: Funcional meta-GGA (Agapito Curtarolo e Buongiorno Nardelli)

AE: afinidade eletrônica

B1WC: Funcional híbrido de um parâmetro que combina o funcional de troca WC com 16% de troca HF e o funcional de correlação PWGGA.

B3LYP: Funcional híbrido (Becke, 3 parâmetros; Lee-Yang-Parr)

BaMoO₄: Molibdato de Bário

BaWO₄: Tungstato de Bário

BC: Banda de condução

BLYP: Funcional GGA Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)

Bulk: Ente da matéria condensada onde não há efeitos de borda

BV: Banda de valência

CaMoO₄: Molibdato de cálcio

CaWO₄: Tungstato de cálcio

CdMoO₄: Molibdato de cádmio

CIP: Ciprofloxacina

CN: Número de coordenação usual

CTAB: Brometo de Cetiltrimetilamonio

DFT: Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)

DOS: Densidades de estados (density of states)

E_{BGC}: Energia de centro de *band gap* (*band gap center energy*)

E_{CoN}: Número de Coordenação Efetivo (*Effective coordination number*)

E_{gap}: Energia do band gap (*band gap energy*)

EI: Primeira energia de ionização

E_{sup}: Energia de superfície (*surface energy*)

GGA: Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

H₂O₂: Peróxido de hidrogênio

HF: Hartree-Fock

HSE: Funcional híbrido (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)

IC: Índigo carmim

KS: Kohn-Sham

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)

LDA: Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local)

LSDA: Local Spin-Density Approximation (Aproximação Spin-Densidade Local)

meta-GGA: Meta-Generalized Gradient Approximation

ML: Machine Learning

O₂^{•-}: Radical superóxido

OA: Orbitais atômicos

OG: Laranja G

OPW: Ortogonalized Plane Waves (Ondas planas ortogonais)

PBE: Funcional GGA (Perdew-Becke-Ernzerhof)

PBE0: Versão híbrida do funcional PBE com 25% de troca HF

PbMoO₄: Molibdato de chumbo

PbWO₄: Tungstato de chumbo

PEG600: Polietilenoglicol 600

PVP: Polivinilpirrolidona

PW91: Funcional GGA (Perdew-Wang)

r_i(A²⁺): Raio iônico dos modificadores de rede A²⁺ = Cd²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ ou Ba²⁺

SA: Ácido salicílico

Sal: salicilideno

SCF: Self consistent field (Campo autoconsistente)

SrMoO₄: Molibdato de estrôncio

SrWO₄: Tungstato de estrôncio

TC: Tetraciclina

V(r): Potencial eletrostático

WC1LYP: Funcional híbrido de um parâmetro que combina o funcional de troca WC com 16% de troca HF e o funcional de correlação LYP.

(hkl): Índices de Miller

- **OH**: Radical hidroxila
- **OOH**: Radical hidroperoxila

Γ_(hkl): Razão de energia de superfície

ρ(r): Densidade eletrônica

χ: Eletronegatividade Mulliken

SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
1.1. A DFT na Ciência dos Materiais	19
1.2. Relação bulk-superfície dentro da química teórica.....	20
1.3. Molibdatos e tungstos scheelita	21
1.4. Estudos teórico-experimentais dos compostos scheelita ABO_4	24
2. Objetivos	26
3. Fundamentação Teórica	28
3.1. Teoria do Funcional da Densidade	28
3.2. Fundamentos de Física do Estado Sólido	34
3.2.1. Cristais	34
3.2.2. Planos cristalinos, direções cristalográficas e índices de Miller	35
3.2.3. Rede recíproca e Zona de Brillouin.....	36
3.2.4. Teorema de Bloch.....	38
3.2.5. Teoria de bandas.....	39
3.2.6. Densidade de Estados	42
3.2.7. Espectroscopia Raman.....	44
3.2.8. Massa Efetiva	44
3.2.9. Teorema de Wulff.....	46
3.2.10. Alinhamento de Bandas	47
3.2.11. Cargas de Hirshfeld	50
3.2.12. Número de Coordenação Efetivo (EC_{oN}).....	51
4. Modelo	53
5. Método	55
5.1. Energia de Superfície.....	56

5.2.	Mapeamento completo de transformações morfológicas	57
6.	Resultados e Discussão	58
6.1.	Bulk.....	58
6.2.	Superfície (001)	64
6.3.	Superfície (100)	70
6.4.	Superfície (101)	76
6.5.	Superfície (110)	81
6.6.	Superfície (111)	86
6.7.	Superfície (112)	91
6.8.	Estabilidade Relativa das Superfícies dos Sistemas ABO_4	97
6.9.	Rotas de Transformações Morfológicas	100
7.	Considerações Finais.....	106
8.	Publicações no período.....	108
8.1.	Strain-induced novel Properties of alloy nitride nanotubes.....	108
8.2.	New two-dimensional zinc oxide nanosheets: Properties, stability, and interconversion 116	
8.3.	Morphological Transformation Network of Nanoparticles via DFT Simulations.....	121
8.4.	An accurate computational model to study the Ag-doping effect on $SrTiO_3$	133
8.5.	Morphological transformations mapping of $CaXO_4$ ($X = Mo$ or W) and their surface stability.....	141
8.6.	Surface-dependent Properties and morphological transformations of GeO_2 nanoparticles 151	
9.	Referências	160

1. Introdução

1.1. A DFT na Ciência dos Materiais

A mecânica quântica é a base da química moderna, e por meio desta teoria é possível prever e entender as propriedades dos materiais. Para isso, é utilizado o conceito de função de onda, a qual descreve o estado quântico de um sistema e contém todas as suas informações. Entretanto, o número de funções de onda necessárias para descrever um sistema via mecânica quântica cresce exponencialmente com o número de partículas (DIRAC, 1929). Dessa forma, não é possível obter informações de sistemas complexos somente usando métodos analíticos. Para superar este obstáculo, uma nova área cresceu notavelmente nas últimas décadas, a química computacional, especialmente devido aos grandes avanços na ciência da computação e suas tecnologias.

Uma revolução tem sido vista na área e espera-se que seja intensificada nos próximos anos devido ao progresso significativo da *machine learning* (ML). Partindo de certas condições, como uma quantidade considerável de dados de treinamento (conjunto de *inputs* e *outputs* conhecidos) e algoritmos apropriados, por meio da ML, é possível obter uma ampla gama de informações e propriedades de materiais com custo computacional drasticamente reduzido (DRAL, 2020). Existem inúmeros exemplos de seu uso em campos como dinâmica molecular (AGRAWAL et al., 2006), metadinâmica (BEHLER et al., 2008; PRUDENTE; ACIOLI; NETO, 1998), simulações de Monte Carlo (BROWN; GIBBS; CLARY, 1998) e simulações químicas de realidade virtual em tempo real (AMABILINO et al., 2019), além da descoberta de novas drogas em escalas anteriormente impensáveis (BUTLER et al., 2018).

Neste contexto, espera-se que os métodos de química computacional, em especial aqueles que utilizam a mecânica quântica, forneçam uma grande quantidade de dados de treinamento com alta confiabilidade para algoritmos de ML, ocupando papel central na ciência dos materiais nos próximos anos. Dentro da química computacional, existem muitas teorias e algoritmos, sendo o mais utilizado nas últimas décadas, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT). Cálculos de energia total, avaliação de potenciais eletrostáticos, e espectros energéticos tanto de estruturas cristalinas quanto de moléculas e complexos orgânicos podem ser obtidos de modo direto por meio de métodos DFT (SCHLEDER et al., 2019). Metais, semicondutores e isolantes podem ter suas

estruturas de bandas analisadas por meio da DFT. Massas efetivas de elétrons e buracos, bem como *band gaps* e transições ópticas podem ser estimados.

As origens da DFT remontam ao final da década de 1920 e início da década de 1930, com o surgimento de alguns métodos aproximados para estudar sistemas com vários elétrons, como o modelo de Hartree (HARTREE, 1928), que busca obter os observáveis a partir da construção aproximada da função de onda e o modelo de Thomas-Fermi-Dirac (THOMAS, 1927) que tentou descrever os sistemas por meio de sua densidade eletrônica. Em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) publicaram um artigo que se tornou paradigma para a compreensão das propriedades dos materiais, hoje conhecido como DFT. Atualmente vários pacotes computacionais têm sido desenvolvidos para explorar sistemas via DFT, como por exemplo o VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (HAFNER, 2008), SIESTA (SOLER et al., 2002), CASTEP (CLARK et al., 2005), QUANTUM ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2017), e o CRYSTAL (DOVESI et al., 2005).

1.2. Relação bulk-superfície dentro da química teórica

Um tópico emergente na química computacional e teórica é o estudo das formas em nanoescala. A morfologia de uma nanopartícula é determinante para as propriedades exibidas por um material. Tal dependência é devida às regiões superficiais de uma nanopartícula que possuem átomos com coordenação menor do que aquela exibida pelo material na forma de *bulk*. Por isso, grandes esforços vêm sendo feitos para estudar as características químicas e físicas das superfícies por meio do conhecimento de suas terminações, estabilidade e reatividade. A determinação destes parâmetros ainda não é trivial para experimentalistas, de modo que cálculos de estrutura eletrônica baseados na DFT tem auxiliado neste quesito.

Simulações computacionais são vantajosas no que se refere ao controle preciso do meio, estrutura e composição das superfícies. Em modelos computacionais, as superfícies se encontram livres de contaminantes e podem ser construídas com facilidade, além disso, reconstruções metaestáveis complexas também podem ser descritas minuciosamente. Um parâmetro crucial para o estudo teórico de superfícies é a energia de superfície (E_{sup}), a qual descreve qual é a estabilidade da superfície em relação ao *bulk*. Associando as restrições geométricas ligadas à simetria do material com os valores de E_{sup} é possível descrever quais são as taxas de crescimento relativas das faces de uma nanopartícula. Tais taxas são responsáveis pelas transformações morfológicas

devido ao aparecimento/desaparecimento das faces. Faces com altas taxas de crescimento desaparecem mais rapidamente em comparação às que possuem crescimento lento.

A relação entre E_{sup} e a morfologia de um cristal pode ser descrita através da construção de Wulff, segundo a qual, a distância interplanar ($h_{(hkl)}$) de uma face com índices de Miller (hkl) é proporcional a E_{sup} . Deste modo, quanto maior o valor de E_{sup} , maior será $h_{(hkl)}$ e menor será a área exposta da face correspondente ao plano (hkl) na morfologia final do cristal. Estas ideias, associadas com os resultados obtidos via DFT, constituem uma abordagem já consolidada na ciência dos materiais, permitindo a elaboração de uma infinidade de rotas de transformações morfológicas, previsões, associações com resultados experimentais, descrição da forma e configuração atômica das regiões superficiais de um cristal e suas respectivas propriedades estruturais e eletrônicas (ALAMANI; GALE; RIMER, 2021; LACERDA; SAN-MIGUEL, 2021; LACERDA; SAN-MIGUEL; DE LAZARO, 2021; YAN; XUE; MEI, 2021). Esta abordagem pode orientar o controle de variáveis experimentais como pressão, temperatura, surfactantes, pH e tempo de reação para a obtenção de morfologias cujas faces exibam propriedades de interesse.

1.3. Molibdatos e tungstatos scheelita

Dentro da classe dos óxidos ternários, molibdatos e tungstatos metálicos formam um importante e numeroso grupo de compostos, com diversas aplicações como fibras ópticas (ZHU et al., 2011), materiais cintilantes (KACZMAREK; DEUN, 2013; NAGORNAYA et al., 2009) e multiferróicos (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; WIEGELMANN et al., 1996), sensores de umidade (ARULARASU et al., 2017; BLANK; EKSPERIANDOVA; BELIKOV, 2016), lubrificantes em alta temperatura (GULBINSKI et al., 2003), inibidores de corrosão (ROBERTSON, 1951; VUKASOVICH; FARR, 1986), baterias (SOTTMANN et al., 2017), antenas (XI et al., 2015) e catalisadores (LI et al., 2015; RATOVA; WEST; KELLY, 2015).

Entre os molibdatos e tungstatos metálicos, aqueles que possuem estrutura do tipo *scheelita* com fórmula ABO_4 , onde $A = Ba, Ca, Cd, Pb$ ou Sr e $B = Mo$ ou W , têm sido fonte de diversos estudos e pesquisas devido às suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas, altas energias de superfície, número de sítios ativos e alta seletividade (DU et al., 2015; PILLAI et al., 2011). O nome *scheelita* é devido ao químico sueco Carl Wilhelm Scheele, responsável pela descoberta dos elementos químicos molibdênio (Mo) e tungstênio (W) (ZHOU et al., 2018). A estrutura *scheelita* possui simetria tetragonal de corpo centrado com grupo espacial $I4_{1/a}$ (n° 88) e grupo de ponto

C_{4h}^6 . Nestas estruturas, os átomos que ocupam os sítios A são os modificadores de rede e constituem poliedros de coordenação do tipo $[AO_8]$ formando decaedros, enquanto os átomos presentes no sítio B são os formadores de rede e se encontram em poliedros de coordenação $[BO_4]$ formando tetraedros.

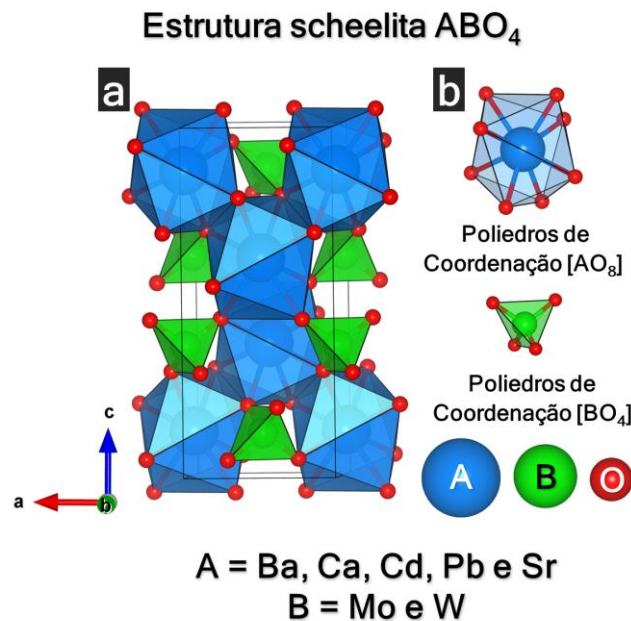


Figura 1. Célula unitária dos compostos ABO_4 scheelita, composta poliedros de coordenação $[AO_8]$ e $[BO_4]$.

A relação entre os parâmetros de síntese (pH, temperatura, tempo de reação, surfactantes, precursores) e a morfologia exibida por estes materiais tem sido foco de diversos estudos (DAI et al., 2016), sendo destacados a seguir alguns deles. Wang et al. (2014a) prepararam estruturas hierárquicas 3D de $CdMoO_4$ a partir de nanoplacas via método hidrotermal com alta eficiência fotocatalítica na degradação da rodamina B sob irradiação ultravioleta. A modulação morfológica dos produtos foi feita alterando a concentração de reagentes, temperatura de reação, fonte de molibdênio, valor de pH e tempo de reação. O processo de formação das estruturas hierárquicas de $CdMoO_4$ ocorreu em duas etapas, onde as nanoplacas principais de $CdMoO_4$ foram formadas primeiro na síntese, seguida pela autoconstrução de pequenas nanoplacas ao redor das primeiras.

Lv et al. (2012) reportaram microcristais de $CaMoO_4$ com morfologia variável e propriedades luminescentes via método hidrotermal. Por meio do controle do tempo de reação, temperatura e quantidade de aditivos orgânicos, foram obtidas diversas morfologias como partículas, halteres e

flores. A luminescência das estruturas variou com o tempo de reação e a temperatura, sendo otimizada a 200 °C e 45h. Nobre et al. (2021) estudaram nanopartículas de CaWO_4 via método hidrotermal utilizando temperaturas de 100 °C até 160 °C por 1h. Poliedros irregulares foram observados com *band gap* entre 3,90 eV até 4,01 eV. Nanopartículas obtidas a 100 °C exibiram a maior performance efetiva entre as amostras sintetizadas na reação fotocatalítica em solução de rodamina B, promovida pela oxidação das moléculas de rodamina B através da reação com radicais superóxido.

Hernández-Uresti et al. (2016) analisaram partículas de PbMoO_4 obtidas utilizando método solvotérmico assistido por microondas e convencional, as quais exibiam diferentes morfologias, grau de cristalinidade e tamanho. Foi avaliada a atividade fotocatalítica das partículas de PbMoO_4 na degradação dos compostos índigo carmim (IC), laranja G (OG), tetraciclina (TC), ácido salicílico (SA) e ciprofloxacina (CIP) em solução aquosa sob radiação UV-vis. As amostras obtidas via método solvotérmico assistido por microondas exibiram maiores atividades fotocatalíticas na decomposição do TC, CIP, IC, SA e OG, os sistemas obtidos via método solvotérmico tradicional exibiram maior atividade fotocatalítica para geração de H_2 a partir de soluções aquosas utilizando etanol como agente de sacrifício. Wang et al. (2012b) relataram cristais de PbWO_4 via método sonoquímico usando diferentes precursores. Demonstrou-se que os precursores desempenham papel fundamental na síntese deste material, sendo obtidas nanoestruturas com diferentes morfologias, como flores, bastões e dendritos, as quais correspondem aos precursores PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, respectivamente.

Zhu et al. (2017) reportaram a síntese de amostras de SrMoO_4 via método hidrotermal com diferentes velocidades de agitação. Ao alterar as velocidades de agitação, foram obtidas morfologias fusiformes e com forma de suculentas. Os resultados de UV-vis demonstram que o *band gap* das amostras é sensível à velocidade de agitação. Em relação às propriedades luminescentes e fotocatalíticas, os resultados indicam que, em comparação com as amostras sem agitação, as atividades luminescentes e fotocatalíticas são aumentadas com a agitação na síntese hidrotermal. A fotodegradação do azul de metila aumenta de 30% para 50% com agitação e os autores sugerem que isso pode estar relacionado a pequenos *band gaps* nas superfícies porosas, deste modo a agitação pode ser uma técnica importante para aprimorar propriedades fotocatalíticas. Li et al. (2014) reportaram a síntese de cristalitos de SrWO_4 com diversas morfologias por meio

do ajuste da composição do eletrólito em um processo de precipitação eletroquímica assistida. Os resultados mostram cristais de SrWO_4 com morfologias do tipo fusiforme, pilar/agulha e flor, utilizando etileno glicol (DEG), etanol (EG) e polietileno glicol (PEG400) no eletrólito, respectivamente. As flores de SrWO_4 mostram maior capacidade de absorção na região UV e fotoluminescência mais fraca em 475 nm. Phuruangrat et al. (2012) observaram nanopartículas uniformes de BaMoO_4 e BaWO_4 por meio de rota de solução – precipitação direta de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e Na_2MO_4 (M = Mo e W) em etilenoglicol sob agitação por 24 h. Foram obtidas nanopartículas redondas uniformes.

1.4. Estudos teórico-experimentais dos compostos scheelita ABO_4

Molibdatos e tungstatos do tipo *scheelita* ABO_4 também têm sido foco de diversas pesquisas que buscam, por meio de métodos teóricos, relacionar as características de suas superfícies a nível atômico com as morfologias e propriedades de suas nanopartículas observadas experimentalmente. Oliveira et al. (2016a) em estudo teórico-experimental relataram a obtenção de cristais de BaMoO_4 via método de co-precipitação e por meio de cálculos DFT/B3LYP verificaram a ordem de estabilidade $(001) > (112) > (100) > (110) > (101) > (111)$ para suas superfícies. Foram propostas também rotas de transformações morfológicas a partir do cristal ideal (obtido via cálculos DFT) para se obter as morfologias vistas experimentalmente. Em outro trabalho, Oliveira et al. (2016b) relata a caracterização e síntese do BaWO_4 também via método de co-precipitação, neste caso a ordem de estabilidade via cálculos DFT/B3LYP observada foi $(112) > (001) > (110) > (100) > (101) > (111)$, sendo adotada a mesma estratégia do trabalho anterior para a associação entre resultados teóricos e experimentais. Vale a pena notar que mesmo apresentando o mesmo modificador de rede e simetria, a troca de Mo por W resultou em mudanças significativas na ordem de estabilidade para ambos os compostos.

Longo et al. (2011) sintetizaram nanocristais de CaWO_4 via método hidrotermal assistido por micro-ondas em estudo teórico-experimental, onde foi reportada a ordem de estabilidade $(001) > (101) > (100) > (110) > (103) > (111)$ via cálculos DFT/B3LYP. Oliveira et al. (2018) em trabalho teórico-experimental, estudaram cristais de CaMoO_4 obtidos pelo método de co-precipitação controlado e processados em um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas com dois surfactantes diferentes (etil 4-dimetilaminobenzoato e 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico dianidrido), aqui a ordem de estabilidade observada via cálculos DFT/B3LYP foi $(001) > (112) > (110) > (101)$

> (100) > (111). Comparando estes resultados nota-se que a ordem de estabilidade é praticamente a mesma, exceto por uma troca nas posições das superfícies (110) e (101), isso se deve às diferentes terminações consideradas para a superfície (101) nestes trabalhos. Enquanto que Oliveira et al. (2018) reportaram a superfície (101) terminada em poliedros de coordenação $[\text{MoO}_4]$, Longo et al. (2011) relataram esta superfície terminada em poliedros $[\text{CaO}_5]$.

Laranjeira et al. (2022a), em estudo teórico, via cálculos DFT/B1WC reportaram a ordem de estabilidade (001) > (112) > (111) > (101) > (110) > (103) > (100) para o CaMoO_4 e CaWO_4 , demonstrando que a terminação mais estável da superfície (101) é aquela que exhibe poliedros de coordenação mais externos $[\text{CaO}_5]$ e que, ao mesmo nível de teoria (mesmo funcional e bases), o formador de rede (Mo ou W) não influencia na ordem de estabilidade das superfícies analisadas, ao contrário do que sinalizam os resultados relatados por Oliveira et al. (2016a) e Oliveira et al. (2016b).

Laranjeira et al. (2020) utilizando o CdMoO_4 como sistema de prova relataram uma nova metodologia para o mapeamento de rotas de transformações morfológicas, a qual se mostrou capaz de prever as propriedades eletrônicas de nanopartículas com diferentes morfologias. Aqui os cálculos DFT/WC1LYP indicaram a ordem de estabilidade (001) > (112) > (101) > (110) > (100) > (111).

Bomio et al. (2013) reportaram um estudo teórico-experimental para analisar a atividade fotocatalítica do pó de PbMoO_4 preparado via co-precipitação e processado em um reator hidrotermal em 100 °C/10 min o qual exibiu as superfícies (111), (100), (011) e (110) expostas; o controle morfológico foi feito mediante a variação de diferentes tipos de modificadores como a acetilacetona e o polivinilpirrolidona. Neste trabalho a ordem de estabilidade obtida foi (001) > (100) > (110) > (101) > (111) via cálculos DFT/B3LYP.

Laranjeira et al. (2022b) em estudo DFT analisou as superfícies (001), (100), (101), (110), (111) e (112) do PbMoO_4 , PbWO_4 , SrMoO_4 , SrWO_4 sendo utilizados os funcionais B3LYP para o PbMoO_4 , WC1LYP para o PbWO_4 e SrMoO_4 e B1WC para o SrWO_4 . Para o SrMoO_4 e SrWO_4 foi reportada a mesma ordem de estabilidade (001) > (112) > (101) > (110) > (111) > (100), enquanto para o PbWO_4 a ordem de estabilidade observada foi (001) > (112) > (101) > (110) > (100) > (111) e para o PbMoO_4 foi (001) > (112) = (101) > (110) = (100) > (111). Neste trabalho, por meio do número de coordenação efetiva, foi verificado que a distorção dos poliedros mais

externos é crucial na estabilidade das superfícies. Por meio da análise do alinhamento de bandas das superfícies, verificou-se que o PbWO_4 , SrMoO_4 e SrWO_4 podem apresentar bom desempenho em processos fotocatalíticos, especialmente para a produção de H_2 via quebra de moléculas de água.

2. Objetivos

Tendo em vista os trabalhos que reportam o estudo de transformações morfológicas via cálculos DFT de estruturas *scheelita* ABO_4 ($A = \text{Ba, Ca, Cd, Sr e Pb}$ e $M = \text{Mo e W}$), os quais como mencionado anteriormente, se encontram em desacordo entre si quanto às terminações e ordem de estabilidade das superfícies (daqui em diante, faces e superfícies terão o mesmo significado), neste trabalho foi feita uma descrição detalhada do *bulk* e superfícies destas estruturas via simulação computacional. Foram analisados os efeitos das trocas do formador de rede (B) e dos modificadores de rede (A) em cada uma das estruturas e na ordem de estabilidade relativa das superfícies. Utilizando a metodologia proposta por Laranjeira et al. (2020), foi feito um mapeamento geral de transformações morfológicas para qualquer material que exiba a simetria do grupo *scheelita*. Por meio do conhecimento das características eletrônicas e estruturais das superfícies e suas morfologias foram propostas rotas de transformações morfológicas. O trabalho foi executado de acordo com as seguintes etapas:

1. Simulação computacional do *bulk* dos compostos dos compostos ABO_4 ;
2. Estudo das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais dos *bulks*;
3. Simulação computacional das superfícies (001), (100), (101), (110), (111) e (112) dos compostos ABO_4 ;
4. Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies;
5. Mapeamento geral das rotas de transformações morfológicas dos compostos ABO_4 ;
6. Análise de resultados experimentais relatados na literatura com base nos dados teóricos aqui reportados.

Por meio do mapeamento completo de rotas de transformações morfológicas, foi descrita uma abordagem mais abrangente do que até então. Em trabalhos anteriores, eram apenas propostas rotas de transformações morfológicas partindo do cristal ideal para que fossem obtidas as nanopartículas

sintetizadas. Por meio desta abordagem é possível prever qualquer hábito cristalino que englobe as superfícies simuladas. Dessa forma, as simulações podem se tornar um indicativo muito útil de possíveis propriedades e aplicações para estes materiais, bem como orientar suas sínteses.

3. Fundamentação Teórica

3.1. Teoria do Funcional da Densidade

Na primeira metade do século XX, a partir da formulação matemática da Mecânica Quântica, passou a ser possível estudar as propriedades dos materiais em escala atômica. Boa parte dos modelos empíricos utilizados pelos químicos, como por exemplo o conceito de ligação proposto por Lewis, surgiram do formalismo presente na solução da equação de Schrodinger (SCHRÖDINGER, 1926). Entretanto a resolução dessa equação possui dificuldades intrínsecas quando se trabalha com sistemas envolvendo interações elétron-elétron, o que levou à famosa observação de Dirac (1929): *‘As leis fundamentais necessárias para o tratamento matemático de grande parte da física e toda a química são completamente conhecidas, a dificuldade apenas residindo no fato de que a aplicação destas leis leva a equações complexas demais para serem resolvidas’*. A partir deste momento, passa a ser necessário um modelo computacional capaz de abranger a Mecânica Quântica e sua complexidade. No final da década de 1920 e início da de 1930, surgiram alguns métodos aproximados para tornar sistemas de muitos elétrons tratáveis. Exemplos disso são o modelo de Hartree (HARTREE, 1928) que busca obter os observáveis por meio da função de onda e o modelo de Thomas-Fermi-Dirac (THOMAS, 1927) o qual tentou descrever os sistemas por meio de suas densidades eletrônicas.

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) publicaram um trabalho que se tornou o paradigma para a compreensão das propriedades dos materiais, conhecido hoje como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT tem por base dois teoremas: (i) o potencial externo $V(r)$ sentido pelos elétrons é um único funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$ e (ii) a energia do estado fundamental $E[\rho]$ é mínima para a densidade exata, ou seja, conhecendo-se a densidade eletrônica, pode ser obtida a energia precisa do estado fundamental.

Um ano depois, Kohn e Sham propuseram um modo de descrever a densidade eletrônica (KOHN; SHAM, 1965). Eles propuseram a adição de um termo de correlação e troca para a energia, $E_{XC}(\rho)$ capaz de contabilizar a energia cinética $T[\rho]$ dos elétrons interagindo no sistema em uma imagem não-interativa $T_S[\rho]$,

$$E[\rho] = T_S[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1)$$

onde U_H é o potencial de Hartree e V_{ext} é o potencial externo. Essa formulação leva às famosas equações de Kohn-Sham (KS),

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\phi_j(r) = \epsilon_j\phi_j(r) \quad (2)$$

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (3)$$

$$\rho(r) = \sum_j |\phi_j(r)|^2 \quad (4)$$

onde ϵ_j e ϕ_j são os multiplicadores de Lagrange do problema variacional que levam à equação de KS (Eq. 2), usualmente interpretados como os níveis de energia de um sistema de muitos elétrons e os orbitais de KS respectivamente. v_{eff} e $v_{xc} = \delta E / \delta \rho$ se referem ao potencial efetivo de KS e ao potencial de correlação e troca, respectivamente (Eq. 3). Com este conjunto de equações obtém-se o ciclo autoconsistente (Eq. 4): começa-se supondo uma densidade $\rho(r)$, insere-se uma forma funcional de v_{xc} e constrói-se um potencial efetivo v_{eff} . A partir disso são obtidos os autovalores ϵ_j e os autovetores ϕ_j das equações de KS. A densidade eletrônica então é obtida a partir do conjunto de valores de ϵ_j e o processo é repetido até que um critério de convergência (geralmente a energia total do sistema) seja alcançado.

Embora os trabalhos que são base da DFT tenham sido publicados na década de 1960, apenas na década de 1980 veio o reconhecimento desta teoria. Tal demora está relacionada a dois motivos, o primeiro é o poder computacional à disposição da comunidade científica na época e a segunda é o desenvolvimento contínuo de métodos teóricos que permitiram lidar com problemas mais complexos com algoritmos de maior capacidade preditiva. A DFT é formalmente exata, porém na prática são necessárias aproximações para resolver as equações de KS.

Primeiro é necessário escolher o termo de correção e troca na Eq. 2. Para isso, uma grande variedade de funcionais é encontrada na literatura, alguns sem parâmetros empíricos e outros semiempíricos, ou seja, obtidos a partir de um ajuste baseado em dados disponíveis. Os primeiros códigos DFT empregavam a aproximação *Local Spin Density* (LSDA ou simplesmente LDA) para o funcional de correlação e troca, descrita pela correspondente energia,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr n(r) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \quad (5)$$

onde $\rho_{\uparrow,\downarrow}(\mathbf{r})$ são as densidades de spin uniformes de um gás de elétrons e ϵ_{XC}^{LDA} é a energia de correlação e troca por elétron no sistema. A LDA se mostrou bem-sucedida no estudo de sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, como *bulk* de metais, sendo responsável pelo ganho de popularidade dos métodos DFT na década de 1970 entre os físicos. Porém, os químicos não adotaram o LDA devido a erros sistemáticos, como superestimação de energias de atomização molecular e superestimação dos comprimentos de ligação. Tais deficiências foram atenuadas com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) introduzida na década de 1980. Aqui, a energia de correlação e troca é reescrita considerando não apenas as densidades de spin, mas também suas variações espaciais,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (6)$$

onde ϵ_{XC}^{GGA} é a densidade de energia GGA correspondente. Uma característica interessante da aproximação GGA é que ela não requer nenhuma forma funcional particular da densidade de energia de correlação e troca. Devido a isso, vários tipos de funcionais de correlação e troca dentro dessa aproximação estão disponíveis, a saber, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), Perdew-Wang (PW91) (PERDEW; WANG, 1992) e Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) (BECKE, 1988) são alguns exemplos de funcionais amplamente relatados na literatura.

O próximo passo na complexidade dos funcionais de correlação e troca é representado pelo advento da aproximação meta-GGA. Aqui a chamada densidade de energia cinética de KS é acrescentada $\tau_{\uparrow/\downarrow}(\mathbf{r})$,

$$E_{XC}^{MGGGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{MGGGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \tau_{\uparrow}(\mathbf{r}), \tau_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (7)$$

onde a dependência implícita da energia cinética na densidade de spin deve ser notada, isto é, $\tau_{\uparrow/\downarrow} = \tau_{\uparrow/\downarrow}[\rho_{\uparrow/\downarrow}(\mathbf{r})]$. A aproximação meta-GGA foi uma melhoria dos funcionais GGA, oferecendo melhores energia de atomização, bem como energias de superfícies metálicas. Funcionais conhecidos nesta aproximação são o funcional Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TAO et al., 2003) e mais recentemente o funcional não empírico fortemente restrito e adequadamente normalizado (SUN et al., 2016). Tentativas bem-sucedidas de funcionais semilocais para *band gap* melhorados de diferentes materiais incluem os funcionais Becke-Johnson (mBJ) (BECKE; JOHNSON, 2006) e ACBN0 (AGAPITO; CURTAROLO; NARDELLI, 2015).

O próximo passo na evolução dos funcionais, se trata da proposta inspirada na formulação de Hartree-Fock (HF), aqui é introduzida a não-localidade na DFT, misturando uma fração do termo de troca exato,

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr \int dr' \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_i(r') \phi_j(r)}{|r-r'|} \quad (8)$$

na energia de correlação e troca dentro do GGA,

$$E_{XC}^{hyb} = (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA} + \alpha E_X^{HF} \quad (9)$$

onde $\alpha \in [0,1]$ é um parâmetro que dá a porcentagem de HF nos cálculos de troca, geralmente escolhido entre 0.15 e 0.25. Essa incorporação da formulação de HF é o que deu origem aos chamados funcionais híbridos, os quais corrigiram um problema severo de subestimação do *band gap* de materiais conhecido por afetar os funcionais GGA. Sua principal deficiência se refere ao custo computacional, pois o cálculo do termo não local na Eq. 8 é uma tarefa intensiva que envolve a troca de cada orbital ϕ_j com todos os outros orbitais do sistema. No entanto, alguns funcionais híbridos são muito utilizados, como o PBE0 (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1998) e a interação de Coulomb rastreada Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) com base no PBE E_{XC} e o funcional B3LYP (HERTWIG; KOCH, 1997), o qual se trata do funcional BLYP introduzindo a abordagem HF para os cálculos de troca e outros parâmetros empíricos. Outro avanço importante na DFT foi o tratamento de materiais impondo ligações na simetria translacional, por meio do teorema de Bloch (BLOCH, 1929), permitindo o estudo de sistemas mais realistas como superfícies, defeitos e impurezas em sistemas amorfos, *clusters* etc.

A segunda aproximação usada em simulações DFT se refere ao tratamento dos elétrons de valência e o núcleo. Originalmente, na DFT apenas o chamado tratamento de todos os elétrons estava disponível, restringindo a quantidade de sistemas que poderiam ser simulados. Em 1940, Herring propôs um método poderoso para a determinação de estados eletrônicos em materiais cristalinos. Em sua abordagem, conhecida como ondas planas ortogonais (do inglês, OPW), Herring considera que uma base orbital pode ser considerada como uma combinação de estados centrais e ondas planas (HERRING, 1940). Do ponto de vista formal, foi um sucesso, mas apresentou dificuldades de convergência devido à necessidade de ortogonalizar as ondas planas

com os orbitais dos estados próximos ao núcleo. Phillips e Kleinman resolveram esse inconveniente com elegância, demonstrando que é possível obter os mesmos autovalores da equação do método OPW com um custo bem menor, por meio do método pseudopotencial (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959). Este método descreve basicamente os elétrons de caroço e núcleos correspondentes de forma simplificada, por meio de um potencial efetivo ao qual estão sujeitos os elétrons de valência. Na década de 1970, os métodos *ab initio* de pseudopotenciais se tornaram uma ferramenta poderosa para a descrição de sistemas de muitos elétrons (LEJAEGHERE et al., 2016). Existem códigos muito utilizados que se baseiam em ondas planas como o CASTEP, VASP ou WIEN, por exemplo.

Um outro tipo de base utilizada, são as bases locais. A vantagem das bases locais, é que qualquer periodicidade pode ser implementada: 0D (moléculas), 1D (polímero com comprimento finito ou nanotubos), 2D (superfícies) ou 3D (bulk). No caso das ondas planas, o sistema é sempre tratado periodicamente em três dimensões. As superfícies por exemplo, são tratadas como entes com periodicidade 3D com uma região de vácuo. Um tipo muito utilizado de base local, são as gaussianas, as quais seguem a seguinte estrutura matemática,

$$\Phi_{\text{primitiva}}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) = N(x - A_x)^a (y - A_y)^b (z - A_z)^c \exp(-\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2) \quad (10)$$

onde ζ são os expoentes, N é a normalização da base, A é o ponto em que a gaussiana está centrada, geralmente no núcleo. Os valores $L = a + b + c$ são usados para classificar as gaussianas como funções do tipo ‘s’ ($L = 0$), do tipo ‘p’ ($L = 1$), funções do tipo ‘d’ ($L = 2$) e assim por diante. Normalmente, os expoentes ζ são dados em unidades atômicas, ou seja $1/a_0^2$ com raio de Bohr $a_0 = 0,5291772 \text{ \AA}$. Altos valores de ζ são chamados de ‘apertados’ (importantes para região central) e os menores (abaixo de 1), como ‘difusas’. As funções difusas são importantes para a região de valência e a ligação química e, portanto, deve-se tomar cuidado para que as funções difusas sejam apropriadas para o sistema considerado.

A gaussiana da Eq. 10 é também chamada de gaussiana primitiva. Normalmente, a região central não muda muito quando uma ligação química é formada. Portanto, é feita uma combinação linear de gaussianas, que descreve bem a região do núcleo, a qual é chamada de contração:

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{A}) = N \sum_{i=1}^n d_i (x - A_x)^a (y - A_y)^b (z - A_z)^c \exp(-\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2) \quad (11)$$

Os coeficientes de contração (d_i) podem ser obtidos, por exemplo, realizando um cálculo para um átomo e, em seguida, extraindo-os dos orbitais de HF calculados: os coeficientes que são obtidos devido à minimização de HF e que descrevem como as gaussianas primitivas devem ser combinadas para obter os orbitais, podem então ser usados como coeficientes de contração. Resolvendo as equações de HF ou KS no procedimento do campo autoconsistente, os coeficientes $a_{i\mu}$ são determinados. Os orbitais moleculares são então obtidos como combinações lineares das funções de base ϕ_μ :

$$\psi_i(r) = \sum_\mu a_{i\mu} \phi_\mu(r) \quad (12)$$

Para sistemas periódicos, são construídas funções de base $\phi_\mu(r, k)$ satisfazendo a condição de Bloch:

$$\phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_\mu \phi_\mu(\vec{r} - \mathbf{A}_\mu - \vec{g}) \exp(i\vec{k}\vec{g}) \quad (13)$$

onde a soma é sobre os vetores de rede direta \vec{g} , e as funções de base dependem de \vec{k} . Os orbitais cristalinos são então obtidos como combinações lineares:

$$\psi_i(r, k) = \sum_\mu a_{i\mu}(k) \phi_\mu(r, k) \quad (14)$$

Em HF ou cálculos DFT, os orbitais são obtidos no final do procedimento de campo autoconsistente. Todas as funções de base contribuem para cada orbital, a menos que haja uma simetria que faça com que a contribuição de certas funções de base para um orbital desapareça.

Existe uma gama diversificada de aplicativos e ferramentas baseadas na DFT. Cálculos de energia total, avaliação de potenciais eletrostáticos, e espectros energéticos tanto de estruturas cristalinas quanto de moléculas e complexos orgânicos podem ser obtidos de modo direto por meio de métodos DFT (SCHLEDER et al., 2019). Metais, semicondutores e isolantes podem ter suas estruturas de bandas analisadas por meio da DFT resolvendo as equações de KS no espaço recíproco. Massas efetivas de elétrons e buracos, bem como *band gaps* e transições ópticas podem ser estimados. Os cálculos de propriedades estruturais levam em conta tensores de deformação, *bulk modulus* e espectros de *fônons*, os quais podem estimar a estabilidade estrutural dos materiais.

3.2. Fundamentos de Física do Estado Sólido

3.2.1. Cristais

Um cristal é formado pela repetição infinita no espaço de um determinado agrupamento de átomos ou moléculas. Ao arranjo de átomos, moléculas ou íons que se repetem em todas as direções é dado o nome de base; sendo o conjunto matemático de pontos que descrevem a base chamado de rede. Existem dois níveis de simetria em sólidos cristalinos, sendo o de simetria translacional o mais diretamente relacionado ao conceito de estrutura cristalina. Neste sentido, existem três vetores básicos, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , os quais por meio de uma operação de translação do tipo

$$\vec{l} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (15),$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros quaisquer que ligam dois pontos de um cristal os quais possuem vizinhança idêntica. O segundo nível de simetria é representado pelas operações de rotação e reflexão que podem ser feitas com a unidade cristalina sem que esta seja deslocada translacionalmente. Se imposta a condição de simetria translacional expressa pela Eq. 15, pode ser obtido um número limitado de redes cristalinas possíveis: são as chamadas redes cristalinas de Bravais.

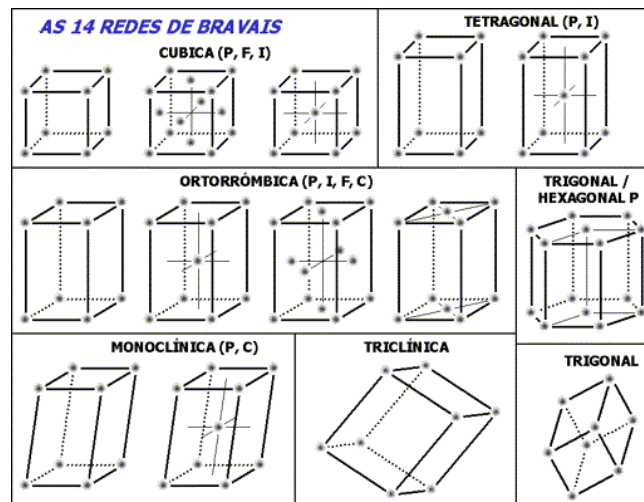


Figura 2. As 14 redes cristalinas de Bravais. P é primitiva, F é de face centrada, I é de corpo centrado, C é de base centrada, R é romboédrica e T é triclínica. Fonte: adaptado de https://pt.wikipedia.org/wiki/Rede_de_Bravais

Essas redes estão inseridas em sete sistemas de acordo com a geometria da célula unitária: cúbico, hexagonal, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal e trigonal. A célula unitária corresponde

a menor porção do cristal a qual associada às operações de simetria que conserva as propriedades do mesmo em qualquer ponto. Em física do estado sólido, são de particular interesse as células primitivas e de Wigner-Seitz, a última é obtida por meio da intersecção dos planos normais aos pontos médios das linhas que unem dois pontos vizinhos da rede.

3.2.2. Planos cristalinos, direções cristalográficas e índices de Miller

Um plano cristalino pode ser dado por quaisquer três pontos de uma rede de Bravais que não sejam colineares. Um conjunto de planos paralelos e igualmente espaçados constituem uma família de planos. A notação empregada para identificar planos ou uma família de planos é dada pelos índices de Miller. Estes índices podem ser determinados pelo seguinte procedimento:

1. Encontra-se a intersecção do plano cristalino em questão com os eixos definidos pelos 3 vetores geradores de rede \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , que podem ser primitivos ou não;
2. Toma-se o recíproco destes números fracionários, reduzindo-os aos 3 menores inteiros que obedecem a mesma proporcionalidade. O resultado são os índices de Miller (hkl).

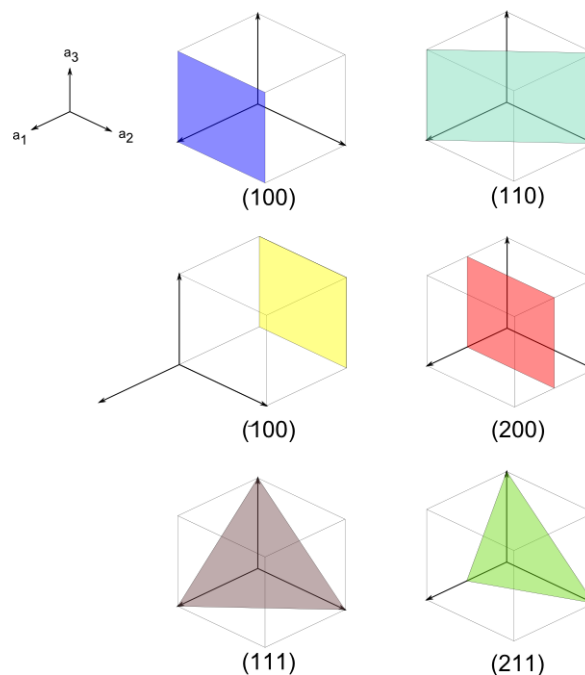


Figura 3. Índices de Miller de planos comuns na base cúbica. Fonte: retirado de https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndice_de_Miller

3.2.3. Rede recíproca e Zona de Brillouin

A simetria translacional impõe que uma certa propriedade física de um cristal pode ser descrita por uma função periódica da rede,

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{l}) \quad (16)$$

onde \vec{l} é um vetor da rede cristalina. Supondo que $f(\vec{r})$ seja descrita por uma onda plana,

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (17)$$

Para um vetor \vec{k} qualquer, esta função não terá a periodicidade da rede cristalina. Apenas para valores particulares do vetor de onda, a onda plana irá ter a periodicidade da rede. São escolhidos então vetores de onda \vec{G} por meio dos quais pode ser observada a igualdade

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{l})} \quad (18)$$

O conjunto de todos os vetores \vec{G} que satisfazem a Eq. 18 definem a rede recíproca no espaço dos vetores de onda. Dessa forma, os vetores \vec{l} descrevem uma rede cristalina no espaço real e os vetores \vec{G} no espaço- \vec{k} . Por meio Eq. 18 é possível obter a rede recíproca uma vez que se conheça a rede de Bravais associada. Para isso, basta notar a igualdade

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{l}} = 1 \quad (19)$$

a qual implica que

$$\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi \cdot n, \text{ onde } n \text{ é um inteiro} \quad (20)$$

Considerando que o vetor \vec{l} é definido por

$$\vec{l} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (21)$$

é possível definir unitários primitivos da rede recíproca dados por

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (22)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (23)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (24)$$

pois nota-se que

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi, \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0 \text{ ou seja } \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (25)$$

Assim qualquer vetor da rede recíproca pode ser representado a partir dos vetores geradores, ou seja

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (26)$$

em que h , k e l são números inteiros positivos e negativos quaisquer. A Eq. 20 é satisfeita pois,

$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot \vec{l} &= (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = hn_1\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 + kn_2\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 + ln_3\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = \\ &= 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = \\ &= 2\pi \cdot n, \text{ onde } n \text{ é um inteiro.} \end{aligned}$$

A célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco é chamada de primeira Zona de Brillouin (ZB), sendo muito importante para o estudo da estrutura de bandas em sólidos cristalinos. Na Figura 4 tem-se a primeira zona de Brillouin para a estrutura dos compostos scheelita, tetragonal de corpo centrado.

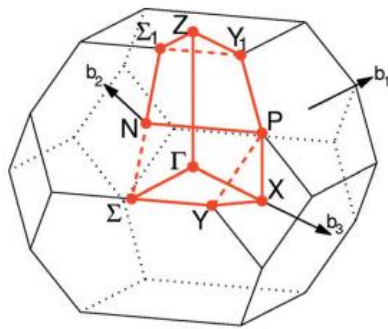


Figura 4. Zona de Brillouin para a estrutura tetragonal de corpo centrado. O caminho de alta simetria $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Gamma - Z - \Sigma_1 - N - P - Y_1 - Z$ indicado na figura foi o utilizado para a elaboração das estruturas de bandas. Fonte (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

3.2.4. Teorema de Bloch

Quando se analisa o comportamento de um gás de elétrons submetido à presença de um potencial periódico da rede, tem-se:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{l}) \quad (27)$$

Considerando este potencial estático e desprezando a interação coulombiana entre elétrons, o que equivale a considerá-los como partículas independentes que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, a equação de Schroedinger do sistema de muitas partículas é separável e o problema se reduz ao de um só elétron:

$$H\psi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (28)$$

Elétrons independentes que obedecem a equação de Schroedinger com um potencial periódico na rede dado pela Eq. 27, são chamados elétrons de Bloch. Os elétrons descritos por funções de onda de Bloch são deslocalizados, mas refletem a simetria da rede.

De acordo com o teorema de Bloch, a solução mais geral da equação de Schroedinger é da forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (29)$$

onde

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) \quad (30)$$

A partir disto, tem-se que $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ tem a forma de uma onda plana modulada por uma função que possui a periodicidade da rede.

Observando que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{l})} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}). \quad (31)$$

e, usando as Eq. (23) e (24), nota-se que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (32)$$

que é uma forma alternativa para escrever a função de onda de Bloch.

Por simplicidade metodológica foi utilizada a equação de Schroedinger aplicada ao modelo do gás de elétrons para mostrar como pode ser obtida a função de onda de Bloch, porém a DFT introduz uma abordagem diferente para analisar o comportamento dos elétrons: no lugar da função de onda, é usada a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, que depende apenas das três variáveis espaciais, levando-se em conta dentre outros fatores, os efeitos de correlação e troca, ao contrário do que é feito no modelo de gás de elétrons.

3.2.5. Teoria de bandas

Uma primeira ideia de zona de Brillouin foi apresentada anteriormente. Ela é definida como o volume no espaço recíproco contendo todos os pontos \vec{k} mais próximos de um determinado ponto da rede recíproca do que qualquer outro ponto da mesma rede recíproca. Essa definição se trata de uma extensão do conceito de célula de Wigner-Seitz para a rede recíproca.

Pode-se definir a 1ª zona de Brillouin também como o conjunto de pontos do espaço- \vec{k} que podem ser alcançados a partir da origem sem cruzar nenhum plano de reflexão de Bragg. Esta definição pode ser generalizada para zonas de Brillouin de ordem superior. A 2ª zona de Brillouin é dada pelo conjunto de pontos do espaço recíproco obtidos a partir da origem cruzando um plano de Bragg. A 3ª zona é obtida após o cruzamento de dois planos de Bragg e assim por diante. A Figura 5a mostra a energia de um elétron de Bloch definida nos diversos segmentos de reta que representam as zonas de Brillouin ao longo de uma certa direção no espaço recíproco. Na Figura 5b são representadas as diversas zonas de Brillouin para uma rede quadrada.

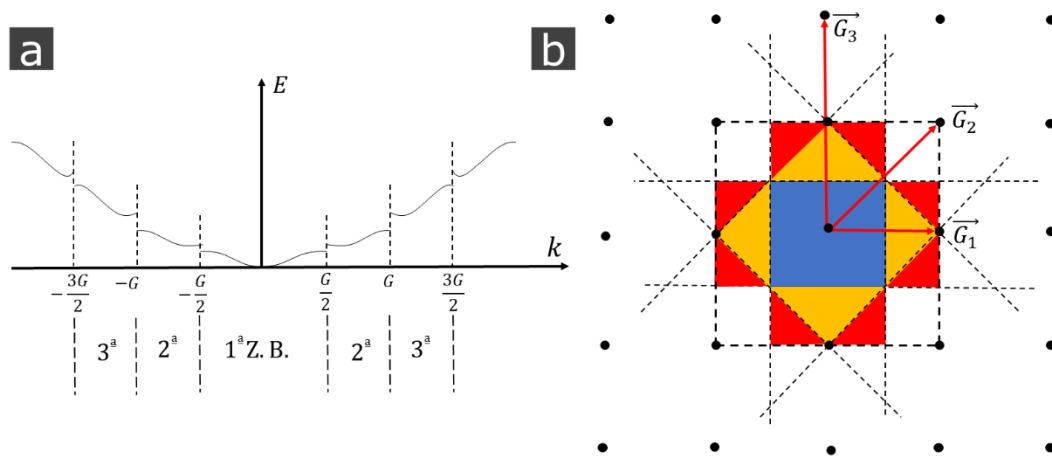


Figura 5. (a) Energia de um elétron de Bloch definida nos diversos segmentos de reta que representam as primeira, segunda e terceira zonas de Brillouin ao longo de uma dada direção no

espaço recíproco e (b) primeira, segunda e terceira zonas de Brillouin de uma rede recíproca quadrada.

A representação das bandas de energia na Figura 5a onde toda a estrutura periódica da rede recíproca é usada, é chamada de esquema de zona ampliada. Em geral, representa-se apenas a energia $E(\vec{k})$ dentro do volume da 1ª zona de Brillouin. Para construir este esquema, leva-se em consideração que nas situações em que o vetor de onda \vec{k}' estiver fora da 1ª zona de Brillouin, sempre pode-se encontrar um vetor \vec{G} tal que $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{G}$ esteja dentro da primeira zona. A este procedimento dá-se o nome de redução de vetor de onda \vec{k}' à 1ª zona de Brillouin e a representação resultante é chamada de esquema de zona reduzida. A Figura 6 mostra as energias de banda neste tipo de representação.

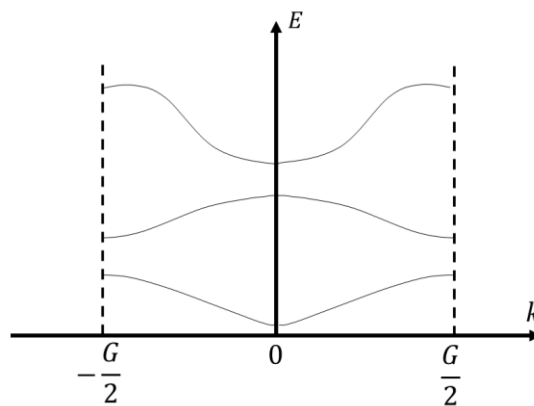


Figura 6. Representação de bandas de energia em esquema de zona reduzida.

Se ocorrerem estados ocupados em mais de uma banda, os valores do vetor de onda não se limitarão ao volume da 1ª zona, mas ainda assim, graças a periodicidade, o problema é completamente representável na 1ª zona, considerando que a energia é uma função de múltiplos valores do vetor \vec{k} . Há ainda um terceiro esquema de representação, trata-se do esquema de zona periódica, onde todas as bandas são representadas para todas as zonas, tal como é mostrado na Figura 7. Por meio deste esquema é possível notar a periodicidade da energia no espaço recíproco, ou seja, $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$.

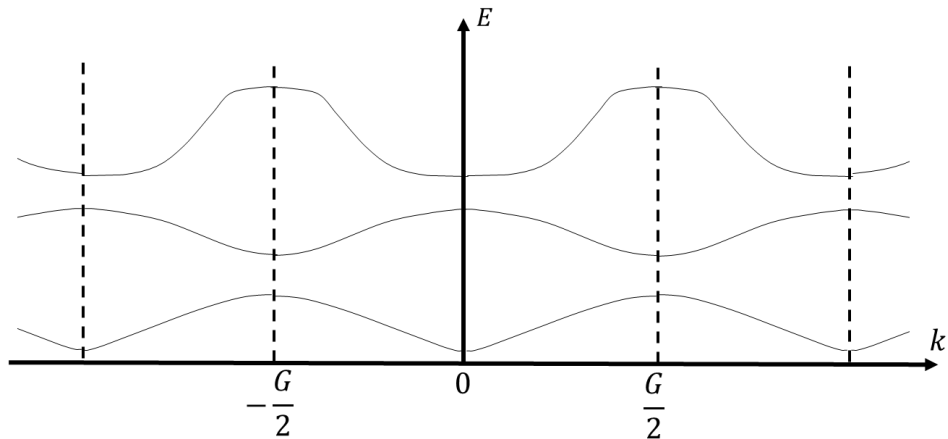


Figura 7. Esquema de zona periódica para as energias de banda.

Conhecendo-se como é feita a representação dos níveis eletrônicos permitidos em um sólido utilizando a periodicidade da rede, agora veremos os conceitos decorrentes desta representação na e na ciência dos materiais.

A partir da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO), sabe-se que a combinação linear de dois orbitais atômicos gera dois orbitais moleculares, um ligante e outro antiligante, de modo que a combinação de N orbitais atômicos resulta em $2N$ orbitais moleculares cuja diferença de energia se torna cada vez menor quanto maior for o número de elétrons que fazem parte da ligação. Em sistemas de muitos elétrons, o espaçamento entre os níveis energéticos entre os orbitais diminui, e como os níveis de energia deixam de ser discretos se tornando contínuos, estes intervalos aos quais é permitido que os elétrons estejam são as bandas de energia.

Para se determinar as propriedades eletrônicas de um material, é importante considerar que a combinação de bandas de energia ocupadas e desocupadas, as quais permitem a classificação dos materiais em condutores, semicondutores e isolantes. Nos metais as bandas de valência e de condução se superpõem de modo que os elétrons podem ser espontaneamente promovidos da banda de valência para a banda de condução.

Semicondutores por outro lado, não tem suas bandas de valência e condução sobrepostas, exibindo uma região de energia proibida (*band gap*), a banda de condução encontra-se vazia a $0K$, sendo necessário que os elétrons estejam submetidos a algum tipo de excitação para que seja exibida a condução eletrônica, ou seja, para que os elétrons sejam promovidos para a banda de condução.

Nos isolantes a energia de *band gap* é muito alta, de modo que é necessária uma energia muito elevada para que os elétrons da banda de valência sejam promovidos à banda de condução e o processo de condutividade eletrônica possa ocorrer (Figura 9).

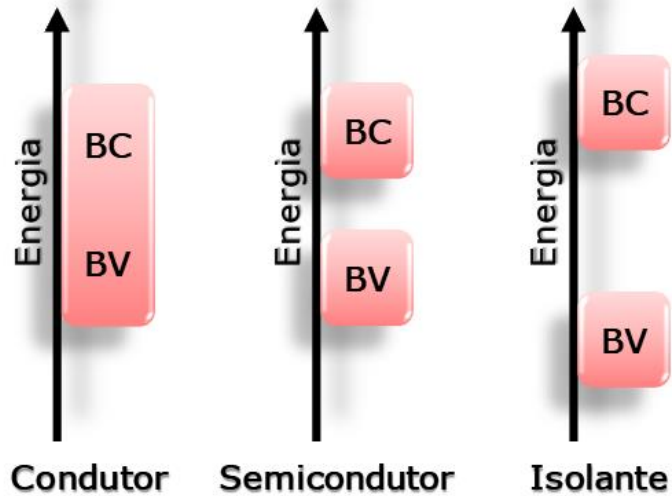


Figura 8. Esquema ilustrativo para descrever as posições relativas das bandas de valência e de condução em condutores, semicondutores e isolantes.

3.2.6. Densidade de Estados

Um parâmetro importante para entender o modo como as bandas eletrônicas se encontram ocupadas, principalmente ao redor do *band gap* que é onde ocorrem as transições eletrônicas, é a densidade de estados (DOS). A DOS mostra o número de estados presentes em um determinado nível de energia. A DOS para uma banda n é dada como o número de estados para uma orientação de spin por unidade de volume e unidade de energia,

$$N_n(E) = \frac{1}{V} \frac{dN(\vec{k})}{dE_n}, \quad (33)$$

onde $N(\vec{k})$ é o número de valores permitidos para o vetor de onda e n é o índice de banda. A densidade de pontos no espaço recíproco é $V/8\pi^3$ e, portanto, o número de valores permitidos de \vec{k} no volume d^3k é dado por

$$dN(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} d^3k = \frac{V}{8\pi^3} dk_{\perp} \oint_{S_n(E)} dS_n, \quad (34)$$

onde o elemento de volume no espaço recíproco numa integral sobre uma superfície de energia constante multiplicada em um elemento infinitesimal da componente do vetor de onda perpendicular à superfície,

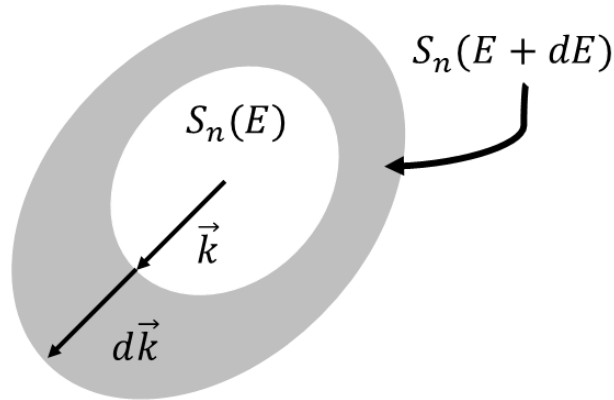


Figura 9. Superfície de energia constante multiplicada em um elemento infinitesimal da componente do vetor de onda perpendicular à superfície.

Em todo volume do espaço recíproco, o número de valores permitidos de \vec{k} será

$$\frac{V}{8\pi^3} \int dk_{\perp} \int_{S_n(E)} dS_n \quad (35)$$

substituindo esta integral na Eq. 33, tem-se:

$$N_n(E) = \frac{1}{8\pi^3} \iint_{S_n(E)} \frac{dS_n dk_{\perp}}{dE_n} \quad (36)$$

Sabendo-se que $E_n = E_n(\vec{k})$ é determinada pelas técnicas de cálculo de bandas e que

$$dE_n(\vec{k}) = |\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})| dk_{\perp}, \quad (37)$$

É possível definir a densidade de estados como:

$$N_n(E) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{S_n(E)} \frac{dS_n}{|\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|} \quad (38)$$

Esse valor pode ser calculado para vários entes físicos como elétrons, fótons ou fônons. Enquanto a estrutura de bandas é dependente da escolha dos pontos \vec{k} da rede recíproca, a densidade de estados independe do caminho, apenas da energia.

3.2.7. Espectroscopia Raman

Por meio da Espectroscopia Raman é possível identificar qual é a estrutura química de um sistema. Estas informações são obtidas por meio do espalhamento da radiação eletromagnética ao interagir com o material. Quando fótons de radiação eletromagnética incidem no objeto estudado, eles podem sofrer espalhamento do tipo elástico (espalhamento Rayleigh) ou espalhamento inelástico (que é particularmente interessante para esse tipo de fenômeno).

No espalhamento inelástico os fótons são reemitidos com energia ligeiramente maior ou menor que a inicial. Tal diferença de energia é devida à energia com que os átomos atingidos pela radiação vibram. Por meio da frequência de vibração correspondente, é possível a identificação do modo como os átomos se encontram dispostos na estrutura, fornecendo informações importantes sobre a geometria do material.

Cada material apresenta um padrão de deslocamento energético entre os fótons incidentes e refletidos, conhecido como impressão digital. Partindo dessas considerações é possível diferenciar até mesmo compostos que possuem a mesma composição química, mas estruturas diferentes.

Neste trabalho, para um monocristal orientado, a intensidade do espalhamento Raman Stokes associada, por exemplo, à componente xy do tensor de polarizabilidade (α) corresponde ao modo i-vibracional de frequência ω_i e pode ser calculado como:

$$I_{xy}^i \propto \left(\frac{\alpha_{xy}}{\partial \mathcal{L}_i} \right)^2 \quad (39)$$

onde \mathcal{L}_i é a coordenada do modo normal para o modo i.

3.2.8. Massa Efetiva

Para descrever o movimento do elétron como uma partícula, devemos adotar um ponto de vista diferente e descrevê-lo como um pacote de ondas, construído a partir de ondas de Bloch e centrado num vetor de onda \vec{k} . Partindo de um estado $|\vec{k}\rangle$, com energia $E(\vec{k})$, o fator de fase da função de onda será $\exp\left[\frac{iE(\vec{k})t}{\hbar}\right]$. Isto indica que a frequência de oscilação temporal será dada por:

$$\omega_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} E(\vec{k}) \quad (40)$$

A velocidade de grupo do pacote de ondas é dada por:

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \nabla_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad (41)$$

a velocidade de um elétron no estado- \vec{k} será então o gradiente no espaço recíproco da energia da banda. Para elétrons livres a Eq. 41 fornece o resultado correto, pois:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ e } v_{\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (42)$$

que é exatamente a velocidade de um elétron, considerado como um pacote de ondas movendo-se no espaço livre.

A aceleração de um elétron submetido a uma força pode ser dada por:

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{\partial \vec{v}_{\vec{k}}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial t} \right] \quad (43)$$

onde usamos a Eq. 41 e trocamos a notação para o gradiente da energia no espaço- \vec{k} . Podemos reescrever a equação acima como:

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left[\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right] \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \cdot \vec{F} \quad (44)$$

Comparando a Eq. 44 com a segunda lei fundamental da dinâmica, definimos o tensor massa efetiva de um elétron de banda como:

$$\overleftrightarrow{m}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \right]^{-1} \quad (45)$$

cujas componentes podem ser dadas por:

$$m_{ij}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1} \quad (46)$$

Assim, um elétron de Bloch excitado por um campo de forças externo se comporta como se possuísse uma massa efetiva anisotrópica, diferente da massa de repouso m_e . Isto ocorre porque na massa efetiva são incorporados implicitamente os efeitos das forças internas através da energia de banda $E(\vec{k})$. O tratamento dispensado aqui para um elétron pode ser expandido para os buracos,

que nada mais são que um conceito fictício para descrever a ausência de um elétron que se moveu para algum estado desocupado.

Quando um elétron de massa efetiva negativa e carga negativa se move em uma direção, deixa um buraco ao sair de um estado na banda de valência para outro não ocupado anteriormente. Este buraco se move em sentido contrário ao do elétron, com massa efetiva e carga elétrica positivas, que corresponde a uma parábola com concavidade voltada para cima, o que define o valor positivo da massa efetiva.

No geral, os portadores de carga presentes na banda de condução serão os elétrons, ou seja, partículas de massa positiva m_e e carga elétrica negativa $-e$. Por outro lado, na banda de valência os portadores de carga serão os buracos, ou seja, terão massa efetiva positiva m_h e carga elétrica positiva $+e$, correspondendo ao fato de que a banda de valência pode ser aproximada por uma parábola voltada para baixo, o que resultaria em um elétron de carga negativa com uma massa efetiva negativa, que na prática é o mesmo que uma carga positiva de massa positiva, a lacuna.

3.2.9. Teorema de Wulff

Em um cristal na forma de bulk, a energia livre de Gibbs na forma diferencial é dada por:

$$dG = -SdT + VdP + N\mu \quad (47)$$

onde, G é a energia livre de Gibbs, T é a temperatura, S é a entropia, P é pressão, V é o volume, μ é o potencial químico e N é o número de partículas.

Quando o cristal é submetido ao processo de clivagem, uma energia adicional positiva (pois trata-se de um processo não espontâneo) é incrementada ao sistema, a qual é proporcional à área A criada. Este parâmetro é conhecido como *energia livre de superfície*.

$$dG = -SdT + VdP + N\mu + \gamma dA \quad (48)$$

onde γ é a tensão superficial ou em nosso caso, a energia de superfície (E_{sup}). Tal energia tem a ver com a energia gasta para quebrar um certo número de ligações químicas. Desta forma, ela depende diretamente da estrutura cristalográfica e da orientação. Superfícies com muitos degraus geralmente são energeticamente não favoráveis quando comparada a superfícies com terminações de maior coordenação.

De acordo com Gibbs (1878), um cristal em equilíbrio termodinâmico, deveria assumir a forma em que a área total de sua superfície multiplicada pela energia livre de superfície seja mínima. Curie (1885) expandiu essa ideia, propondo que as taxas de crescimento das faces de um cristal são proporcionais às suas energias de superfície. Finalmente, de acordo com Wulff (1901), as distâncias interplanares ($h_{(hkl)}$) das faces de um cristal são proporcionais às suas energias de superfície ($E_{sup(hkl)}$).

Implementando estas ideias no âmbito da química computacional, a morfologia de um cristal em equilíbrio pode ser obtida por meio de suas energias de superfície, de acordo com a construção de Wulff, expressa por:

$$h_{(hkl)} = \lambda E_{sup(hkl)} \quad (49)$$

onde λ é uma constante de proporcionalidade.

3.2.10. Alinhamento de Bandas

A separação fotocatalítica da água usando a luz solar para a produção de oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) e fotodegradação de poluentes, são consideradas abordagens promissoras para resolver problemas ambientais. Para desenvolver efetivamente um semicondutor fotocatalisador capaz de empregar energia solar sustentável e segura, várias pré-condições precisam ser satisfeitas: (i) band gap baixo para absorver uma fração maior da energia solar; (ii) estabilidade a longo prazo, atóxico, baixo custo, quimicamente e biologicamente inerte; (iii) mobilidade efetiva dos portadores de carga foto gerados; e (iv) alinhamento apropriado de BC e BV em relação ao potencial de redução da água e oxidação, respectivamente para atender ao critério termodinâmico de separação de água.

O tamanho do *band gap* e as posições das bordas da BV e BC dos semicondutores são os principais parâmetros para determinar a atividade fotocatalítica sob irradiação solar simulada. A Figura 10 mostra o *band gap* e as posições das bordas da BV e BC de fotocatalisadores baseados em semicondutores mais comuns com referência aos potenciais $E(H_2/H^+)$ e $E(O_2/H_2O)$. Se o mínimo da BC for mais negativo que o potencial $E(H_2/H^+)$ e o topo da BV for mais positivo que o potencial $E(O_2/H_2O)$ então a molécula de água pode se dividir em H_2 e O_2 sob irradiação de luz solar.

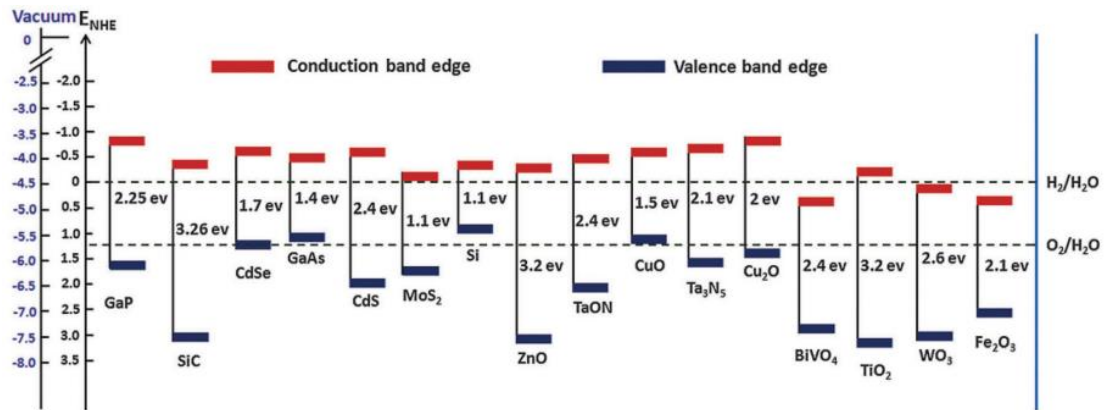
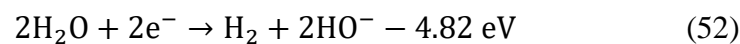
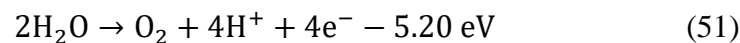
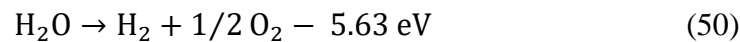
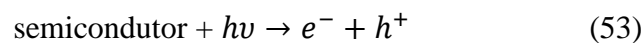


Figura 10. As posições relativas das bordas da BC e BV de semicondutores em pH zero com referência ao potencial redox da água. Adaptado de Tamirat et al. (2016).

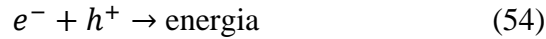
As reações fotocatalíticas de separação da água são uma rota termodinâmica ascendente, que requer uma energia de 1,23 eV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (do inglês, NHE), bem como altos sobrepotenciais devido ao seu processo não espontâneo com um $\Delta G^0 = 237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2,46 eV vs NHE) por molécula de H_2O . Em eletroquímica, sobrepotencial é a diferença entre o potencial no qual as reações redox são determinadas experimentalmente e o potencial de redução observado termodinamicamente. O 1,23 eV versus NHE na Eq. (50) surge da correspondente e oxidação (Eq. (51)) e redução (Eq. (52)) da água.



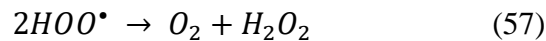
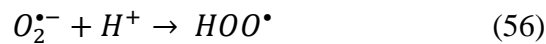
As reações de redução e oxidação são a base da fotodegradação de poluentes e produção fotocatalítica de H_2 , respectivamente. A sequência de reações em cadeia que normalmente ocorrem durante o processo fotocatalítico é amplamente proposta. Geralmente, quando um fotocatalisador baseado em semicondutor é atingido pela luz solar, elétrons (e^-) e buracos (h^+) são gerados. A absorção de fótons e a excitação de um elétron da BV para a BC podem ocorrer na condição de que a energia dos fótons incidentes seja maior ou igual que a energia de *band gap* (E_{gap}) do semicondutor.



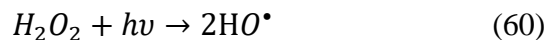
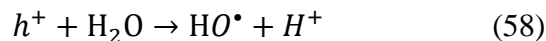
Os pares elétron-buraco fotogerados (e^-/h^+) podem ser capturados pelos defeitos na superfície do semiconductor sofrendo recombinação e liberando a energia restante por meio de um mecanismo não radiativo.



Posteriormente os portadores de carga fotoinduzidos participam das reações redox se o processo for termodinamicamente viável. Aqui, a reação redox envolve duas espécies ativas principais: radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e hidroxila ($\bullet OH$). O radical $O_2^{\bullet-}$ é gerado quando O_2 reage com o elétron fotoexcitado da BC. O $O_2^{\bullet-}$ pode ser protonado para formar o radical hidroperoxila ($\bullet OOH$) e posteriormente o peróxido (H_2O_2).



A produção de radicais hidroxila pode ocorrer por duas rotas, (i) H_2O e íon OH^- em meio aquoso são oxidados pelo h^+ fotogerado para gerar o radical $\bullet OH$, e (ii) o H_2O_2 formado na Eq. (57) pode ainda se decompor para produzir o radical $\bullet OH$. Além disso, o h^+ pode atuar diretamente como um oxidante para degradar poluentes nos meios aquosos conforme mostrado na Eq. 61 e seu potencial depende das condições de oxidação e do tipo de catalisador.



Durante a fotodegradação de poluentes, os radicais $\bullet OH$ e $O_2^{\bullet-}$ são os principais oxidantes. Os radicais $\bullet OH$, $O_2^{\bullet-}$ e $\bullet OOH$ atacam os poluentes na água, resultando em vários intermediários com base na natureza do poluente. Os intermediários resultantes subsequentemente reagem para gerar os produtos da degradação (por exemplo, CO_2 e H_2O).

Para elaborar os alinhamentos de bandas, aqui será usada a abordagem proposta por Toroker et al. (2011) onde é feito o uso de uma equação simples para determinar o máximo da BV e o mínimo da BC, nela as posições das bordas das bandas podem ser estimadas pela energia de centro de *band gap* (E_{BGC}) em relação ao nível de vácuo. Essa abordagem pode ser expressa pelas seguintes relações:

$$E_{CBM/VBM} = E_{BGC} \pm 0,5E_{gap} \quad (62)$$

Ota (2018) validou esta estratégia ao estudar o alinhamento de bandas de estruturas análogas ao grafeno de nitretos do grupo III e comparar os resultados com o método mais usual, o qual leva em conta a eletronegatividade Mulliken (χ) ao invés da E_{BGC} . χ é dada pela média entre a primeira energia de ionização (EI) e a afinidade eletrônica (AE) também podendo ser calculada por meio da seguinte fórmula empírica (supondo um composto de fórmula A_aB_b):

$$\chi = (\chi_A^a \chi_B^b)^{\frac{1}{a+b}} \quad (63)$$

onde χ_A^a e χ_B^b são as eletronegatividades absolutas dos átomos A e B, respectivamente. A vantagem do uso da E_{BGC} se deve a ela ser um parâmetro intrínseco ao sistema avaliado, enquanto o cálculo empírico de χ é dependente apenas da estequiometria. Isso é particularmente importante no estudo reportado aqui, pois as superfícies possuem a mesma estequiometria, mas seus átomos mais externos se encontram arrançados de modos diferentes, o que leva a diferenças na EI e EA que não são computadas por meio do cálculo empírico de χ .

3.2.11. Cargas de Hirshfeld

O acúmulo de densidade eletrônica que ocorre ao redor dos átomos presentes em uma estrutura resulta da combinação de diversos parâmetros, tais como a diferença de eletronegatividade entre as espécies, carga total da estrutura, efeitos de ressonância eletrônica, entre outros. As propriedades físicas e químicas de sólidos são fortemente dependentes da falta ou excesso de elétrons ao redor de seus átomos, essa influência se torna ainda maior quando são levadas em conta as superfícies, que apresentam diferentes arranjos atômicos em suas camadas mais externas a depender do plano cristalográfico (hkl) considerado.

Os métodos de determinação das cargas atômicas particionam a densidade eletrônica entre os núcleos da estrutura de modo que a cada núcleo está associado um número inteiro ou não de

elétrons. Ao somar-se esse número com a carga elétrica positiva do núcleo correspondente, tem-se cargas elétricas nominais a cada átomo, também conhecidas como cargas atômicas parciais (BOTELHO et al., 2021). As cargas atômicas parciais podem ser úteis para prever interações intermoleculares de repulsão ou atração, na predição de sítios ativos de uma estrutura e na comparação de propriedades químicas e físicas de sistemas semelhantes.

São reportados diversos métodos para o cálculo das cargas atômicas parciais, que são diferentes de acordo com a abordagem utilizada. Neste trabalho será utilizado o método de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977) para a análise das cargas atômicas parciais, nele parte-se de uma “promolécula” a qual é constituída de átomos neutros esfericamente simétricos com as mesmas coordenadas dos átomos da estrutura analisada. As cargas atômicas são dadas considerando-se que a densidade eletrônica em um certo ponto é compartilhada pelos átomos circundantes a depender da distância entre esse ponto e o núcleo dos átomos. A contribuição de cada átomo é ponderada por meio da densidade eletrônica do átomo isolado a uma certa distância do núcleo a qual corresponde à distância entre o ponto na estrutura e o núcleo desse átomo. A carga de Hirshfeld em um átomo A (q_A) é definida por:

$$q_A = Z_A - \int \frac{\rho_A^0(r)}{\sum_A \rho_A^0(r)} \rho(r) dr \quad (64)$$

onde Z_A é o número atômico do átomo A, $\rho_A^0(r)$ é a densidade eletrônica para o átomo A isolado e $\sum_A \rho_A^0(r)$ é a densidade promolecular, ou seja, é a densidade de superposição de todos os átomos neutros esfericamente simétricos.

3.2.12. Número de Coordenação Efetivo (*ECoN*)

Os números de coordenação podem ser utilizados em química como uma aproximação para descrever o ambiente eletrônico em que o átomo se encontra inserido. Isso é particularmente importante no caso das superfícies, onde a principal diferença entre elas e o *bulk* se refere às regiões onde ocorrem as quebras de coordenação. Existe uma relação de proporcionalidade entre a falta de coordenação dos átomos de uma superfície e sua resposta à formação de novas ligações. Entretanto essa falta de coordenação não pode ser tratada apenas por meio do número de átomos que circundam um átomo central, ou seja, pelo número de coordenação usual (*CN*) pois os poliedros de coordenação podem estar ou não distorcidos e isso possui forte influência na tendência de formação de novas ligações.

Dessa forma, são feitas várias propostas para o cálculo de um número de coordenação que seja capaz de descrever com eficiência estas tendências, para isso pode ser utilizado um modelo aditivo onde os átomos não são contados como átomos inteiros, mas como átomos fracionários com números entre 0 e 1. Neste modelo o número de coordenação efetivo (ECoN) para o átomo central de um poliedro é definido como (HOPPE, 1979; HOPPE et al., 1989; ROBINSON; GIBBS; RIBBE, 1971):

$$ECoN = \sum_i w_i \quad (65)$$

onde a grandeza chamada “peso da ligação” da i -ésima ligação é dada por:

$$w_i = \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{av}} \right)^6 \right] \quad (66)$$

em que l_i é o comprimento da i -ésima ligação e l_{av} é um comprimento médio de ligação ponderado definido por:

$$l_{av} = \frac{\sum_i l_i \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{min}} \right)^6 \right]}{\sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{min}} \right)^6 \right]} \quad (67)$$

sendo que l_{min} é o menor comprimento de ligação no poliedro de coordenação.

4. Modelo

A construção do modelo computacional aqui utilizado, envolve três elementos fundamentais: a escolha do nível de teoria, ou seja, a escolha do funcional a ser utilizado, conjunto de bases que irão descrever a estrutura eletrônica dos elementos que compõem o sistema e seus dados estruturais obtidos experimentalmente. Um modelo é considerado satisfatório quando é capaz de reproduzir com alta acurácia a geometria e as propriedades eletrônicas reportadas experimentalmente.

Uma vez que é obtido um modelo que descreva com precisão as propriedades da unidade fundamental, o *bulk*, são geradas as superfícies de baixo índice de Miller, as quais terão suas propriedades estruturais e eletrônicas analisadas, fornecendo a base para o estudo das transformações morfológicas das nanopartículas.

Na Figura 11 encontram-se sistematizados os passos para modelar uma estrutura via DFT. Primeiramente é feita a escolha do funcional e funções de base a serem utilizados, como resultado da otimização da geometria do bulk e a comparação obtida em relação aos dados experimentais, tem-se duas possibilidades: (I) a escolha feita reproduz com alta acurácia as propriedades eletrônicas e estruturais do sistema obtidas experimentalmente ou então; (II) melhorar o modelo computacional seguindo as etapas descritas no fluxograma.

1. Escolha do funcional e conjuntos de função de base;
2. Otimização da estrutura;
3. Comparação de propriedades eletrônicas e estruturais com dados experimentais;
4. Caso a acurácia seja suficiente, este é o modelo a ser utilizado em estudos posteriores;
5. Do contrário, a porcentagem de Hartree-Fock nos cálculos de troca no funcional é modificada;
6. Se obtido um modelo com acurácia desejada, este é o modelo final;
7. Se não, uma otimização dos coeficientes e/ou expoentes do conjunto de funções de base escolhidos pode ser feita em função da energia total do sistema fixado aos parâmetros experimentais;

8. Nova otimização da estrutura;

9. Este é o modelo final.

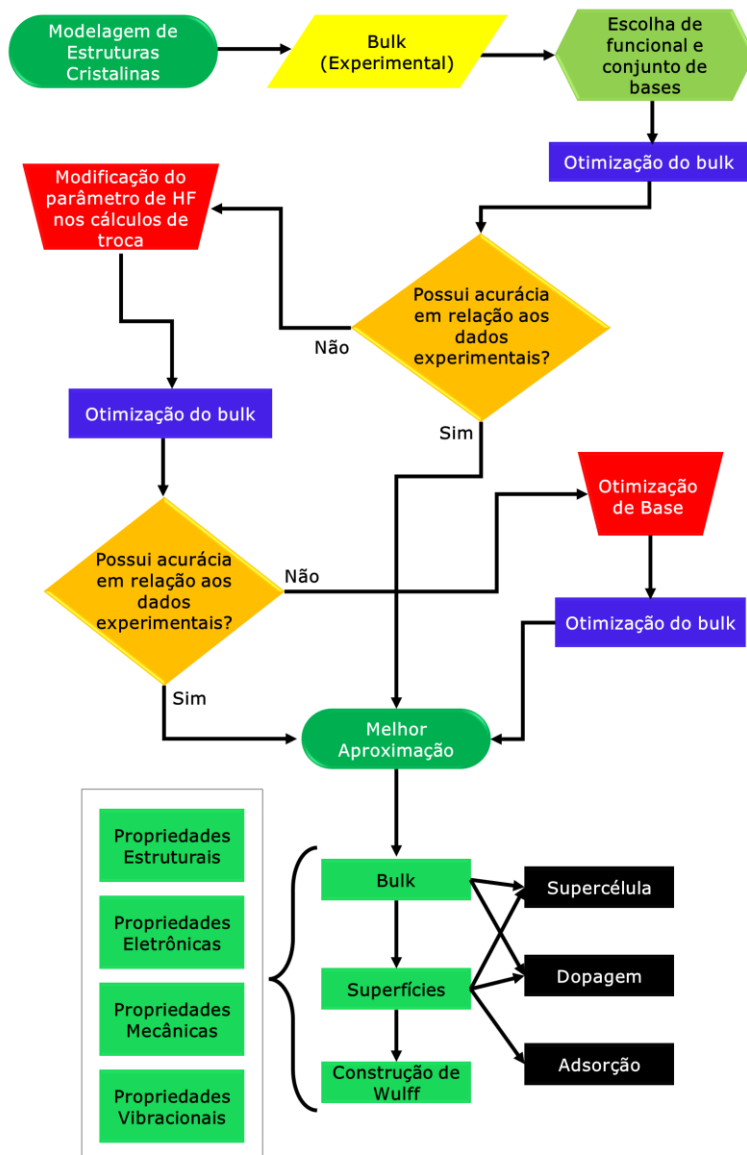


Figura 11. Processos para a modelagem de estruturas cristalinas base para o estudo das superfícies e posterior estudo de transformações morfológicas utilizando a construção de Wulff.

Adaptado de (LARANJEIRA et al., 2022b)

5. Método

As simulações neste trabalho foram feitas utilizando a DFT implementada no pacote computacional CRYSTAL17 em conjunto com os funcionais B1WC (BILC et al., 2008), WC1LYP (DEMICHELIS et al., 2010) e B3LYP (HERTWIG; KOCH, 1997), sendo em alguns casos, modificado o valor do parâmetro que define a porcentagem de HF nos cálculos de troca. Para os átomos de Mo e W foram utilizadas as bases 311(d31)G (CORÀ et al., 1997) e 311(d31)G (CORÀ et al., 1996) e para o O a base 8-411d1 (BREDOW et al., 2006). Na Tabela 1 constam as bases utilizadas para os átomos A = Cd, Ca, Pb, Sr e Ba e funcionais utilizados para cada material. Para os compostos CdMoO₄ e SrMoO₄ utilizou-se o funcional WC1LYP, para o CaMoO₄, CaWO₄, SrWO₄ e BaMoO₄ o funcional adotado foi o B1WC e para o PbMoO₄, PbWO₄ e BaWO₄ foi usado o B3LYP, acompanhado da correção de dispersão de Grimme D3 (GRIMME, 2006) nos casos do BaWO₄ e PbWO₄.

Tabela 1. Funcionais e bases utilizados para simular os sistemas ABO₄, os valores ao lado dos funcionais indicam a porcentagem de HF nos cálculos de troca, nos casos em que estes foram modificados em relação aos valores originais.

	Funcional	A = Cd, Ca, Pb, Sr e Ba
CdMoO ₄	WC1LYP (12.0%)	s2111p411(d411f1) (LAUN; BREDOW, 2022)
CaMoO ₄	B1WC (13.2%)	s31p31 (KULKARNI et al., 2010)
CaWO ₄	B1WC (13.2%)	s31p31 (KULKARNI et al., 2010)
PbMoO ₄	B3LYP-D3	211(1d)G (PISKUNOV et al., 2004)
PbWO ₄	B3LYP-D3 (10.0%)	211(1d)G (PISKUNOV et al., 2004)
SrMoO ₄	WC1LYP (10.0%)	s2111p411(d1) (LAUN; BREDOW, 2022)
SrWO ₄	B1WC (10.0%)	s2111p411(d1) (LAUN; BREDOW, 2022)
BaMoO ₄	B1WC (8.0%)	311(d1) (PISKUNOV et al., 2004)
BaWO ₄	B3LYP-D3 (10.0%)	3111(d11) (ZAGORAC et al., 2012)

Em todos os cálculos, o nível de precisão das integrais bi-eletrônicas foi controlado por cinco parâmetros (α_i), onde a contribuição das sobreposições e penetração para as integrais de Coulomb, a sobreposição para as integrais de troca de HF, e de pseudo-sobreposição são desprezadas para valores menores que $10^{-\alpha_i}$. Aqui os valores utilizados para α_i foram 8, 8, 8, 8, 16. O fator de empacotamento das redes de pontos k de Pack-Monkhorst e Gilat foram definidos em 8.

O critério de convergência para o processo de otimização feito a partir das posições atômicas e parâmetros de rede das células unitárias, se baseou nas componentes do gradiente e deslocamentos nucleares, com tolerância em seu valor eficaz ajustado para 0,0001 e 0,0004 u.a., respectivamente. O método numérico de quasi-Newton foi usado combinado com o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (PERRY, 1977; SHANNO, 1978) para a atualização da matriz Hessiana.

Os pontos estacionários foram dados como um mínimo pela diagonalização da matriz Hessiana em relação às coordenadas atômicas e aos parâmetros das células unitárias; a análise dos modos vibracionais no ponto Γ por meio do algoritmo de HF/KS perturbado acoplado (CPKS) (FERRERO et al., 2008). As estruturas de bandas e densidades de estados (DOS) foram obtidas por meio da mesma amostragem de pontos k utilizada na diagonalização da matriz Fock no processo de otimização.

5.1. Energia de Superfície

Os modelos de superfície (*slabs*) são constituídos por sistemas periódicos no plano xy e limitados em z . Para analisar a estabilidade relativa das superfícies, neste trabalho a energia de superfície (E_{sup}) é dada por

$$E_{sup} = \frac{E_{slab} - nE_{bulk}}{2A} \quad (68)$$

onde E_{slab} é a energia do modelo de superfície, n é o número de unidades do *bulk* presente na superfície e A é a área da célula unitária do *slab*. Na modelagem de superfícies E_{sup} converge quando o número de camadas atômicas (ou a espessura em z) é suficientemente grande para que não ocorram interações entre duas terminações opostas, ou seja, para que os dois extremos do modelo de superfície não exibam interações significativas. Neste trabalho foram somente analisados modelos de superfície que cumpriram tal condição.

5.2. Mapeamento completo de transformações morfológicas

O estudo de rotas de transformações morfológicas utilizado aqui se baseia no relato de Laranjeira et al. (2020). No modelo proposto, ao invés de se considerar o valor das energias de superfície, é utilizada a razão de energia de superfície ($\Gamma_{(hkl)}$), a qual é dada por,

$$\Gamma_{(hkl)} = \frac{E_{\text{sup}(hkl)}}{E_{\text{sup}(hkl)\text{min}}} \quad (69)$$

em que $E_{\text{sup}(hkl)}$ é a energia de superfície para uma superfície de índices de Miller (hkl) e $E_{\text{sup}(hkl)\text{min}}$ é o valor de energia de superfície para a superfície (hkl) mais estável (de menor energia). Partindo desses valores é possível montar uma matriz de razão de energias de superfície onde cada coluna representa o conjunto de energias para os quais um dos planos (hkl) dominem totalmente a morfologia da nanopartícula e se encontram dispostas em ordem decrescente de ordem de estabilidade. Combinando os valores diferentes de $\Gamma_{(hkl)}$ para os um plano (hkl) passou a dominar a morfologia dois a dois, é possível por meio de um esquema de grafos fornecer uma quantidade consideravelmente maior de hábitos cristalinos que englobam as superfícies simuladas.

6. Resultados e Discussão

6.1. Bulk

Ao longo de toda a seção Resultados e Discussão os compostos ABO_4 serão apresentados nas figuras e tabelas em ordem crescente de raio dos íons A^{2+} ($Cd^{2+} < Ca^{2+} < Pb^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$), aqui representado por $r_i(A^{2+})$. Esta estratégia foi adotada em vista das várias propriedades que, como será visto, acompanham este parâmetro periódico.

Na Tabela 2 encontram-se representados os parâmetros de rede ($a = b$ e c), os comprimento de ligação médios das ligações $A - O$ (d_{A-O}) e $B - O$ (d_{B-O}) e as energias de *band gap* (E_{gap}) para o *bulk* dos compostos ABO_4 . Os parâmetros de rede aumentam juntamente com $r_i(A^{2+})$, com os menores valores ocorrendo para o $CdMoO_4$ ($a = b = 5,20 \text{ \AA}$ e $c = 11,20 \text{ \AA}$) e os maiores para o $BaMoO_4$ ($a = b = 5,63 \text{ \AA}$ e $c = 12,54 \text{ \AA}$). Em relação a energia de *band gap* (E_{gap}), se analisados somente os compostos com A pertencente à família dos metais alcalinos terrosos ($A = Ca, Sr$ ou Ba), nota-se a tendência de aumento de E_{gap} com $r_i(A^{2+})$, por outro lado, os materiais $CdMoO_4$, $PbMoO_4$ e $PbWO_4$ exibem E_{gap} consideravelmente menores. O maior valor de E_{gap} ocorre para o $BaWO_4$ (5,30 eV) e o menor para o $CdMoO_4$ (3,28 eV). Todos os tungstatos ($B = W$) exibem E_{gap} maior que os molibdatos ($B = Mo$) análogos.

Tabela 2. Parâmetros de rede ($a = b$ e c), comprimento de ligação médio da ligação A – O (d_{A-O}) e B – O (d_{B-O}) e energia de *band gap* (E_{gap}) calculada.

	a (Å)	c (Å)	d_{A-O} (Å)	d_{B-O} (Å)	E_{gap} (eV)
CdMoO ₄	5,20	11,20	2,41	1,81	3,28
CaMoO ₄	5,29	11,49	2,48	1,79	4,43
CaWO ₄	5,26	11,52	2,51	1,76	4,93
PbMoO ₄	5,41	11,83	2,57	1,79	3,48
PbWO ₄	5,41	11,91	2,59	1,76	3,44
SrMoO ₄	5,48	12,12	2,62	1,80	4,42
SrWO ₄	5,41	11,99	2,60	1,76	5,01
BaMoO ₄	5,63	12,54	2,73	1,79	4,53
BaWO ₄	5,61	12,71	2,76	1,76	5,30

Na Figura 12 encontram-se representadas as estruturas de bandas para todos os materiais ABO₄ junto ao caminho de alta simetria da zona de Brillouin utilizado (Figura 12j). Para os casos em que A = Ba, Ca e Sr, a transição do *band gap* é direta no ponto Γ . Nestes materiais, as bandas que se encontram em torno do *band gap* são relativamente planas, caracterizando uma baixa mobilidade de portadores. Por outro lado, para os casos em que A = Pb ou Cd o *band gap* é de natureza indireta com o máximo da BV no ponto Γ e o mínimo da BC entre Γ e Z para A = Cd. Para A = Pb, o máximo da BV se encontra entre Γ e X e o mínimo da BC no ponto N. As bandas próximas ao *band gap* possuem curvatura relativamente maior para A = Cd ou Pb.

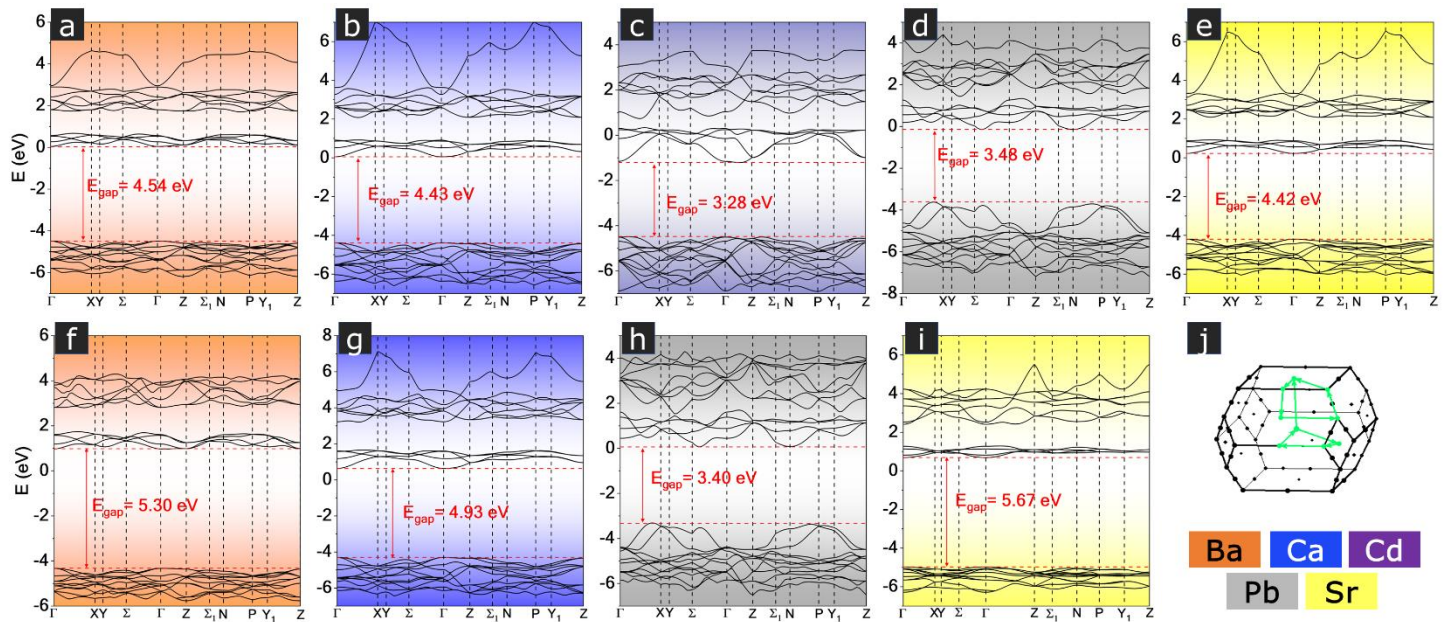


Figura 12. Estrutura de bandas para (a) BaMoO₄, (b) CaMoO₄, (c) CdMoO₄, (d) PbMoO₄, (e) SrMoO₄, (f) BaWO₄, (g) CaWO₄, (h) PbWO₄ e (i) SrWO₄ e (j) zona de Brillouin junto ao caminho de alta simetria escolhido.

Todas as estruturas scheelita ABO₄ exibiram 18 modos Raman ativos ($\Gamma = 3A_g + 5B_g + 10E_g$) levando-se em conta que os modos E_g são suplamente degenerados e tem-se duas vibrações associadas a cada frequência com tal modo de vibração. Os modos de vibração observados foram A_g , B_g e E_g . O modo A_g é unidimensional e simétrico em relação à rotação do eixo principal, o modo B_g é unidimensional e antissimétrico em relação a rotação do eixo principal e o modo E_g é bidimensional, todos possuem simetria de inversão. Todas as estruturas exibem um pico de maior intensidade na região entre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1} com modo de vibração A_g associado a um estiramento nos poliedros [BO₄], este modo é precedido por um modo de menor intensidade B_g , o qual por sua vez é precedido por um modo E_g (Figura 13). Em molibdatos ocorrem modos B_g e E_g em comprimentos de onda próximos ao do pico A_g , como fica evidenciado nos compostos CaMoO₄, CdMoO₄ e SrMoO₄, enquanto em tungstatos tais picos ocorrem para menores comprimentos de onda. Para comprimentos de onda menores que 500 cm^{-1} ocorrem diversos picos de menor intensidade para todos os modos de vibração, onde os de maior intensidade ocorrem entre 300 e 400 cm^{-1} .

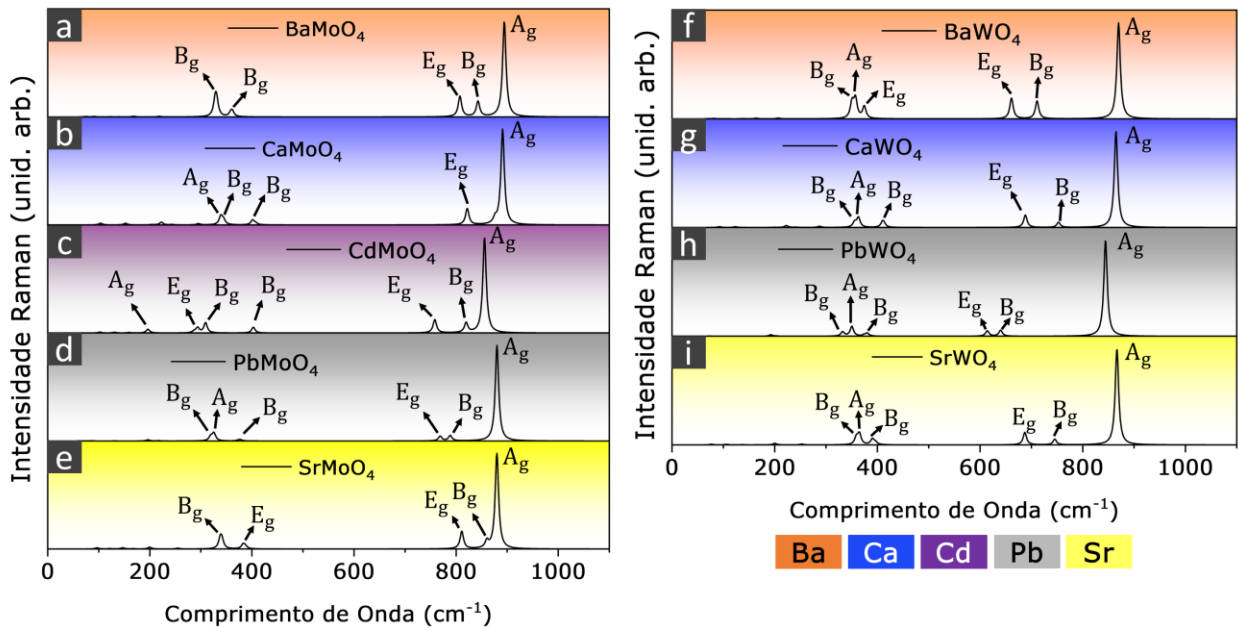


Figura 13. Espectro Raman para o (a) BaMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CdMoO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) SrMoO_4 , (f) BaWO_4 , (g) CaWO_4 , (h) PbWO_4 e (i) SrWO_4 .

Na Figura 14 são mostrados os mapas de potencial eletrostático ($V_s(r)$) coloridos pela densidade de carga ($\rho(r)$) para todas as estruturas. Em todas as estruturas o potencial associado aos átomos B se encontra conectado (sobreposto) ao dos átomos de O vizinhos o mesmo não ocorrendo para os átomos A, os quais não se sobrepõem ao potencial dos átomos de O vizinhos. A partir disso, nota-se que a ligação B – O nos tetraedros $[\text{BO}_4]$ destas estruturas possuem caráter covalente, ao contrário do que ocorre nos decaedros $[\text{AO}_8]$ com caráter iônico nas ligações A – O.

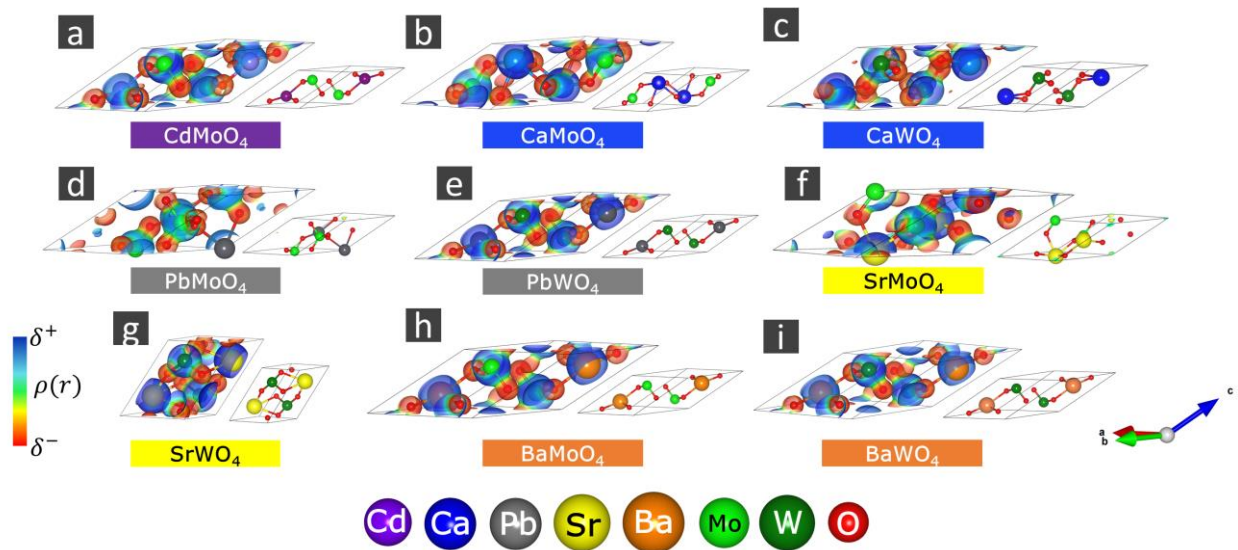


Figura 14. Mapa de potencial eletrostático $V(r)$ colorido pela densidade de carga $\rho(r)$ para o (a) BaMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CdMoO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) SrMoO_4 , (f) BaWO_4 , (g) CaWO_4 , (h) PbWO_4 e (i) SrWO_4 .

Na Tabela 3 podem ser analisadas as cargas de Hirshfeld para cada uma das espécies presentes nas estruturas. O átomo A que adquire a maior carga (Q_A) é o Sr ($Q_A = 2,33$ no SrMoO_4 e $Q_A = 2,16$ no SrWO_4) e a menor ocorre no Cd ($Q_A = 1,63$). No sítio B (Q_B), nota-se que o W possui carga significativamente maior que a do Mo. As cargas dos átomos de O (Q_O) são maiores nos tungstatos do que nos molibdatos, com maior valor absoluto de Q_O para o SrWO_4 ($Q_O = -1,32$) e menor para o CdMoO_4 ($Q_O = -0,98$).

Em relação às constantes dielétricas ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ e ϵ_{zz}), compostos baseados em Pb exibiram os maiores valores ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 5,04$ e $4,87$ e $\epsilon_{zz} = 4,55$ e $4,41$, para o PbMoO_4 e PbWO_4 , respectivamente), enquanto os menores foram observados para os compostos de Sr ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2,92$ e $2,86$ e $\epsilon_{zz} = 3,00$ e $2,93$, para o SrMoO_4 e SrWO_4 , respectivamente). A anisotropia é mais pronunciada nos compostos PbBO_4 devido as maiores diferenças observadas entre $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ e ϵ_{zz} . Materiais com altos valores de constante dielétrica são úteis para aplicação em diversos dispositivos como baterias, antenas, e transistores de efeito de campo, entre outros dispositivos de armazenamento de energia. Neste sentido os materiais mais promissores são os PbBO_4 e CdMoO_4 .

A respeito das massas efetivas, nota-se que $m_h > m_e$ para todas as estruturas, o que mostra que em geral, elétrons promovidos para a banda de condução possuem maior mobilidade que

buracos. Os compostos PbBO_4 são os que possuem maior mobilidade de portadores (menores massas efetivas) ($m_e = 1,20$ e $1,16$ e $m_h = 1,62$ e $1,79$, para o PbMoO_4 e PbWO_4 , respectivamente). As maiores massas efetivas ocorrem nos compostos SrBO_4 ($m_e = 6,29$ e $8,51$ e $m_h = 17,22$ e $49,78$, para o SrMoO_4 e SrWO_4 , respectivamente). A mobilidade dos portadores fotogerados é importante para aplicações em fotocatalise, sendo possível inferir que compostos PbBO_4 são mais promissores neste campo. Tais resultados também são um indicativo de que a inserção de Pb em estruturas ABO_4 pode modificar a mobilidade de portadores e aprimorar o desempenho destes materiais em reações fotocatalíticas.

Tabela 3. Cargas de Hirshfeld para os átomos A = Cd, Ca, Pb, Sr ou Ba (Q_A), B = W ou Mo (Q_B) e média dos átomos de O (Q_O), componentes xx = yy e zz do tensor dielétrico ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ e ϵ_{zz}) das estruturas ABO_4 e massas efetivas do elétron (m_e) e buraco (m_h) calculadas nos pontos da transição do *band gap*.

	Q_A	Q_B	Q_O	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	ϵ_{zz}	m_e	m_h
CdMoO_4	1,63	2,29	-0,98	4,58	4,45	5,11	10,75
CaMoO_4	2,07	2,36	-1,11	3,18	3,31	5,05	11,64
CaWO_4	2,12	3,15	-1,32	3,02	3,10	4,19	8,88
PbMoO_4	1,75	2,33	-1,02	5,04	4,55	1,20	1,62
PbWO_4	1,87	3,07	-1,24	4,87	4,41	1,16	1,79
SrMoO_4	2,33	2,09	-1,10	2,92	3,00	6,29	17,22
SrWO_4	2,16	3,11	-1,32	2,86	2,93	8,51	49,78
BaMoO_4	1,93	2,24	-1,04	3,39	3,37	4,69	14,06
BaWO_4	2,03	3,08	-1,28	3,22	3,18	3,90	10,19

Em relação à DOS (Figura 15), tanto a BV quanto a BC são dominadas por estados associados aos átomos de O, mudando apenas a contribuição relativa dos metais. Em todos os compostos são verificadas pequenas contribuições dos átomos B na BV nas proximidades do *band gap*, no CdMoO_4 , PbMoO_4 e SrMoO_4 também ocorrem contribuições do metal A. Na BC as

contribuições do metal B se comparam às do O. Em alguns casos a quantidade de estados associadas aos átomos A é considerável como no CdMoO_4 , PbMoO_4 , PbWO_4 e SrMoO_4 .

No máximo da BV e no mínimo da BC dos compostos PbBO_4 ocorre uma baixa DOS em comparação com os níveis de menor e maior energia, respectivamente, o mesmo pode ser notado no mínimo da BC para o CdMoO_4 . Analisando tais regiões nas estruturas de bandas (Figura 12), nota-se que elas correspondem às bandas com maior mobilidade de portadores (com maior curvatura).

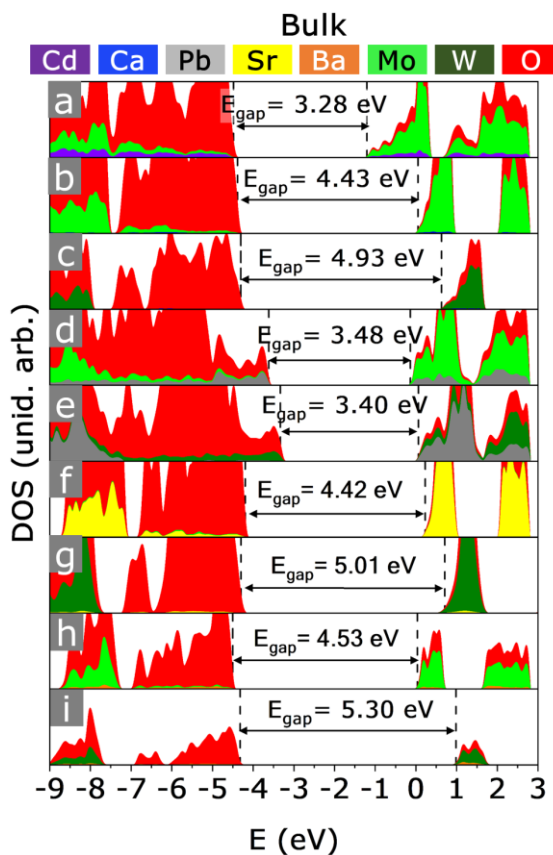


Figura 15. Densidade de estados por átomo para os compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 na forma de *bulk*.

6.2. Superfície (001)

Na Figura 16 encontram-se representadas as vistas laterais dos modelos de superfície (001) após a otimização estrutural. Todas são terminadas em poliedros de coordenação do tipo $[\text{AO}_6]$ e

[BO₄]. As quebras de coordenação ocorreram apenas nos poliedros [AO₈] pois a coordenação do *bulk* se manteve nos poliedros [BO₄].

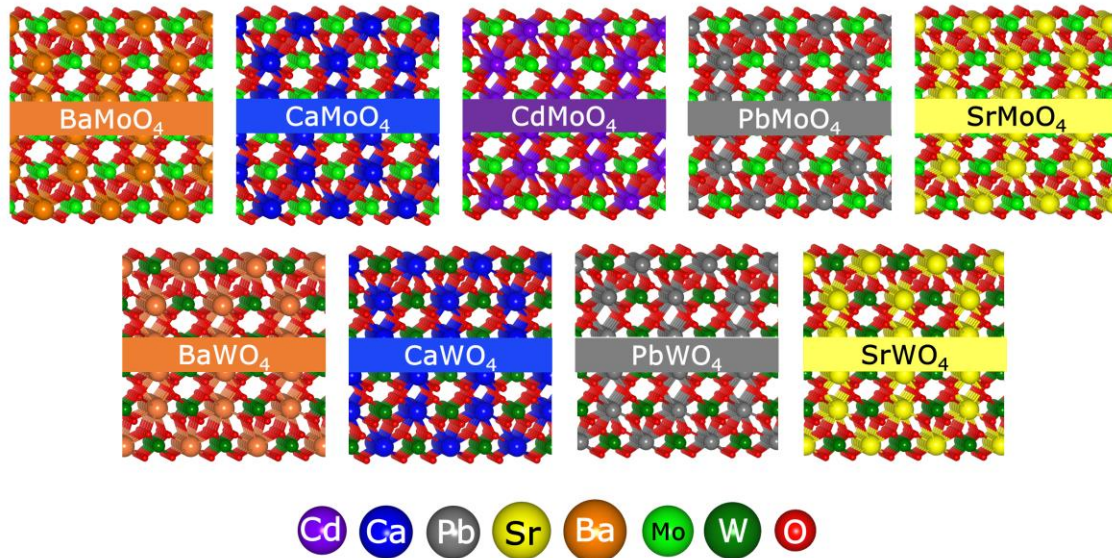


Figura 16. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (001) dos compostos ABO₄.

Analisando a DOS para todas as superfícies (001) (Figura 17), verificam-se características gerais, como a predominância de estados associados aos átomos de O, seguido por B e A. Na BC a DOS associada aos átomos B é similar à do O, enquanto os átomos A seguem apresentando menor DOS. Para os sistemas CdMoO₄, PbMoO₄ e PbWO₄ ocorre maior contribuição relativa dos átomos A. Nota-se também que para estas superfícies o nível de Fermi e a E_{gap} são maiores em tungstatos do que em seus análogos molibdatos. Considerando separadamente tungstatos e molibdatos a energia de Fermi e E_{gap} crescem com $r_i(A^{2+})$.

Tais considerações são importantes na medida em que permitem o direcionamento de mecanismos de troca de cátions A^{2+} nestas estruturas para que sejam observados efeitos particulares. Por exemplo, a troca do cátion A^{2+} nas posições mais externas por outro com menor $r_i(A^{2+})$ deve produzir o abaixamento da E_{gap} e do nível de Fermi.

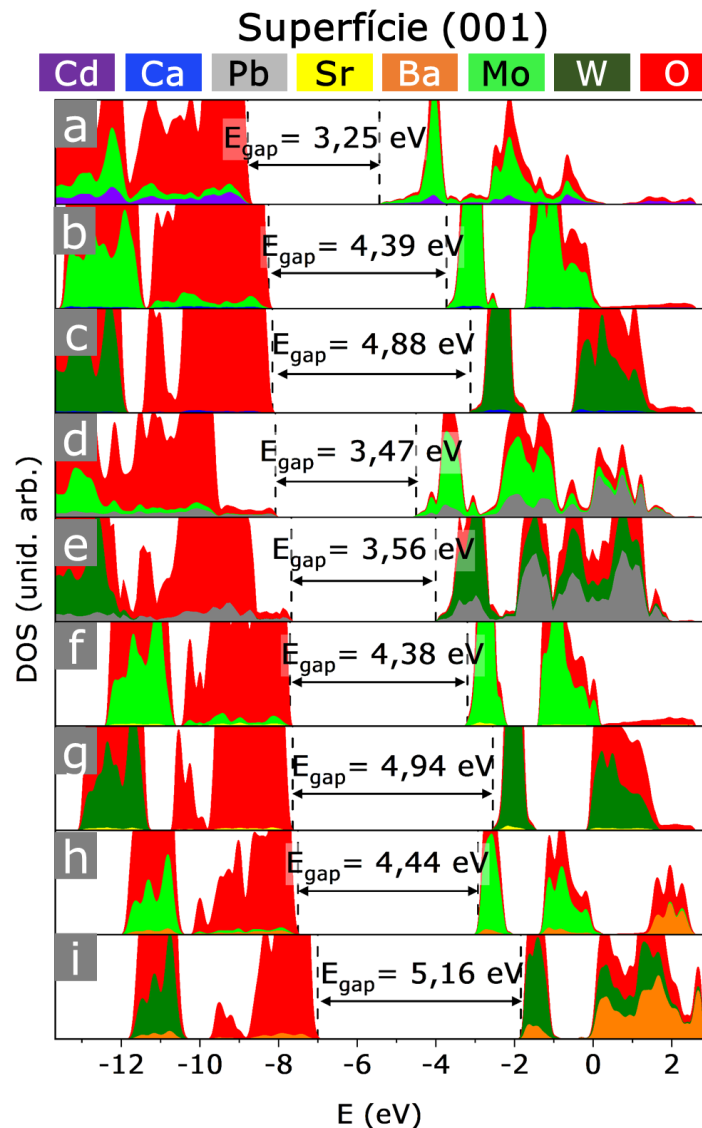


Figura 17. Densidade de estados calculada por átomo nas superfícies (001) dos compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 .

Na Tabela 4 são apresentados os dados estruturais de cada uma das superfícies. Verifica-se que dentre os poliedros $[\text{AO}_x]$, os que possuem maiores distorções são o $[\text{PbO}_6]$ no PbWO_6 ($\text{ECoN}_{[\text{PbO}_6]} = 4,99$). Os que exibiram menores distorções foram o $[\text{SrO}_6]$ no SrMoO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{SrO}_6]} = 5,95$) e o $[\text{BaO}_6]$ no BaWO_6 ($\text{ECoN}_{[\text{BaO}_6]} = 5,99$). O comprimento de ligação médio nos poliedros $[\text{AO}_x]$ aumenta de acordo com $r_i(\text{A}^{2+})$ considerando separadamente molibdatos (maior no BaMoO_4 com $d_{\text{Ba-O}} = 2,70 \text{ \AA}$ e menor no CdMoO_4 com $d_{\text{Cd-O}} = 2,37 \text{ \AA}$)

e tungstatos (maior no BaWO_4 com $d_{\text{Ba-O}} = 2,74 \text{ \AA}$ e menor no CaWO_4 com $d_{\text{Ca-O}} = 2,46 \text{ \AA}$). O mesmo não ocorre nos poliedros $[\text{BO}_x]$, não sendo possível verificar uma tendência periódica. Entre molibdatos o maior e o menor comprimentos de ligação médio ocorrem para o CdMoO_4 ($d_{\text{Mo-O}} = 1,81 \text{ \AA}$) e BaMoO_4 ($d_{\text{Mo-O}} = 1,76 \text{ \AA}$), respectivamente. Entre tungstatos, o maior e menor comprimentos de ligação médios ocorrem no BaWO_4 ($d_{\text{W-O}} = 1,79 \text{ \AA}$) e SrWO_4 ($d_{\text{W-O}} = 1,76 \text{ \AA}$), respectivamente.

Tabela 4. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio nos poliedros $[\text{AO}_x]$ ($d_{\text{A-O}}$) e $[\text{BO}_x]$ ($d_{\text{B-O}}$) para a superfície (001) dos compostos ABO_4 .

	$\text{CN}_{[\text{AO}_x]}$	$\text{CN}_{[\text{BO}_x]}$	$\text{ECoN}_{[\text{AO}_x]}$	$\text{ECoN}_{[\text{BO}_x]}$	$d_{\text{A-O}}(\text{\AA})$	$d_{\text{B-O}}(\text{\AA})$
CdMoO_4	6	4	5,47	3,92	2,37	1,81
CaMoO_4	6	4	5,86	3,97	2,46	1,79
CaWO_4	6	4	5,85	3,94	2,46	1,76
PbMoO_4	6	4	5,64	3,87	2,52	1,80
PbWO_4	6	4	4,99	3,72	2,53	1,77
SrMoO_4	6	4	5,95	3,98	2,59	1,80
SrWO_4	6	4	5,93	3,96	2,58	1,76
BaMoO_4	6	4	5,99	3,97	2,70	1,76
BaWO_4	6	4	5,99	3,97	2,74	1,79

Na Figura 18 são mostrados os padrões de distribuição de $V_s(r)$ coloridos por $\rho(r)$. O padrão é similar para todos os materiais, com regiões de maior densidade de carga positiva localizadas nos átomos A e regiões menores com alta densidade de carga negativa nos átomos de O mais externos. Nota-se que a interação B – O possui maior caráter covalente que a interação A – O devido à maior sobreposição dos $V_s(r)$ associados aos átomos de B e O. A sobreposição nas ligações A – O diminui com o aumento de $r_i(\text{A}^{2+})$. Para os casos em que $\text{A} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Pb}$ ou Sr , é verifica-se a sobreposição dos potenciais associados aos átomos A e B, que diminui com o aumento de $r_i(\text{A}^{2+})$.

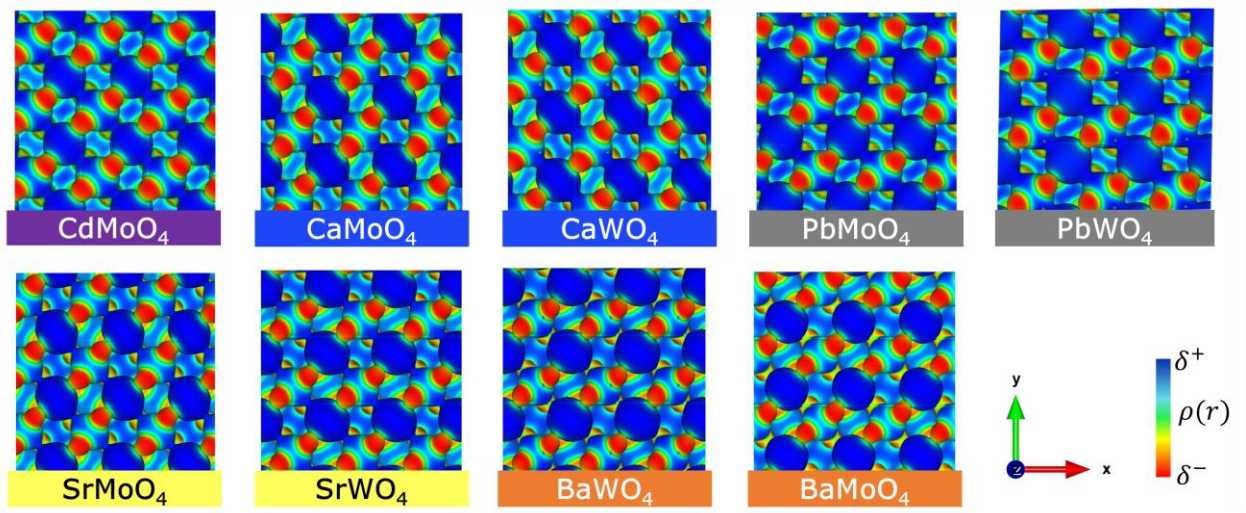


Figura 18. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático ($V_s(r)$) coloridas pela densidade eletrônica ($\rho(r)$) para a superfície (001) dos compostos ABO_4 .

Em relação às cargas de Hirshfeld na superfície (001) (Tabela 5), os átomos mais externos A possuem menores cargas no $CdMoO_4$ ($Q_{Cd} = 1,58$) e maiores no $SrWO_4$ ($Q_{Sr} = 2,11$). Para os átomos A fora da família dos alcalino-terrosos, as cargas são significativamente menores, casos do Cd e Pb. No sítio B, as cargas dos átomos de W ($Q_{W(média)} = 3,03$) são consideravelmente maiores que as do Mo ($Q_{Mo(média)} = 2,24$). Analisando molibdatos ou tungstatos separadamente os cargas no sítio B não mudam significativamente, com as cargas Q_B variando entre 2,18 ($BaMoO_4$) e 2,29 ($CaMoO_4$) para o Mo, e entre 2,96 ($PbWO_4$) e 3,08 ($CaWO_4$) para o W. Nos átomos de O as cargas acompanham os valores de Q_B , sendo maiores em módulo em tungstatos do que em molibdatos, com maiores valores no $CaWO_4$ ($Q_O = -1,15$) e menores no $CdMoO_4$ ($Q_O = -0,83$).

Tabela 5. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A, B e O mais externos (Q_A , Q_B e Q_O , respectivamente) na superfície (001) dos compostos ABO_4 .

	Q_A	Q_B	Q_O
CdMoO ₄	1,58	2,23	-0,83
CaMoO ₄	2,04	2,29	-0,95
CaWO ₄	2,08	3,08	-1,15
PbMoO ₄	1,58	2,25	-0,83
PbWO ₄	1,62	2,96	-1,02
SrMoO ₄	2,05	2,26	-0,97
SrWO ₄	2,11	3,05	-1,17
BaMoO ₄	1,88	2,18	-0,92
BaWO ₄	1,93	3,02	-1,15

De acordo com o alinhamento de bandas das superfícies (001) dos compostos ABO_4 (Figura 19), verifica-se que as energias do topo da BV *versus* NHE são consideravelmente mais altas nos compostos CdMoO₄ e PbBO₄, o que indica uma baixa eficiência em processos de redução como a geração de íons superóxido ($O_2/O_2^{\bullet-}$) e na produção de H₂. Todos os tungstatos exibiram máximo da BV com energia maior que os análogos molibdatos. Em relação ao mínimo da BC todas os sistemas exibiram posições adequadas para a ocorrência dos processos H₂O/O₂ e HO⁻/HO[•], com maiores $r_i(A^{2+})$ favorecendo a ocorrência destes processos devido à posição de mais alta energia em relação aos potenciais associados.

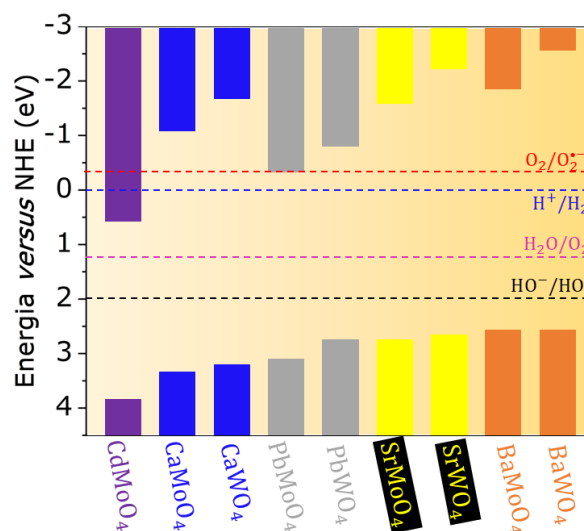


Figura 19. Alinhamento de bandas para as superfícies (001) dos compostos ABO₄ scheelita.

6.3. Superfície (100)

Na superfície (100) é verificada a quebra de coordenação somente nos poliedros [AO₈] formando modelos de superfície terminados em poliedros [AO₅] e [BO₄] para todos os compostos ABO₄ (Figura 20). Visualmente, não é possível notar alterações consideráveis na geometria dos poliedros mais externos.

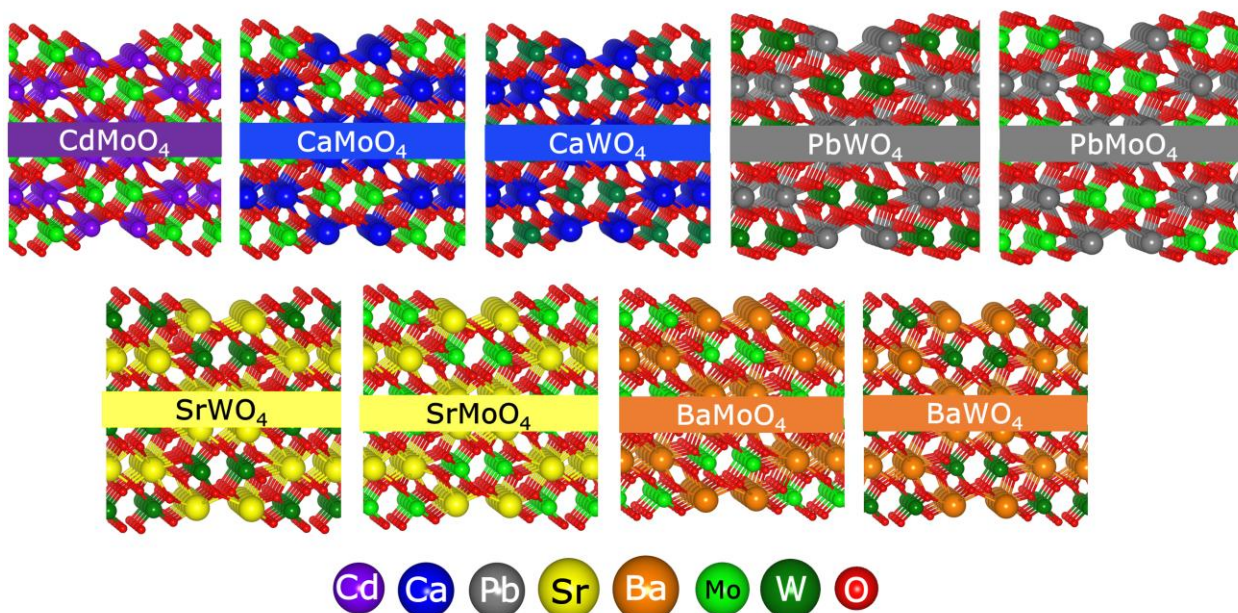


Figura 20. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (001) dos compostos ABO₄.

Analisando a DOS para as superfícies (100), (Figura 20), a energia de Fermi aumenta com $r_i(A^{2+})$ juntamente com os valores de E_{gap} , exceto para os compostos SrBO_4 , onde os valores de E_{gap} são consideravelmente menores que o esperado. O nível de Fermi no CdMoO_4 é consideravelmente menor do que nos outros compostos, para os quais não ocorreram variações maiores que 0,5 eV. Verifica-se que tungstatos possuem nível de Fermi menor do que molibdatos e maiores valores de E_{gap} . Entre molibdatos, o maior e menor valores de E_{gap} são do BaMoO_4 e CdMoO_4 , respectivamente. Por outro lado, para tungstatos, o maior e menor valores de E_{gap} estão associados ao BaWO_4 e CaWO_4 , respectivamente.

Notam-se maiores contribuições na DOS associadas aos átomos de O para a BV e BC em todos os materiais. Na BC as contribuições do metal B se tornam similares às do O, e para os PbMoO_4 , PbWO_4 e BaWO_4 são notadas contribuições consideráveis dos átomos A. Na borda da BV dos compostos PbBO_4 , a DOS é significativamente pequena quando comparada à dos outros, onde ela é interrompida abruptamente no início do intervalo de *band gap*. As contribuições do metal A são quase iguais à do O, o que pode resultar em estados de maior mobilidade de portadores nesta região, como observado para o *bulk*. O mesmo ocorre na borda da BC também para os CdMoO_4 e CaWO_4 , porém sem contribuições consideráveis do metal A.

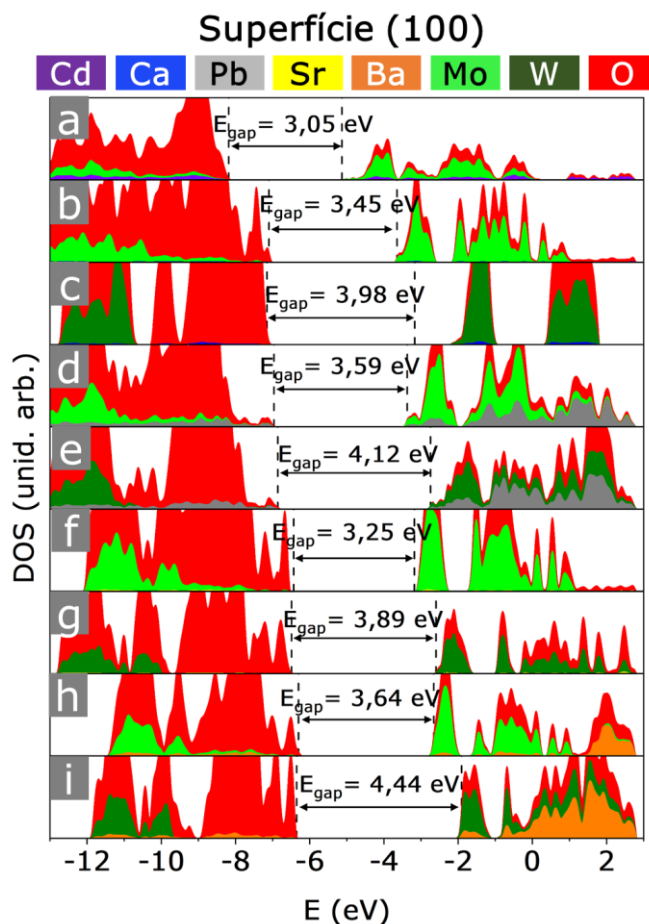


Figura 21. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (100) dos compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 .

De acordo com a Tabela 6, os poliedros $[\text{PbO}_5]$ são consideravelmente mais distorcidos do que os outros ($E\text{CoN}_{[\text{PbO}_5]} = 3,19$ e $3,16$ para o PbMoO_4 e PbWO_4 , respectivamente), as menores distorções ocorrem nos poliedros $[\text{CaO}_5]$ ($E\text{CoN}_{[\text{CaO}_5]} = 4,85$ e $4,84$, respectivamente). Os comprimentos de ligação médios nos poliedros $[\text{AO}_5]$ são parecidos quando comparados molibdatos e tungstatos análogos (mesmo modificador de rede A), com diferenças menores que $0,04 \text{ \AA}$. Em geral estes comprimentos aumentam com $r_1(\text{A}^{2+})$, o único desvio para esta tendência ocorre no PbWO_4 onde $d_{\text{Pb-O}}$ é maior do que para o seu análogo mais próximo com maior $r_1(\text{A}^{2+})$, o SrWO_4 .

Tabela 6. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros [AO_x] e [BO_x] para a superfície (100) dos compostos ABO₄.

	CN _[AO_x]	CN _[BO_x]	ECoN _[AO_x]	ECoN _[BO_x]	d _{A-O} (Å)	d _{B-O} (Å)
CdMoO ₄	5	4	4,78	3,78	2,25	1,81
CaMoO ₄	5	4	4,85	3,86	2,36	1,79
CaWO ₄	5	4	4,84	3,71	2,36	1,76
PbMoO ₄	5	4	3,19	3,84	2,49	1,80
PbWO ₄	5	4	3,16	3,63	2,50	1,77
SrMoO ₄	5	4	4,75	3,88	2,51	1,80
SrWO ₄	5	4	4,77	3,76	2,49	1,76
BaMoO ₄	5	4	4,53	3,88	2,64	1,79
BaWO ₄	5	4	4,48	3,75	2,67	1,76

De acordo com os padrões de distribuição de $V_s(r)$ coloridos por $\rho(r)$ nas superfícies (100) (Figura 22) notam-se faixas horizontais de densidade de carga positiva onde os metais A se alternam entre si e faixas horizontais de densidade de carga negativa associadas aos átomos de O. Tais faixas se tornam mais acentuadas de acordo com o aumento de $r_i(A^{2+})$. Para os átomos de O partilhados entre os átomos de A e B mais externos, verifica-se maior sobreposição do potencial com os átomos de B, enquanto em relação aos átomos de A há sobreposição somente nos compostos CdMoO₄, PbMoO₄ e PbWO₄, nestes casos a ligação entre A e O possui maior caráter covalente. No PbWO₄ ocorre maior densidade de carga negativa para os oxigênios das camadas mais internas comparativamente aos outros compostos.

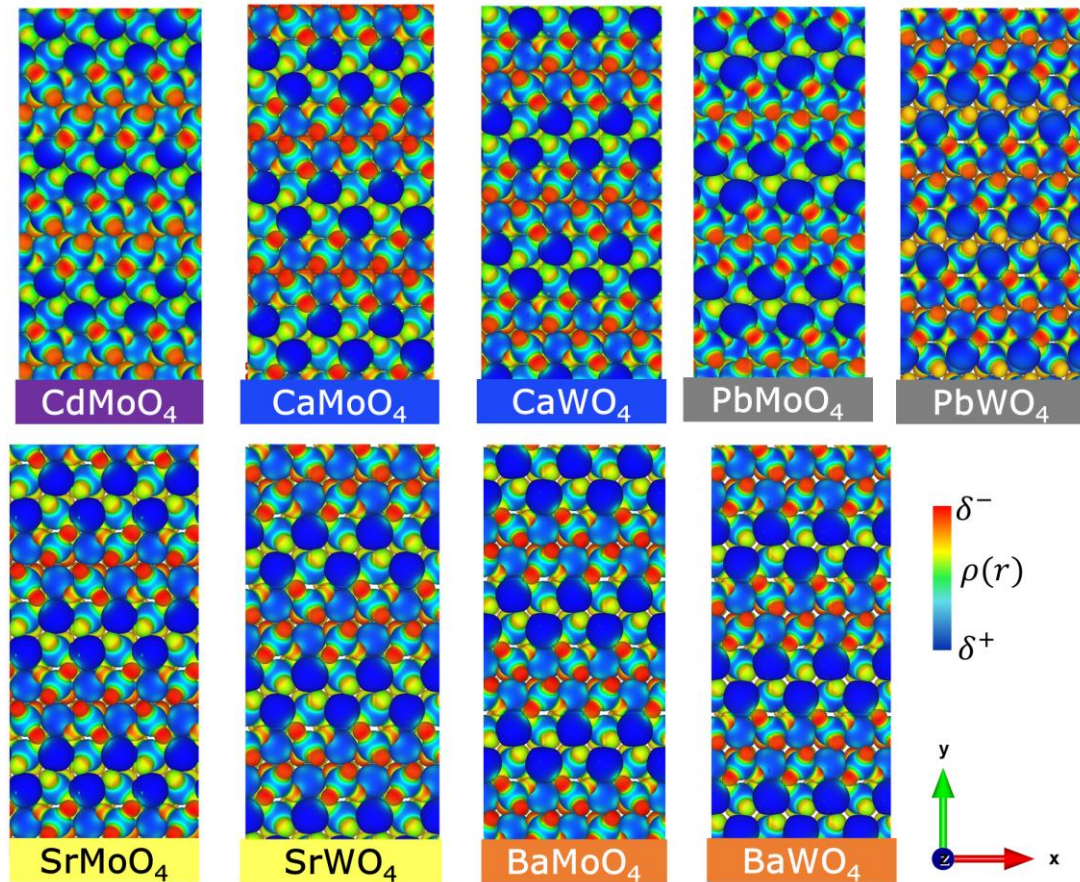


Figura 22. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (100) dos compostos ABO₄.

Por meio da análise das cargas de Hirshfeld (Tabela 7), nota-se que para a superfície (100) os átomos no sítio A possuem menores cargas nos PbBO₄ ($Q_{Pb} = 1,40$ e $1,46$ para o PbMoO₄ e PbWO₄, respectivamente), os maiores valores ocorrem nos compostos SrBO₄ ($Q_{Sr} = 2,06$ e $2,12$ para o PbMoO₄ e PbWO₄, respectivamente). As cargas nos compostos CdMoO₄ e PbBO₄ são consideravelmente menores do que nos compostos baseados em metais alcalinos terrosos. As cargas dos átomos B são maiores em tungstatos do que em molibdatos ($Q_{Mo(média)} = 2,24$ e $Q_{W(média)} = 3,03$), com maiores valores de Q_{Mo} ocorrendo no CaMoO₄ ($Q_{Mo} = 2,29$) e menores no BaMoO₄ ($Q_{Mo} = 2,18$), considerando Q_W , os maiores ocorrem para o CaWO₄ ($Q_W = 3,08$) e os menores para o PbWO₄ ($Q_W = 2,98$). Quanto às cargas dos átomos de O, observa-se que são maiores em tungstatos do que em molibdatos, com diferenças de aproximadamente 0,20, entre molibdatos. Os maiores e menores de Q_O valores ocorrem no SrMoO₄ ($Q_O = -0,69$) e CdMoO₄

($Q_O = -0,62$), enquanto entre tungstatos os maiores ocorrem no $BaWO_4$ ($Q_O = -0,91$) e os menores no $CaWO_4$ ($Q_O = -0,88$), respectivamente.

Tabela 7. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A, B e O mais externos (Q_A , Q_B e Q_O , respectivamente) na superfície (100) dos compostos ABO_4 .

	Q_A	Q_B	Q_O
$CdMoO_4$	1,54	2,21	-0,62
$CaMoO_4$	2,05	2,29	-0,68
$CaWO_4$	2,10	3,08	-0,88
$PbMoO_4$	1,40	2,26	-0,69
$PbWO_4$	1,46	2,98	-0,87
$SrMoO_4$	2,06	2,27	-0,69
$SrWO_4$	2,12	3,05	-0,90
$BaMoO_4$	1,82	2,18	-0,68
$BaWO_4$	1,86	3,01	-0,91

A respeito do alinhamento de bandas para a superfície (100) (Figura 23), nota-se que todos os sistemas, exceto o $CdMoO_4$ possuem alinhamento de bandas apropriado para a ocorrência dos processos de redução $O_2/O_2^{\bullet-}$ e H^+/H_2 . Enquanto para os processos de quebra da água (H_2O/O_2) e formação de radicais HO^{\bullet} , os sistemas $SrBO_4$ e $BaBO_4$ não possuem alinhamento de bandas adequado devido ao fato de o máximo da BV estar abaixo destes potenciais (versus NHE). Sistemas nanoestruturados baseados nos compostos $CaBO_4$ e $PbBO_4$ em que a superfície (100) se encontra exposta podem exibir a capacidade de propiciar a ocorrência de produção de H_2 via quebra da água e a formação de radicais HO^{\bullet} e $O_2^{\bullet-}$.

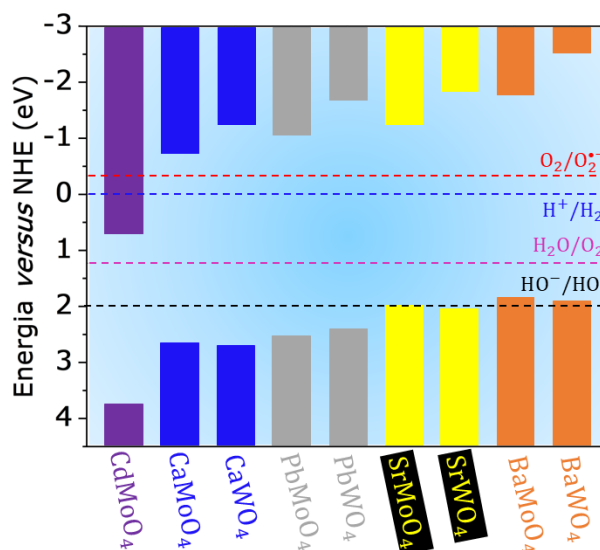


Figura 23. Alinhamento de bandas para as superfícies (100) dos compostos ABO₄ scheelita.

6.4. Superfície (101)

Na superfície (101) as quebras de coordenação acarretam modelos terminados em poliedros de coordenação do tipo [AO₅] e [BO₄] (Figura 24). Diferentemente dos casos anteriores, o poliedro [AO₅] se encontra mais exposto que o poliedro [BO₄].

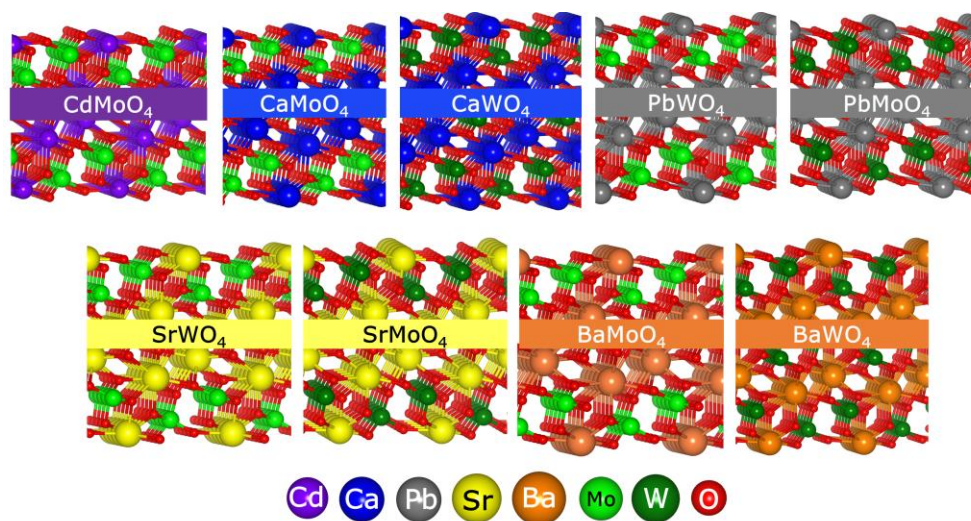


Figura 24. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (101) dos compostos ABO₄.

A respeito da DOS (Figura 25), ocorrem maiores contribuições dos átomos de O na BV e BC. Na BV as contribuições do metal B são maiores que as do A, e maiores para intervalos de

menor energia. Na BC as contribuições do metal B são relativamente maiores, se igualando às do O para alguns intervalos de energia. Para o PbMoO_4 e PbWO_4 , nas bordas BV e BC a DOS é reduzida, com as contribuições do Pb se aproximando às do O. Uma baixa DOS é verificada na borda de condução para o CdMoO_4 .

Em relação aos valores de E_{gap} , exceto pelos compostos PbBO_4 , verifica-se a tendência de aumento de acordo com o aumento de $r_i(\text{A}^{2+})$. Isso está relacionado às regiões de baixa DOS com contribuições do Pb e O no máximo da BV. O menor valor de E_{gap} é de 3,43 eV para o CdMoO_4 e o maior é de 5,31 eV para o BaWO_4 . Tungstatos possuem maiores E_{gap} do que molibdatos.

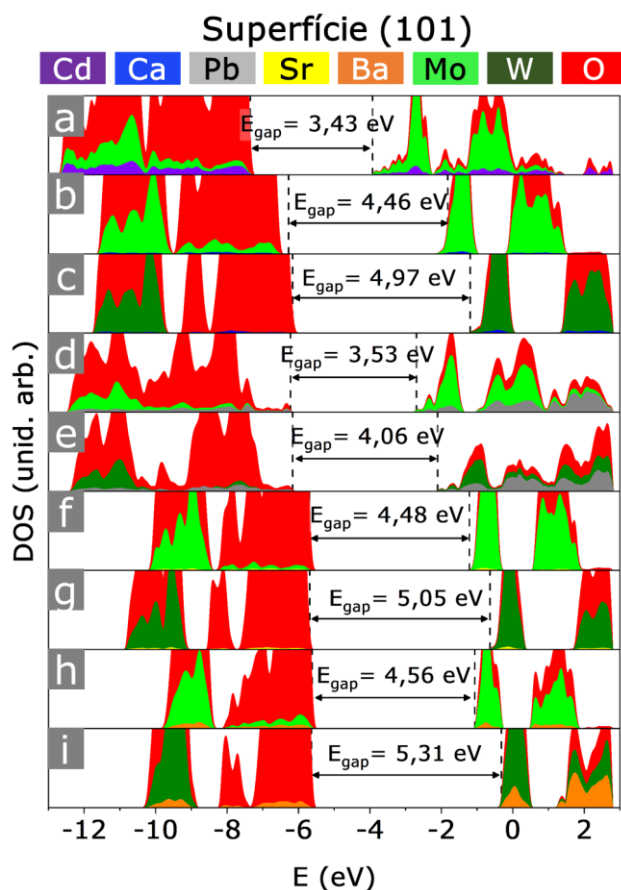


Figura 25. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (101) dos compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 .

Analisando a Tabela 8, nota-se que os poliedros $[\text{PbO}_5]$ são consideravelmente mais distorcidos comparativamente aos outros ($E\text{CoN}_{[\text{PbO}_5]} = 4,15$ e $3,62$ para o PbMoO_4 e PbWO_4 ,

respectivamente), sendo tal distorção maior no PbWO_4 . Os poliedros $[\text{SrO}_5]$ são os menos distorcidos ($\text{ECoN}_{[\text{SrO}_5]} = 4,96$ para o SrMoO_4 e SrWO_4), não havendo mudança com a troca de Mo por W. Quanto aos poliedros $[\text{BO}_4]$ as maiores distorções são exibidas nos compostos PbBO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{BO}_4]} = 3,95$ e $3,89$ para o PbMoO_4 e PbWO_4 , respectivamente), sendo maior no PbWO_4 . Por outro lado, as menores distorções ocorrem nos compostos BaBO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{BO}_4]} = 3,99$ e $3,98$ para o BaMoO_4 e BaWO_4 , respectivamente). Comparando os análogos tungstos e molibdatos, somente para o PbBO_4 as distorções nos poliedros $[\text{AO}_5]$ e $[\text{BO}_4]$ variam consideravelmente.

Os valores de $d_{\text{A-O}}$ aumentam de acordo com $r_i(\text{A}^{2+})$, sendo o maior de $2,66 \text{ \AA}$ no BaWO_4 e o menor de $2,27 \text{ \AA}$ no CdMoO_4 . Os valores de $d_{\text{A-O}}$ são ligeiramente maiores em tungstos. Quanto aos valores de $d_{\text{B-O}}$, não se verifica tendência periódica, sendo eles similares, com o maior de $1,80 \text{ \AA}$ no CdMoO_4 e o menor de $1,76 \text{ \AA}$ para o CaWO_4 e SrWO_4 .

Tabela 8. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[\text{AO}_x]$ e $[\text{BO}_x]$ para a superfície (101) dos compostos ABO_4 .

	$\text{CN}_{[\text{AO}_x]}$	$\text{CN}_{[\text{BO}_x]}$	$\text{ECoN}_{[\text{AO}_x]}$	$\text{ECoN}_{[\text{BO}_x]}$	$d_{\text{A-O}}(\text{\AA})$	$d_{\text{B-O}}(\text{\AA})$
CdMoO_4	5	4	4,86	3,99	2,27	1,80
CaMoO_4	5	4	4,95	3,99	2,37	1,79
CaWO_4	5	4	4,95	3,98	2,37	1,76
PbMoO_4	5	4	4,15	3,95	2,44	1,79
PbWO_4	5	4	3,62	3,89	2,47	1,76
SrMoO_4	5	4	4,96	3,99	2,51	1,80
SrWO_4	5	4	4,96	3,98	2,49	1,76
BaMoO_4	5	4	4,95	3,99	2,63	1,79
BaWO_4	5	4	4,94	3,98	2,66	1,76

A respeito da distribuição de $V_s(r)$ colorida por $\rho(r)$ nas superfícies (101) (Figura 26), observa-se que ocorrem faixas de densidade de carga positiva associadas aos metais A e de densidade de carga negativa associadas ao O, que se tornam mais intensas de acordo com o aumento de $r_i(A^{2+})$. Os átomos de O mais externos que se encontram simultaneamente ligados aos átomos de A e B, somente possuem o potencial sobreposto com A no CdMoO_4 , com o aumento de $r_i(A^{2+})$ a distância entre os potenciais de A e de O aumenta.

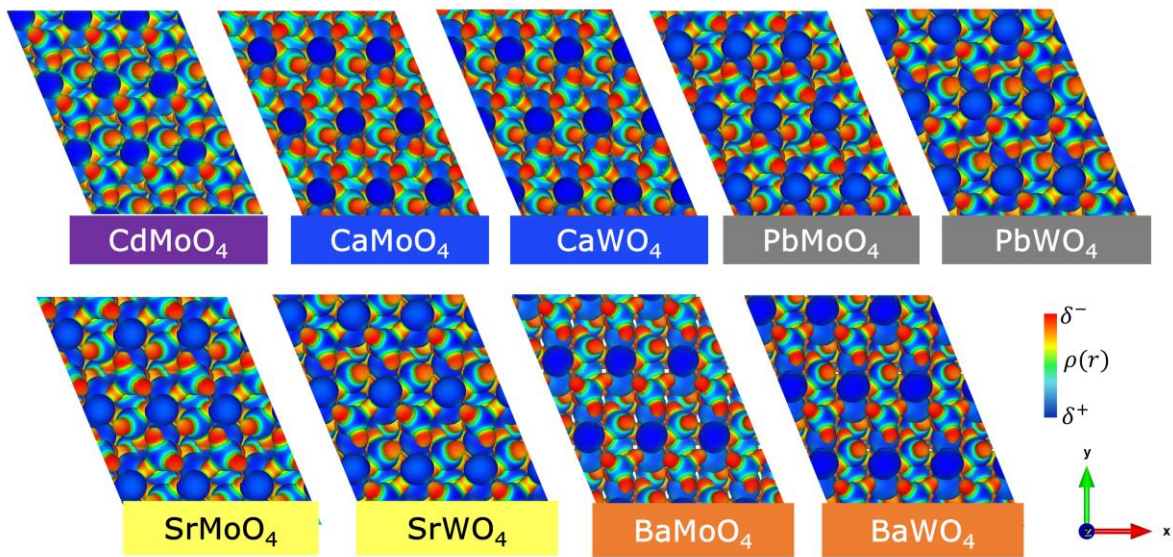


Figura 26. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (101) dos compostos ABO_4 .

Avaliando as cargas de Hirshfeld nas superfícies (101) (Tabela 9) verifica-se que as menores estão associadas aos átomos de Cd ($Q_{\text{Cd}} = 1,55$) e de Pb ($Q_{\text{Pb}} = 1,46$ e $1,51$, para o PbMoO_4 e o PbWO_4 , respectivamente), por outro lado, os maiores valores das cargas no sítio A foram observadas para o SrWO_4 ($Q_{\text{Sr}} = 2,11$), tais valores são ligeiramente maiores para tungstatos. O valor da carga dos átomos no sítio B são maiores para o W ($Q_{\text{W(média)}} = 3,06$) do que para o Mo ($Q_{\text{Mo(média)}} = 2,28$). No caso em que $B = \text{Mo}$, os maiores e menores valores foram exibidos pelo CaMoO_4 ($Q_{\text{Mo}} = 2,33$) e pelo BaMoO_4 ($Q_{\text{Mo}} = 2,22$), respectivamente. Para $B = \text{W}$, os maiores e menores valores foram exibidos pelo CaWO_4 ($Q_{\text{W}} = 3,11$) e pelo PbWO_4 ($Q_{\text{W}} = 3,00$), respectivamente. A respeito da carga dos átomos mais externos de O, nota-se que elas exibem valores maiores em tungstatos, com menor valor no CdMoO_4 ($Q_{\text{O}} = -0,88$) e maior no SrWO_4 ($Q_{\text{O}} = -1,23$).

Tabela 9. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A, B e O mais externos (Q_A , Q_B e Q_O , respectivamente) na superfície (101) dos compostos ABO_4 .

	Q_A	Q_B	Q_O
CdMoO ₄	1,55	2,26	-0,88
CaMoO ₄	2,03	2,33	-1,01
CaWO ₄	2,08	3,11	-1,22
PbMoO ₄	1,46	2,29	-0,86
PbWO ₄	1,51	3,01	-1,08
SrMoO ₄	2,05	2,30	-1,02
SrWO ₄	2,11	3,08	-1,23
BaMoO ₄	1,85	2,22	-0,96
BaWO ₄	1,88	3,04	-1,18

Verificando o alinhamento de bandas para as superfícies (101) dos compostos ABO_4 (Figura 27), pode-se inferir que somente o CdMoO₄ possui alinhamento de bandas apropriado para todos os processos destacados. Todos os materiais possuem mínimo da BC com energia menor que os $E(O_2/O_2^{\bullet-})$ e $E(H^+/H_2)$, a capacidade de geração de radicais $O_2^{\bullet-}$ torna morfologias com a superfície (101) exposta propensas a degradar poluentes utilizando radicais superóxido. Além do CdMoO₄, os compostos CaBO₄ e PbBO₄ podem quebrar moléculas de água (H_2O/O_2) e gerar gás hidrogênio (H^+/H_2). Só no CdMoO₄ é possível a geração de radicais hidroxila HO^{\bullet} .

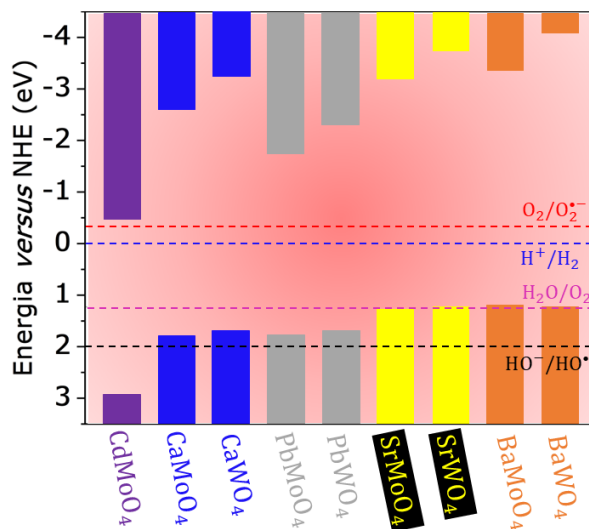


Figura 27. Alinhamento de bandas para as superfícies (101) dos compostos ABO_4 scheelita.

6.5. Superfície (110)

De acordo com a Figura 28, na superfície (110) ocorrem poliedros mais externos do tipo $[AO_5]$ e $[BO_4]$ com átomos de O com coordenação 1 mais expostos.

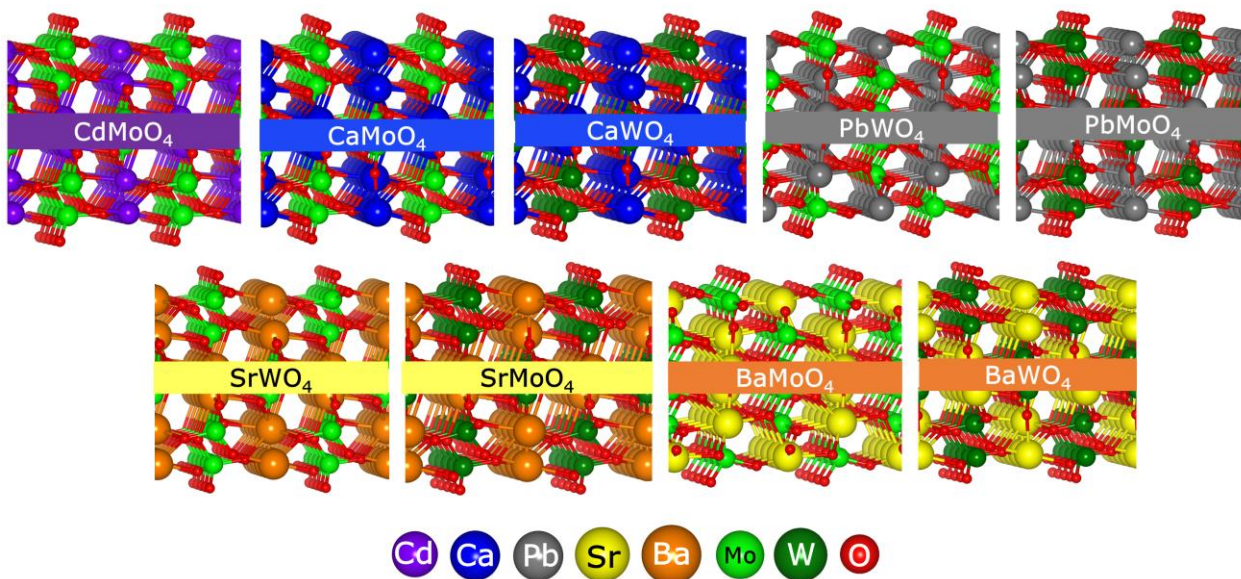


Figura 28. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (110) dos compostos ABO_4 .

Na DOS (Figura 29) os estados associados ao átomo de O dominam a BV e a BC. Na BC, as contribuições do metal B são maiores que na BV, sendo a contribuição do metal A menor em ambos os intervalos. Nos $PbMoO_4$, $PbWO_4$ e $CdMoO_4$, as contribuições associadas ao metal A na

BV são relativamente maiores que nos outros materiais. Na BC, a quantidade de estados do metal A é maior para o PbMoO_4 , PbWO_4 e BaWO_4 . Considerando somente molibdatos ou tungstatos separadamente, o nível de Fermi aumenta com $r_i(\text{A}^{2+})$. Excetuando-se as estruturas PbBO_4 , onde o valor de E_{gap} é menor que o esperado, é notado o aumento da E_{gap} de acordo com o aumento de $r_i(\text{A}^{2+})$. O menor valor de E_{gap} é obtido para o CdMoO_4 , enquanto o maior é corresponde ao BaWO_4 .

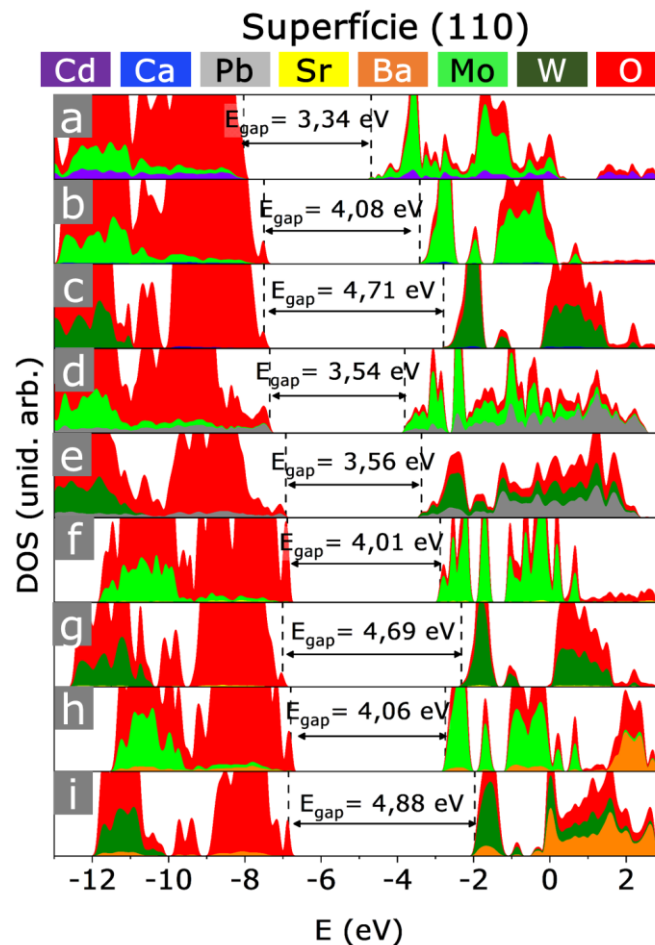


Figura 29. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (110) dos compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 .

Do ponto de vista estrutural (Tabela 10), considerando os poliedros $[\text{AO}_5]$, quando $A = \text{Pb}$ são verificadas as maiores distorções ($E\text{CoN}_{[\text{PbO}_5]} = 3,64$ e $3,48$, para o PbMoO_4 e PbWO_4 , respectivamente), enquanto para $A = \text{Ba}$ são notadas as menores distorções ($E\text{CoN}_{[\text{BaO}_5]} = 4,97$

e 4,96 para o BaMoO₄ e BaWO₄, respectivamente). Não são verificadas diferenças significativas comparando molibdatos e tungstatos análogos. Nos poliedros [BO₄] a maior distorção é observada no PbWO₄ (ECoN_[BO₄] = 3,55) e a menor ocorre para o BaMoO₄ (ECoN_[BO₄] = 3,90).

Analisando a Tabela 10, para os valores de d_{A-O} verifica-se a tendência de aumento com r_i(A²⁺), em geral estes valores são maiores em tungstatos do que em molibdatos, com exceção dos compostos SrBO₄. Em relação a d_{B-O}, o maior valor ocorre para o CdMoO₄ (d_{Mo-O} = 1,81 Å) e o menor para o CaMoO₄ (d_{Mo-O} = 1,76 Å).

Tabela 10. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros [AO_x] e [BO_x] para a superfície (110) dos compostos ABO₄.

	CN _[AO_x]	CN _[BO_x]	ECoN _[AO_x]	ECoN _[BO_x]	d _{A-O} (Å)	d _{B-O} (Å)
CdMoO ₄	5	4	4,89	3,77	2,29	1,81
CaMoO ₄	5	4	4,95	3,86	2,40	1,79
CaWO ₄	5	4	4,94	3,71	2,40	1,76
PbMoO ₄	5	4	3,64	3,79	2,48	1,80
PbWO ₄	5	4	3,48	3,55	2,49	1,77
SrMoO ₄	5	4	4,95	3,89	2,54	1,80
SrWO ₄	5	4	4,96	3,77	2,52	1,76
BaMoO ₄	5	4	4,97	3,90	2,65	1,80
BaWO ₄	5	4	4,96	3,80	2,69	1,77

Analisando a Figura 30, pode ser notada a ocorrência de um padrão de densidades de cargas em faixas horizontais localizadas no metal A e regiões espaçadas de alta densidade de carga negativa associadas aos átomos de O mais externos, ambas se tornam mais intensas de acordo com o aumento de r_i(A²⁺). O mesmo pode ser verificado para os átomos de O mais internos, que passam

a ter maior densidade de carga negativa com o aumento de $r_i(A^{2+})$. No CdMoO_4 é notada a sobreposição dos potenciais dos átomos de O que se encontram ligados simultaneamente ao metal A e B com o A, porém com o aumento de $r_i(A^{2+})$ essa sobreposição diminui, de modo que as ligações A – O passam a ter maior caráter iônico.

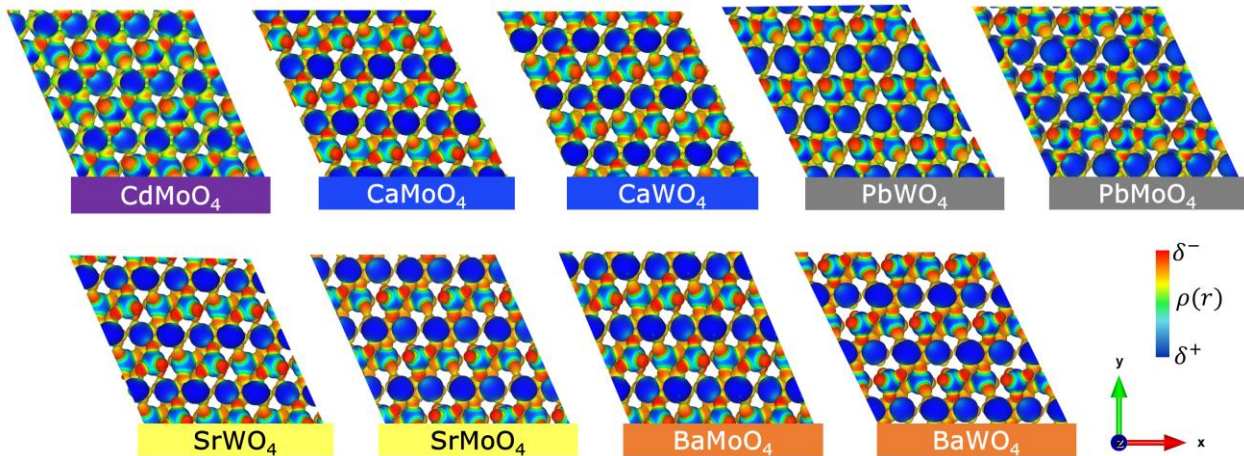


Figura 30. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (110) dos compostos ABO_4 .

De acordo com a Tabela 11, nota-se que as cargas de Hirshfeld para os átomos mais externos no sítio A possuem menores valores no CdMoO_4 ($Q_{\text{Cd}} = 1,55$), PbMoO_4 ($Q_{\text{Pb}} = 1,44$) e PbWO_4 ($Q_{\text{Pb}} = 1,50$) e maior valor para o SrWO_4 ($Q_{\text{Sr}} = 2,11$). Nota-se que entre molibdatos e tungstatos análogos os átomos no sítio A adquirem maiores cargas nos tungstatos. Quanto aos metais no sítio B, o W ($Q_{\text{W(média)}} = 3,00$) possui carga maior que o Mo ($Q_{\text{Mo(média)}} = 2,21$). Os maiores e menores valores de Q_{Mo} ocorreram para o CaMoO_4 ($Q_{\text{Mo}} = 2,25$) e para o BaMoO_4 ($Q_{\text{Mo}} = 2,16$), respectivamente; enquanto os maiores e menores valores de Q_{W} ocorreram para o CaWO_4 ($Q_{\text{W}} = 3,04$) e para o PbWO_4 ($Q_{\text{W}} = 2,94$), respectivamente.

Tabela 11. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A, B e O mais externos (Q_A , Q_B e Q_O , respectivamente) na superfície (110) dos compostos ABO_4 .

	Q_A	Q_B	Q_O
CdMoO ₄	1,55	2,20	-0,64
CaMoO ₄	2,04	2,25	-0,71
CaWO ₄	2,08	3,04	-0,95
PbMoO ₄	1,44	2,22	-0,71
PbWO ₄	1,50	2,95	-0,91
SrMoO ₄	2,05	2,24	-0,74
SrWO ₄	2,11	3,01	-0,94
BaMoO ₄	1,86	2,16	-0,74
BaWO ₄	1,90	2,99	-0,96

De acordo com a Figura 31, as superfícies (110) dos compostos ABO_4 , exceto para $A = Cd$, possuem alinhamento de bandas propício para a ocorrência dos processos $O_2/O_2^{\bullet-}$, H^+/H_2 , H_2O/O_2 e HO^-/HO^{\bullet} , portanto morfologias que possuem a superfície (110) exposta possuem potencial para a produção de gás hidrogênio a partir da quebra da água além da geração de radicais $O_2^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} . No CdMoO₄ os processos H_2O/O_2 e HO^-/HO^{\bullet} podem ocorrer, porém o mínimo da BC está abaixo do necessário para a ocorrência dos processos de redução $O_2/O_2^{\bullet-}$ e H^+/H_2 .

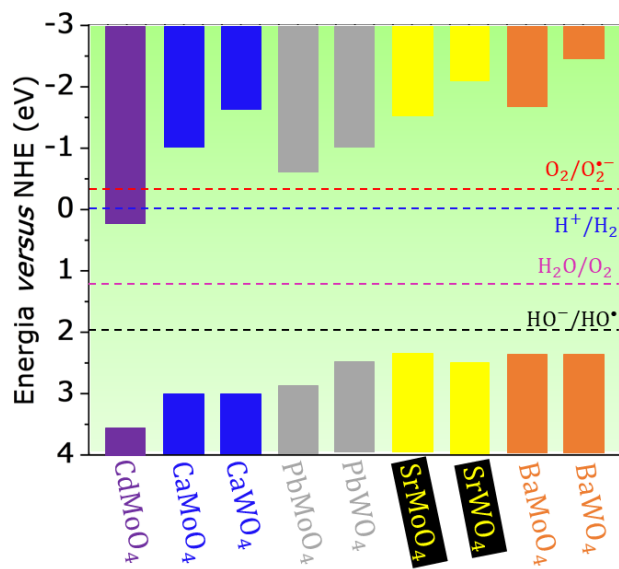


Figura 31. Alinhamento de bandas para as superfícies (110) dos compostos ABO_4 scheelita.

6.6. Superfície (111)

A superfície (111) é a que exibe geometria mais complexa dentre todas as analisadas (Figura 32). Nela ocorrem diversos poliedros do tipo $[AO_x]$ com coordenação menor que a do bulk. Aqui serão analisados os poliedros de coordenação mais externos como feito nos casos anteriores. Não ocorrem alterações na coordenação de poliedros $[BO_4]$.

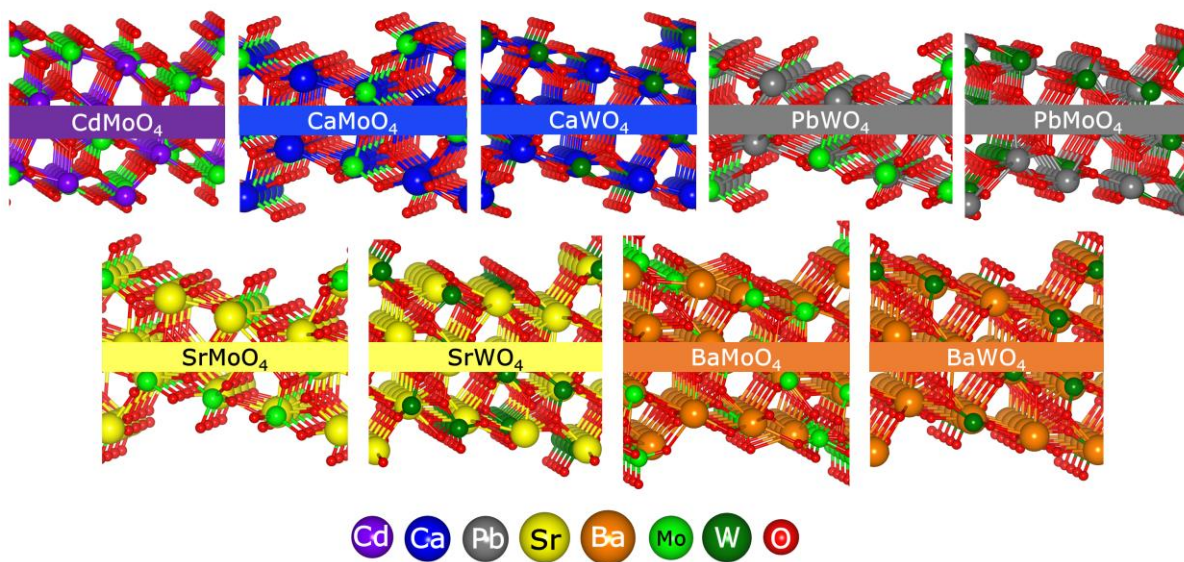


Figura 32. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (111) dos compostos ABO_4 .

A desordem mencionada se reflete nas propriedades eletrônicas das superfícies (Figura 33). Não é possível observar a tendência periódica com $r_i(A^{2+})$ para o nível de Fermi ou E_{gap} como nos casos anteriores. Em todos os modelos é verificada a predominância de estados associados ao átomo de O na BV e BC. Na BC, a contribuição dos metais se torna mais pronunciada, em especial para os metais B, que para alguns intervalos de energia se equipara à do O. As contribuições do Pb são relativamente maiores para os compostos PbBO_4 na BC. Os valores de E_{gap} variam entre 1,94 eV para o BaWO_4 e 4,97 eV para o SrWO_4 . Os sistemas que exibirem menores valores de E_{gap} (1,94 eV para o BaWO_4 , 2,57 eV para o PbWO_4 , 3,01 eV para o CdMoO_4 , 3,18 eV para o SrMoO_4 e 3,98 eV para o PbMoO_4) possuem baixa DOS para intervalos de energia de até 1 eV na borda da BV.

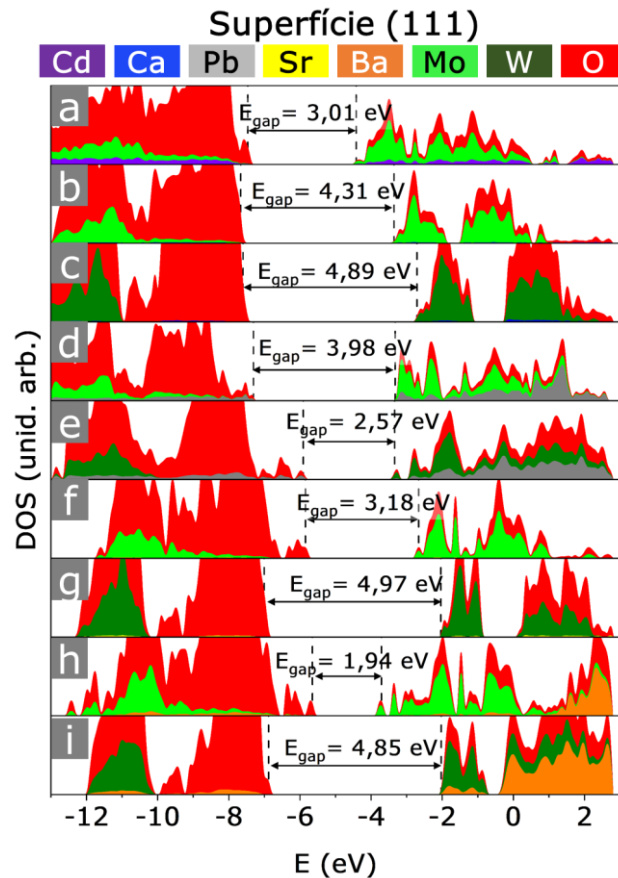


Figura 33. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (111) dos compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 .

De acordo com a Tabela 12, no PbWO_4 e SrWO_4 , as superfícies (111) são terminadas em poliedros do tipo $[\text{AO}_4]$, enquanto para os outros materiais as superfícies (111) possuem poliedros expostos do tipo $[\text{AO}_5]$. Nota-se que o poliedro $[\text{PbO}_5]$ é o mais distorcido ($\text{ECoN}_{[\text{PbO}_5]} = 3,56$), enquanto o menos distorcido é pertencente ao CaMoO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{CaO}_5]} = 4,95$). Em relação aos poliedros $[\text{BO}_4]$ a maior distorção é notada para o PbWO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{WO}_4]} = 3,35$) e a menor está associada ao CdMoO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{MoO}_4]} = 3,91$).

A respeito dos valores de $d_{\text{A-O}}$, a tendência de aumento com o aumento de $r_i(\text{A}^{2+})$ é observada com desvios nos casos do PbWO_4 ($d_{\text{Pb-O}} = 2,31 \text{ \AA}$), com o menor valor de $d_{\text{A-O}}$ e do SrWO_4 ($d_{\text{Sr-O}} = 2,50 \text{ \AA}$) que exibiu menor valor do que para o seu molibdato análogo ($d_{\text{Sr-O}} = 2,53 \text{ \AA}$), diferentemente do observado para as outras superfícies. Essas considerações indicam a ocorrência de uma compressão no processo de otimização das superfícies em poliedros $[\text{AO}_4]$. Sobre os valores de $d_{\text{B-O}}$, o maior ocorre para o CdMoO_4 ($d_{\text{Mo-O}} = 1,83 \text{ \AA}$) e o menor para SrWO_4 ($d_{\text{W-O}} = 1,76 \text{ \AA}$), nota-se que estes valores são menores em tungstatos do que em molibdatos, exceto pelos compostos PbBO_4 .

Tabela 12. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[\text{AO}_x]$ e $[\text{BO}_x]$ para a superfície (111) dos compostos ABO_4 .

	$\text{CN}_{[\text{AO}_x]}$	$\text{CN}_{[\text{BO}_x]}$	$\text{ECoN}_{[\text{AO}_x]}$	$\text{ECoN}_{[\text{BO}_x]}$	$d_{\text{A-O}}(\text{\AA})$	$d_{\text{B-O}}(\text{\AA})$
CdMoO_4	5	4	4,26	3,91	2,34	1,83
CaMoO_4	5	4	4,95	3,88	2,38	1,79
CaWO_4	5	4	4,94	3,74	2,39	1,76
PbMoO_4	5	4	3,56	3,83	2,47	1,80
PbWO_4	4	4	3,72	3,35	2,31	1,80
SrMoO_4	5	4	4,94	3,89	2,53	1,80
SrWO_4	4	4	3,90	3,88	2,50	1,76

BaMoO ₄	5	4	4,53	3,54	2,69	1,82
BaWO ₄	5	4	4,86	3,80	2,69	1,76

Quanto ao potencial eletrostático (Figura 34), não podem ser observados padrões idênticos para todos os materiais como nos casos anteriores. Os centros de densidade de carga positiva localizados no metal A se encontram distribuídos aproximadamente em faixas diagonais. Nota-se centros de densidade de carga negativa nos átomos de O mais expostos, que se encontram apontados para fora do plano xy.

Analisando o tamanho e intensidade das regiões com alta densidade de carga positiva, é possível notar a tendência periódica de aumento com o aumento de $r_i(A^{2+})$. O mesmo não ocorre para as regiões de alta densidade de carga negativa, onde nas camadas mais internas, ocorrem padrões de cores no PbMoO₄ e BaMoO₄ similares ao do CdMoO₄, os quais tendem para a neutralidade de cargas. Nestes materiais são observados as maiores distorções ($ECoN_{[CdO_5]} = 4,26$, $ECoN_{[PbO_5]} = 3,56$ e $ECoN_{[BaO_5]} = 4,53$ para o CdMoO₄, PbMoO₄ e BaMoO₄, respectivamente) para CN = 5 nos poliedros [AO_x], o que caracteriza uma alta dispersão nos comprimentos das ligações A – O, de modo que alguns átomos se encontram tão distantes que nem mesmo interações iônicas ocorrem, acarretando maior neutralidade de cargas nas vizinhanças.

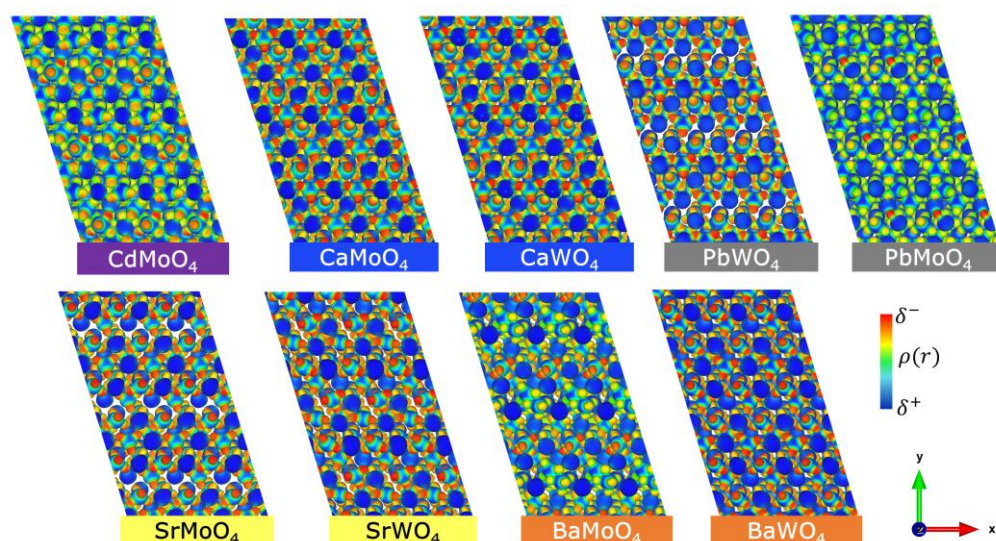


Figura 34. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (111) dos compostos ABO₄.

A Tabela 13 mostra as cargas de Hirshfeld para os átomos mais externos da superfície (111) dos compostos ABO_4 . No sítio A, as menores cargas ocorrem no $CdMoO_4$ ($Q_{Cd} = 1,54$), $PbMoO_4$ ($Q_{Pb} = 1,42$) e $PbWO_4$ ($Q_{Pb} = 1,46$) e as maiores no $SrMoO_4$ ($Q_{Cd} = 2,06$) e $SrWO_4$ ($Q_{Cd} = 2,08$). As cargas no sítio B são consideravelmente menores para o Mo ($Q_{Mo(média)} = 2,20$) do que para o W ($Q_{W(média)} = 3,03$). Os maiores e menores valores de Q_{Mo} ocorrem para o $CaMoO_4$ ($Q_{Mo} = 2,27$) e para o $BaMoO_4$ ($Q_{Mo} = 2,09$), respectivamente; para o Q_W os maiores e menores valores são observados para $CaWO_4$ ($Q_W = 3,06$) e para o $BaWO_4$ ($Q_W = 2,99$). Em geral Q_O é maior em tungstatos do que em molibdatos, com maior no $BaWO_4$ ($Q_O = -1,19$) e menor no $BaMoO_4$ ($Q_O = -0,70$).

Tabela 13. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A, B e O mais externos (Q_A , Q_B e Q_O , respectivamente) na superfície (111) dos compostos ABO_4 .

	Q_A	Q_B	Q_O
$CdMoO_4$	1,54	2,23	-0,94
$CaMoO_4$	2,04	2,27	-0,71
$CaWO_4$	2,08	3,06	-0,92
$PbMoO_4$	1,42	2,21	-0,72
$PbWO_4$	1,46	3,05	-0,92
$SrMoO_4$	2,06	2,23	-0,99
$SrWO_4$	2,08	3,02	-1,00
$BaMoO_4$	1,82	2,09	-0,70
$BaWO_4$	1,89	2,99	-1,19

O alinhamento de bandas (Figura 35) indica que a superfície (111) dos compostos $CaMoO_4$, $CaWO_4$, $PbMoO_4$ e $BaWO_4$ possui alinhamento de bandas necessário para a ocorrência de todos os processos representados. O $CdMoO_4$ é o único a não exibir topo da BV com energia maior que os potenciais $E(O_2/O_2^{\bullet-})$ e $E(H^+/H_2)$, deste modo sistemas baseados em $CdMoO_4$ com a (111)

superfície exposta podem não ter boa performance em processos de redução. Por outro lado, os sistemas PbWO_4 , SrMoO_4 e BaMoO_4 não são propícios para a ocorrência dos processos $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ e $\text{HO}^-/\text{HO}^\bullet$, devido ao fato de o mínimo da BC estar acima do potencial destes processos.

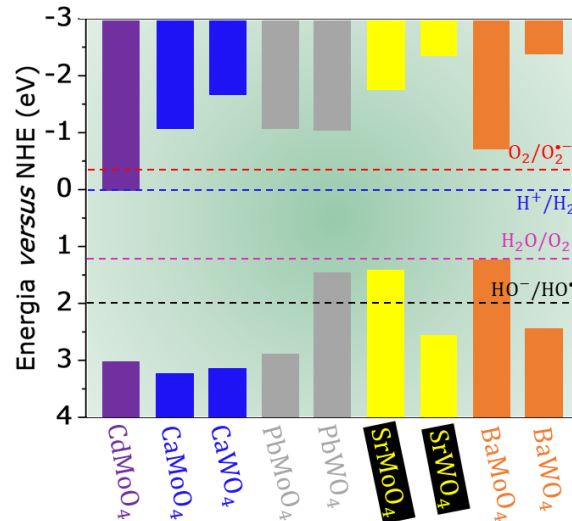


Figura 35. Alinhamento de bandas para as superfícies (111) dos compostos ABO_4 scheelita.

6.7. Superfície (112)

Na superfície (112) a quebra de coordenação nos átomos mais externos resulta em dois poliedros diferentes do tipo $[\text{AO}_6]$, sendo mantida a coordenação dos átomos mais externos B. Juntamente com a superfície (001), são as únicas que exibem poliedros mais externos $[\text{AO}_6]$, conforme mostrado na Figura 36.

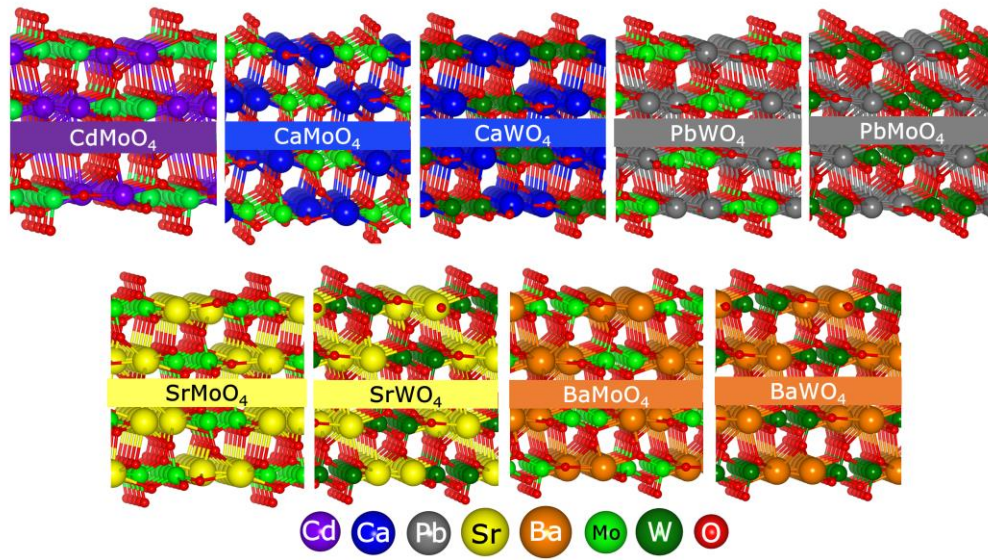


Figura 36. Vista lateral da estrutura atômica da superfície (112) dos compostos ABO_4 .

Analisando a DOS para as superfícies (112) (Figura 37), são verificadas maiores contribuições de estados associados aos átomos de O na BV e BC. Ocorrem maiores contribuições dos metais na BC em comparação à BV, em particular do metal B. Nos compostos $PbMoO_4$, $PbWO_4$ e $BaWO_4$, os metais A possuem maior contribuição na BC. É notada a tendência periódica de aumento do nível de Fermi e E_{gap} com o aumento de $r_i(A^{2+})$. A exceção são os compostos baseados em Pb ($PbBO_4$) que apresentam níveis de Fermi anormalmente altos, valores de E_{gap} menores que o esperado (3,51 eV e 3,48 eV para o $PbMoO_4$ e $PbWO_4$, respectivamente) e intervalos de energia em torno de 1 eV na borda da BV com baixa DOS associada ao metal A e O, como observado nos casos anteriores. O menor e o maior valor de E_{gap} observados foram de 3,33 eV para o $CdMoO_4$ e de 5,00 eV para o $BaWO_4$. Também é notada a tendência de tungstatos exibirem maior E_{gap} do que molibdatos. Nas estruturas ABO_4 baseadas em metais alcalinos terrosos é notada uma particularidade: a ocorrência de intervalos com ausência de estados na BC.

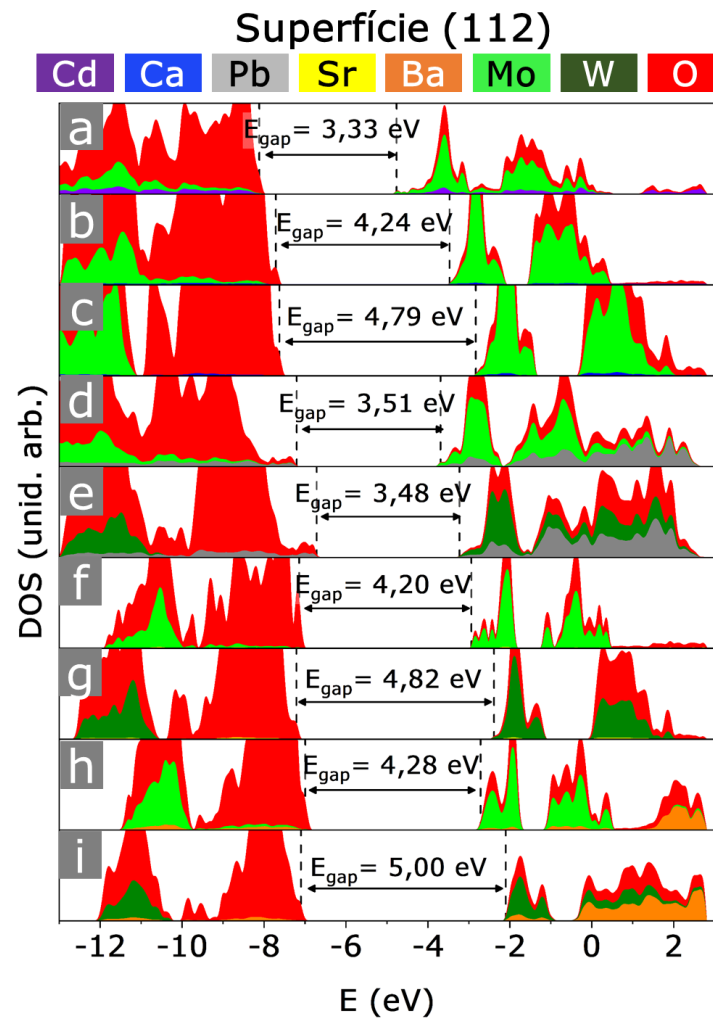


Figura 37. Densidade de estados calculada por átomo das superfícies (112) dos compostos (a) CdMoO_4 , (b) CaMoO_4 , (c) CaWO_4 , (d) PbMoO_4 , (e) PbWO_4 , (f) SrMoO_4 , (g) SrWO_4 , (h) BaMoO_4 e (i) BaWO_4 .

A partir da Tabela 14, observa-se que como nos casos anteriores, maiores distorções nos poliedros $[\text{PbO}_6]$ nos compostos PbBO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{PbO}_6]} = 5,46$ e $4,99$ para o PbMoO_4 e PbWO_6 , respectivamente) e aumento nos valores de $d_{\text{A-O}}$ de acordo com o aumento de $r_i(\text{A}^{2+})$, sendo estes valores maiores em tungstatos do que em molibdatos (maior valor para $d_{\text{A-O}} = 2,73 \text{ \AA}$ no BaWO_4 e menor de $d_{\text{A-O}} = 2,35 \text{ \AA}$ para o CdMoO_4). Os maiores valores de $\text{ECoN}_{[\text{AO}_x]}$ são observados para o CaMoO_4 , SrMoO_4 e BaMoO_4 ($\text{ECoN}_{[\text{AO}_6]} = 5,91$), o que mostra que variando-se o metal A dentro da família dos metais alcalinos terrosos, não são verificadas mudanças significativas na

superfície (112), de acordo com o observado na DOS, onde os valores de E_{gap} variam em no máximo 0,08 eV para molibdatos e 0,21 eV para tungstatos.

Tabela 14. Número de Coordenação (CN), Número de coordenação Efetivo (ECoN) e comprimento de ligação médio (d) dos poliedros $[AO_x]$ e $[BO_x]$ para a superfície (112) dos compostos ABO_4 .

	CN $_{[AO_x]}$	CN $_{[BO_x]}$	ECoN $_{[AO_x]}$	ECoN $_{[BO_x]}$	$d_{A-O}(\text{Å})$	$d_{B-O}(\text{Å})$
CdMoO ₄	6	4	5,80	3,78	2,35	1,81
CaMoO ₄	6	4	5,91	3,87	2,44	1,79
CaWO ₄	6	4	5,89	3,74	2,44	1,76
PbMoO ₄	6	4	5,46	3,80	2,51	1,80
PbWO ₄	6	4	4,99	3,60	2,54	1,77
SrMoO ₄	6	4	5,91	3,90	2,58	1,80
SrWO ₄	6	4	5,91	3,79	2,56	1,76
BaMoO ₄	6	4	5,91	3,91	2,69	1,79
BaWO ₄	6	4	5,83	3,81	2,73	1,76

A respeito da distribuição de cargas (Figura 38), notam-se faixas horizontais onde os metais A associados aos dois poliedros $[AO_6]$ se encontram dispostos em um padrão de *zigzag*. O metal A compartilha um O com os átomos B vizinhos, a ligação entre A e O possui sobreposição dos potenciais no CdMoO₄, CaMoO₄ e CaWO₄, a qual vai diminuindo com o aumento de $r_i(A^{2+})$, até estarem distantes, caracterizando uma interação de caráter iônico no restante dos compostos. Com o aumento de $r_i(A^{2+})$ a densidade de cargas passa a ser mais intensa nas camadas atômicas inferiores.

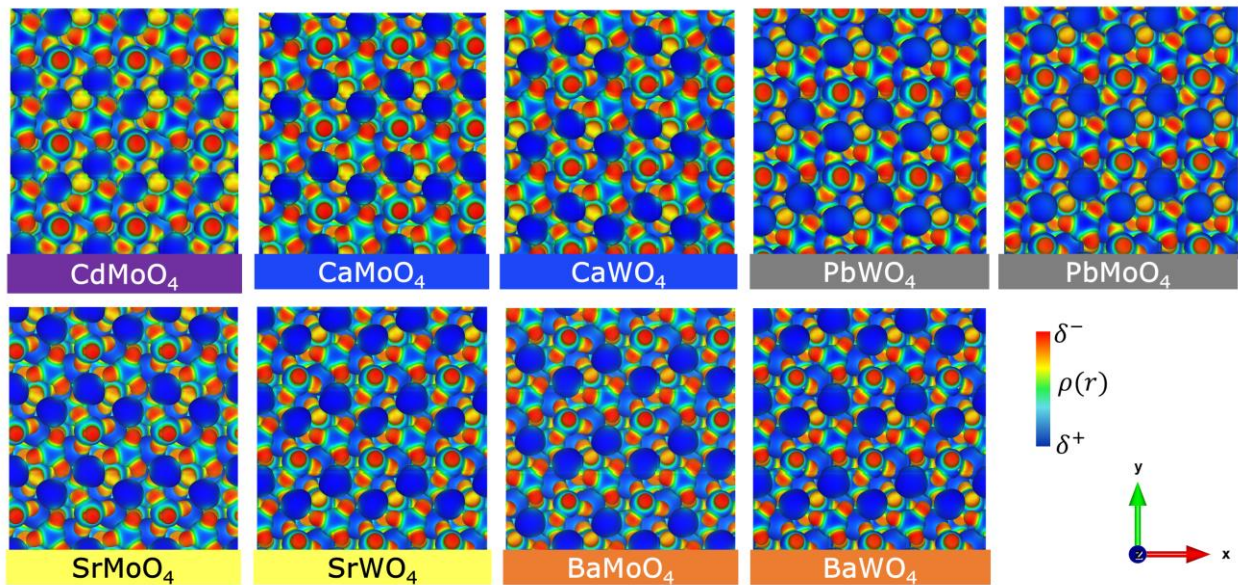


Figura 38. Vista de topo das isosuperfícies de potencial eletrostático coloridas pela densidade eletrônica para a superfície (112) dos compostos ABO_4 .

Analisando as cargas de Hirshfeld dos átomos mais externos (Tabela 15), verifica-se que no sítio A os compostos $CdMoO_4$ ($Q_{Cd} = 1,58$), $PbMoO_4$ ($Q_{Pb} = 1,54$) e $PbWO_4$ ($Q_{Pb} = 1,63$) são os que exibem menores cargas, enquanto no $SrWO_4$ ocorre a maior carga ($Q_{Sr} = 2,13$). Como em todos os casos anteriores, os metais alcalinos terrosos possuem carga consideravelmente maior que o Cd e Pb. Quanto ao sítio B, notam-se cargas consideravelmente maiores para o W ($Q_{W(média)} = 3,06$) em comparação ao Mo ($Q_{Mo(média)} = 2,26$). Os maiores e menores valores de Q_{Mo} ocorrem para o $CaMoO_4$ ($Q_{Mo} = 2,29$) e para o $BaMoO_4$ ($Q_{Mo} = 2,20$), respectivamente. Para Q_W , os maiores e menores valores ocorrem para o $CaWO_4$ ($Q_W = 3,09$) e para o $BaWO_4$ ($Q_W = 3,03$), respectivamente. As cargas adquiridas pelos átomos de O são maiores em tungstatos do que em molibdatos, com maior valor de Q_O para o $BaWO_4$ ($Q_O = 0,93$) e menor para o $CdMoO_4$ ($Q_O = 0,62$).

Tabela 15. Cargas de Hirshfeld para os átomos de A, B e O mais externos (Q_A , Q_B e Q_O , respectivamente) na superfície (112) dos compostos ABO_4 .

	Q_A	Q_B	Q_O
$CdMoO_4$	1,58	2,25	-0,62
$CaMoO_4$	2,05	2,29	-0,68
$CaWO_4$	2,10	3,10	-0,89
$PbMoO_4$	1,54	2,27	-0,66
$PbWO_4$	1,63	3,05	-0,88
$SrMoO_4$	2,07	2,29	-0,71
$SrWO_4$	2,13	3,06	-0,91
$BaMoO_4$	1,88	2,20	-0,71
$BaWO_4$	1,93	3,03	-0,93

Avaliando o alinhamento de bandas para as superfícies (112) (Figura 39) nota-se que somente no caso do $CdMoO_4$, onde o máximo da BV possui energia maior que os potenciais $E(O_2/O_2^{\bullet-})$ e $E(H^+/H_2)$ e no caso do $SrMoO_4$, onde o mínimo da BC está abaixo do potencial $E(HO^-/HO^{\bullet})$, não ocorrem todos os processos indicados. Nos outros materiais o alinhamento é propício para a produção de radicais $O_2^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} e produção de H_2 via quebra da água. Portanto, morfologias em que a superfície (112) se encontra exposta nos compostos ABO_4 são favoráveis à ocorrência destes processos, exceto para os casos mencionados.

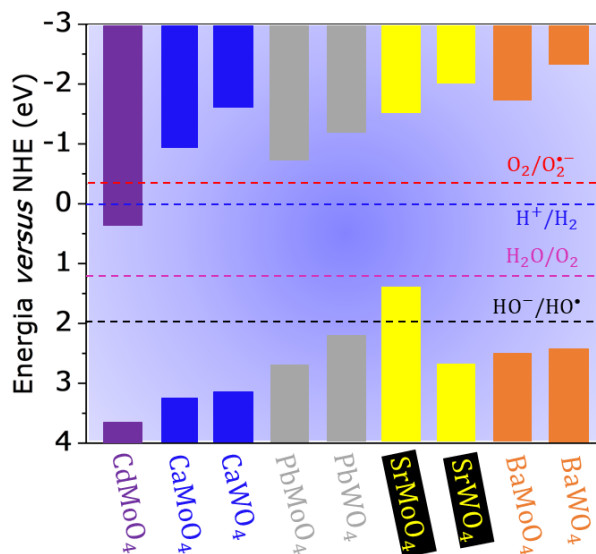


Figura 39. Alinhamento de bandas para as superfícies (112) dos compostos ABO₄ scheelita.

6.8. Estabilidade Relativa das Superfícies dos Sistemas ABO₄

Na Tabela 16 são mostradas as ordens de estabilidade relativa das superfícies dos compostos ABO₄. Em todos os casos a superfície (001) é a mais estável, seguida pela (112), exceto no BaWO₄ onde a segunda mais estável é a (101). A superfície (111) foi a que exibiu maior instabilidade para os compostos CdMoO₄, PbWO₄, BaMoO₄ e BaWO₄, nos outros foi a (100). A estabilidade das superfícies (001) e (112) na maioria dos compostos está associada a maior coordenação dos átomos A mais externos formando poliedros do tipo [AO₆]. Dentre as superfícies com poliedros de coordenação mais externos [AO₅] (todos os casos exceto as (001) e (112)), a (101) é mais estável que as outras, isso se deve ao arranjo particular exibido por seus átomos mais externos, sendo a única onde os átomos B mais externos se encontram em camadas mais internas que os átomos A mais externos.

Nota-se, portanto, que a coordenação dos átomos A mais externos é importante para suas estabilidades. Entretanto, o modo como os átomos de A e B estão distribuídos nas camadas mais externas também exerce forte influência, determinando a estabilidade quando os átomos mais externos possuem a mesma coordenação.

Tabela 16. Ordem de estabilidade relativa dos compostos ABO_4 scheelita.

Ordem de Estabilidade Relativa	
$CdMoO_4$	$(001) > (112) > (101) > (110) > (100) > (111)$
$CaMoO_4$	$(001) > (112) > (111) > (101) > (110) > (100)$
$CaWO_4$	$(001) > (112) > (111) > (101) > (110) > (100)$
$PbMoO_4$	$(001) > (112) = (101) > (111) > (110) = (100)$
$PbWO_4$	$(001) > (112) > (101) > (100) > (110) > (111)$
$SrMoO_4$	$(001) > (112) > (101) > (110) > (111) > (100)$
$SrWO_4$	$(001) > (112) > (101) > (110) > (111) > (100)$
$BaMoO_4$	$(001) > (112) > (101) > (110) > (100) > (111)$
$BaWO_4$	$(001) > (101) > (112) > (110) > (100) > (111)$

De acordo com a Figura 40, na maioria dos casos a morfologia não otimizada (E_{sup} sem considerar a otimização de geometria) são poliedros onde as superfícies (101) e (001) se encontram expostas. Nestes casos não é possível notar diferenças visuais, as exceções são o $PbMoO_4$, $PbWO_4$ e $BaWO_4$. Nos $PbMoO_4$ e $PbWO_4$, a morfologia não otimizada possui as superfícies (001), (100), (112) e (111) expostas, a principal diferença consiste na taxa de exposição relativa das superfícies (111) (15,70% e 73,90% nos $PbMoO_4$ e $PbWO_4$, respectivamente) e (112) (48,20% e 1,77% nos $PbMoO_4$ e $PbWO_4$, respectivamente); a morfologia exibida pelo $BaWO_4$ é similar à do $PbWO_4$, exceto por a superfície (112) não estar exposta.

Quanto às morfologias considerando os efeitos da otimização (E_{sup} após a otimização de geometria), para todos os materiais notou-se o mesmo padrão com as superfícies (001), (112) e (101) expostas. Em alguns casos, além das mencionadas, verifica-se a presença da superfície (111) nos $CaMoO_4$, $PbMoO_4$ e $BaWO_4$, enquanto a (110) aparece no $SrMoO_4$ e no $BaWO_4$.

Analisando as variações de E_{sup} devido à otimização de geometria, nota-se que elas são maiores no $PbMoO_4$ e $PbWO_4$, onde os valores de E_{sup} antes da otimização são próximos a 10 J/m^2 e depois da otimização decrescem se tornando menores do que 1 J/m^2 . Isso pode explicar a

maior distorção dos poliedros mais externos $[AO_x]$ e $[BO_4]$ nas superfícies baseadas nestes sistemas, mostrando que a quebra de coordenação induz a maiores deformações para que as superfícies estabilizem suas energias. Isso se deve à estrutura eletrônica do Pb, único para o qual o subnível p mais externo se encontra parcialmente preenchido, causando hibridizações no Pb diferentes daquelas observadas para os outros elementos.

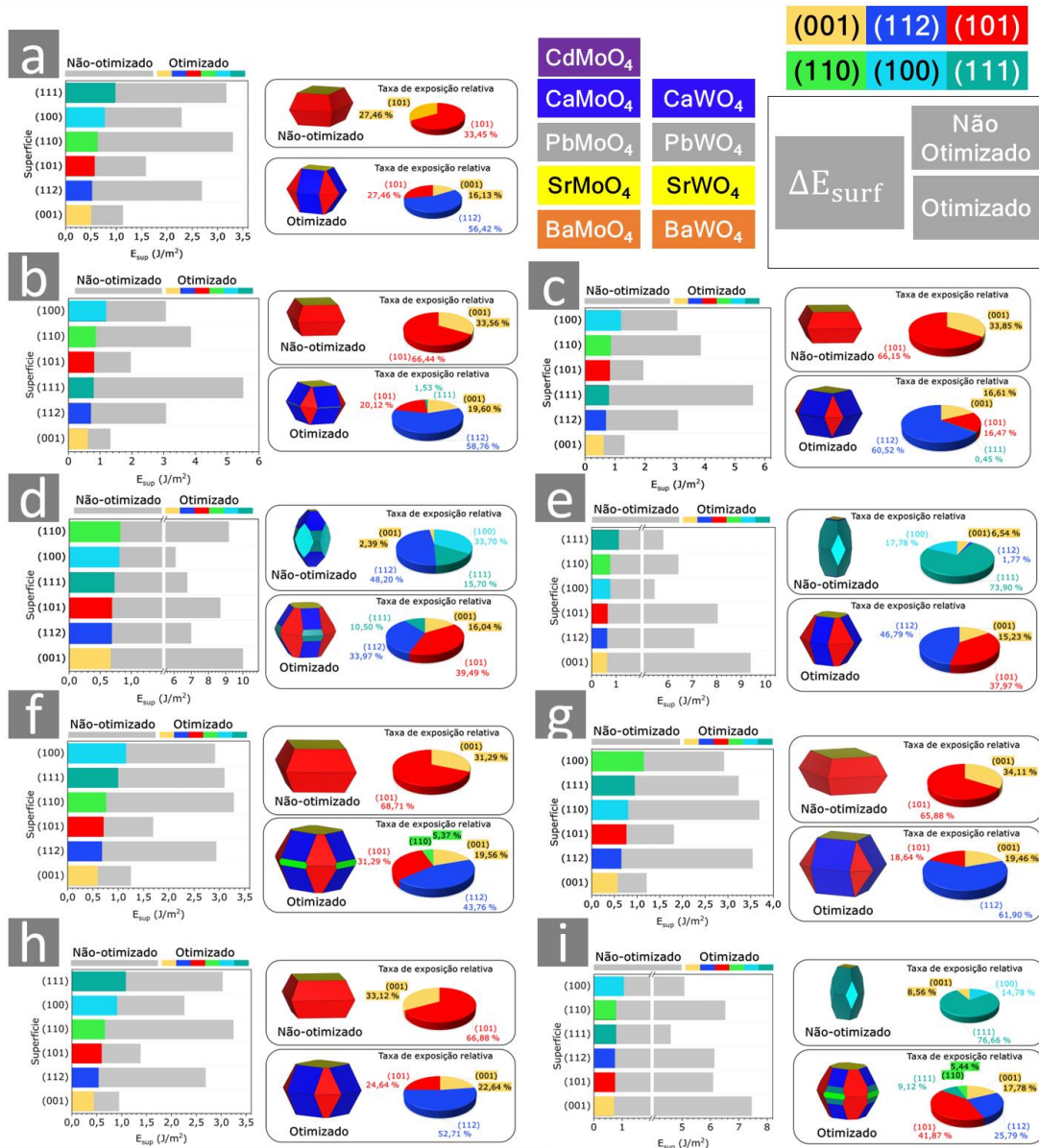


Figura 40. Energias de superfície (E_{surf}) e morfologias com taxa de exposição relativa antes e depois da otimização de geometria para (a) CdMoO₄, (b) CaMoO₄, (c) CaWO₄, (d) PbMoO₄, (e) PbWO₄, (f) SrMoO₄, (g) SrWO₄, (h) BaMoO₄ e (i) BaWO₄.

Muitas das diferenças observadas também podem ser relativas ao modelo computacional adotado. Quando utilizados os mesmos funcionais e funções de base, como no caso do CaMoO_4 e CaWO_4 observa-se que a ordem de estabilidade é a mesma e os valores de E_{sup} antes e depois da otimização são praticamente iguais. Para os SrMoO_4 e SrWO_4 , mesmo com a utilização de diferentes funcionais, nota-se a mesma ordem de estabilidade e morfologias relativamente similares após a otimização. Para os compostos PbBO_4 , a principal diferença é relativa à estabilidade da superfície (111), considerando que as outras ocupam posições análogas na fila de estabilidade, aqui também somente foi modificado o funcional. No caso dos compostos BaBO_4 , ocorre mudança na função de base utilizada para descrever os átomos de Ba, levando a morfologias antes da otimização significativamente diferentes, além disso, após a otimização no BaWO_4 a superfície (111) é mais estável que as (100) e (110), o que não ocorre no BaMoO_4 , onde diferentemente do que ocorre para todos os outros, a superfície (101) é mais estável que a (112). Uma perspectiva futura de estudo seria avaliar qual a influência do modelo computacional utilizado na ordem de estabilidade destes compostos quando fixado o elemento do sítio A, dado que por serem estrutural e quimicamente análogos, seria esperado que exibissem a mesma ordem de estabilidade, como foi observado no caso dos CaBO_4 , onde o modelo computacional utilizado foi o mesmo.

6.9. Rotas de Transformações Morfológicas

De acordo com a seção Modelo Computacional, utilizando os valores de razão de energia de superfície podem ser construídos grafos para fazer um mapeamento completo de rotas morfológicas. O uso dos valores de $\Gamma_{(hkl)}$ é particularmente importante, pois demonstra que na descrição de uma morfologia o que importa é apenas a razão entre as energias de superfície. Devido ao fato de os materiais aqui analisados pertencerem ao mesmo grupo de simetria, utilizando os mesmos valores de $\Gamma_{(hkl)}$ são obtidas as mesmas morfologias. Como o CdMoO_4 é o primeiro material em ordem crescente dos $r_i(A^{2+})$, ele será utilizado como referência para elaboração dos mapas. Vale a pena ressaltar que o procedimento seria o mesmo adotando qualquer um dos materiais, alterando somente os valores de $\Gamma_{(hkl)}$, sua ordem nas matrizes, e portanto, a ordem das morfologias características de cada superfície exibida nos grafos.

Para elaboração do grafo parte-se da morfologia ideal, obtida a partir dos valores de E_{sup} após a otimização estrutural (v_7) e a partir dela é diminuído o valor de $\Gamma_{(hkl)}$ para cada uma das superfícies, obtendo assim as morfologias intermediárias (e_{1-6}) e finalmente aquelas em que ocorre

maior taxa de exposição relativa para cada plano (v_{1-6}). Logo após, as morfologias v_{1-6} são combinadas duas a duas por meio de modificações nos valores de $\Gamma_{(hkl)}$, resultando nas morfologias e_{7-21} (Figura 41b, c e d). Na Figura 41d é mostrada a matriz dos valores de $\Gamma_{(hkl)}$, onde cada coluna representa os valores de $\Gamma_{(hkl)}$ para as morfologias v_{1-7} e a Figura 41e mostra quais são as modificações ocorridas em v_{1-6} que quando combinadas resultam nas morfologias e_{1-21} .

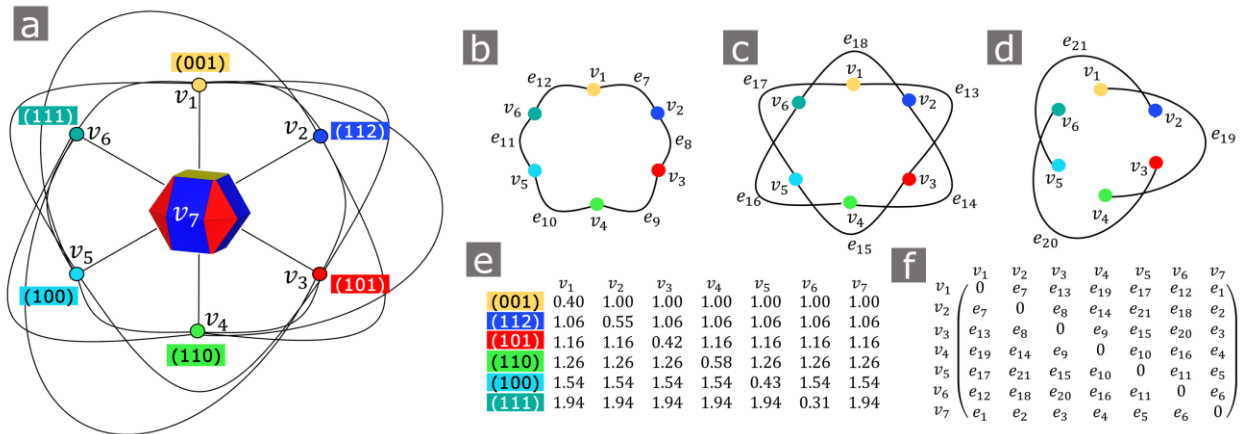


Figura 41. Rede de transformações morfológicas (a) englobando as superfícies (001), (112), (101), (110), (100) e (111), todas as combinações possíveis duas a duas para as estabilizações ocorridas em v_{1-6} que geram e_{1-21} (b), (c) e (d), matriz das razões de energia de superfície $\Gamma_{(hkl)}$ para o CdMoO_4 (e), e matriz modificação associada às transformações morfológicas mostrada nos grafos (f).

Na Figura 42 é mostrado o mapa completo de rotas morfológicas que pode ser obtido aplicando a metodologia descrita. Por meio da análise das morfologias v_{1-6} é possível distinguir qual é a morfologia característica de cada superfície (hkl). Estabilizações na superfície (001) favorecem morfologias que se assemelham a discos, por outro lado, nas superfícies (112), (101) e (111) são obtidas morfologias octaédricas e por fim, morfologias que possuem forma de nanobastões estão associadas às superfícies (100) e (110). Uma quantidade considerável de sistemas multifacetados pode ser obtida ao serem combinadas alterações na $\Gamma_{(hkl)}$ como exemplificado nas morfologias e_{1-21} . Alterando livremente os valores de $\Gamma_{(hkl)}$ é possível determinar quais são os planos expostos em diversas morfologias observadas experimentalmente.

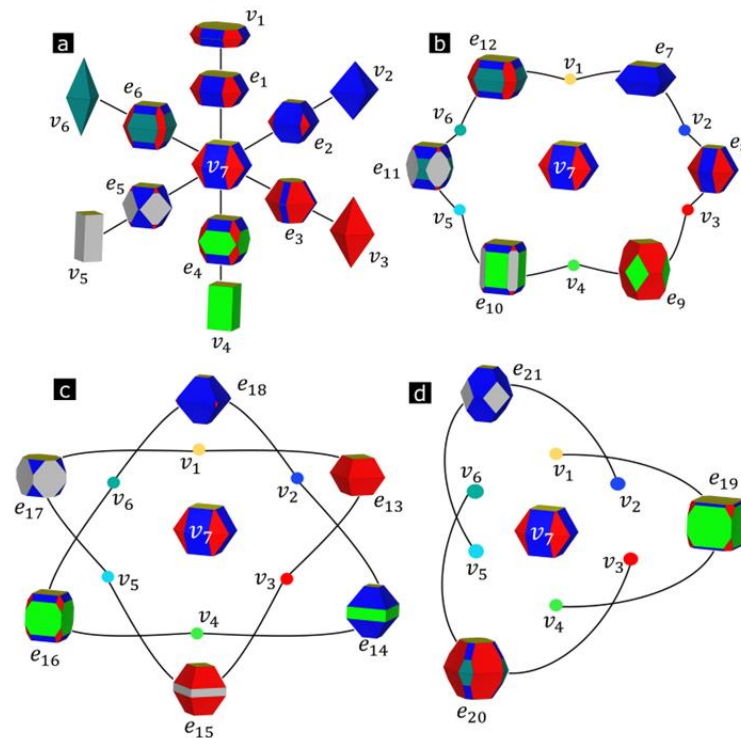


Figura 42. Morfologias dos cristais de CdMoO₄ (que podem também ser obtidas para quaisquer dos compostos ABO₄, a partir das mesmas modulações de $\Gamma_{(hkl)}$) obtidas combinando os valores de $\Gamma_{(hkl)}$ dois a dois. Todas as estruturas e_{1-21} (b-d) representam partículas intermediárias entre v_{1-6} (a).

Gong et al. (2006) relataram síntese de cristais octaédricos de CdMoO₄ via rota hidrotermal mediada por microemulsão a 120 °C por 10 horas, segundo os autores a morfologia observada está associada à superfície (101), correspondendo ao cristal v_3 no mapa de rotas morfológicas (Figura 42). Shahri et al. (2013) reportaram a síntese de nanocristais de CdMoO₄ via método de coprecipitação usando Cd(Sal)₂ (Sal = salicilideno) e (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O sendo obtidas morfologias octaédricas (Figuras 43c e 43d) similares às relatadas por Gong et al. (2006) em ambas utilizou-se CTAB como surfactante, porém ao utilizar os surfactantes PVP e PEG600 nota-se que a superfície (110) passa a estar exposta juntamente com a (101) (Figuras 43e e 43f), com maior taxa de exposição relativa para o PEG600. Na Figura 43a são mostradas as rotas para se obter as morfologias mencionadas. Nota-se que morfologias octaédricas podem estar associadas aos planos (112), (101) e (111).

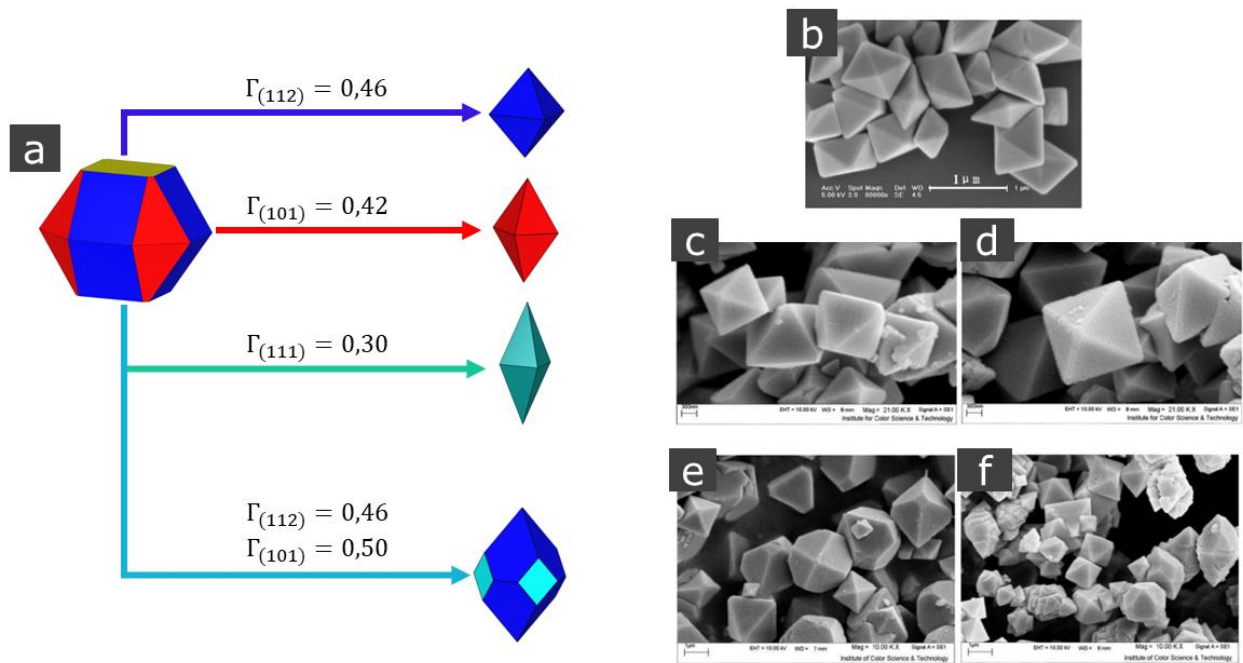


Figura 43. Morfologias teóricas geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar cristais octaédricos de CdMoO_4 via rota hidrotermal mediada por microemulsão por Gong et al. (2006) (b), nanocristais de CdMoO_4 via método de co-precipitação usando $\text{Cd}(\text{Sal})_2$ (Sal = salicilideno) e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por Shahri et al. (2013) (c), (d), (e) e (f).

Wang et al. (2014b) obtiveram nanoplacas de CdMoO_4 via rota hidrotermal. Notou-se que ao modificar a concentração dos precursores, o modo como as nanoplacas se encontravam agregadas era modificado. As nanoplacas estão associadas à maior taxa de exposição da superfície (001), como pode ser visto na Figura 44. Os autores demonstraram também que estes sistemas são promissores na foto-degradação de rodamina B quando submetidas à radiação UV com um *band gap* de 3.26 eV, o que corrobora os resultados apresentados aqui, onde por meio do alinhamento de bandas demonstrou-se que na superfície (001) é possível a produção de radicais HO^\bullet e o *band gap* calculado para ela foi de 3.25 eV. Ren et al. (2007) via método hidrotermal, porém utilizando precursores diferentes dos utilizados por (WANG et al., 2014b) fabricaram diversas nanoestruturas (Figuras 44b e 44c), sendo que para valores de pH de 3.5 e 4.5 são obtidas também nanoplacas.

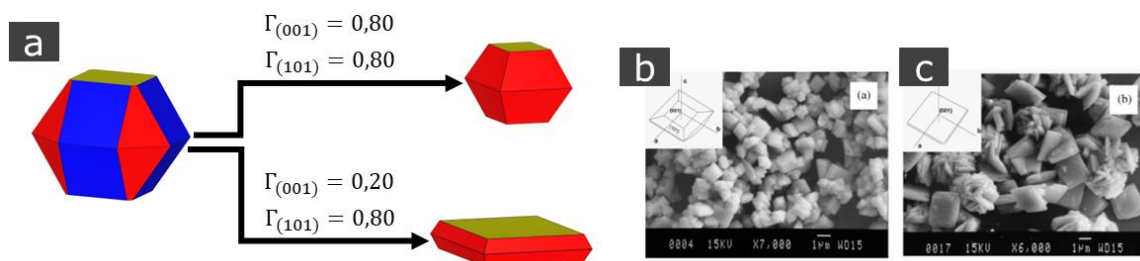


Figura 44. Morfologias teóricas geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanoestruturas de CdMoO_4 obtidas via método hidrotermal por (c) e (c) (REN et al., 2007).

Wang et al. (2012a) reportaram a obtenção de nanobastões de CaMoO_4 do método de micro-ondas de alta eficiência de agente quelante assistido por irradiação (Figura 45b). Considerando a ordem de estabilidade descrita na Tabela 16 espera-se que as morfologias estejam associadas à exposição da superfície (110), correspondendo ao cristal v_4 da Figura 42.

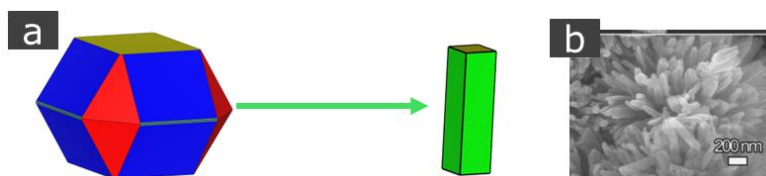


Figura 45. Morfologia teórica geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanobastões de CaMoO_4 obtidos via método de micro-ondas de alta eficiência de agente quelante assistido por irradiação e relatadas por Wang et al. (2012a) (b).

Zhang et al. (2017) observaram atividade fotocatalítica na degradação de MO para nanopoliedros de PbMoO_4 preparados via método hidrotermal, sendo um dos poliedros obtidos caracterizado na Figura 46b. A atividade fotocatalítica relatada para estas estruturas está de acordo com a análise feita para os alinhamentos de bandas, onde verificou-se que as superfícies (101) e (112) são capazes de gerar radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO^\bullet que podem degradar o MO e estão expostas nas nanopartículas. Bi et al. (2009) sintetizaram nanoestruturas de PbMoO_4 via método solvotermal, sendo exibidas na Figura 46c as rotas de modulação morfológica para se obter uma das morfologias experimentais. De acordo com os resultados obtidos, os nanocristais de PbMoO_4 possuem atividade fotocatalítica na degradação do ácido salicílico, estes nanocristais possuem as superfícies (112), (110) e (100) expostas, todas elas possuem alinhamento de bandas propício para a geração de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO^\bullet .

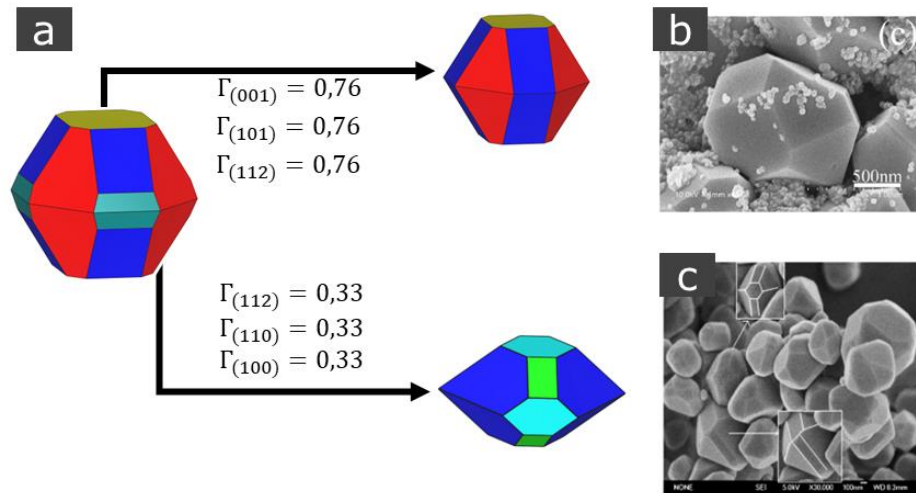


Figura 46. Morfologia teórica geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanopoliedros de PbMoO_4 preparados via método hidrotermal por Zhang et al. (2017) (b) e nanoestruturas de PbMoO_4 obtidas via método solvotermal por Bi et al. (2009) (c).

Huo e Chu (2006) sintetizaram nanobastões de PbWO_4 via método solvotermal baseado em microemulsão. Na Figura 47b se encontram caracterizadas a rota de modulação morfológica para se obter tais estruturas. Yu et al. (2013) também reportaram nanoestruturas baseadas em PbWO_4 , sendo observados alguns poliedros que podem ser obtidos também via modulação morfológica (Figura 47c). Os autores observaram atividade fotocatalítica aprimorada para estas estruturas, a qual pode estar associada à exposição superfície (001) que é capaz de produzir radicais O_2^- , (101) que pode gerar radicais HO^\bullet ou (112) que pode gerar ambos de acordo com os alinhamentos de bandas. Geng et al. (2006) via rota sonoquímica relataram diversas nanoestruturas de PbWO_4 (Figuras 47d e 47e) sendo algumas delas associadas à exposição das superfícies (001), (100) e (101) conforme Figura 47.

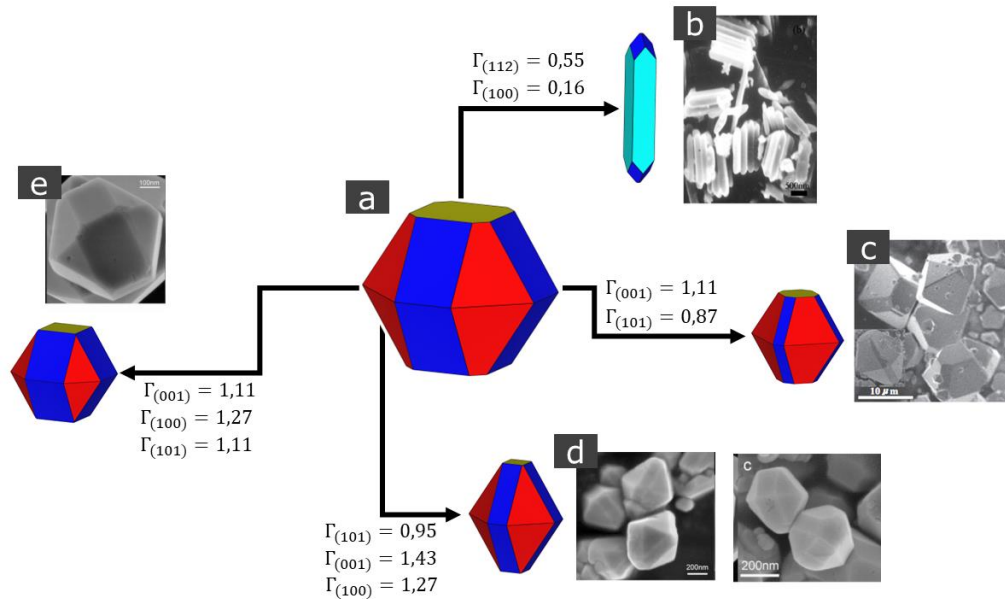


Figura 47. Morfologia teórica geradas por meio do modelo de Wulff (a) para representar nanobastões de PbWO₄ sintetizados via método solvotermal baseado em microemulsão por HUO e CHU (2006) (b), nanopoliedros baseados em PbWO₄ reportados por (YU et al., 2013) (c), nanoestruturas de PbWO₄ preparadas via rota sonoquímica por GENG et al. (2006) (d) e (e).

7. Considerações Finais

Neste trabalho é feita a modelagem e simulação computacional via teoria do funcional da densidade (DFT) aplicada a modelos periódicos dos compostos ABO₄ (A = Ba, Ca, Cd e Sr e Pb e B = Mo e W). Foram analisados os efeitos das trocas do formador de rede (B) e dos modificadores de rede (A) em cada uma das estruturas e na ordem de estabilidade relativa das superfícies.

Tais considerações são importantes, na medida em que permitem o direcionamento de mecanismos de troca de cátions A²⁺ nestas estruturas para que sejam observados efeitos particulares. Por exemplo, a troca do cátion A²⁺ nas posições mais externas por outro com menor $r_i(A^{2+})$ deve produzir o abaixamento da E_{gap} e do nível de Fermi. Em geral, as maiores distorções nos poliedros de coordenação [AO_x] foram observadas nos compostos PbBO₄, enquanto nos compostos baseados em metais alcalinos terrosos as distorções são significativamente menores A = Ba, Ca e Sr. Também se verifica que, os comprimentos de ligação A – O nestes poliedros aumentam de acordo com o aumento de $r_i(A^{2+})$. Porém a troca de Mo por W no sítio B não resulta em mudanças significativas nas distorções dos poliedros mais externos [AO_x] e [BO₄], além de não serem verificadas mudanças significativas nos comprimentos das ligações B – O em todos os

compostos, mostrando que o metal presente no sítio A tem maior influência nas propriedades estruturais das superfícies destes materiais. As maiores distorções significam que as superfícies dos compostos CdMoO_4 e PbBO_4 possuem maior tendência de formar novas ligações sendo mais propensos a interagir com outras substâncias.

Quanto às propriedades eletrônicas, verificou-se que o máximo da BV, que aqui pode ser confundido com o nível de Fermi, devido ao fato de os cálculos estarem sendo feitos a 0 K, aumentam de acordo com o aumento de $r_i(A^{2+})$ em quase todas as superfícies, exceto na (111). Em todos os casos, as menores cargas dos átomos A mais externos ocorrem no CdMoO_4 e PbBO_4 , comparando somente entre os metais alcalinos terrosos não ocorrem diferenças consideráveis nas cargas. Os metais no sítio B possuem cargas consideravelmente maior quando $B = W$, em comparação a $B = Mo$. No nível do *bulk* também é notado o mesmo comportamento, sendo os elementos no sítio A decisivos para as propriedades das estruturas, é significativa a diferença nas constantes dielétricas dos compostos PbBO_4 e CdMO_4 para aqueles baseados em metais alcalinos terrosos que possuem constantes dielétricas consideravelmente menor. A inserção de metais de transição ou semimetais da família IVA nestas estruturas pode resultar no aumento da constante dielétrica, da mobilidade de portadores e no potencial de interação com outras moléculas, o que é importante para mecanismos de fotodegradação.

Foi feito um mapeamento geral de transformações morfológicas para qualquer material que exiba a simetria do grupo scheelita. Para qualquer material com esta estrutura, estabilizações na superfície (001) irão gerar morfologias similares a discos, nas (110) e (100), próximas a nanobastões e nas (101), (112) e (111), morfologias octaedrais. Se combinadas as estabilizações em mais de uma superfície com as energias de superfície variando livremente, somente considerando estes 6 planos é possível obter uma infinidade de morfologias. Isso foi demonstrado em parte por meio da combinação das estabilizações ocorridas para cada superfície duas a duas no esquema de grafos aqui utilizado, sendo obtidas 21 morfologias. Por meio do mapeamento feito foi possível compreender como cada superfície cresce em um cristal o que permitiu que fossem propostas rotas de transformações morfológicas, as quais se associadas a resultados experimentais podem explicar e prever propriedades dependentes das superfícies destes compostos.

Foi aplicado o conceito de modulação morfológica para descrever morfologias experimentais relatadas dos sistemas scheelita ABO_4 , os quais associados às informações obtidas nos cálculos

DFT podem explicar diversos fenômenos como a degradação de poluentes ou a produção de hidrogênio via quebra da água, que são aplicações amplamente reportadas para estas estruturas. A presente pesquisa pode auxiliar os experimentalistas a entender e direcionar o controle da síntese da forma de sistemas ABO_4 , além de poder fornecer um indicativo de propriedades desconhecidas e possíveis aplicações para estes materiais.

8. Publicações no período

8.1. Strain-induced novel Properties of alloy nitride nanotubes



Strain-induced novel properties of alloy nitride nanotubes

Naiara L. Marana^a, Giovanne B. Pinhal^a, José A.S. Laranjeira^a, Prescila G.C. Buzolin^a, Elson Longo^b, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group – CDMF, São Paulo State University, UNESP, Bauru, SP, Brazil
^b CDMF, LEC, Federal University of São Carlos, P.O. Box 676, São Carlos 13565-905, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
 Alloy nanotube
 DFT
 Piezoelectricity
 Nitride nanotubes
 Strain
 Functionalization

ABSTRACT

Nanotubes have become the focus of interest in recent years because of their unique properties that make them natural candidates for many devices. The junction of two different nanotubes can form alloys imparting new properties or enhance existing properties associated with one or both starting materials. The present study aims to investigate the properties of aluminum and gallium nitride (AlN and GaN, respectively) single- and double-walled nanotubes and double-walled alloy nanotubes ($Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ and $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$) by using the density functional theory (DFT). It is observed that the emission of single-walled nanotubes (SWNT) changes from deep-UV to the blue region of the electromagnetic spectrum for double-walled GaN nanotubes (DWGaN). For the alloy nanotubes, the emission occurs at UVA and UVB regions for $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ and $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$, respectively. Also, the impact of the applied mechanical strain is investigated for all nanotubes. It is observed that with tensile strain, the band gap energy decreases while the piezoelectricity increases. Of all the zigzag nanotubes investigated, SWAIN, DWAIN, and the $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ alloy nanotube exhibit larger piezoelectric constants. The analysis of electron density reveals that the alloy nanotubes can be used to fabricate a selective dual gas sensor and that the functionalization, using an interface or by the application of strain, can be used to modulate the properties of materials.

1. Introduction

Nowadays, materials engineering is increasingly concerned with the development of new materials, as well as the functionalization of existing materials for application to specific devices. Functionalization can be achieved by doping, vacancies, adsorption, or by inducing defects in the crystal lattice, creating new materials that are more efficient than the starting materials. Another type of functionalization of current interest is the creation of a junction of two different materials in order to fabricate alloys. The alloys so obtained could either have very distinct properties or have similar, but significantly enhanced properties, as compared to the starting materials.

Among the different alloys, those of aluminum nitride (AlN) and gallium nitride (GaN), of the type GaN/AlN or $Al_xGa_{1-x}N$, are widely used in electronic devices [1–3]. Theoretical and experimental studies have shown that the aluminum content in these materials can be regulated to obtain higher efficiencies for applications in optoelectronic devices, in particular, those that utilize deep-UV radiation [4–7]. Furthermore, it was verified that the $Al_xGa_{1-x}N$ band gap energy depends on the thickness of the layer, as well as on the concentration of Al atoms

[8,9]. Ambacher et al. [10], have established that the formation of the two-dimensional (2D) electron gas in non-doped GaN and AlGaN/GaN doped heterostructures depends both on the piezoelectric and spontaneous polarization effects. It has been shown that by introducing the piezotronics effect in the AlGaN/AlN/GaN heterostructure, the conductance increases up to 165% under compression along with an increase in the heterojunction electron gas, which has a wide application in high electron mobility transistors and other high-performance quantum electronics [11].

Despite many studies that report different GaN/AlN heterostructures, to the best of our knowledge, only a few correspond to one-dimensional (1D) materials, such as nanowires [12], nanorods [13], and nanotubes [14] that exhibit significant potential for applications in opto-electronics, magnetism, photonics, and catalysis [14,15]. The potential technological applications for nanotubes may be very different from those for which other 1D materials are natural candidates. In particular, nanotubes with small diameters serve as excellent high-performing structures that can be used as electrocatalysts, superconducting materials, in electrical devices, and in nano-sized sensors [16].

* Corresponding author.
 E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

Detailed studies of inorganic nanotubes, among them, AlN and GaN nanotubes, began to advance, from the discovery of carbon nanotubes by Iijima et al. [17,18]. The AlN and GaN nanotubes can be used in nanoscale photodetectors for the removal of toxic ethylene-acetylene gas from the environment and in formaldehyde sensors, in addition to having potential applications in the medical, electronic, optoelectronic, and piezoelectronic devices. Such broad-scale applicability can be attributed to their outstanding dielectric and piezoelectric properties, thermal conductivity, and possible quantum confinement effect [19–23].

Theoretical studies of AlN and GaN nanotubes highlight interesting properties, such as low strain energy involved in wrapping a surface to form a nanotube, good thermal stability, and increase in the band gap energy with increasing nanotube diameter, until a diameter of approximately 20 Å, when the band gap energy associated with the nanotube converges to that of the respective surface [24–27].

Although AlN and GaN nanotubes have shown great potential for various applications, very few studies have analyzed their synthesis, application, and functionalization. Furthermore, the nanotubes of AlN/GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterostructures have not yet been synthesized. In fact, there is only one theoretical study by Almeida et al., wherein $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanotubes ($0 < x < 1$) [28] were investigated, in which it was shown that single-walled $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanotubes displayed a direct band gap energy, with emission in the ultraviolet region for all concentrations of Al.

Modeling and computational simulations are fundamental tools for research in recent years, and can be used to model functionalized materials at the atomic level, as well as to predict their properties. As stated, the chemical bonds formed by the heterostructures significantly change the properties in comparison to that of the original material. Additionally, it is known that structural modifications produced by mechanical strain, as shown by Fabris et al. [29], increase the piezoelectricity, with a corresponding reduction in the band gap energy. The present study aims to theoretically analyze the main properties of the double-walled (DW) and alloy nanotubes, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$. In particular, the piezoelectricity and band gap energy were evaluated as a function of the simulated mechanical strain as applied along the periodic axis of the nanotubes. We also report an estimate of the mechanical limit of these structures as a function of tensile strain.

2. Method and computational details

2.1. Computational models

The theoretical equilibrium bulk structure of AlN and GaN, the (0001) surfaces and the single-walled nanotubes were previously studied, and the results can be found in reference [25]. The choice of the nanotube size originates from this study, in this sense, according to the low strain energy, which represents high stability of formation for nanotubes, the nanotubes with diameters of 20 Å were chosen. The computational setup and model system of this previous work allowed us to select the nanotube size (diameters of ~20 Å) to make a double-walled nanotube model. The alloy nanotube models were constructed from double-walled aluminum nitride nanotube by the substitution of Al by Ga atom, thus forming $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ or $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$, depending on whether aluminum or gallium forms the inner layer of the nanotube. Fig. 1 shows the schematic representation of the construction of the nanotubes.

To measure the relative junction stability between AlN and GaN, the junction energy (E_{jun}) was determined using the relation $E_{\text{jun}} = (E_{\text{@}} - E_{\text{GaN}} - E_{\text{AlN}})/2S$, where $E_{\text{@}}$ corresponds to the alloy nanotube energy, the E_{GaN} and E_{AlN} are the energies that correspond to each wall of the alloy nanotube, calculated separately by removing the other wall, and S is the surface area of the alloy nanotube.

2.2. Computational method

Periodic computational simulations using Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP [30] hybrid functional were made by using the CRYSTAL17 package [31]. The aluminum, gallium, and nitrogen atomic centers were described by 86-21G* [32], 86-4111d41G [33] and 6-21G* [34] all-electron basis sets, respectively. The functional and basis set choice is based on the results of previously published research [25,35]. The accuracy of the calculation was determined by a set of five-threshold values: 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} and 10^{-16} , which correspond, respectively, to the overlap and penetration of the Coulomb integrals, the overlap of the HF exchange integrals, with the last two values corresponding to the threshold for the pseudo-overlap in the HF exchange series. Also, the shrinking factor (Pack-Monkhorst and Gilat net) was set to 10, which corresponds to six independent k-points in the irreducible part of the Brillouin Zone integration.

The methodology for the calculations of elastic (c_{ij}) and piezoelectric (e_{ij}) constants, along the periodic direction of the nanotube was previously tested by our group and was shown to be in good agreement with experimental data [25,35–37].

The applied strain was taken to be along the periodic direction and simulates the mechanical influence on the piezoelectric constants and band gap energy, until the nanotube ruptures. Negative strain corresponds to compression, while positive strain corresponds to the tensile strain on the nanotube.

3. Results and discussion

3.1. Analysis of main properties

Table 1 lists the geometric parameters for all the nanotube models analyzed. It was observed that the DWNT maintain the geometrical characteristics of the correspondent SWNT and (0001) surfaces, with an average Al-N and Ga-N bond length of ~1.99 Å, Al- $\tilde{\text{N}}$ -Al and Ga- $\tilde{\text{N}}$ -Ga bond angle of ~127°, and nanotubes diameter of 18.84 Å and 19.50 Å for DWAlN and DWGaN, respectively.

For alloys nanotubes, the higher diameter of $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$, 19.38 Å, is due to the incorporation of Ga atoms in the internal wall, once the Ga-N bonds length and diameter are greater than Al-N. The Al-N = 2.02 Å and Ga-N = 2.10 Å bond lengths between walls are approximately the same for both alloy nanotubes. The calculated values for bond lengths and bond angles are found to be within the range reported for experimental and theoretical studies of these systems in the literature [2,5,38], and are similar to bulk and surfaces.

The E_{jun} values obtained for the alloy nanotubes were -0.0959 eV/unit and -0.0957 eV/unit for $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$, respectively, which indicate good interaction between them, suggesting that, experimentally, each can form a good substrate for the other and, once synthesized, they will have small structural defects.

Interestingly, both the nanotube diameter and the wall thickness appear to affect the E_{gap} , as well as the emission range in the electromagnetic spectrum (ERES). Fig. 2 depicted the influence of the wall thickness and the composition in the alloy nanotube concerning the E_{gap} . As can be seen in Fig. 2, the SWNTs have higher values of E_{gap} , and by adding a second wall, E_{gap} decreases for the DWNTs, with values that are closer to the E_{gap} value of the corresponding bulk material. These results are in agreement with many theoretical and experimental works [5,39,40]. Park et al. [41] and Goldberger et al. [40] obtained values of E_{gap} between 3.2 and 3.9 eV for GaN nanotubes, and have demonstrated the effect of nanotube wall thickness on its electronic properties, once the structure starts to resemble the bulk structure. So far, the experimental determination of E_{gap} for the AlN nanotube has not been reported. However, many theoretical studies have reported a direct band gap energy for both single-walled and faceted AlN nanotubes, which were simulated at different levels of theory [15,25].

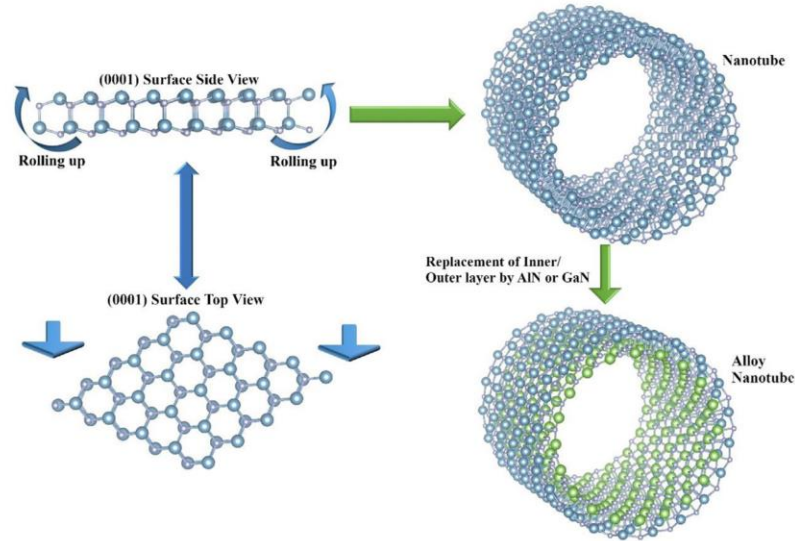


Fig. 1. Schematic representation of the construction of DW and alloy nanotubes.

Furthermore, it is known that the difference between the optical and electronic band gap energies is small [6], and so, the calculated theoretical band gap energy can be used to estimate the emission range of the nanotubes in the electromagnetic spectrum. The DWGaN is the only nanotube in this study with its emission in the visible region. For the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ alloy nanotubes, the emission occurs at UVA and UVB regions, respectively. It is well-known that in AlN/GaN heterostructures the cation content is related to the photoluminescence (PL) emission, which increases with the percentage of Al in the sample [28,42,43]. In our models, the percentage of Al and Ga is 50% each; therefore, the change in the electromagnetic emission spectrum depends on which material is exposed, i.e., forms the outer layer of the DWNT. Park et al. [44] have experimentally demonstrated the relationship between the valence and conduction bands with respect to the exposed surface of GaN nanowires and nanotubes. Accordingly, DWNTs and alloy nanotubes can be used for different applications, such as deep-UV LEDs for water purification, medical diagnosis, ultraviolet A and B (UVA and UVB, respectively) radiation sensors based on photodiodes, among others [45].

The electronic properties were investigated by the calculation of the density of states (DOS), which can help to predict the main difference between the different types of nanotubes studied here. In Fig. 3 the DOS of DWNTs and alloy nanotubes are shown, and the main orbital contributors in each range are highlighted. For DWNTs, the electron transition probably occurs between the $\text{N-}2p_z$ atom in the valence band (VB) and Al-s or Ga-s in the conduction band (CB), for DWAIN and DWGaN, respectively. The contributions found in the DOS of DWNTs is similar to the SWNTs, monolayer (0001) surface, as well as the respective GaN and AlN bulk. In the case of the alloy nanotubes, the

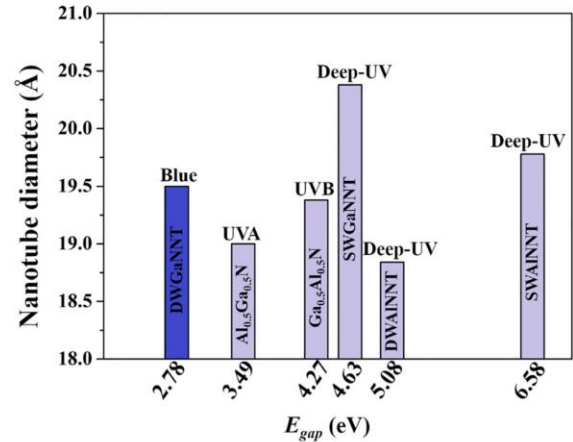


Fig. 2. Band gap energy (E_{gap} , eV) and emission range in the electromagnetic spectrum (ERES) as a function of nanotube diameters.

electron transition occurs between the atoms of the external wall, although the difference of internal/external wall contribution for N atoms in $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ is more pronounced. In this sense, for the $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ nanotube the electron transition occurs between $\text{N-}2p_z$ and Al-s, while for the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, the transition occurs between $\text{N-}2p_z$ and Ga-s. In both cases, the contribution of the cation-internal wall interaction appears above ~ 5 eV in the CB. Moreover, the E_{gap} of alloy nanotubes is

Table 1

Nanotube diameter (D; Å), bond length (X-N; Å) (X = Al or Ga) of the inner layer (in), outer layer (out) and between layers (bet) and bond angle X-N-X (degree).

	D	X-N	X-N	X-N _(bet)	X-N _(bet)	X-N-X	X-N-X
SWAIN	19.78	1.79	–	–	–	119.75	–
SWGaN	20.38	1.84	–	–	–	119.72	–
DWAIN	18.84	1.79 _(in)	1.92 _(out)	2.01	2.02	119.32 _(in)	119.53 _(out)
DWGaN	19.50	1.85 _(in)	2.04 _(out)	2.13	2.12	119.50 _(in)	119.70 _(out)
$\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	19.38	1.84 _(in)	2.03 _(out)	2.02 _(N-Al)	2.10 _(Ga-N)	119.67 _(in)	119.23 _(out)
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	19.00	1.81 _(in)	1.99 _(out)	2.13 _(N-Ga)	2.05 _(Al-N)	119.15 _(in)	119.62 _(out)

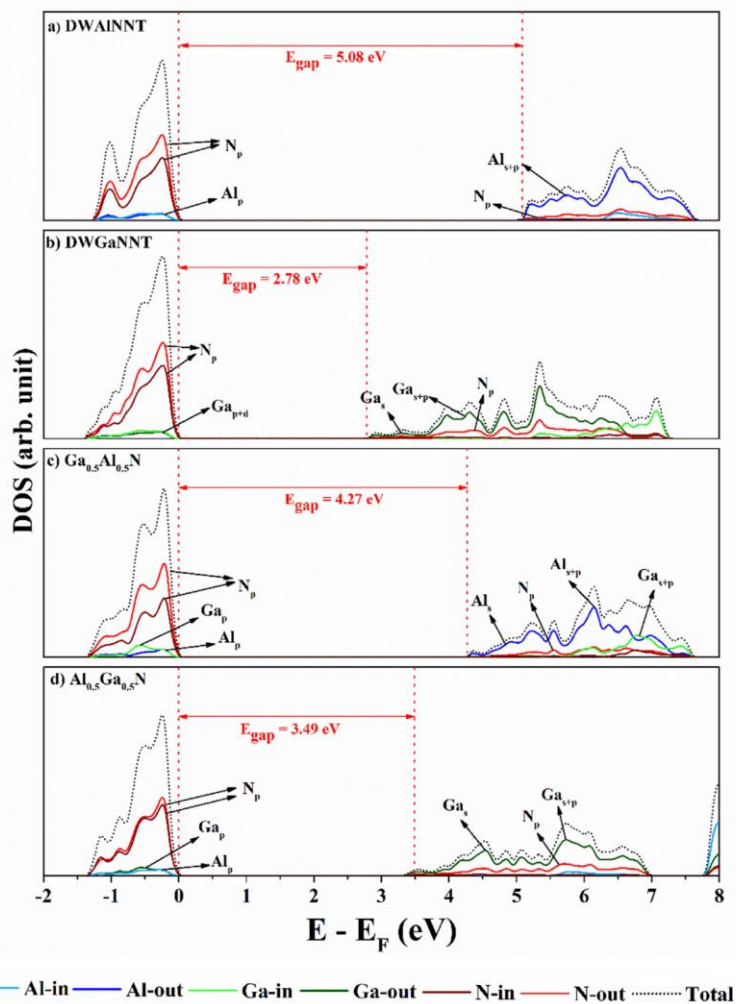


Fig. 3. Density of states for DWAIN, DWGaN, and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ alloy nanotubes with respect to the inner and outer walls.

more affected by the AlN wall, as compared to that corresponding to the DWNTs, when the displacement of the AlN conduction band is ~ 1 eV to the forbidden region, i.e., closing the E_{gap} , whereas the displacement is minimum in the case of GaN.

The charge distribution on the isodensity surface based on the electronic charge density and the electrostatic potential of nanotubes is depicted in Fig. 4, with isolines being drawn at increments of $0.001 |e|/\text{\AA}$. The SWNTs and DWNTs show a homogeneous charge distribution (δ) along all the nanotube, as expected. The negative charge (δ^-) is more pronounced around N atoms in the GaN nanotubes, corresponding to a greater positive net charge (δ^+) on the Ga atoms than that on Al atoms, and is consistent with the charge density for SWNTs as calculated by Almeida et al. [28] However, when the interface AlN/GaN is formed, it was observed that charges flow in the Al to N direction, the nitrogen atom becomes more negative and the electron density is higher around the Al-N bond, for all the models analyzed here. The Mulliken charges are listed in Table S1 and validate the analyses described above. The difference found in the charge distribution for the alloy nanotubes can induce the adsorption or confinement of molecules. For example, for molecules that tend to withdraw electron density, the AlN nanotube is

the more favorable adsorbent, such as NH_3 and NO_2 , while for the molecules that tend to donate electronic density, the GaN nanotube is the preferred adsorbent, such as CH_3COOH and $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$.

The overlap population (see Table S2), based on Mulliken analysis, is an usual and simple method for describing electronic interactions between bonded atoms. The overlap values for $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ are $121 \text{ m}|e|$ and $165 \text{ m}|e|$, for Ga-N and Al-N, respectively, whereas for $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$, the overlap values are $138 \text{ m}|e|$ and $131 \text{ m}|e|$, for Al-N and Ga-N, respectively. Once a high overlap population represents a greater covalent character of the bond, the results show that the Ga-N and Al-N bonds are more ionic compared with the single- and double-walled nanotubes, that have an overlap population of $\sim 290 \text{ m}|e|$ and $\sim 298 \text{ m}|e|$ for Al-N and Ga-N bonds, respectively. However, the Al-N bonds in all the models investigated here are seen to have a more pronounced covalent character, which might explain why the AlN nanotubes are observed to be more rigid than the GaN nanotubes, as indicated by their elastic constants listed in Table 2. These values are in good agreement with the bulk, (0001) surface and SW nanotube data [15,25,46]. In contrast to the electronic properties of the alloy nanotubes, the elastic constant is affected to a greater extent by the material

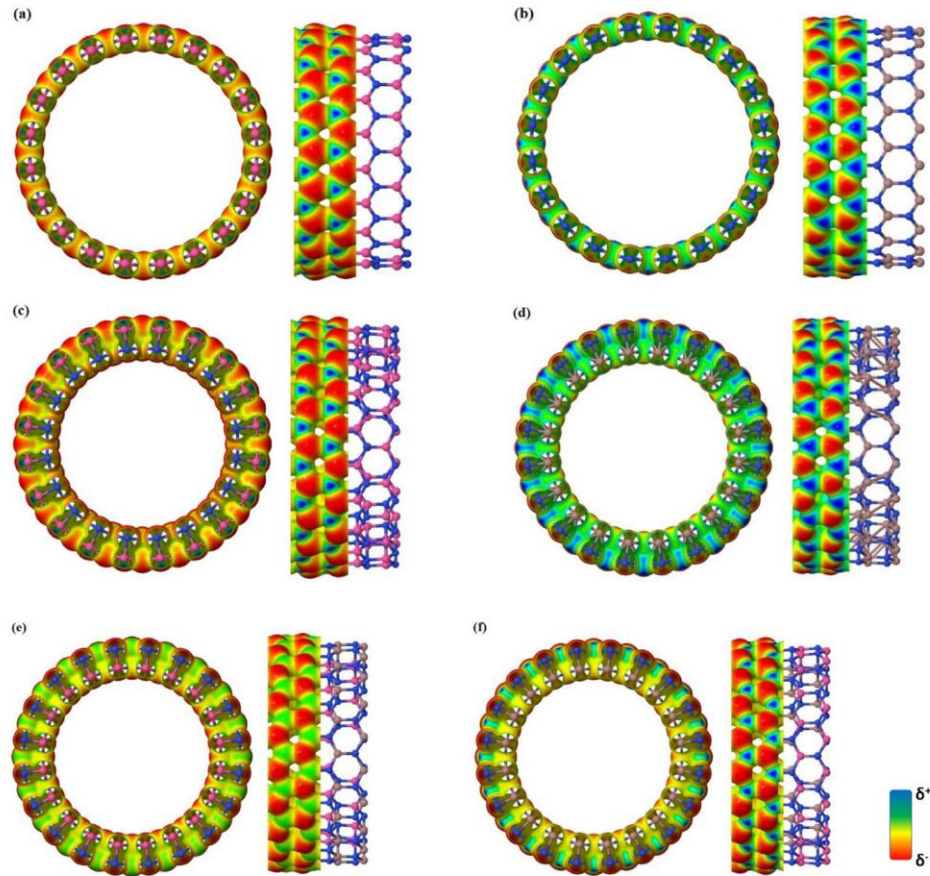


Fig. 4. Charge distribution on the isodensity surface of (a) SWAIN, (b) SWGaN, (c) DWAIN, (d) DWGaN, (e) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ and (f) $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ nanotubes.

Table 2
Elastic (c_{11} , GPa) and piezoelectric (e_{11} , C/m²) constants.

	c_{11}	e_{11}
SWAIN [25]	387.31	0.83
SWGaN [25]	367.46	0.62
DWAIN	351.61	0.14
DWGaN	311.48	0.08
$\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	300.52	0.08
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	321.19	0.11

which forms the internal wall of the nanotube. The rigidity of the inner wall adds to the rigidity of the nanotube. In this sense, the $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ nanotube is $\sim 6.54\%$ less rigid than $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, which corroborates with the above-mentioned hypothesis of the rigidity of the internal wall.

The addition of the outer wall in the nanotube appears to lead to a decrease in the piezoelectric properties (Table 2). Thus, the SWAIN and SWGaN are $\sim 83\%$ and 87% , respectively, more piezoelectric than the corresponding DWNTs. Unexpectedly, the alloy nanotubes seem to exhibit the low piezoelectricity observed in the DWNTs. When AlN, the most piezoelectric material among them [25,47,48], forms the inner wall of the nanotube, the piezoelectric constant of $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ nanotube is 21% lower than that for the DWAIN, but is seen to be 28% higher than the corresponding values for the DWGaN and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ nanotubes. These results show that DWGaN, DWAIN and the corresponding alloy nanotubes are all piezoelectric, just like the SWNTs.

3.2. Strain versus piezoelectricity and band gap energy

One way to modify the material properties is by the application of mechanical strain. In this process, the structure is modified and it is known that these structural changes can regulate the properties of the material, and could also induce new properties hitherto not associated with the starting material. In order to investigate this, the mechanical strain was applied along the periodic axis of the nanotubes, which was varied between -20% to 24% , so as to analyze the maximum possible compression and stretch of the nanotube. The piezoelectric constants and band gap energy are shown in Fig. 5, as a function of the applied strain and the detailed results are given in the Supplemental Material (Tables S3–S5). Additionally, the nature of the bond (overlap population) as well as the Mulliken charges of the strained nanotubes were evaluated and are listed in Tables S6–S8.

As can be seen in Fig. 5, the SWNTs appear to be more sensitive to strain and the piezoelectric constants are found to oscillate. For all the nanotube models, the application of a compressive strain is seen to lead to a slight increase in the piezoelectric constant. Despite SWNTs are more rigid than DWNTs and the alloy nanotubes, all can be compressed until a limit of -12% , after which the piezoelectric constants were observed to start decreasing and the bonds Al-N and Ga-N become weaker. An abrupt decrease in piezoelectric constants is seen for a compressive strain of -16% . In the limit of compression, the overlap population is greater between the atoms and the bond character is altered. In all cases, the AlN and the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ nanotubes appear to be

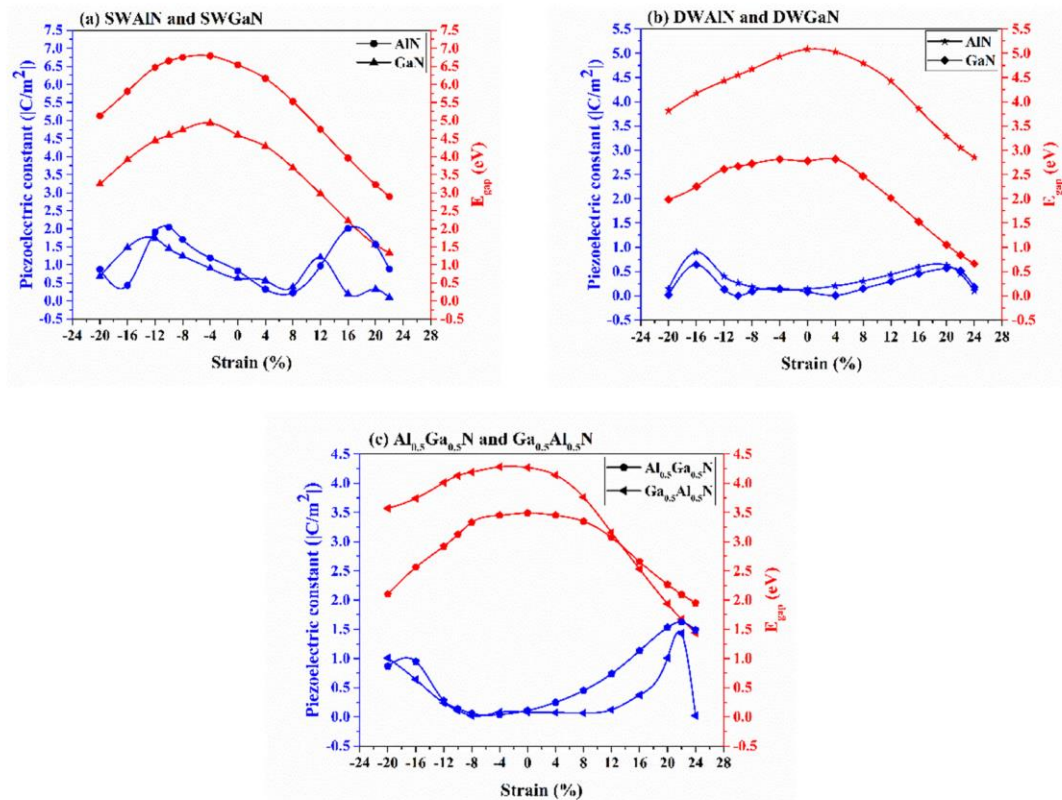


Fig. 5. Piezoelectric constants and band gap energy of (a) SW, (b) DW and (c) alloy nanotubes under compressive and tensile strain.

more resistant to the strain. This is consistent with the fact that AlN materials are more rigid, and the fact that Al constitutes the inner wall in the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, which increases the rigidity of the alloy nanotube.

In contrast, the tensile strain affects the properties of the nanotubes to a greater extent. The SWNTs are found to exhibit a greater oscillation in piezoelectric constants, with the values being less than that of the unstrained nanotube, until a tensile strain of 8%. The piezoelectric constants increase significantly beyond a tensile strain of 12% for SWGaN, while such an increase for SWAlN only appears in response to a tensile strain of 16%. The present study indicates that 16% represents the limit of the tensile strain for both SWNTs, beyond which the nanotube starts to be broken. The bond lengths of Ga-N and Al-N are found to be around 2.18 Å, which indicates that there is no chemical bond, but only an electrostatic interaction between a cation and an anion. The overlap population decreases potentially from this limit, indicating the change in the bond character (see Table S6).

In contrast to what is observed for the SWNTs, it was observed that the piezoelectric constant of DWAlN starts to increase beyond a tensile strain of 4%, while for DWGaN, this occurs from 8% onwards. The DWGaN exhibits a noteworthy increase in percentage in the piezoelectric constants, $\sim 600\%$, and the value achieved is similar to that observed for the SWGaN ($0.62\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$). It is seen that 20% is the limit of tensile strain for both DWNTs in this study, and at 22% tensile strain, the rupture of the nanotube occurs. However, the changes in the overlap population and Mulliken charges appear at 16% for DWAlN and only at 20% for DWGaN. This behavior is consistent with the softness of the GaN materials compared with AlN. Nevertheless, despite the rapid increase in piezoelectric constants given by tensile strain, the values did not permit the DWNTs to be classified as a good piezoelectric material.

The limit of tensile strain for the alloy nanotubes is taken to be 20%,

since they are observed to rupture at a 22% tensile strain. The $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ is the most rigid nanotube and presents the higher increase in the piezoelectric constant before the rupture, with an increase of 1292% with respect to the unstrained nanotube, which makes it the most piezoelectric nanotube in the present study. For the alloy nanotubes, the piezoelectric properties depend on the material constituting the inner wall. Since the Al-N bond is seen to be sensitive to deformations, when the strain is applied, it creates a large tension on the AlN wall, which translates to an increase in piezoelectric constants. Additionally, it seems that in both alloy nanotubes the Al-N bond suffers more the tensile strain effect than Ga-N bonds. In this sense, the abrupt decrease in the properties is caused by changes in the overlap population of the Al-N bonds (of the wall and between them).

In all the models analyzed here, the applied strain leads to a decrease in E_{gap} values. However, as all nanotubes can be more stretched than compressed, the nanotubes exhibited smaller E_{gap} values when 8% of tensile strain (rather than 8% of compressive strain) was applied. For SWNTs, the band gap decreases by almost 35% before the nanotube ruptures, and the E_{gap} for both DWNTs decrease considerably with the tensile strain, which makes them more conducting than the SWNTs (both with and without strain), as well as the DWNTs (0% strain), the bulk material and (0001) monolayer surface. Consequently, the range of emission in the electromagnetic spectrum is also modified. The $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ nanotube was not the most piezoelectric nanotube, even after the application of tensile strain, but the reduction in E_{gap} was enough to change the emission in the electromagnetic spectrum, from UVB (0% strain) to blue (16% strain) and red (20% strain). These results suggest that structural manipulation can be used to modify the properties of materials.

Interesting, small changes were found in DOS analysis. As expected,

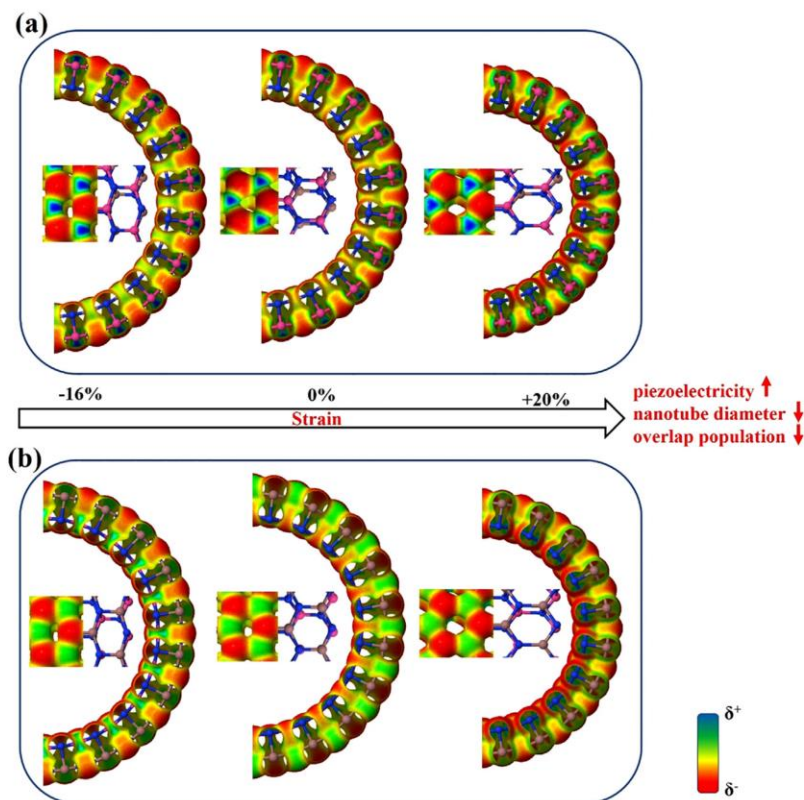


Fig. 6. Resume of the strain-induced properties for (a) $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ and (b) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ nanotubes.

with the compression strain, the orbitals become more concentrated around the gap region, however, the main behavior of the contribution of the orbitals was not modified. The tensile strain alters the contribution of the s orbitals of the Al and Ga in the conduction band, closing the band gap. In special, the inner and outer layer of the DWNTs and alloy nanotubes have similar contribution of s orbital in the forbidden region.

To resume and clarify the effect of the strain in the alloy nanotubes properties, the charge distribution on the isodensity surface is depicted in Fig. 6. As can be seen, with the increase of the tensile strain, the nanotube diameter decrease, and the electronic density between the bonds become narrower, suggesting a weakening between the bonds. However, in both cases, the N atoms bonded with Al atoms have the more pronounced negative charges (as can be confirmed by Mulliken charges in Table S8). In contrast, with the compressive strain, the electronic density between the bonds are more scattered, indicating an increase in electron sharing between atoms.

In this sense, the piezoelectric properties of the nanotubes studied here can be efficiently increased with the application of tensile strain. The nitride nanotubes are known to be more resistant to the tensile strain, as compared to other materials, and the piezoelectric response attained with the application of tensile strain in this study is higher than that exhibited by DWZnONT, DWGaN, ZnO@GaN, and GaN@ZnO nanotubes [35], but is less than that exhibited by ZnO@GaN and GaN@ZnO nanotubes, when subjected to tensile strain.

4. Conclusions

DFT was used to theoretically investigate the properties of AlN and GaN nanotubes, as well as the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ alloy

nanotubes. The effect of strain applied along the periodic axis of nanotube on the piezoelectric constants and band gap energy was investigated. The single-walled nanotubes, both with and without application of the external strain, are found to be more piezoelectric than the double-walled nanotubes. Also, it was shown that all nanotubes respond satisfactorily to the tensile strain until $\sim 16\%$. Without the external strain, the band gap energy of double-walled is reduced, by the addition of the second wall, in comparison with the single-walled nanotubes. The influence of the external wall is intensified when the alloy is constructed; thus, the alloy nanotube acquires the band gap energy value of the material that constitutes the outer layer. Additionally, the analyzed of the Mulliken charges of the alloy nanotubes showed that the charge is concentrate around Al-N bond, and this behavior can contribute to the rigidity of $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ nanotube. When the strain is applied, the band gap is altered and nanotubes are found to become more conducting, however no significant changes were found in DOS of the strained nanotubes. The present study clearly demonstrates that both, creation of an interface and application of an external strain, can be used to manipulate the material to enhance or modify selected properties. In this sense, with the alloy nanotubes, the difference in atomic charges between the walls can be used to fabricate a selective gas sensor. Also, the strained nanotube can be applied in some electronic device that requires a band gap energy of about 2.6 eV.

Credit authorship contribution statement

Naiara L. Marana: Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. Giovanne B. Pinhal: Data curation, Formal analysis, Visualization. José A.S. Laranjeira: Data curation, Visualization.

Prescila G.C. Buzolin: Writing - original draft. **Elson Longo:** Funding acquisition. **Julio R. Sambrano:** Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian Funding Agencies CAPES (grant no. 8881.068492/2014-01) and FAPESP (2013/07296-2, 2016/25500-4 and 2019/08928-9). The computational facilities were supported by resources supplied by Molecular Simulations Laboratory, São Paulo State University, Bauru, Brazil.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109589>.

References

- [1] J. Zheng, L. Wang, X. Wu, Z. Hao, C. Sun, B. Xiong, Y. Luo, Y. Han, J. Wang, H. Li, J. Brault, S. Matta, M. Al Khalifioui, J. Yan, T. Wei, Y. Zhang, J. Wang, A PMT-like high gain avalanche photodiode based on GaN/AlN periodically stacked structure, *Appl. Phys. Lett.* (2016).
- [2] H. Pan, Y.P. Feng, J. Lin, Electronic structures of AlGa₂N₂ nanotubes and AlN-GaN nanotube superlattice, *J. Chem. Theory Comput.* (2008).
- [3] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, S. Nikishin, M. Holtz, S.N.G. Chu, H. Temkin, Deep ultraviolet AlGaInN-based light-emitting diodes on Si(111) and sapphire, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* (2002).
- [4] Q. Li, P.K. Dasgupta, H. Temkin, M.H. Crawford, A.J. Fischer, A.A. Allerman, K.H.A. Bogart, S.R. Lee, Mid-ultraviolet light-emitting diode detects dipicolinic acid, *Appl. Spectrosc.* (2004).
- [5] Y.F. Zhukovskii, A.I. Popov, C. Balasubramanian, S. Bellucci, Structural and electronic properties of single-walled AlN nanotubes of different chiralities and sizes, *J. Phys. Condens. Matter.* (2006).
- [6] D. Bayerl, S. Islam, C.M. Jones, V. Protasenko, D. Jena, E. Kioupakis, Deep ultraviolet emission from ultra-thin GaN/AlN heterostructures Germanium-on-silicon nitride waveguides for mid-infrared integrated photonics Deep ultraviolet emission from ultra-thin GaN/AlN heterostructures, *Cit. Appl. Phys. Lett.* (2016).
- [7] Sergey A. Nikishin, Mark Holtz, Henryk Temkin, Digital alloys of AlN/AlGa₂N for deep UV light emitting diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (10) (2005) 7221–7226, <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7221>.
- [8] A. Pérez-Tomás, G. Catalán, A. Fontserè, V. Iglesias, H. Chen, P.M. Gammon, M.R. Jennings, M. Thomas, C.A. Fisher, Y.K. Sharma, M. Placidi, M. Chmielowska, S. Chenot, M. Porti, M. Nafria, Y. Cordier, Nanoscale conductive pattern of the homoepitaxial AlGa₂N/GaN transistor, *Nanotechnology* (2015).
- [9] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature* (2006).
- [10] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, J. Hilsenbeck, Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa₂N/GaN heterostructures, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3222–3233.
- [11] X. Wang, R. Yu, C. Jiang, W. Hu, W. Wu, Y. Ding, W. Peng, S. Li, Z.L. Wang, Piezotronic effect modulated heterojunction electron gas in AlGa₂N/AlN/GaN heterostructure microwire, *Adv. Mater.* (2016).
- [12] V. Piazza, A.V. Babichev, L. Mancini, M. Morassi, P. Quach, F. Bayle, L. Largeau, F.H. Julien, P. Rale, S. Collin, J.C. Harmand, N. Gogneau, M. Tcherynecheva, Investigation of GaN nanowires containing AlN/GaN multiple quantum discs by EBIC and CL techniques, *Nanotechnology* (2019).
- [13] Y.B. Tang, Z.H. Chen, H.S. Song, C.S. Lee, H.T. Cong, H.M. Cheng, W.J. Zhang, I. Bello, S.T. Lee, Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells, *Nano Lett.* (2008).
- [14] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, Semiconductor nanowires and nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 83–122.
- [15] R.A. Evarestov, Theoretical modeling of inorganic, Nanostructures (2015).
- [16] C. Koenigsmann, M.E. Scofield, H. Liu, S.S. Wong, Designing enhanced one-dimensional electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: probing size- and composition-dependent electrocatalytic behavior in noble metal nanowires, *J. Phys. Chem. Lett.* (2012).
- [17] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* (1991).
- [18] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* (1993).
- [19] Y. Arakawa, Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* (2002).
- [20] A. Ahmadi Peyghan, A. Omidvar, N.L. Hadipour, Z. Bagheri, M. Kamfiroozi, Can aluminum nitride nanotubes detect the toxic NH₃ molecules? *Phys. E Low-Dimension. Syst. Nanostruct.* (2012).
- [21] M. Noei, A.A. Salari, N. Ahmadaghaei, Z. Bagheri, A.A. Peyghan, DFT study of the dissociative adsorption of HF on an AlN nanotube, *Comptes Rendus Chim.* (2013).
- [22] H. Li, C. Liu, G. Liu, H. Wei, C. Jiao, J. Wang, H. Zhang, D.D. Jin, Y. Feng, S. Yang, L. Wang, Q. Zhu, Z.G. Wang, Single-crystalline AlN nanotube arrays grown on c-Al₂O₃ substrates using InN nanorods as templates, *J. Cryst. Growth* (2014).
- [23] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.* (1994).
- [24] M. Zhao, Y. Xia, D. Zhang, L. Mei, Stability and electronic structure of AlN nanotubes, *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* (2003).
- [25] G.B. Pinhal, N.L. Marana, G.S.L. Fabris, J.R. Sambrano, Structural, electronic and mechanical properties of single-walled AlN and GaN nanotubes via DFT/B3LYP, *Theor. Chem. Acc.* (2019).
- [26] S.M. Lee, Y.H. Lee, Y.G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, T. Frauenheim, Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater.* (1999).
- [27] M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu, F. Li, B. Huang, Y. Ji, L. Mei, Strain energy and thermal stability of single-walled aluminum nitride nanotubes from first-principles calculations, *Chem. Phys. Lett.* (2004).
- [28] J.M. de Almeida, T. Kar, P. Piquini, AlN, GaN, AlxGa_{1-x}N nanotubes and GaN/AlxGa_{1-x}N nanotube heterojunctions, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At Solid State Phys.* (2010).
- [29] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, J.R. Sambrano, Piezoelectric response of porous nanotubes derived from hexagonal boron nitride under strain influence, *ACS Omega* (2018).
- [30] A.D. Becke, Density functional thermochemistry. 3. The role of the exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [31] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Res. Comput. Mol. Sci.* (2018).
- [32] B. Montanari, B. Civalleri, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum (α-Al₂O₃), *Int. J. Quant. Chem.* (2006).
- [33] R. Pandey, J.E. Jaffe, N.M. Harrison, Ab initio study of high pressure phase transition in GaN, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 1357–1361.
- [34] R. Dovesi, M. Causa, R. Orlando, C. Roetti, V.R. Saunders, Ab initio approach to molecular crystals: a periodic Hartree-Fock study of crystalline urea, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 7402–7411.
- [35] N.L. Marana, S. Casassa, E. Longo, J.R. Sambrano, Computational simulations of ZnO@GaN and GaN@ZnO core@shell nanotubes, *J. Solid State Chem.* (2018).
- [36] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, J.R. Sambrano, Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 247–255.
- [37] N.L. Marana, S.M. Casassa, J.R. Sambrano, Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtzite under pressure from periodic DFT calculations, *Chem. Phys.* 485–486 (2017) 98–107.
- [38] E.A. Pentaleri, V.A. Gubanov, C. Boekema, C.Y. Fong, First-principles band-structure calculations of p- and n-type substitutional impurities in zinc-blende aluminum nitride, *Phys. Status Solidi Basic Res.* (1997).
- [39] D.C. Camacho-Mojica, F. López-Urías, GaN Haeckelite single-layered nanostructures: monolayer and nanotubes, *Sci. Rep.* (2015).
- [40] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.J. Choi, P. Yang, Single-crystal gallium nitride nanotubes, *Nature* (2003).
- [41] Y.S. Park, G. Lee, M.J. Holmes, C.C.S. Chan, B.P.L. Reid, J.A. Alexander-Webber, R.J. Nicholas, R.A. Taylor, K.S. Kim, S.W. Han, W. Yang, Y. Jo, J. Kim, H. Im, Surface-effect-induced optical bandgap shrinkage in GaN nanotubes, *Nano Lett.* (2015).
- [42] Y. Taniyasu, M. Kasu, Polarization property of deep-ultraviolet light emission from C-plane AlN/GaN short-period superlattices, *Appl. Phys. Lett.* (2011).
- [43] S.M. Islam, K. Lee, J. Verma, V. Protasenko, S. Rouvimov, S. Bharadwaj, H. Xing, D. Jena, MBE-grown 232-270 nm deep-UV LEDs using monolayer thin binary GaN/AlN quantum heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* (2017).
- [44] P.L. McEuen, J.-Y. Park, Electron transport in single-walled carbon nanotubes, *MRS Bull.* 29 (2004) 272–275.
- [45] J. Theyirakumar, G. Gopir, B. Yatim, H. Sanusi, P.S. Megat Mahmud, T.C. Hoe, Testing and calibration of an ultraviolet-A radiation sensor based on GaN photodiode, *Sains Malaysiana* (2011).
- [46] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN, *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* (1996).
- [47] M.N. Blonsky, H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig, Ab Initio prediction of piezoelectricity in two-dimensional materials, *ACS Nano* (2015).
- [48] K. Shimada, First-principles determination of piezoelectric stress and strain constants of wurtzite III-V nitrides, *Jpn. J. Appl. Physics Part 2 Lett.* (2006).

8.2. New two-dimensional zinc oxide nanosheets: Properties, stability, and interconversion

Materials Letters 275 (2020) 128067



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue



New two-dimensional zinc oxide nanosheets: Properties, stability, and interconversion



Guilherme S.L. Fabris^{a,b}, Naiara L. Marana^b, José A.S. Laranjeira^b, Elson Longo^c, Julio R. Sambrano^{b,*}

^a Materials Science and Engineering Postgraduate Program, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil

^b Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, UNESP, Bauru, SP, Brazil

^c Chemistry Institute CDMF, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2020

Received in revised form 8 May 2020

Accepted 28 May 2020

Available online 30 May 2020

Keywords:

Zinc oxide
Graphene-like
Graphenylene-like
ZnO surfaces
Nanosheets

ABSTRACT

For the first time, 2D symmetric hydrogenated zinc oxide (H-gZnO) and inorganic graphenylene-like zinc oxide (IGP-ZnO) nanosheets have been proposed computationally. Both nanosheets show to be stable, and they retain the semiconducting properties. A van der Waals interaction between the hydrogen atoms on H-gZnO is found. It was theoretically demonstrated that the dehydrogenation of H-gZnO leads to spontaneously convert to the IGP-ZnO. The structural differences between 2D nanosheets can lead to different applications. This theoretical prediction is open to experimentalists and other theoreticians for further studies.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, materials engineering has made significant progress in obtaining, developing, and improving materials with specific applications. One way to guarantee this specificity is through the functionalization of the material, which can enhance or give rise to new properties. This procedure is useful in materials with high energy efficiency, that can be applied in many sophisticated devices [1,2]. In this regard, porous materials have been studied, and because of their unique properties, they can be applied to catalysis, separation, molecular sensing, and other purposes [3]. Besides, inorganic porous materials provide alternatives to the metallic character of graphene, such as porous graphene [4,5], and porous boron nitride [5].

Many experimental studies of ZnO porous structures [6] usually refer to systems that have some defects or random shape pores and showed the efficiency and applicability of these new classes of materials. However, as far as we know, none of the researchers have achieved well-organized 2D structures of ZnO nanosheets by experimental methods and computational simulations. This theoretical investigation aims to demonstrate the existence of the H-gZnO and IGP-ZnO nanosheets. Also, we aim to prove the

stability of these new ZnO structures that can have different characteristics and applications, and give subsidies for future experiments and other theoretical studies.

2. Computational details

The computational simulations were conducted under the periodic density functional theory in conjunction with the B3LYP [7,8] functional via CRYSTAL17 [9] software. The Zn, O, and H atoms were described by 86-411d31G [10], 6-2111d1G [11], and TZVP [12] all-electron basis set, respectively. The chemical bonds and electron density properties were investigated applying the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystal (QTAIMC) [13], implemented on CRYSTAL.

The computational models were obtained from the optimized wurtzite ZnO structure [14] to subsequently construct the graphene-like ZnO structure (gZnO, Fig. 1a). As a second step, the H-gZnO and IGP-ZnO unit cells were constructed and fully optimized (Fig. 1b and c, respectively). It was determined that the H-gZnO belongs to the P-6 space group, having the cell parameter of $a = 9.79$ Å, while the IGP-ZnO belongs to the P6/m space group and $a = 8.87$ Å as the cell parameter. The theoretical Crystallographic Information File of these structures is proposed for the first time and is available in the [Supplementary Material](#).

Several calculations to prove the stability of the H-gZnO and IGP-ZnO nanosheets were performed. Among then, in order to con-

* Corresponding author at: Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, UNESP, Bauru, SP, Brazil.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128067>

0167-577X/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

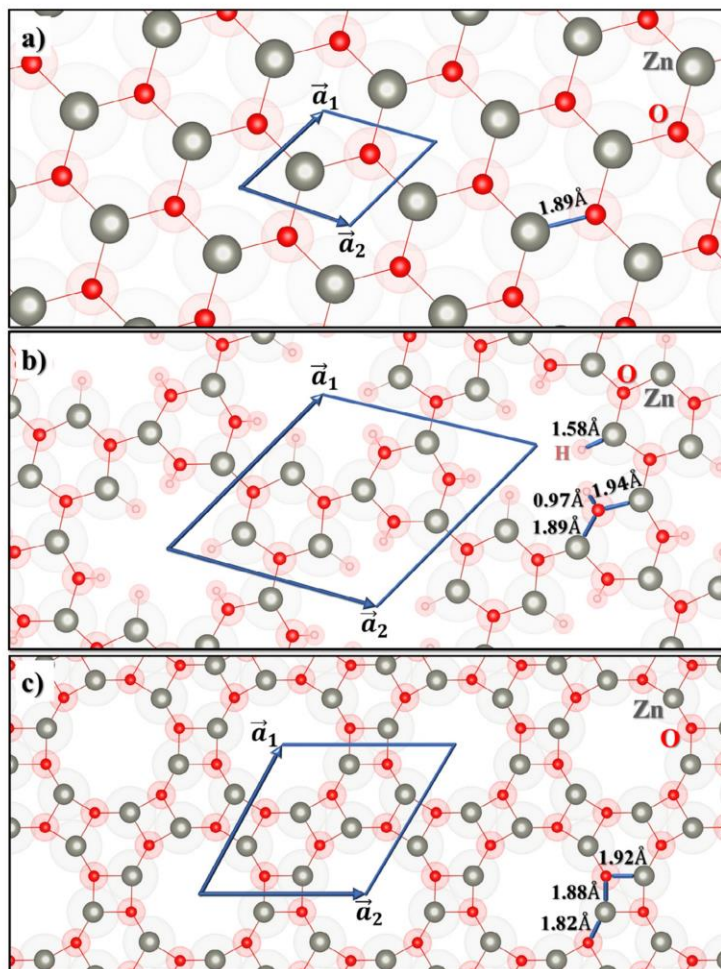


Fig. 1. (a) gZnO, (b) H-gZnO and (c) IGP-ZnO nanosheets.

firm that absence of reconstruction, supercell models were constructed, optimized, structurally perturbed, and re-optimized to confirm the proposed structures.

3. Results and discussion

The formation energy (E_{form}) is an important measurement for experimentalists and it was calculated by the following equation: $E_{form} = E_{nanosheet} - \sum n_i \mu_i$, where $E_{nanosheet}$ is the total energy of the 2D nanosheet, $i = \text{Zn, O, H}$, and μ_i is the respective chemical potentials. According to the E_{form} , the stability order is: gZnO (-2.63 eV/atom) > IGP-ZnO (-2.46 eV/atom) > H-gZnO (-1.67 eV/atom). A more detailed discussion can be found in the [Supplementary Material](#).

From the geometrical point of view, the ZnO nanosheets have a planar structure (see Fig. 1). The H-gZnO structure has a hydrogen bonded to both zinc and oxygen atoms, Zn-H, and O-H, with bond lengths of 1.58 Å and 0.97 Å, respectively, and also has two different Zn-O bond lengths, 1.94 Å and 1.89 Å. The pore diameters of H-gZnO and IGP-ZnO are 4.99 Å and 7.18 Å, respectively, and they have higher diameter pores than the carbon- and BN-based similar structures [5]. Therefore, it enables its use as a molecular sieve, especially to the molecules which are correlated with the H atoms.

According to QTAIMC, all bond critical points (BCPs) of Zn-O and Zn-H bonds in IGP-ZnO and H-gZnO, show a transitory bond character. Although the Zn-O bond in both nanosheets has a covalent degree smaller than other ZnO structures [14]. The O-H bond in H-gZnO has all the characteristics of covalent bonds, along with a non-concentrated electronic density around one nucleus.

Interestingly, the topological analysis showed a BCP between the closer hydrogen atoms, a van der Waals interaction ($\text{Zn} - \text{H}^\delta - \dots - \text{H}^{\delta+} - \text{O}$) is found. The Bader charges of the hydrogen atoms bonded to Zn and O atoms are -0.38 and 0.59 a.u., respectively, and the Zn and O charges are 0.86 and -1.10 a.u., respectively. The hydrogen charge behavior is consistent with the chemical nature of the Zn-H and O-H bonds. Without the hydrogen, the Zn and O atomic charges are -1.04 and -1.00 a.u., respectively, therefore, the hydrogen leads to a decrease in their atomic charges. For the IGP-ZnO, the charges of Zn and O atoms are 1.00 and -1.01 a.u., respectively. The atomic charge modification in the pore and also the interaction between the neighboring hydrogen atoms in H-gZnO can lead to being selective to the molecules adsorbed.

Fig. S1 displays the Laplacian of the electron density, the BCPs, and the trajectory of the electron density for H-gZnO and IGP-

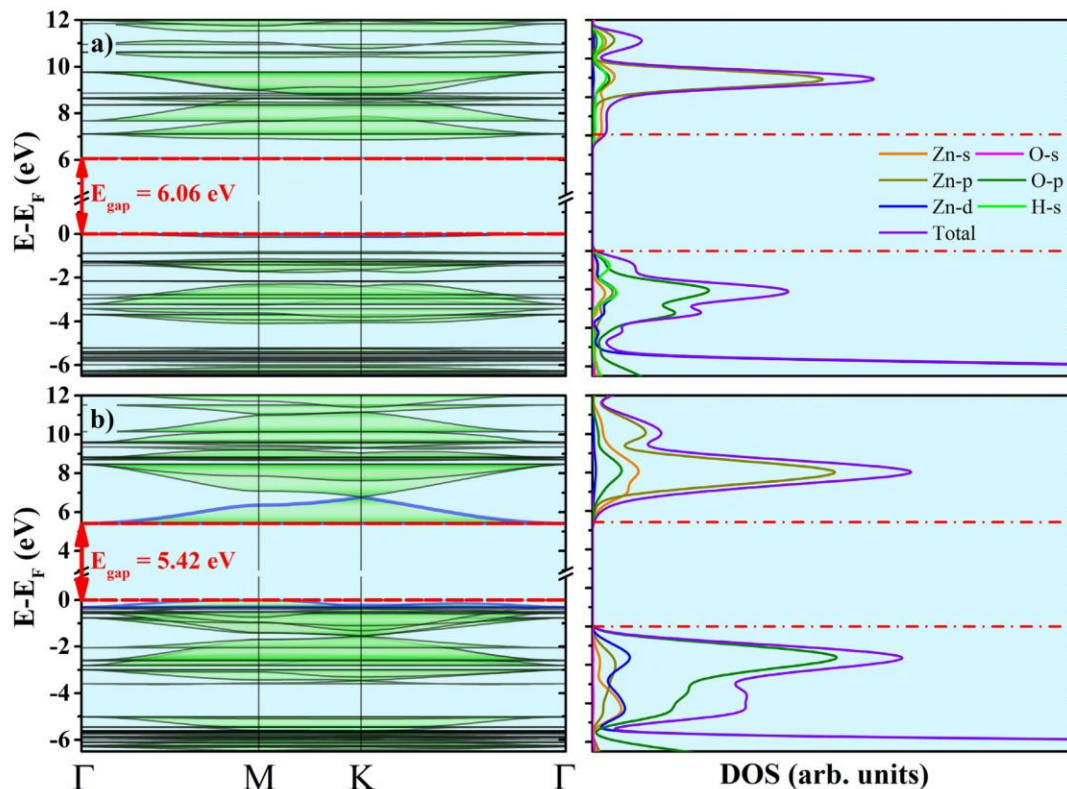


Fig. 2. Band structure and DOS of (a) H-gZnO and (b) IGP-ZnO.

ZnO. These maps reveal that the density is more concentrated at the center of the rings and in the nanopore edge area, in particular in the IGP-ZnO. Therefore, the structures favor the adsorption of the molecules that are electronic density attractors, such as NO_2 , N_2 , CO , CO_2 , NH_3 , and others [15].

The bandgap energy of H-gZnO and IGP-ZnO is 6.06 and 5.42 eV, respectively, which is higher than gZnO (4.55 eV), and other ZnO structures [16]. Fig. 2 shows the band structures and density of states (DOS) of the nanosheets. Minor differences were observed in the band structures and DOS of the new nanosheets when compared to gZnO. The selected atomic orbitals for the nanosheets indicated that the valence band consisted mainly of O $2p_z$ -orbitals, while the conduction band had a dominant influence for the Zn s-orbitals. For H-gZnO, the contribution of the H-s orbital is small in comparison to the other atoms, along with all analyzed energy ranges. The major 3d contributors are $3d_{xy}^2$ and $3d_{xy}$ at $\sim -1\text{eV}$ for H-gZnO, while for the IGP-ZnO the major contributor is $3d_{yz}$ at $\sim -6\text{eV}$. This difference can direct influence in the doping and adsorption processes.

The elastic constants, Young's modulus (Y), and Poisson's ratio (ν) are shown in Table 1. The IGP-ZnO has higher constants than

Table 1
Elastic constants (C_{ij} , GPa), Young's modulus (Y, GPa), and Poisson's ratio (ν) of ZnO nanosheets.

	C_{11}	C_{12}	Y	ν
gZnO	313.59	202.24	183.16	0.65
H-gZnO	105.99	48.98	83.36	0.46
IGP-ZnO	250.70	135.54	177.43	0.54

the H-gZnO, meaning that the IGP-ZnO is more rigid over-compression in all directions; and also indicates that it has a higher Y and ν than H-gZnO. Compared to the gZnO, the IGP-ZnO has a smaller ν indicating higher resistance to deformation on the transversal direction. Moreover, only H-gZnO exhibit piezoelectricity (0.07 C.m^{-2}). This can be explained due to the H-gZnO has the presence of hydrogen, which generates a difference in the surface polarizability. Details about the mechanical stability can be found in the Supplementary Material.

The structural stability was checked with the absence of imaginary frequencies (see Table S1), and the vibrational properties were measured based on the Raman spectra, and the main active vibrational modes are depicted in Fig. 3. The H-gZnO has thirty active modes, where the most intense modes are related to the hydrogen stretching vibration, while the IGP-ZnO has ten active modes. As far as we know, the organized H-gZnO and IGP-ZnO have not been synthesized yet, and this analysis intends to provide a reference for future experimental research, serving as a basis for comparison of the experimental and theoretical Raman spectra of those structures.

It is known that PG and PBN spontaneously interconvert into GP and IGP-BN [5], when a dehydrogenate process occurs. Therefore, to verify that the interconversion also occurs for the H-gZnO, a study of dehydrogenated H-gZnO (dH-gZnO) was made. After the full optimization process, it was observed that dH-gZnO spontaneously interconverts into IGP-ZnO (see Fig. S2). The hexagonal rings alternately rotate by $\sim 30^\circ$, the lattice parameter contracts by $\sim 6\%$, a square ring formation is observed, and causes a contraction of $\sim 26\%$ in the pore diameter. The vibrational modes of the IGP-ZnO generated by the interconversion process have the same

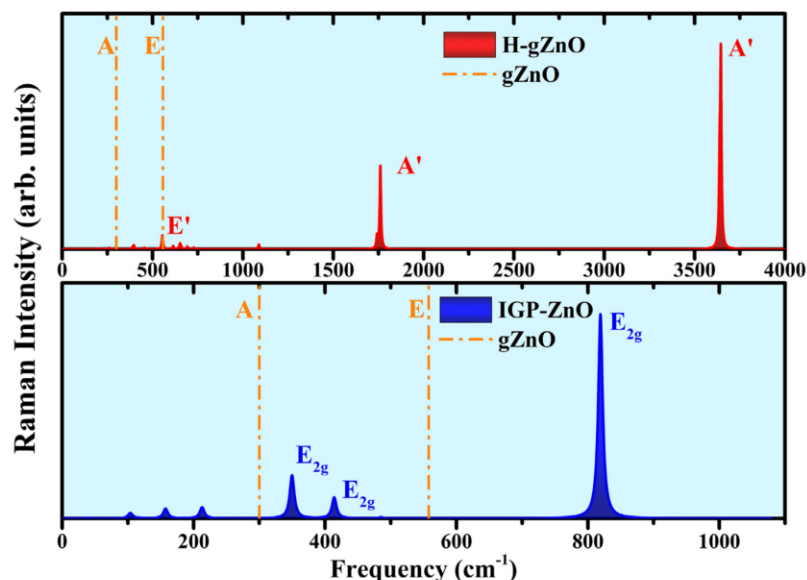


Fig. 3. Raman spectra of H-gZnO and IGP-ZnO.

pattern as presented before. This analysis confirms the stability of the IGP-ZnO structure.

Therefore, both 2D ZnO nanosheets are stable and can be applied in many electronic devices that require wide bandgap energy, besides act as a nanofilter for medium/large molecules. Also, many graphene-like structures have been proposed as anode in lithium batteries, and the structural organization of IGP-ZnO and H-gZnO can facilitate the redox reactions in these systems.

CRediT authorship contribution statement

Guilherme S.L. Fabris: Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Naiara L. Marana:** Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. **José A. S. Laranjeira:** Data curation, Visualization. **Elson Longo:** Funding acquisition. **Julio R. Sambrano:** Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work is supported by FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), Brazil (2019/08928-9, 2016/25500-4, 2019/12430-6, 2013/07296-2). Guilherme S. L. Fabris thanks the postdoc scholarship financed by CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), Brazil, Finance Code 001.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128067>.

References

- [1] S. Vyas, A short review on properties and applications of ZnO based thin film and devices, *Johnson Matthey Technol. Rev.* (2019), <https://doi.org/10.1595/205651320X15694993568524>.
- [2] H. Wang, Q. Pan, Y. Cheng, J. Zhao, G. Yin, Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2851–2855, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.019>.
- [3] G.Q. Lu, X.S. Zhao, *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, 2003. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10329-006-0189-5>
- [4] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision, *Chem. Commun.* (2009) 6919, <https://doi.org/10.1039/b915190g>.
- [5] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, J.R. Sambrano, Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride, *J. Solid State Chem.* 258 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.025>.
- [6] X. Su, G. Duan, Z. Xu, F. Zhou, W. Cai, Structure and thickness-dependent gas sensing responses to NO₂ under UV irradiation for the multilayered ZnO micro/nanostructured porous thin films, *J. Colloid Interface Sci.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.055>.
- [7] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (7) (1993) 5648–5652, <https://doi.org/10.1063/1.46491310.1063/1.464913>.
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [9] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* (2018), <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [10] J.E. Jaffe, A.C. Hess, Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7903–7909, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>.
- [11] J. Baima, A. Erba, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Beryllium oxide nanotubes and their connection to the flat monolayer, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 12864–12872, <https://doi.org/10.1021/jp402340z>.
- [12] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow, Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 451–459, <https://doi.org/10.1002/jcc.23153>.

- [13] S. Casassa, A. Erba, J. Baima, R. Orlando, Electron density analysis of large (molecular and periodic) systems: a parallel implementation, *J. Comput. Chem.* 36 (2015) 1940–1946, <https://doi.org/10.1002/jcc.24033>.
- [14] N.L. Marana, S. Casassa, E. Longo, J.R. Sambrano, Structural, electronic, vibrational, and topological analysis of single-walled zinc oxide nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 6814–6823, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11905>, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11905.s001>.
- [15] S. Blankenburg, M. Bieri, R. Fasel, K. Müllen, C.A. Pignedoli, D. Passerone, Porous graphene as an atmospheric nanofilter, *Small*. 6 (2010) 2266–2271, <https://doi.org/10.1002/sml.201001126>.
- [16] Y. Miao, Z. Wang, H. Zhao, Q. Chen, H. Wang, M. Wan, L. Chen, K. He, Q. Wang, First principles studied tunable electronic and optical properties of 2D honeycomb ZnO monolayer engineered by biaxial strain and intrinsic vacancy, *Mater. Sci. Eng.: B* (2020) 114517, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114517>.

8.3. Morphological Transformation Network of Nanoparticles via DFT Simulations



pubs.acs.org/crystal

Article

Morphological Transformation Network of Nanoparticles via DFT Simulations

J. A. S. Laranjeira, G. S. L. Fabris, M. M. Ferrer, A. R. Albuquerque, and J. R. Sambrano*

Cite This: *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 4600–4611

Read Online

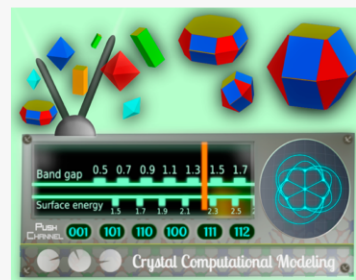
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The development and advancement of nanomaterials engineering have become essential points in the goal of designing new materials with applications of particular interest. Therefore, computer simulations at the atomic level have the upper hand in being able to predict the behavior, shapes, and properties of materials. In this sense, a new theoretical methodology was developed to run a complete analysis of the morphological transformation network of nanoparticles through a roadmap, in addition to establishing a direct relationship between computational models and real particles, beginning with the surface characteristics. This procedure includes the assessment of the electronic characteristics of nanoparticles as a function of the exposed surface area contribution of each nanoparticle, and it also unravels essential questions regarding the morphological contribution to the properties of this system. For the application of this methodology, the transition-metal molybdate CdMoO_4 was chosen as the probe system. A computational routine able to estimate the electronic properties of nanoparticles according to the different nanoparticle morphologies was also performed.



INTRODUCTION

Small-scale particulate systems have gained attention in the past decade because their properties are strongly dependent on size and morphology.^{1,2} The fine-tuning of the surface characteristics of particles as a function of the different synthesis methods can dramatically modify the properties.^{3,4} These morphological modifications may optimize material properties, or even direct the material to different applications.^{3–5} At this point, it is important to emphasize that the changes in the shape of particles modify the relative amount of different exposed surface areas. Therefore, the realm of the mechanisms that influence the morphological transformations is considered an important factor for property control.

In this sense, and from an experimental point of view, it is highly complex to separately determine the characteristics of different surfaces. The greater the number of types of surfaces that make up the particle, the higher the complexity. Thus, theoretical support regarding the surface details of a specific system, including the particle shape information, may clear up significant questions about the influence of the morphology on the properties.

In previous studies, our group used a scheme of morphological modification according to the surface energy perturbation of metal oxides.^{6,7} This scheme provides quantitative information regarding the energetic modification involved in morphological variations between particles of different shapes. More specifically, it is possible to evaluate the percentage of contribution of different kinds of surfaces from the adjustment of their stability.

In general, the articles dealing with simulations of morphological transformations of nanoparticles have not adopted a single and rational strategy. They are limited to describing particular cases, comparing the simulated morphologies to experimentally obtained particles. However, these methodologies suggest the incorporation of more elaborate computational and mathematical methods, in order to better understand the network of morphological transitions in real systems. Such an implementation allows the conception of an innovative way of seeing the growth control and morphological modulation of crystalline materials.

On the basis of the points mentioned above, this study aims to carry out a novel strategy to run a complete analysis of the morphological transformation network of nanoparticles with a roadmap, taking as an example the particular case of the CdMoO_4 metallic molybdate. Therefore, for the first time, an effective way of calculating and quantitatively comparing the electronic structure differences as a function of the nanoparticle shape is proposed. These results were used to design a detailed guide regarding all possible morphological transformations and the respective changes in the electronic

Received: March 27, 2020

Revised: May 30, 2020

Published: June 5, 2020



structure, aiming for an easy way of comparison with real systems.

■ PROBE SYSTEM

Metal molybdates of the scheelite structure (MeMoO_4 , Me = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, etc.) are examples of cases in which the evaluations of its properties are always related to the surfaces and morphological characteristics of its nanoparticles.^{8–10} This family of compounds is considered an attractive group of materials due to their potential of application in several fields, such as catalysis, photoluminescence, scintillation, sensor, corrosion inhibition, and batteries.^{11–18}

Among the scheelite structure molybdates, CdMoO_4 stands out as an exciting material mainly for photoluminescence and photocatalysis purposes,^{19,20} with a wide band gap energy of ~ 3.25 eV.²¹ Several synthesis methods have been applied to CdMoO_4 , which include coprecipitation, solvothermal methods (conventional and microwave-assisted), and microemulsion-mediated sonochemical methods,^{22–24} which result in particles with high structural diversity. On the other side, there are few quantum-theoretical studies devoted to CdMoO_4 . Among them, Abraham et al.²⁵ performed a comparative study of the optical and electronic properties of CdMoO_4 and CdWO_4 using a linearized augmented plane wave method (LAPW) with a Perdew–Wang functional²⁶ via density functional theory (DFT). In the aforementioned study, the obtained properties were correlated with the coordination difference of the molybdenum and tungsten ions. Madhusudan et al.¹⁰ used a plane-wave method with the PBE functional²⁷ to describe the electronic structure of CdMoO_4 , in order to assist in the explanation of its photocatalytic activity. Wang et al.²⁸ performed a molecular-cluster model within the framework of the fully relativistic self-consistent Dirac–Slater theory to study CdMoO_4 . They observed new absorption bands when F-type centers were added to the structure. Xi-En and co-workers²⁹ determined the electronic structure of CdMoO_4 with the insertion of Mn^{2+} as a dopant in the Cd sites using a relativistic self-consistent discrete variation embedded cluster method.

However, as far as we know, there have been no theoretical studies regarding the electronic characteristics and morphological transformation of CdMoO_4 surfaces.

The understanding of the contribution of each surface linked to the morphology of the material requires an accurate computational model to assess the relative stability, as well as the structural and electronic properties of common CdMoO_4 surfaces.

■ COMPUTATIONAL PROCEDURE

CdMoO_4 belongs to the scheelite family with a tetragonal cell and space group $I4_1/a$ (symmetry C_{4h}^2) with two formula units per primitive cell. The lattice parameters are $a = b = 5.156$ Å and $c = 11.196$ Å, the angles are $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, and the atom sites in fractional coordinates are Cd (0.000, 0.250, 0.625), Mo (0.000, 0.250, 0.125), and O (0.240, 0.091, 0.042).³⁰ In this structure (see Figure 1), the Mo site is tetracoordinated by oxygen atoms, which form a $[\text{MoO}_4]$ cluster in a tetrahedral configuration, while the Cd atoms share corners with eight adjacent oxygen atoms of the $[\text{MoO}_4]$ cluster to form a $[\text{CdO}_8]$ cluster.

The computational simulation of the CdMoO_4 was done using the periodic density functional theory (DFT) implemented in the CRYSTAL17 package.³¹

Better practices in DFT simulations require a systematic choice of an exchange–correlation functional. It is well-known that even though many functionals exist in the literature, some of them can describe

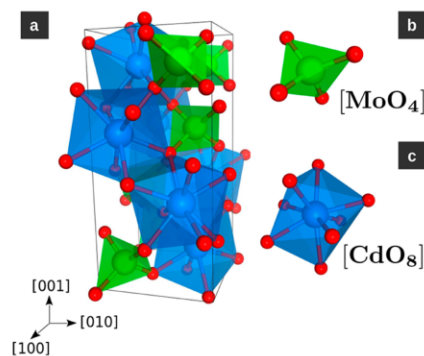


Figure 1. (a) Conventional CdMoO_4 unit cell (b) tetragonal $[\text{MoO}_4]$ and (c) octahedral $[\text{CdO}_8]$ clusters shown in green and blue, respectively.

only the structural or electronic parameters with accuracy, not always both at the same time, which leads to an underestimation of some properties: for example, the case of the generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA). This shows that the choice of the functional has a fundamental role in the realistic description of the properties of the materials in DFT simulations.^{32,33} In the literature, it is possible to find some studies that compare how much some functionals can be accurate to describe the electronic, structural, and vibrational properties of the materials.^{34,35}

Recently, Gomes et al.³³ showed that the precision to describe structures can be better approximated if a basis set optimization is used together with the hybrid functional modulation of the Hartree–Fock exchange term.

In order to select the best combination of the functional and basis set for a description of the structural and electronic properties of CdMoO_4 , a set of calculations was previously done with a wide range of functionals and basis sets, which are available on the CRYSTAL webpage (<https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>). The structural parameters and band gap energies of all tested functionals with the TZVP,³⁶ 8-411d1,³⁷ and 311(d31)G³⁸ basis sets for Cd, O, and Mo centers are depicted in Figure S1 in the Supporting Information. According to Figure S1, all functionals present a high precision in the lattice parameters, with a deviation of less than 3%; meanwhile for the band gap energy (E_{gap}) there is a higher deviation, around 40%, depending on the functional used. Meanwhile, it was observed that the WC1LYP functional describes the structural parameters and band gap energy with the best average precision of the experimental reference system.

Even with good theoretical results, the adjustment of the exchange and correlation parameters can also provide a better approximation to the experimental parameters.³⁹ The standard WC1LYP functional is described by the following equation: $E_{\text{xc}} = 0.84E_{\text{xc}}^{\text{WC}} + 0.16E_{\text{xc}}^{\text{HF}} + E_{\text{c}}^{\text{LYP}}$, where $E_{\text{xc}}^{\text{WC}}$ is the WC exchange functional, $E_{\text{xc}}^{\text{HF}}$ the HF exchange functional, and $E_{\text{c}}^{\text{LYP}}$ the LYP correlation functional. As described in the equation, the WC1LYP functional has a contribution of 16% of the HF exchange functional term. Therefore, a routine of modification of this contribution was performed, reducing the $E_{\text{xc}}^{\text{HF}}$ parameter and increasing the percentage of $E_{\text{xc}}^{\text{WC}}$ to the compensation; thus, the contribution of 12% for the $E_{\text{xc}}^{\text{HF}}$ described electronic and structural results closer to the experimental data.

In our simulations, the precision of the convergence criteria for bielectronic integrals was controlled by a set of five thresholds (10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-16}). These five parameters represent the overlap and penetration for Coulomb integrals, the overlap for HF exchange integrals, and the pseudo-overlap, respectively. The shrinking factor (Pack–Monkhorst and Gilat net) was set to 8.

The bulk structure was characterized as a minimum by diagonalizing the Hessian matrix concerning atomic coordinates and unit cell

parameters and analyzing the vibrational modes at the Γ point using the numerical second derivatives of the total energies. The convergence was checked on gradient components and nuclear displacements with tolerances on their root-mean-square set to 0.0001 and 0.0004 au, respectively, for both bulk and surfaces.

Beyond the bulk, surfaces were also simulated with lower Miller indices: (001), (100), (101), (110), (111), and (112). The definition of the most stable terminations of each direction was performed on the basis of the tests of all possible terminations, taking into account the stoichiometry and symmetry conditions. To better understand the structural behavior of our system, the morphology of the nanoparticle was determined using the classical Wulff construction theory, where we can relate the E_{surf} value with the distance of the normal planes (hkl) to the crystal center.⁴⁰ The surface energy (E_{surf}) can be defined as $E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}})/2A$, where E_{slab} is the total energy per unit cell of the slab in the (hkl) direction, E_{bulk} is the total energy of the bulk per molecular unit, n is the number of layers, and A is the surface unit cell area. The use of the Wulff theory to describe nanoparticles and mapping the possible crystal growth in different conformations.^{41,42}

The surface energies (E_{surf}) as a function of the number of layers (or molecular units) are shown in Figure S2. This figure shows the E_{surf} values of the (001), (100), (101), (110), (111), and (112) surfaces presented convergence in slab models from 10, 12, 8, 8, 14, and 8 molecular units, respectively. Also, it is important to observe that all DFT calculations performed here are without inclusion of solvent effects.

The band structure and density of states (DOS) were analyzed, using the same k -point sampling employed for the diagonalization of the Fock matrix in the optimization process along the high-symmetry Brillouin zone path.

The planar distortion density (ρ_D) of the polyhedra [CdO_8] and [MoO_4] as a function of the position of the central atom of the polyhedron was calculated according to eq 1

$$\rho_D = \frac{D_j^{\text{slab}}/D_j^{\text{bulk}}}{A} \quad D_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right| \quad (1)$$

where D_j is the distortion index of the j th polyhedron, A is the area of the bidimensional unit cell, d_i is the distance of the oxygen to the central atom of the polyhedron, and $\langle d \rangle$ is the average M–O bond length in the polyhedron. The bulk polyhedron distortion was used as a reference ($D_{[\text{CdO}_8]} = 1.8 \times 10^{-3}$ and $D_{[\text{MoO}_4]} = 2.0 \times 10^{-4}$).

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 depicts the structural parameters and the band gap energy (E_{gap}) values calculated with the standard WC1LYP functional after the Fock-exchange percentage adjustment. Some experimental data of lattice parameters and optical band gap energies, including the percentage of deviation of the theoretical results in comparison to the experimental results, can also be found in the table.

Table 1. Lattice Parameters (Å) and Band Gap Energies (eV) for WC1LYP and WC1LYP (12%)^a

functional	$a = b$	c	E_{gap}
WC1LYP ^b	5.191 (0.84)	11.200 (0.15)	3.64 (12.00)
WC1LYP (12%) ^b	5.198 (0.97)	11.196 (0.12)	3.28 (0.92)
exptl ^{c,43}	5.148	11.183	3.25
exptl ²⁰	5.148	11.183	3.42, 3.49
exptl ²¹	5.148	11.183	3.31
exptl ⁴⁴	5.156	11.196	3.17, 3.22, 3.25, 3.16

^aThe values in parentheses indicate the percent differences in comparison to the experimental values. ^bThis work. ^cReferential values compared to the theoretical models.

According to Table 1, the new parametrization of the WC1LYP estimated an $E_{\text{gap}} = 3.28$ eV, very similar to the experimental samples, with an error of 0.92%. The standard WC1LYP was also added to highlight the improvement of the performed parametrization. In addition, the lattice parameters were reproduced with good accuracy with the experimental parameters.

The band structure (Figure S3) shows an indirect band gap energy between the Γ –X points. In addition, the conduction band (CB) region shows a sparse character in comparison to the valence band (VB). In a general way, the DOS depicts a higher contribution of O states in the VB region near the prohibited zone, and the Mo states in the CB.

Figure 2 shows a side view of the outermost layers of the (001), (112), (110), (101), (100), and (111) surfaces after structural relaxation, including the atomic coordination of the exposed ions and the respective clusters.

In the surface models, it is possible to observe that the outermost layers of (001) and (112) surfaces (Figure 2a,b) are composed of [CdO_6] and [MoO_4] clusters, the (101), (110), and (100) surfaces (Figure 2c–e) are composed of [CdO_5] and [MoO_4] clusters, and the (111) surface (Figure 2f) is composed of [CdO_5] and [MoO_6] clusters. Therefore, in all models, the outermost Cd-centered clusters have coordination lower than those under the bulk condition ([CdO_8]). On the other hand, the outermost Mo-centered clusters remain in their original bulk coordination, except for the (111) surface, where there is the presence of [MoO_5] clusters. This coordination difference in the Mo–O cluster suggests a considerable local change, since the site occupied by Mo atom tends to a covalent character.

It is important to highlight that the (112), (100), (110), and (111) surfaces contain dangling bonds: i.e., singly bonded oxygen atoms. Therefore, additional optimization calculations for the (112), (110), and (100) surfaces were performed. Furthermore, (2×2) supercell models were built, enabling an increase in the degrees of freedom for the polyhedral distortion and atom migration in the optimization process. The results showed that, in all supercell models, the final structure is the same as that initially reported (1×1). In particular, Figure S4 depicts the (112) surface with the initial and final geometries and respective optimization step energies, highlighting the oxygen migration from the molybdenum to the cadmium polyhedron.

Table 2 depicts the surface energies (E_{surf}), slab thicknesses (L), surface areas, and E_{gap} values (relaxed and nonrelaxed) of all surfaces.

From Table 2, it is possible to observe that the surface stability order after optimization is (001) > (112) > (101) > (110) > (100) > (111). We cannot fail to emphasize the importance of the optimization process, since the order of stability of nonoptimized surfaces is different and may lead to wrong conclusions.

Figure 3 shows the details of the evaluation of the polyhedral distortion density as a function of the slab thickness of all surface models. These data provide a basis for understanding the relative surface stability. In this analysis, the distortion increases from the core toward the outermost layers for all surfaces. However, the polyhedral distortion in the (111) surface is spread over several layers, which also contributes to its higher surface energy. The additional coordination of the surface [MoO_4] clusters and the distortions of the entire (111)

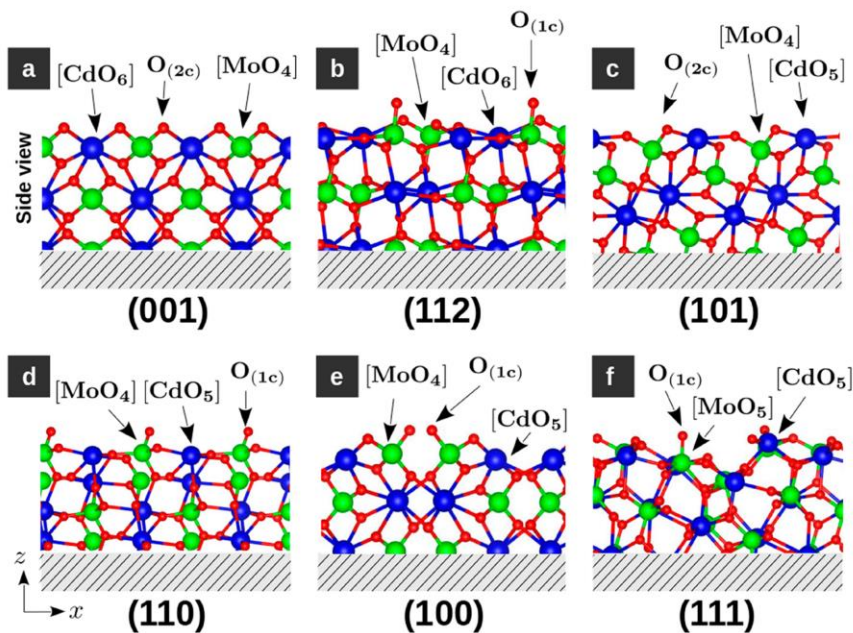


Figure 2. Side view of the outermost layers of CdMoO₄ surfaces (a) (001), (b) (112), (c) (101), (d) (110), (e) (100), and (f) (111) after structural relaxation. The local cluster and atomic coordination are indicated, where the green, blue, and red spheres represent Mo, Cd, and O atoms, respectively.

Table 2. $E_{\text{surf}}^{\text{unrelax}}$ (J/m²) and $E_{\text{surf}}^{\text{relax}}$ (J/m²) Surface Energies, before and after Optimization, Respectively, Thicknesses (L , Å), Unit Cell Areas (A , Å²) and Band Gap Energies (E_{gap} , eV) of the CdMoO₄ Surfaces

surface	$E_{\text{surf}}^{\text{unrelax}}$	$E_{\text{surf}}^{\text{relax}}$	L	A	E_{gap}
(001)	0.63	0.50	27.12	27.02	3.25
(112)	2.07	0.53	15.82	49.24	3.33
(101)	1.00	0.57	17.03	32.09	3.43
(110)	2.66	0.64	15.48	41.17	3.34
(100)	1.51	0.78	20.89	58.22	3.05
(111)	2.19	0.98	11.38	86.66	3.01

surface models show a symmetry breaking and, consequently, induce spontaneous polarization between building blocks.

In order to study BaMoO₄,⁹ CaMoO₄,⁴⁵ and PbMoO₄,⁴⁶ the surface modeling and the morphological evaluation of molybdates in the scheelite phase were also performed by other researchers. In those papers, it is possible to observe that the (101) surface is among the most unstable surfaces in these kinds of structures. This difference is due to the two possible stoichiometric and symmetric terminations of the (101) surface with a relatively significant difference in E_{surf} values. Therefore, the cited studies presented the O-terminated surface, followed by the Mo layer, which proved to be unstable in our models. Our configuration, depicted in Figure 2c, classified the (101) among the most stable surfaces. The E_{gap} values of the surfaces (see Table 2) are also essential advantages of the models, providing a better correlation of our schemes with the properties. The (001) surface was the one with the closest bulk E_{gap} . On the other hand, the (100) and (111) surfaces showed a decrease in the E_{gap} values, and the (110), (112), and (101) surfaces revealed an increase in

the E_{gap} values. Figure 4 illustrates the projected DOS of all modeled surfaces in comparison to the DOS of the CdMoO₄ bulk.

From the density of states, it is possible to observe that the band gap energy of the surfaces ranges from 3.01 to 3.43 eV, with $\Delta E_{\text{gap}} = 0.42$ eV. In general, the valence bands (VB) of all surfaces are dominated by the oxygen states, and the conduction bands are made for the molybdenum states followed by oxygen states. In addition, it is interesting to observe that the maximum of the VB of the (101) surface has the highest energy; therefore, it is the one that should determine the maximum of the nanoparticle valence band containing it (see Figure 9).

The band alignment and the electrostatic isosurface potential of the surfaces can be seen in Figure 5.

The surface electrostatic potential (Figure 5a–f) shows a clear difference between the charge densities of the surfaces under ideal conditions. The (112) surface has the smallest positive density in the exposed regions, which suggests a favorable interaction with cationic systems. On the other hand, the (101) surface has the smallest negative density in the exposed regions, which indicates an opposite interaction characteristic in comparison to the (112) surface. The (100) surface shows an unusual behavior with continuous positive regions interspersed with continuous negative regions. The information described in Figure 5a–f requires a case by case assessment in comparison to the experimental system, in order to aid in the understanding of the interaction mechanisms with the environment. In addition to the interaction behavior, Figure 5g gives a comparison of the band displacements among all surfaces. The two dashed lines indicate the $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ and $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ redox potentials. It is possible to observe that the bottom of the CB of the (101) surface is the only value higher

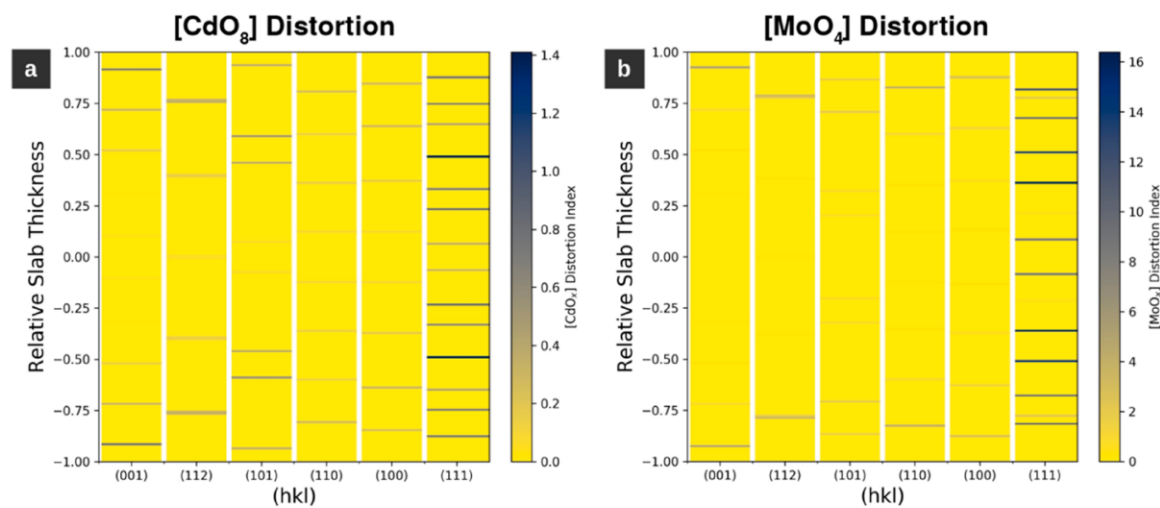


Figure 3. Density of polyhedral distortion (ρ_p) as a function of layer deepness for (001), (112), (110), (101), (100), and (111) surfaces. (a) and (b) represent the Cd and Mo polyhedral distortions, respectively. The color scale in each panel (right side) is independent. It ranges from zero when there are no polyhedra in the region, or when the distortion difference from bulk is null (yellow areas), to a maximum distortion value denoted in blue.

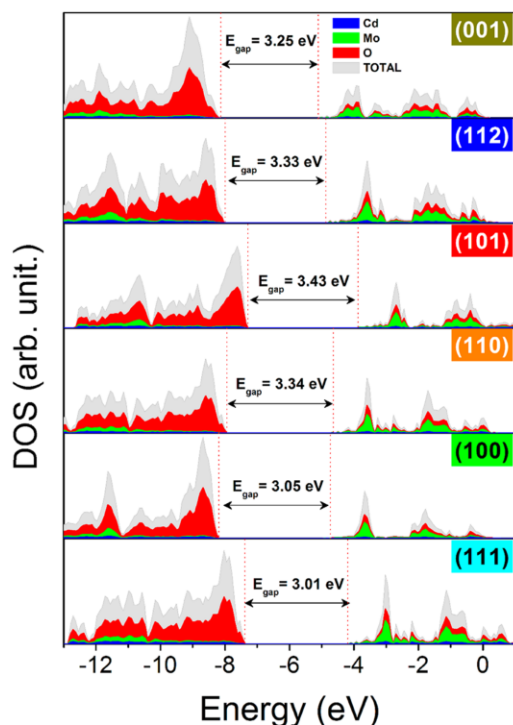


Figure 4. Density of states of CdMoO₄ surfaces (in the stability order, from top to bottom: (001), (112), (101), (110), (100), and (111)).

than the $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ reduction potential. This suggests that this surface can act as a photocatalyst in water splitting. Sethi and co-workers⁴⁷ showed the photocatalytic properties for H₂ production for pure and Ag-decorated CdMoO₄. However, more detailed studies should be performed so as to prove the

existence of the (101) surface in the sample, even though the particles appear to be of octahedral-like morphology composed by such a surface. It is important to emphasize that these values represent the estimated conditions without the influence of external interactions, as an aspect that may drastically modify the surface characteristics. Also, the photocatalytic properties depend on other factors, such as the strong redox reaction capability and high charge separation efficiency.^{48,49}

The determination of the surface energies also allows for morphology estimation using the Wulff method. Figure 6 shows the surface energies, with and without optimization, and the respective Wulff crystals. The surface energies before the slab optimization represent the cutting planes of the unit cell with the same parameters of the bulk.

According to Figure 6, there was a great relaxation of the surfaces, which produced a considerable change in the particle morphology, except for the (001) surface. The morphology before the optimization has only (001) and (101) as exposed surfaces, while the system after the optimization also contains a contribution of the (112) surface, as seen in Figure 6b. As far as we know, there is no evidence of experimental particles of CdMoO₄ with this morphology. However, it is essential to highlight that the ideal morphology represents the system with no environmental influences, and this external interaction needs to be taken into account in order to assess the morphological changes obtained in real experiments. The influence of surfactants, impurity, solvent, temperatures, and other characteristics of different synthetic routes is expected. Therefore, it is possible to impose an energy stabilization or destabilization to circumvent the external potential difference and find all possible morphology pathways, which include the studied surfaces.

Using the expected Wulff crystal from the E_{surf} value (thermodynamic crystal) as a starting point, it is possible to suppose an energy modulation between all surface index (hkl) employing graphs (Figure 7) and elaborate a complete roadmap to the morphological transformations network of crystal shapes. On consideration of our studied surfaces by

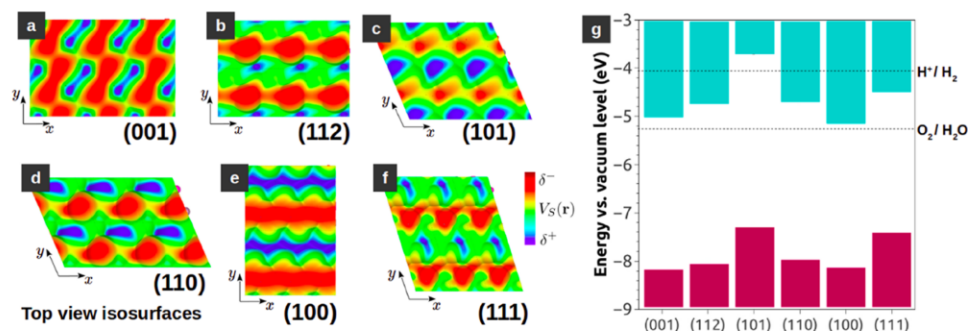


Figure 5. (a–f) Top view of the surface electrostatic potentials ($V_S(r)$) for (001), (112), (110), (101), (100), and (111) surfaces (0.001 au isodensity), respectively, where blue and red denote positive and negative charge densities, respectively. (g) Band alignment scheme (valence band and conduction band energies vs vacuum level) for each surface.

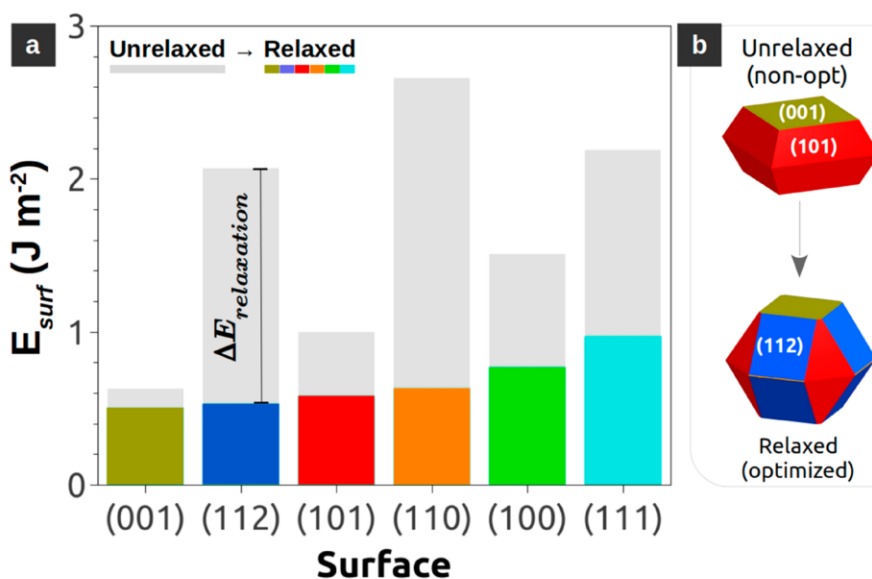


Figure 6. (a) Relaxed surface energies (colored bars) of (001), (112), (110), (101), (100), and (111) planes. The relaxation energy is the difference between the E_{surf} values of fully relaxed slabs and truncated slabs (unrelaxed slabs) and may be easily seen as the height of the gray bars on the panel. (b) Theoretical morphology, according to unrelaxed (top) and relaxed surfaces (bottom).

DFT, it is possible to build a graph $G = (V, E, \phi) = (7, 21, 6)$, where V is the number of vertices (denoted v_1-v_7), E is the number of edges (e_1-e_{21}), and ϕ is the incident function (constant) of the vertices. With the exception of the central vertex (v_7), which is the thermodynamic crystal, each vertex (v_1-v_6) represents a Wulff crystal built to expose the highest percentage area of a specific cutting plane (hkl). The edges represent the modification paths of the crystal shape between two vertices.

The diagrams of Figure 7 can be illustrated with the crystals arranged systematically if, instead of the surface energy values $E_{(hkl)}$ of each surface, we use the ratio (dimensionless) between these and those of lower value $\Gamma_{(hkl)}$ (eq 2). In this way, each crystal can be associated with a vector $\gamma^T(1 \times 6)$ whose elements $\Gamma_{(hkl)}$ are obtained by the product of the vector associated with the thermodynamic crystal, $\gamma_{DFT}^T(1 \times 6)$ and the diagonal matrix of modification $\tau(6 \times 6)$, eq 3. The elements of the vector γ^T , eq 4, are enough to elaborate the

crystals in the vertices and any position of the edges (Figure 8b–d).

$$\Gamma_{(hkl)} = \frac{E_{(hkl)}^{relax}}{E_{(001)}^{relax}} \quad (2)$$

$$\gamma^T = \gamma_{DFT}^T \tau = [\Gamma_{(001)} \quad \dots \quad \Gamma_{(111)}] \begin{bmatrix} \tau_{(001)} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \tau_{(111)} \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\gamma^T = [\Gamma_{(001)} \quad \Gamma_{(112)} \quad \Gamma_{(101)} \quad \Gamma_{(110)} \quad \Gamma_{(100)} \quad \Gamma_{(111)}] \quad (4)$$

Since the reference crystal (v_7) is that obtained by the DFT calculation, its modification matrix is the identity matrix. For the other vertices (v_1-v_6), the modification matrix corresponds to the related matrices to the variation of one surface energy at a time to reach the highest value of $\Gamma_{(hkl)}$ to the maximum

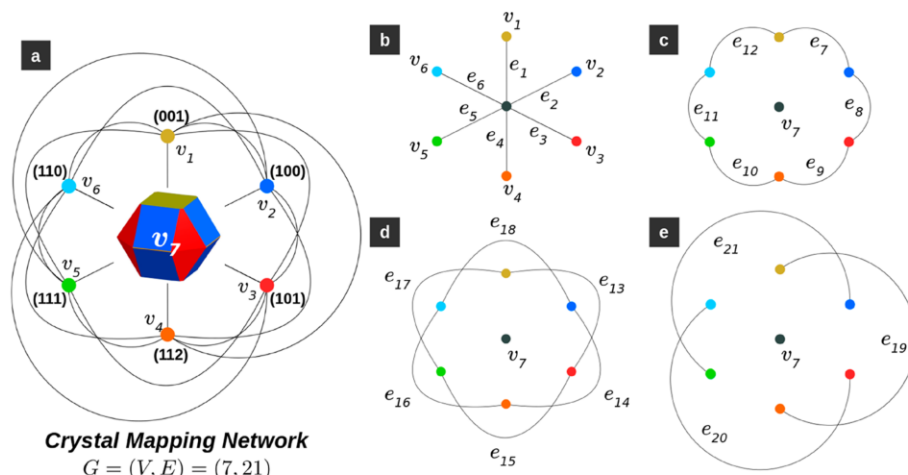


Figure 7. Crystal morphological diagram network represented as the graph $G = (7, 21)$, where (a) six vertices (v_1 – v_6) describe the morphologies in which a selected (hkl) surface is predominantly exposed and one central node (v_7) represents the thermodynamic crystal. (b) Edges e_1 – e_6 representing the path that links the thermodynamic crystal directly to crystals v_1 – v_6 . The links between (c) the next neighbor (e_7 – e_{12}), (d) the second neighbor (e_{13} – e_{18}), and (e) the third neighbor (e_{19} – e_{21}) of idealized crystals are represented by the edges that avoid the thermodynamic crystal (v_7).

surface area exposure in each vertex of the graphs (Figure 8f). In the case of the v_2 , v_3 , and v_7 vertices, the intersection among the (112), (101), and (111) cutting planes, respectively, allows for obtaining the shape with 100% exposure of a single plane when $\Gamma_{(112)} = 0.55$, $\Gamma_{(101)} = 0.42$, and $\Gamma_{(111)} = 0.31$. To the v_1 , v_4 , and v_5 vertices having only one exposed plane, their energies related to the (001), (110), and (100) planes, respectively, should tend to zero ($\Gamma_{(hkl)} \rightarrow 0$), and the crystals would be 2D films without thickness. Therefore, the truncated criteria for the modification matrix values were those that led to only two exposed surfaces in the v_4 ($\Gamma_{(110)} = 0.58$) and v_5 ($\Gamma_{(100)} = 0.43$) vertices, and three surfaces in v_1 ($\Gamma_{(001)} = 0.40$).

After the criteria for the growth of the nanoparticles in the vertices of the graph were defined, the characteristic nanoparticle of each edge was determined for the midpoint, where the weights ω_i of each vertex are equal and are represented in Figure 8a–d. In this sense, the elements of the shape modification matrices for the edges, which connect the i and j vertices, $\langle \tau \rangle_{\text{edge}}^i$ have a coefficient given by the weighted arithmetic mean (eq 5)

$$\langle \tau \rangle_{\text{edge}}^i = \frac{\omega_i \tau_i + \omega_j \tau_j}{\omega_i + \omega_j} \quad (5)$$

Figure 8g shows the adjacency matrix that generates the vertices responsible for connecting the pair v_i and v_j vertices. As an example, Figure 8h shows an e_4 edge that connects v_4 and v_7 vertices and their respective crystal shapes at the midpoint.

Another application of the surface matrix energy elements and the Wulff construction is the determination of the DOS of crystal particles, $\rho_{\text{particle}}(\epsilon)$. If a simple additive linear model is assumed on the basis of the contribution of each surface to the electronic structure, it is possible to determine the DOS of the desired morphology. Broadly speaking, the particle DOS can be predicted as shown in eq 6:

$$\rho_{\text{particle}}(\epsilon) = \frac{\sum_{hkl} [A_{hkl}]_{\text{particle}} \rho_{hkl}(\epsilon)}{\sum_{hkl} [A_{hkl}]_{\text{particle}}} \quad (6)$$

where A_{hkl} is the total area of the (hkl) surface in the particle and ρ_{hkl} is the DOS.

An example of the DOS estimation can be seen in Figure 9.

The utility of our entire proposed procedure can be demonstrated by the explanation of certain morphological changes of particles found in the literature. In Figure 10, it is possible to observe experimental CdMoO_4 particles from the literature and their comparison to the theoretical morphologies of our method. In the study by Ren et al.,⁵⁰ different morphologies were obtained using the hydrothermal method with pH control in the reaction environment. In such a study, the precursors were $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolved in water, and the pH was changed using HCl and NaOH. The two different faceted morphologies synthesized by Ren are presented in Figure 10a,b (experimental particles are shown in Figure 10d,e). With our ideal model as a starting point, the morphology of Figure 10a can be achieved by decreasing the relative surface energy $\Gamma_{(001)}$ from 1.00 to 0.70 and $\Gamma_{(101)}$ from 1.16 to 0.42. This point is the first morphology presented by Ren and coworkers, with a pH of 3.5, and the estimated relative surface energies can be found in Figure 10 as indicated by λ_a . The second morphology (pH 4.5) can be achieved by starting from the thermodynamic crystal (v_7) by drastically decreasing the $\Gamma_{(001)}$ to 0.10 (in addition to modification of other relative surface energies, as described by λ_b). In a general way, the morphology path between the first and the second morphology is mainly produced by a decrease in the (001) surface, indicating an increase in OH^- , which acts preferentially on this surface, causing its stabilization. A different morphology was obtained by Gong et al.⁵¹ using a microemulsion method with CdCl_2 and Na_2MoO_4 in n -octane/CTAB/ n -butanol systems, as seen in Figure 10c (experimental particle in Figure 10f). In their study, the particles have an octahedral morphology with high homogeneity. From our thermodynamic crystal, the octahedral morphology can be achieved just by decreasing the $\Gamma_{(001)}$ value from 1.16 to 0.23. The relative energy of this morphology is indicated in Figure 10 by λ_c . Therefore, the method of

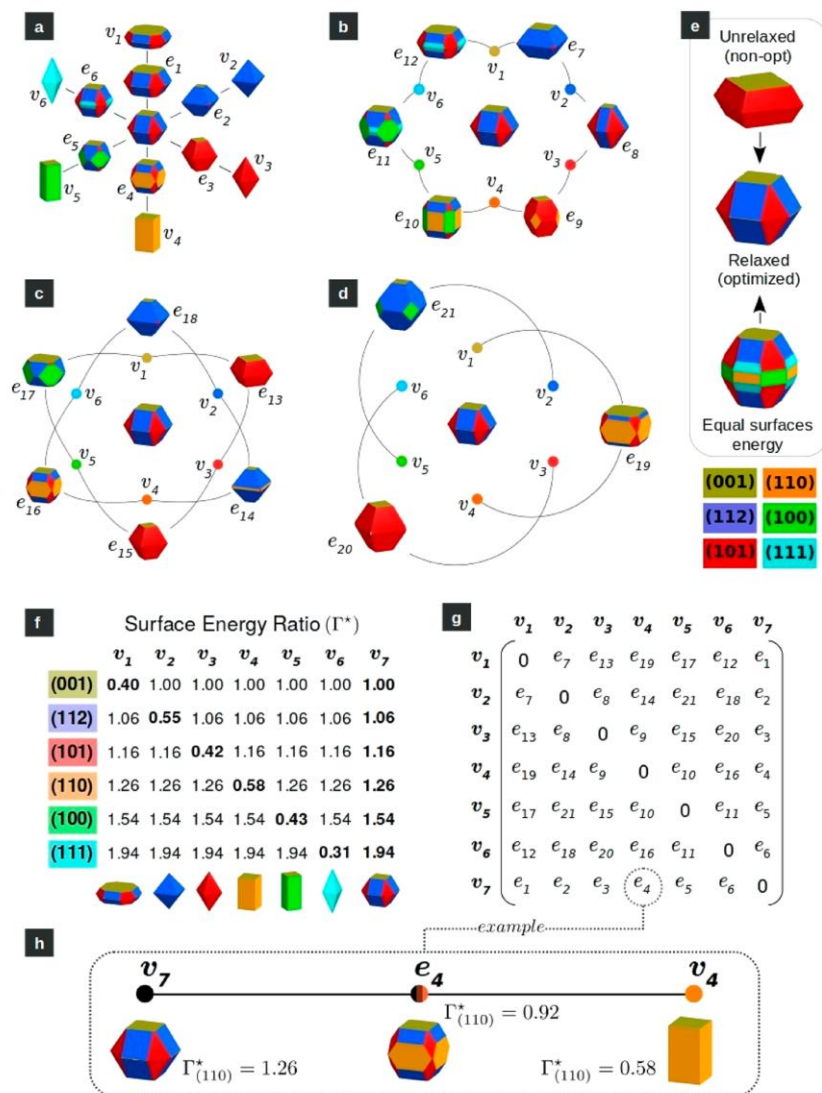


Figure 8. Crystal shapes of CdMoO_4 designed by linking idealized surface energy ratios. All edges (e_1 – e_{21}) represent a continuous energy path that transforms the particles located at the vertices (v_1 – v_7). To ensure a better view of nanoparticles, the mapping network was divided into four panels (a–d), according to the length of a link between the vertices. Two additional theoretical crystals (e) can be designed from the energies of truncated (unrelaxed) surfaces and the crystal spherical-like shape when all of the surfaces have the same energy. (f) Surface energy ratio (taking the (001) surface energy as reference) for the construction of vertices (v_1 – v_7). The 21 edges that connect the vertices (e_1 – e_{21}) can be represented as (g) the lower triangular matrix elements representing the adjacent matrix, from which the continuous transformation of the crystal shape occurs by changing the specific surface energy. (h) For all edges, only the crystal shape at the midpoint (where the relative surface energies are half of their values on vertices) is shown.

microemulsion used by Gong does not stabilize the (001) surface in the order of the microwave method used by Ren. The difference in the $\Gamma^*_{(001)}$ values between these two methods is equal to or greater than 30%.

The total DOS and the contribution of each surface of the discussed particles can also be seen in Figures 10a–c.

This proposed model of calculation is expected to work well for microscopic particles, where the vertices and edges do not play a primordial role in the valence and conduction band levels. The DOS of all particles showed in Figure 10 and all other possibilities that take into account the studied surfaces

described in the present study can be generated by using the program found in the Supporting Information. In such a program, it is only necessary to include the relative percentage of the areas of the system to be assessed. The junction of the possible morphological change paths with the DOS that takes into account the relative exposed surfaces is an essential step for the theoretical understanding of the properties of the solid-state materials at small size scales.

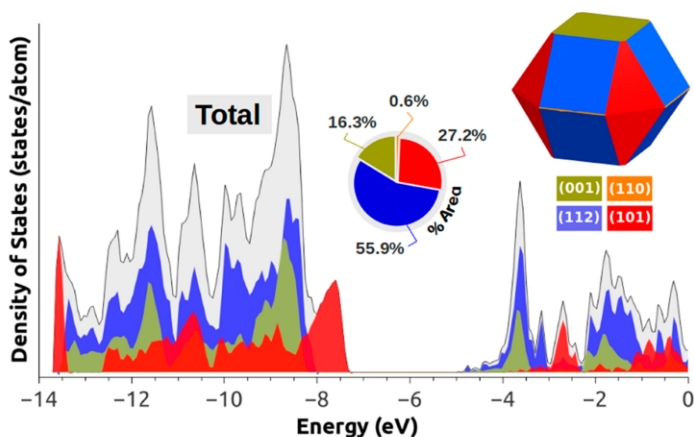


Figure 9. Density of states for each surface present on the thermodynamic crystal balanced by its exposed area and the respective total DOS for the nanoparticle.

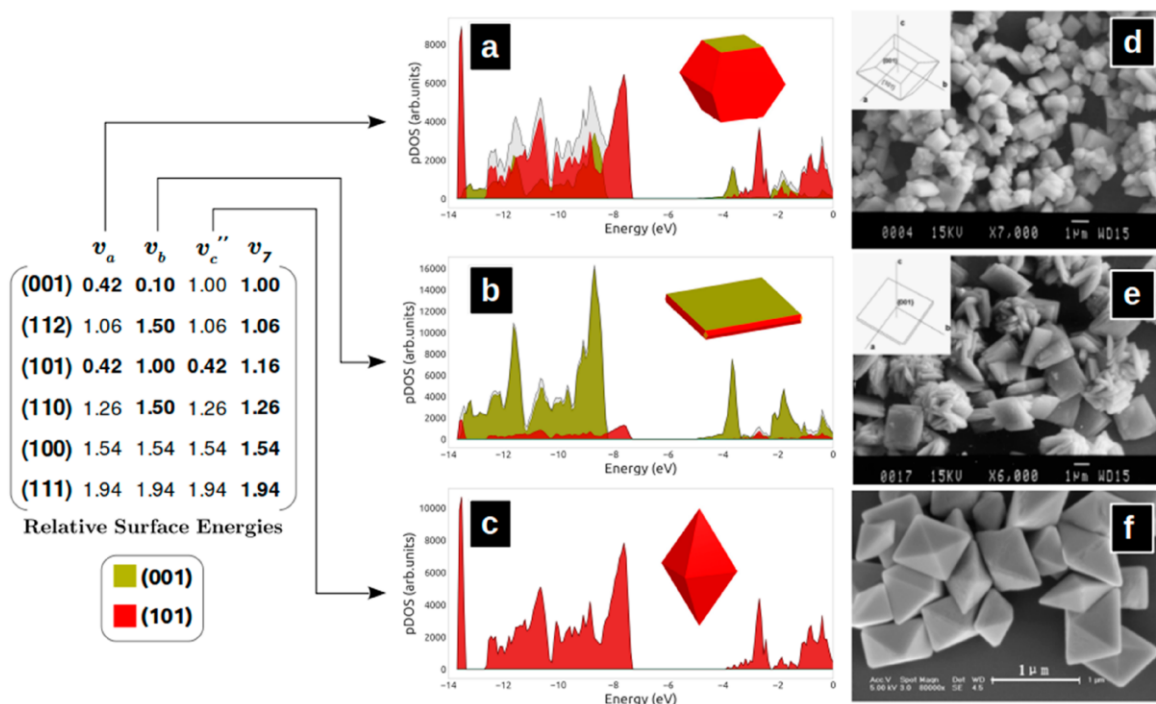


Figure 10. Comparison between theoretically (a–c) and experimentally (d–f) obtained morphologies. The shapes of the theoretical particles that best fit the experimental observation allow us to predict the surface energy ratio. The experimental particles under different synthesis conditions were obtained by (d, e) Ren et al.⁵⁰ (Reprinted with permission from the *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90, 1251–1254. Copyright 2007 John Wiley & Sons, Inc.) and (f) Gong et al.⁵¹ (Reprinted with permission from *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304, 408–412. Copyright 2006 Elsevier BV).

CONCLUSION

A new roadmap about morphological transformation was developed in order to allow for a better understanding of the structural and electronic characteristics of the surface regions of nanoparticles. This scheme was first applied to the CdMoO₄ system, both to present the new proposal regarding the roadmap of morphological changes and also to unravel

essential questions the morphological contribution to the properties of this system.

As the first stage of the method, the CdMoO₄ model was created by employing DFT with a comparative study of different functionals and new parametrization. The model showed lattice parameters and band gap energy with divergences in values of less than 1% of the experimental results found in the literature. The surface models of common

indices of this structure type were also performed showing a stabilization order of (001) > (112) > (101) > (110) > (100) > (111).

As the second stage, the surface energy was used to estimate the morphology of the relaxed particle and, from this point, stabilization changes taking into account the truncation imposed by the space group of the material were proposed. The results were organized as a roadmap that can be used as a reference for understanding morphological changes obtained from different synthesis routes. Finally, the combined electronic structure of each surface was used with the morphological information presented in the roadmap to determine the density of states of particles with different morphologies. An easy to use program is available in the Supporting Information that allows for the density of states of the desired relative surface rates to serve as a guide to experimental studies.

We believe that this method is of great importance for a better description of the materials, as well as including information about how to modulate the properties in response to structural changes.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.0c00423>.

Graphical representation of the lattice parameters and band gap energy deviation obtained from different functionals with respect to the experimental results, convergence of the surface energy as the layer thickness increases, electronic structure of the CdMoO₄ bulk, (1 × 1) and (2 × 2) supercells of the (112) surface through the optimization steps, Python script for nanoparticle density of states modeling, and density of states of surfaces used in the python3 script (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

J. R. Sambrano – Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, São Paulo, Brazil; orcid.org/0000-0002-5217-7145; Email: jr.sambrano@unesp.br

Authors

- J. A. S. Laranjeira – Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, São Paulo, Brazil; orcid.org/0000-0002-8366-7227
- G. S. L. Fabris – Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, São Paulo, Brazil; Materials Science and Engineering Postgraduate Program, Department of Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil; orcid.org/0000-0002-0830-5787
- M. M. Ferrer – Graduate Program in Materials Science and Engineering, Center for Technology Development, Federal University of Pelotas, 96010-610 Pelotas, Rio Grande do Sul, Brazil; orcid.org/0000-0002-0484-0192
- A. R. Albuquerque – Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil; orcid.org/0000-0001-7727-266X

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.cgd.0c00423>

Author Contributions

The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have approved the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Brazilian funding agencies CNPq (grant no. 432242/2018-0) and FAPESP (grant no. 2019/08928-9, 2013/07296-2). G.S.L.F. acknowledges the postdoc scholarship financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES)-Finance Code 001. A.R.A. thanks the CNPq Universal program (grant no. 420062/2016-5). The computational facilities were supported by resources supplied by the Molecular Simulations Laboratory (São Paulo State University, Bauru, Brazil) and High-Performance Computing Center (NPAD) at UFRN.

■ REFERENCES

- (1) Talebian, N.; Amininezhad, S. M.; Doudi, M. Controllable Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Morphology-Dependent Antibacterial and Optical Properties. *J. Photochem. Photobiol., B* **2013**, *120*, 66–73.
- (2) Ben-Shahar, Y.; Scotognella, F.; Kriegel, I.; Moretti, L.; Cerullo, G.; Rabani, E.; Banin, U. Optimal Metal Domain Size for Photocatalysis with Hybrid Semiconductor-Metal Nanorods. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10413.
- (3) Hsieh, M.-S.; Su, H.-J.; Hsieh, P.-L.; Chiang, Y.-W.; Huang, M. H. Synthesis of Ag₃PO₄ Crystals with Tunable Shapes for Facet-Dependent Optical Property, Photocatalytic Activity, and Electrical Conductivity Examinations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39086–39093.
- (4) Shenashen, M. A.; El-Safty, S. A.; Elshehy, E. A. Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications. *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31*, 293–316.
- (5) Choi, K.-S. Shape Effect and Shape Control of Polycrystalline Semiconductor Electrodes for Use in Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2244–2250.
- (6) Barbosa, M. de A.; Fabris, G. da S. L.; Ferrer, M. M.; Azevedo, D. H. M. de; Sambrano, J. R. Computational Simulations of Morphological Transformations by Surface Structures: The Case of Rutile TiO₂ Phase. *Mater. Res.* **2017**, *20*, 920–925.
- (7) Ferrer, M. M.; Fabris, G. S. L.; de Faria, B. V.; Martins, J. B. L.; Moreira, M. L.; Sambrano, J. R. Quantitative Evaluation of the Surface Stability and Morphological Changes of Cu₂O Particles. *Heliyon* **2019**, *5*, e02500.
- (8) Fabbro, M. T.; Saliby, C.; Rios, L. R.; La Porta, F. A.; Gracia, L.; Li, M. S.; Andrés, J.; Santos, L. P. S.; Longo, E. Identifying and Rationalizing the Morphological, Structural, and Optical Properties of β-Ag₂MoO₄ Microcrystals, and the Formation Process of Ag Nanoparticles on Their Surfaces: Combining Experimental Data and First-Principles Calculations. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 065002.
- (9) Oliveira, M. C.; Gracia, L.; Nogueira, I. C.; Gurgel, M. F. C.; Mercury, J. M. R.; Longo, E.; Andrés, J. On the Morphology of BaMoO₄ Crystals: A Theoretical and Experimental Approach. *Cryst. Res. Technol.* **2016**, *51*, 634–644.
- (10) Madhusudan, P.; Zhang, J.; Yu, J.; Cheng, B.; Xu, D.; Zhang, J. One-Pot Template-Free Synthesis of Porous CdMoO₄ Microspheres and Their Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 202–213.
- (11) Dai, Q.; Zhang, G.; Liu, P.; Wang, J.; Tang, J. PH- and Dopant-Dependent CdMoO₄: Mn Nanocrystals: Luminescence and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9232–9239.

- (12) Nagornaya, L. L.; Danevich, F. A.; Dubovik, A. M.; Grinyov, B. V.; Henry, S.; Kapustyanyk, V.; Kraus, H.; Poda, D. V.; Kudovbenko, V. M.; Mikhailik, V. B.; Panasyuk, M.; Polischuk, O. G.; Rudyk, V.; Tsybul'skiy, V.; Tupitsyna, I. A.; Vostretsov, Y. Y. Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2009**, *56*, 2513–2518.
- (13) Zhou, Z.; Yu, Y.; Liu, X.; Ye, W.; Hu, G.; Lei, B.; Yan, Y. Luminescence Enhancement of CaMoO₄:Eu³⁺ Phosphor by Charge Compensation Using Microwave Sintering Method. *J. Adv. Ceram.* **2015**, *4*, 318–325.
- (14) Kaczmarek, A. M.; Van Deun, R. Rare Earth Tungstate and Molybdate Compounds – from 0D to 3D Architectures. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8835.
- (15) Blank, T. A.; Eksperiandova, L. P.; Belikov, K. N. Recent Trends of Ceramic Humidity Sensors Development: A Review. *Sens. Actuators, B* **2016**, *228*, 416–442.
- (16) Gulbiński, W.; Suszko, T. Thin Films of MoO₃–Ag₂O Binary Oxides – the High Temperature Lubricants. *Wear* **2006**, *261*, 867–873.
- (17) Sottmann, J.; Herrmann, M.; Vajeeston, P.; Ruud, A.; Drathen, C.; Emerich, H.; Wragg, D. S.; Fjellvåg, H. Bismuth Vanadate and Molybdate: Stable Alloying Anodes for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2803–2810.
- (18) Alencar, L. D. S.; Mesquita, A.; Feitosa, C. A. C.; Balzer, R.; Probst, L. F. D.; Batalha, D. C.; Rosmaninho, M. G.; Fajardo, H. V.; Bernardi, M. I. B. Preparation, Characterization and Catalytic Application of Barium Molybdate (BaMoO₄) and Barium Tungstate (BaWO₄) in the Gas-Phase Oxidation of Toluene. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 4462–4469.
- (19) Zhen, L.; Wang, W. S.; Xu, C. Y.; Shao, W. Z.; Ye, M. M.; Chen, Z. L. High Photocatalytic Activity and Photoluminescence Property of Hollow CdMoO₄ Microspheres. *Scr. Mater.* **2008**, *58*, 461–464.
- (20) Xing, G.; Xu, Y.; Zhao, C.; Wang, Y.; Li, Y.; Wu, Z.; Liu, T.; Wu, G. Photoluminescence Properties of CdMoO₄ Disk and Hollow Microsphere-like Crystals Synthesized by Hydrothermal Conventional Method. *Powder Technol.* **2011**, *213*, 109–115.
- (21) Zhou, L.; Wang, W.; Xu, H.; Sun, S. Template-Free Fabrication of CdMoO₄ Hollow Spheres and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Property. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3595–3601.
- (22) Phuruangrat, A.; Ekthammathat, N.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Microwave-Assisted Synthesis and Optical Property of CdMoO₄ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 176–180.
- (23) Jiang, X.; Ma, J.; Lin, B.; Ren, Y.; Liu, J.; Zhu, X.; Tao, J.; Wang, Y.; Xie, L. Hydrothermal Synthesis of CdMoO₄ Nano-Particles. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 977–979.
- (24) Mostafa Hosseinpour-Mashkani, S.; Maddahfar, M.; Sobhani-Nasab, A. Novel Silver-Doped CdMoO₄: Synthesis, Characterization, and Its Photocatalytic Performance for Methyl Orange Degradation through the Sonochemical Method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2016**, *27*, 474–480.
- (25) Abraham, Y.; Holzwarth, N. A. W.; Williams, R. T. Electronic Structure and Optical Properties of CdMoO₄ and CdWO₄. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62*, 1733.
- (26) Perdew, J. P.; Ziesche, P.; Eschrig, H. *Electronic Structure of Solids '91*; Akademie Verlag: Berlin, 1991; p 11.
- (27) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (28) Wang, X.; Liu, T.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Yin, J.; Song, M.; Guo, X. First-Principles Study of Electronic Structures of CdMoO₄ Crystal Containing F-Type Color Centers. *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 132–135.
- (29) Xi-En, W.; Ting-Yu, L.; Qi-Ren, Z.; Hai-Yan, Z.; Min, S.; Xiao-Feng, G.; Ji-Gang, Y. First Principles Study on Electronic Structures of Mn²⁺:CdMoO₄ Crystals. *Chin. Phys. Lett.* **2008**, *25*, 1042–1044.
- (30) Daturi, M.; Busca, G.; Borel, M. M.; Leclaire, A.; Piaggio, P. Vibrational and XRD Study of the System CdWO₄–CdMoO₄. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4358–4369.
- (31) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalieri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S.; Kirtman, B. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- (32) Duarte, T. M.; Buzolin, P. G. C.; Santos, I. M. G.; Longo, E.; Sambrano, J. R. Choice of Hybrid Functional and Basis Set Optimization to Calculate the Structural, Electronic, Mechanical, and Vibrational Properties of BaSnO₃. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 151.
- (33) Gomes, E. O.; Fabris, G. S. L.; Ferrer, M. M.; Motta, F. V.; Bomio, M. R. D.; Andres, J.; Longo, E.; Sambrano, J. R. Computational Procedure to an Accurate DFT Simulation to Solid State Systems. *Comput. Mater. Sci.* **2019**, *170*, 109176.
- (34) Maul, J.; Santos, I. M. G.; Sambrano, J. R.; Erba, A. Thermal Properties of the Orthorhombic CaSnO₃ Perovskite under Pressure from Ab Initio Quasi-Harmonic Calculations. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 36.
- (35) Heifets, E.; Eglitis, R. I.; Kotomin, E. A.; Maier, J.; Borstel, G. First-Principles Calculations for SrTiO₃(1 0 0) Surface Structure. *Surf. Sci.* **2002**, *513*, 211–220.
- (36) Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 451–459.
- (37) Bredow, T.; Jug, K.; Evarestov, R. A. Electronic and Magnetic Structure of ScMnO₃. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, R10–R12.
- (38) Corà, F.; Patel, A.; Harrison, N. M.; Roetti, C.; Catlow, C. R. A. Anab Initio Hartree–Fock Study of α -MoO₃. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 959–967.
- (39) Bredow, T.; Gerson, A. R. Effect of Exchange and Correlation on Bulk Properties of MgO, NiO, and CoO. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 5194–5201.
- (40) Wulff, G. XXV. Zur Frage Der Geschwindigkeit Des Wachstums Und Der Auflösung Der Krystallflächen. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1901**, *34*, 29.
- (41) Gurlo, A. Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ Case Studies. *Nanoscale* **2011**, *3*, 154–165.
- (42) Barnard, A. S.; Zapol, P. Effects of Particle Morphology and Surface Hydrogenation on the Phase Stability of TiO₂. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 235403.
- (43) Mikhailik, V. B.; Kraus, H.; Wahl, D.; Mykhaylyk, M. S. Studies of Electronic Excitations in MgMoO₄, CaMoO₄ and CdMoO₄ Crystals Using VUV Synchrotron Radiation. *Phys. Status Solidi B* **2005**, *242*, R17–R19.
- (44) Hou, L. R.; Lian, L.; Zhang, L. H.; Li, J. Y. Microwave-Assisted Hydrothermal Fabrication of CdMoO₄ Nanorods with High Photocatalytic Degradation Performance for Methyl Orange. *Mater. Lett.* **2013**, *109*, 306–308.
- (45) Oliveira, F. K. F.; Oliveira, M. C.; Gracia, L.; Tranquilin, R. L.; Paskocimas, C. A.; Motta, F. V.; Longo, E.; Andrés, J.; Bomio, M. R. D. Experimental and Theoretical Study to Explain the Morphology of CaMoO₄ Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, *114*, 141–152.
- (46) Bomio, M. R. D.; Tranquilin, R. L.; Motta, F. V.; Paskocimas, C. A.; Nascimento, R. M.; Gracia, L.; Andres, J.; Longo, E. Toward Understanding the Photocatalytic Activity of PbMoO₄ Powders with Predominant (111), (100), (011), and (110) Facets. A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21382–21395.
- (47) Sethi, Y. A.; Kulkarni, A. K.; Khore, S. K.; Panmand, R. P.; Kanade, S. C.; Gosavi, S. W.; Kulkarni, M. V.; Kale, B. B. Plasmonic Ag Decorated CdMoO₄ as an Efficient Photocatalyst for Solar Hydrogen Production. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 28525–28533.
- (48) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (49) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (50) Ren, Y.; Ma, J.; Wang, Y.; Zhu, X.; Lin, B.; Liu, J.; Jiang, X.; Tao, J. Shape-Tailored Hydrothermal Synthesis of CdMoO₄

Crystallites on Varying PH Conditions. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 1251–1254.

(51) Gong, Q.; Li, G.; Qian, X.; Cao, H.; Du, W.; Ma, X. Synthesis of Single Crystal CdMoO₄ Octahedral Microparticles via Microemulsion-Mediated Route. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 408–412.

8.4. An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃

Computational Materials Science 214 (2022) 111693



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commsci



Full Length Article

An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃



Sérgio A. Azevedo^{a,b}, José A.S. Laranjeira^a, Jesus L.P. Ururi^{a,c}, Elson Longo^c, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University – UNESP, 17033-360, Bauru, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, Ma, Brazil

^c CDMF, Federal University of São Carlos – UFSCar, 14801-907, São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
SrTiO₃
Ag
DFT
Perovskite
Doping

ABSTRACT

Computational simulations via Density Functional Theory were carried out to study the effect of Ag-doping on SrTiO₃ and its properties. For accurate results, the coefficients of the Ag basis set were optimized, and the Hartree-Fock exchange parameter of the PBE0 functional was modified. It was found that the doping reduces the E_{gap} by 0.15 eV, modifying the indirect band gap to direct and transforming it from an *n*-type to a *p*-type semiconductor. The Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) analysis revealed that the Ag-O bond was stronger for the anti-ligand states. The vibrational results showed that doping with Ag promoted a short-range structural disorder in the STO with the appearance of active Raman modes (Ag, B_{1g}, B_{2g}, and B_{3g}). Therefore, Ag is an appropriate metal for the doping of SrTiO₃ since it improves its optical absorption properties, thus opening up new possibilities for technology.

1. Introduction

The development of new materials with a wide range of applications occurs in several stages. The main one is through the creation of theoretical models close to real systems based on computational simulations linked to high-performance modeling software packages and the advancement of computational technology, which allow one to understand, among others, the structural, electronic, optical, vibrational, magnetic, thermoelectric and mechanical properties of such materials [1–12]. F90.

This work highlights a member of the perovskite family that is considered a functional material, SrTiO₃ (STO) [13–16] – an *n*-type semiconductor, which has an indirect band gap energy (E_{gap}) (~3.2 eV) and a cubic structure (*Pm-3 m*, *a* = 3.9 Å) [17–19]. Its properties can be improved or modified by the introduction of dopants [20–23]. In this context, Ghasemifard and coworkers [24] synthesized Ag- and Ba-doped STO by the combustion method and found a transition phase from cubic to tetragonal symmetry with a reduction of 0.06 eV in the band gap energy.

Among a wide variety of dopants, silver stands out for its well-known ability to improve the antimicrobial properties of materials when used in the form of ions [25–27], nanoparticles [28], and microstructures [29]. Nowadays, silver is regarded as a potent agent to fight SARS-Cov-2

[26,27]. For example, Tremiliosi et al. [30] developed an Ag-based polycotton fiber by the dry-pad-cure method and observed that the Ag nanoparticles promoted antimicrobial activity against *S. aureus*, *E. Coli*, *C. Albicans*, and SARS-CoV-2. Liu et al. [31] used Ag⁺ ions to show the antibacterial activity and photoluminescent properties of Pr³⁺-doped CaTiO₃. On the other hand, silver has also been used in plasmonic nanostructures with wide band gap semiconductors to remove the extension of light absorption to the visible range and improve their photocatalytic activity [12,24,32,33]. It must be mentioned that the use of silver to fight diseases has been a big challenge for experimental research groups and experts aiming to confirm or discard its efficiency. Indeed, this is also part of the challenges and achievements of modeling and computational research.

Concerning the theoretical research on STO, Van Benthem and coworkers [34], who carried out simulations based on the Density Functional Theory (DFT) in conjunction with the local density approximation (LDA) and an experimental study. The authors reported a conflicting result between the theoretical and experimental data, i.e., an indirect E_{gap} of 1.89 eV and a direct E_{gap} of 3.25 eV, respectively. Although a discrepancy between these observations was already expected since the LDA functional tends to overestimate the band gap value, there was a disagreement over the nature of the direct or indirect transition.

On the other hand, García-López et al. [35] synthesized the STO by

* Corresponding author.

E-mail address: sambrano@fc.unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.commsci.2022.111693>

Received 19 April 2022; Received in revised form 25 July 2022; Accepted 26 July 2022

Available online 4 August 2022

0927-0256/© 2022 Published by Elsevier B.V.

the Pechini synthesis method and obtained an indirect E_{gap} of 3.2 eV, corroborating the theoretical local density approximation (LDA) results on indirect E_{gap} reported by Benthien [34].

It is noteworthy that the indirect character of the gap involves the transition via phonons, which causes part of the incident energy to be wasted in these transitions, consequently impairing the efficiency of this material in optical applications [36]. To improve the optical efficiency of semiconductors, substitutional doping is the preferred method both to reduce the E_{gap} and to change the transition nature from indirect to direct [10].

Other theoretical studies corroborate the indirect nature of the E_{gap} of STO. For instance, Gillani et al. [9] simulated the STO using the DFT implemented in the CASTEP software with generalized gradient approximation (GGA) and Perdew-Burke-Ernzerhof functional (PBE) and calculated an indirect E_{gap} (R- Γ) of 1.792 eV and lattice parameters of 3.94 Å. Chen et al. [37] studied the STO using the DFT in the SIESTA code with GGA and a Hubbard correction parameter of 5 eV, and obtained an indirect gap (R- Γ) of 3.06 eV.

Pernot et al. [38] performed a benchmarking and validation study using the CRYSTAL14 code. The authors analyzed the lattice parameters, bulk modulus, and E_{gap} of a set of 28 crystals with cubic symmetry, and compared 18 different density functionals (local, semi-local, and hybrid functionals). The results indicated that the hybrid functionals are much superior to semi-local functionals in solid E_{gap} calculations due to the inclusion of the Hartree-Fock (HF%) exchange in the generalized Kohn-Sham formalism. Among the hybrid functionals, the PBE0 renders an accurate E_{gap} calculation for cubic structures, with an error of 0.55%.

There are several types of experimental research on metal-doped STO [10,36,39,40]. Particularly concerning the Ag-doped STO, although there is some theoretical research on this structure available in the literature, only a few studies focus on its electronic properties. For example, Qiu et al. [41] used plane wave functions to calculate the E_{gap} of Ag-doped STO at the Ti site, resulting in an indirect E_{gap} of 1.253 eV. Zhu et al. [42] used the DFT/PBE implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) and the B3LYP functional in the CRYSTAL06 code to simulate Ag-doped STO at two metallic sites. According to the authors, Ag-Sr doping is more energetically favorable and promotes a drastic reduction in the E_{gap} in both software packages used (VASP 2.04 eV to 1.87 eV CRYSTAL06 3.44 eV to 2.88 eV). This research does not describe the Ag-Ti doping E_{gap} .

Considering the materials studied, STO is a stable semiconductor with several properties that make it an excellent ceramic material for doping and Ag is a metal with a high potential application. Therefore, the doping of STO with Ag aiming at new functional materials becomes extremely viable. Consequently, it is necessary to understand the effects of Ag on STO to develop a theoretical basis to support future experimental research and offer crucial information for the discovery of new properties of this material. Herein, the DFT applied to the systematic methodology is used to investigate the structural, electronic, and vibrational properties of Ag-doped STO. The results are discussed based on the analyses of the Density of States (DOS), band structures, Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP), and Raman and infrared (IR) active modes, and compared with available experimental and theoretical data from the literature.

2. Computational method and model system

The computational simulations were performed within the framework of periodic DFT implemented in the CRYSTAL17 code [43]. This software is based on an original expansion of the crystalline wave function into a localized Gaussian-type basis set to represent the crystalline orbitals as a linear combination of Bloch functions. This work was used the PBE0 functional [44-46] and described strontium (Sr), titanium (Ti) and oxygen (O) using the Sr_HAYWSC-311(d11f)G[43], Ti_8-6411(d311f)[47] and O_8-411 [48] basis set, respectively, where [HAYWSC] refers to the Hay-Wadt non-relativistic pseudopotential [49]. All basis

sets are available in the Crystal library (www.crystal.unito.it/basis-sets.php). The crystallographic data of the STO cubic structure ($Pm-3m$) was obtained from JCPDS card No. 35-0734. Computational details can be found in the Supplementary Material.

Once the functional and the atomic basis set are established, it is necessary to select the best basis set for the Ag atom. To this end, two types of basis set were tested to describe the Ag atom valence double-zeta polarization (DZVP) [50] and Ag_extended_ruiz_2003 [43].

The energetically favorable metallic site was determined for the substitutional doping with Ag. Therefore, a 2x2x2 supercell containing 40 atoms (8 Sr, 8 Ti, and 24O) and eight bulk units ($SrTiO_3$) was constructed (Fig. 1a). To determine the most stable metallic site for doping, the doping energy (E_d) [51,52] was calculated according to the following formula

$$E_d = E_{doped} - E_{undoped} - u_{Ag} + u_x (x = Sr \text{ or } Ti),$$

where E_{doped} , $E_{undoped}$, u_{Ag} and u_x are the total energies of the doped, undoped bulk, and chemical potential of Ag and Sr (or Ti) atoms, respectively, obtained from the total energy of each most stable metallic structure of the element [42].

As already expected, the Sr-site is more energetically favorable for doping, with $E_d = 4.66$ eV, while doping at the Ti-site has an $E_d = 15.86$ eV, confirming literature data [42]. Thus, STO doping was performed with both bases of Ag replacing Sr in the central position of the supercell (see Fig. 1b), resulting in a $Sr_7AgTi_8O_{24}$ stoichiometry (Ag-STO) and a doping percentage of 12.5%, which is compatible with experimental data [53,54].

Table 1 shows the results obtained from both Ag basis sets compared to those found in the literature [55]. It is possible to observe a good agreement between the experimental lattice parameters for both Ag basis sets however, the E_{gap} is significantly overestimated, and the doping does not change the nature of the E_{gap} .

It should be noted that the basis sets are not always adapted to the target system for this reason, when different basis sets already used for other systems are selected, it may be necessary to perform a new optimization of contraction coefficients or exponents [55]. However, each selected basis set is pre-designed and adapted to other systems. Consequently, when put together to simulate a new system, this may require

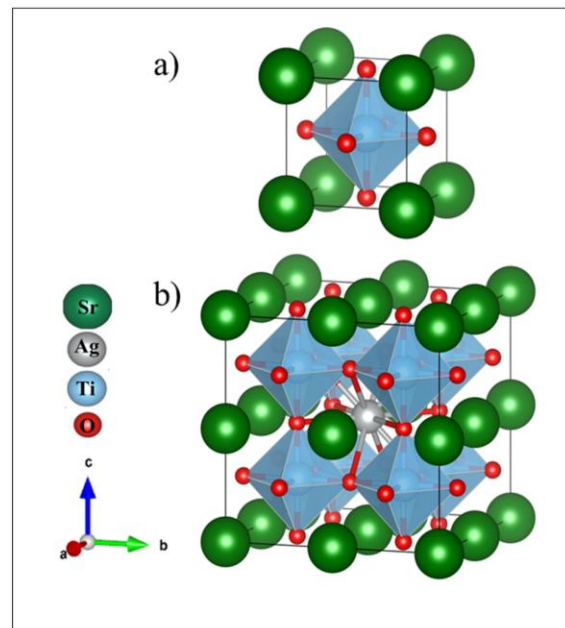


Fig. 1. a) STO bulk and b) Ag-STO 2x2x2 supercell.

Table 1
Lattice parameters (a , Å) and band gap energy (E_{gap} , eV) of Ag-STO.

Stoichiometry	a	E_{gap}	Nature
¹ Ag-STO*	3.89(-0.01)	4.15(+0.95)	Indirect (R - Γ)
¹ Ag-STO**	3.90	3.33(+0.13)	Indirect (R - Γ)
¹ Ag-STO***	3.88(-0.02)	3.19(-0.01)	Direct (Γ - Γ)
² Ag-STO	3.91	1.87	-
² Ag-STO	3.94	2.88	-
³ Ag-STO	3.89	1.25	Indirect (R - Γ)
⁴ STO	3.90	3.20	Indirect (R - Γ)

The brackets show the difference in relation to experimental data [17]. **Ag DZVP; Ag sll-electron (extended_ruiz_2003) [43], ***Ag optimized all-electron (extended_ruiz_2003) [47]. ¹This work (A = 16.5%); ²DFT [42]. ³DFT [41]. ⁴Experimental [17].

an adaption to the target system.

Therefore, an optimization process of the selected Ag basis set must take place. Additionally, the computational cost, the steps for choosing the functional and the basis set, and the basis set optimization along with the Hartree Fock exchange percentage (HF) of the hybrid functional must also be considered.

At this point, an adequate procedure is to follow the algorithm proposed by Gomes et al. [55]. In this work, such a procedure was initially done by modifying the HF percentage and, when necessary, by performing a subsequent basis set optimization. Powell's [56] algorithm method was used for basis set optimization with the 10^{-6} Hartree energy convergence threshold [55]. The original basis set and the optimized coefficients are available in the [Supplementary Material](#).

In the case of this study, the optimization process to minimize the total energy as a function of the exponents of the external basis set valence parameters α_p and α_d for the basis set Ag_extended_ruiz_2003 [43] aimed to obtain results of E_{gap} and lattice parameter closer to experimental ones (Tables 1 and 2).

The optimization of the Ag basis set led to an E_{gap} reduction of 0.14 eV compared to the original basis set (extended_ruiz_2003[43]) and 0.01 eV in relation to the reference band gap reported in the literature [17].

Table 3 shows the Ag-STO structure with the optimized Ag basis set, where it is possible to observe that the Ag-Ti (3.33 Å) bond length is smaller than the Sr-Ti (3.40 Å) bond, causing deformation in the [TiO₆] cluster and a reduction of 1.2° in the [O - $\widehat{\text{Ti}}$ - O] bonding angle. Structural data demonstrate that doping with Ag slightly modifies the structural parameters of the STO, corroborating a similar result previously reported in theoretical studies on Ag-TiO₂ doping [57,58]. On the other hand, bond length and angles reflect a short-range disorder that creates new active vibrational modes, implying a change in the vibrational properties of the structure.

The band structure, DOS, and COHP were analyzed with the same k-point sampling employed for the diagonalization of the Fock matrix in the optimization process. The vibrational modes at the Γ -point were

Table 2
Optimized outer valence shell functions, α_p and α_d , of the selected basis set.

	Ag ^a	Ag ^b
α_p	2.505	1.907
	1.042	1.797
α_d	310.274	310.312
	91.144	91.271
	33.219	33.315
	12.983	13.108
	5.013	5.122
	3.391	5.207
	1.599	0.708
	0.628	0.671

^a Ag basis set coefficients (extended_ruiz_2003)[43] and ^bcoefficients after optimization.

Table 3
Bond length (Å) and bond angle (degree) of Ag-STO.

Length	Angle
Sr-Ag = 3.88	[O-Ag-O] = 60°
Ti-Ag = 3.33	[Ti-Ag-Ti] = 70.5°
Ag-O = 2.74	[O-Ti-O] = 178.8°
Ti-O = 1.96	
Sr-Ti = 3.40	
Sr-O = 2.76	

evaluated using the numerical second derivatives of the total energies estimated with the coupled perturbed HF/Kohn-Sham algorithm [59].

The parameters described below were used in all calculations performed in the present study. The precision of Coulomb and exchange infinite series was controlled by five thresholds, i.e., 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , and 10^{-16} , which represent the overlap and penetration for Coulomb integrals, the overlap for HF exchange integrals, and the pseudo-overlap, respectively. Energy convergence parameters based on the self-consistent field theory for the geometrical optimization and frequency calculations were set to 10^{-10} Ha. In contrast, the shrinking factor (Pack-Monkhorst and Gilat nets) was set to 8 for the STO and Ag-STO[60]. The Raman modes were calculated using the coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method[61].

3. Results and discussion

3.1. Electronic properties

Fig. 2a and 2b illustrate the band structure of the STO and Ag-STO. The results show that the E_{gap} of the STO is indirect (3.34 eV) at R - Γ points, which is in agreement with what was predicted in the literature [17]. Substitutional doping with Ag decreased the E_{gap} by 0.15 eV. Furthermore, Ag changed the nature of the band gap from indirect to direct (Γ - Γ), increasing the Fermi energy (E_f) by 1.17 eV and resulting in the allocation of the valence band (VB) and the conduction band (CB) to more significant energy levels. This was attributed to the formation of [Ag-O] bonds, and consequently to the emergence of the new states near the region of the VB maximum and the CB minimum. On the other hand, metallic silver increased electron transfer from the semiconductor. These modifications in the STO may enhance the photocatalytic activity and the two-way photoconductivity of the material as a result of improved radiation absorption caused by the increased electronic recombination compared to the undoped STO - where phonon emission is a necessary step before the occurrence of radiative recombination in the system[36]. These results had already been confirmed in an experimental study carried out by Shi et al.[62], who synthesized STO with the (1 1 1) surface deposition of Ag nanoparticles. The authors observed a better dynamic in electron transfer and a reduction in the radiative recombination rate, indicating the occurrence of a direct band gap due to the improved optical properties of the STO. The band structure of Ag-STO suggests that doping with Ag may develop photoluminescent properties in the STO. This corroborates the work by Longo et al. [63], who conducted a theoretical and experimental study on STO and verified that structural changes in the lattice modifier (Sr) can create a short-range disorder in the [TiO₆] cluster, with a consequent reduction in the E_{gap} caused by new states above E_f , resulting in photoluminescent properties in the STO semiconductor.

The DOS of the STO (Fig. 2c) shows that the O and Ti atoms have the highest electronic contributions in the VB and CB, respectively, while the Sr atom has the lowest contribution in both bands. Furthermore, the region close to the VB maximum is formed primarily by [Ti-O] interactions, implying that the optical properties of STO are slightly associated with these interactions.

Regarding the Ag-STO, the DOS (Fig. 2d) demonstrates that the Ag-doping altered the electronic states in the band gap region, with the

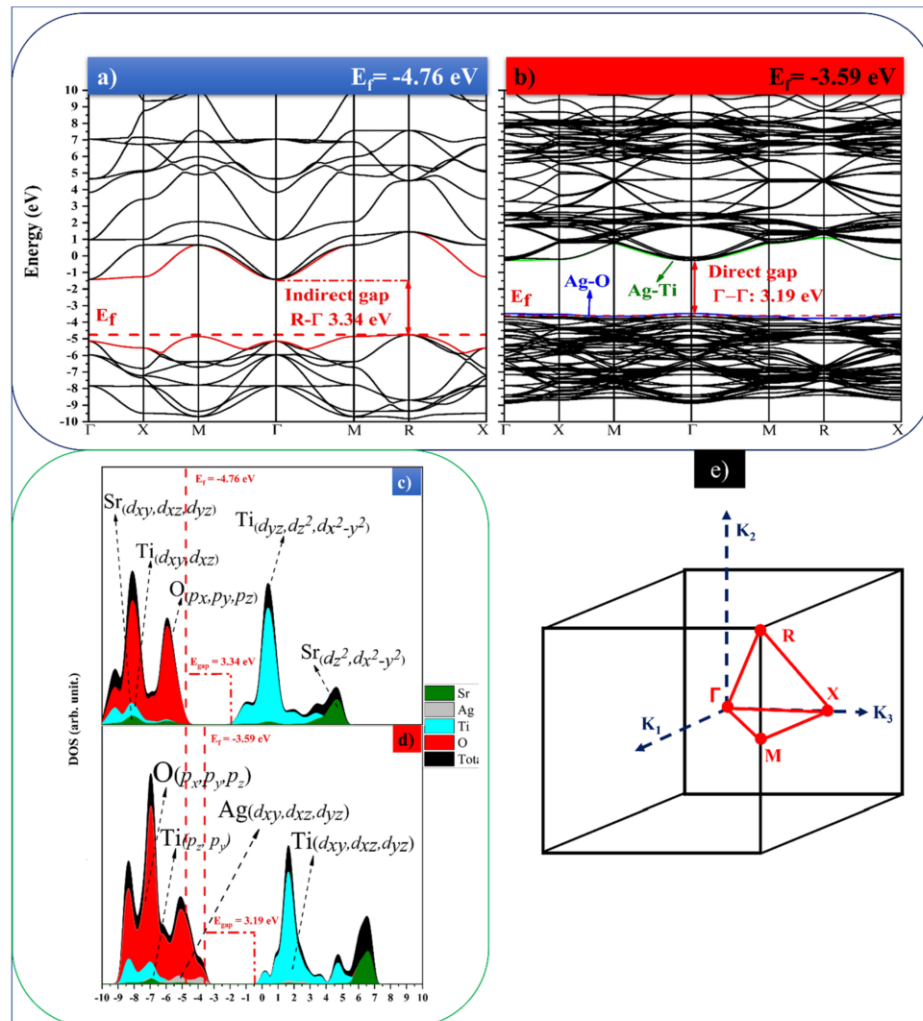


Fig. 2. a) and b) STO and Ag-STO band structures, respectively, c) and d) STO and Ag-STO DOS, respectively, and e) first Brillouin zone with high symmetry points.

oxygen atom retaining a higher DOS in the VB and the Ag atom influencing the reduction of Ti states in the VB with predominant bonding states [Ag—O] in the VB maximum region. In contrast, the electronic states in the CB are derived from Ti, O and Ag atoms, with a predominance of electron density arising from [Ti—O] bonds and a reduction of 0.15 eV in E_g – which occurs due to the introduction of new states from the linear combination of orbitals (d , p , and s) of [Ag—O] bonds at the VB maximum and [Ti—O] and [Ag—Ti] bonds at the CB minimum. It should be noted that the Sr atom does not exhibit states at the VB maximum and the CB minimum.

The partial density of states (PDOS) for the Ag-STO orbitals (Fig. 3) indicates that the electron density of O atoms comes from triply degenerate p -type orbitals. While the Sr atom has no d -type orbital density in the VB, converging with the configuration of the Sr^{2+} ion (which has a $4p^6 5s^0$ valence configuration), the Ti atom has a valence configuration in the Ti^{+4} ($4s^0 3d^0$) oxidation. However, as shown in Fig. 3, the DOS derives from $4p_z$ and $4p_y$ degenerate orbitals and the hybridization occurs in the sp -type CB ($5s + 4p_x$), which has unfolding in the crystalline field of d orbitals due to a breakdown of symmetry of d_{xy} , d_{xz} and d_{yz} (symmetry t_{2g}) as well as $d_{x^2-y^2}$ and d_z (symmetry e_g). The Ag atom in the CB region has a DOS arising from 4d orbitals, with a slight

unfolding in the crystalline field between the $d_{x^2-y^2}^2$, d_z^2 (symmetry e_g) and d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g} symmetry) orbitals. It should be highlighted that the orbitals with e_g symmetry has lower energy, and consequently higher electron contribution. Because the electronic interaction in the VB occurs in the [Ag—O] bond (with a predominance of d Ag and p O states), the substitution of Ag by Sr favors a short-range disorder in the $[\text{TiO}_6]$ octahedron.

Overall, the doping significantly altered the electronic properties of the STO by inhibiting Sr states in the VB region and significantly changing the crystalline unfolding of Ti and Sr d orbitals in both the VB and the CB (Figure S2 in the Supplementary Material).

Fig. 4a and 4b reveal the charge maps of the STO and Ag-STO structures, with a cut section in the (110) plane exhibiting the chemical bonds of the atomic species inside the structure. The red region represents an accumulation of negative charges caused by polarization of the covalent bond, whereas the blue region corresponds to an area of low polarization of negative charges.

By analyzing the charge density map of the STO and Ag-STO structures, the interactions observed between Ti and O atoms are covalent bonds, while between Sr and O atoms, there are electrostatic interactions characterized by ionic bonding. Despite the higher

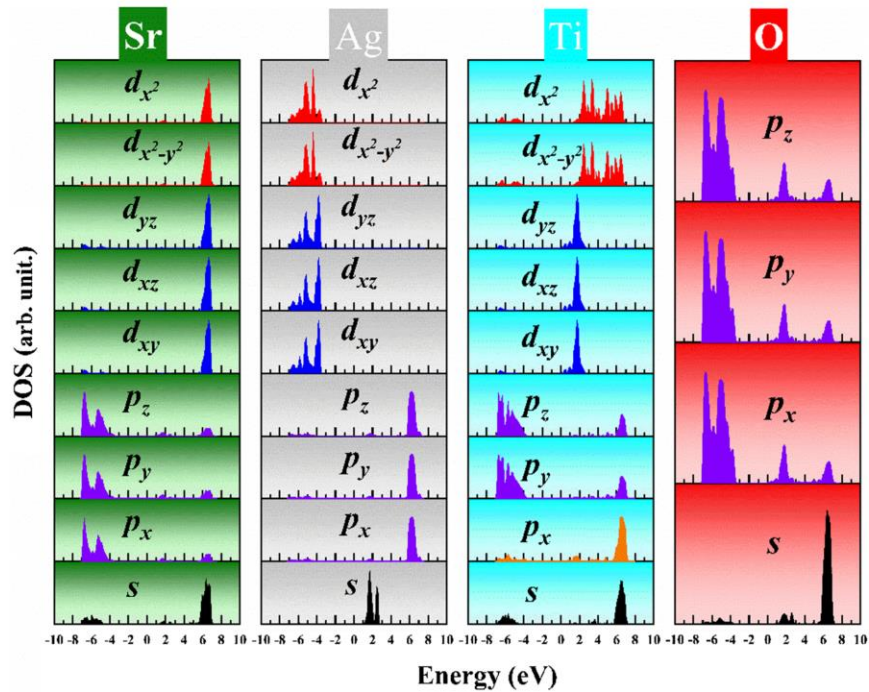


Fig. 3. Projected DOS for the orbitals of Ag-STO.

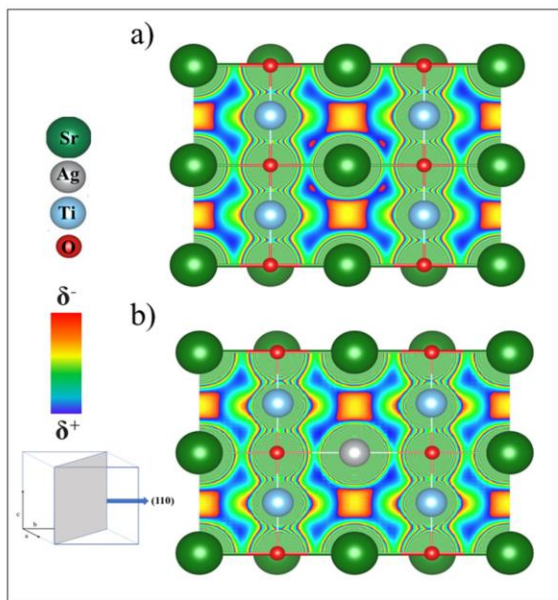


Fig. 4. Charge density map a) STO and b) Ag-STO.

electronegativity of Ag to Sr, the replacement of Sr by Ag in both structures demonstrates that the substitutional doping does not promote any changes in the nature of chemical bonds in the structure, as both structures are characterized by electron clouds referring to covalent and ionic bonds.

The analysis of atomic charges of the STO ($\text{Sr} = +1.919$, $\text{Ti} =$

$+2.456$, $\text{O} = -1.468$) and Ag-STO ($\text{Ag} = +0.836$, $\text{Sr} = +1.800$, $\text{Ti} = +2.232$, $\text{O} = -1.368$ and -1.256) by the Hirshfeld's method [64,65] shows that Ag decreases the charge of Ti and Sr and increases the charge of O as a result of the electron-hole reorganization promoted by the appearance of a hole created by the oxidation difference during the replacement of Sr^{2+} by Ag^{1+} in the doping process, causing the Ag-STO to become an extrinsic *p*-type semiconductor.

COHP calculations were carried out to interpret the Ag interaction, in which the energy of the band structure is partitioned, yielding information about the bonding and antibonding nature of the chemical bond between two elements [66]. In the VB region of the COHP plot (Fig. 5a), there is a predominant Ag-O interaction with a combination of antibonding orbitals in the regions with energy of -4.0 eV. In addition, it can be seen that the bond is stronger at the top of the VB due to overlapping bonding orbitals. Because of the electron density of these elements in their respective valence layers, the region of negative overlap of Ag-Ti orbitals reveals a weak covalent bond between these two species. The ICOHP data were obtained by integrating the COHP curve, which indicated that the strongest Ag bond occurs in the Ag-O interaction due to a smaller number of antibonding molecular orbitals arising from the overlapping orbitals of the elements.

The Ag-O bond is formed by the interaction of *d* orbitals of Ag and *p* orbitals of O. The COHP data (Fig. 5b) of these interactions demonstrate the strongest bond of the combination of Ag orbitals (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) and O orbitals (p_x , p_y , p_z) resulting from the out-of-plane interactions configuring a π -type chemical bond.

3.2. Vibrational properties

At room temperature, the cubic structure of STO has 3 acoustic and 12 optical modes [10]. At point Γ , there are 3 polar optical modes along with acoustic modes and a non-polar triply degenerate mode (with all active vibrational modes of the structure in the infrared (IR) region), where the 3 IR active degenerate F_{1u} modes correspond to the acoustic

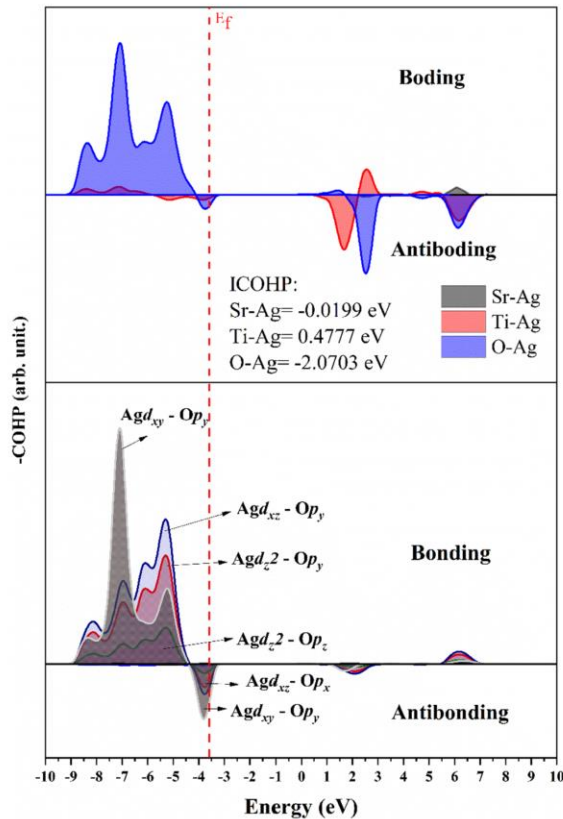


Fig. 5. COHP of the Ag-STO structure a) interaction between constituents and b) interaction of Ag-O orbitals.

mode, while the inactive F_{2u} modes correspond to an optically silent mode (see Figure S3 in the Supplementary Material).

Fig. 6 shows the infrared and Raman spectra of the Ag-STO structure. It can be observed that the structure has irreducible symmetric $\Gamma=A_g + B_{1g} + B_{3g} + B_{2g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ with 120 vibrational modes, among

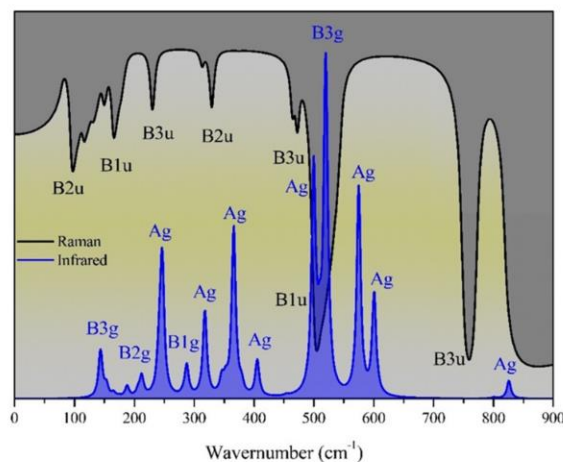


Fig. 6. IR and Raman spectra of Ag-STO. (For more details, see the video in the Supplementary Material).

which 62 are IR active modes ($20B_{1u} + 21B_{2u} + 21B_{3u}$), 48 are Raman active modes ($14A_g + 12B_{1g} + 11B_{3g} + 11B_{2g}$) and 10 are optically silent inactive A_u -type modes.

The B_{1u} symmetry in the region of 199 cm^{-1} in the active IR modes refers to symmetrical axial deformations in all structure atoms. On the other hand, at 503 cm^{-1} , that is, the region with higher vibrational absorption in the IR, there is a symmetrical angular deformation in the plane of O atoms in the [Ti-O] bond. The B_{2u} symmetry represents a bending angular deformation of O atoms in the [Ti-O] bond. At 80 cm^{-1} there is a symmetrical angular twist outside the plane of Sr atoms. Finally, the low-frequency B_{3u} modes are symmetrical and asymmetrical angular deformations in the plane. At 772 cm^{-1} , it is possible to observe an axial deformation due to symmetrical stretching (see Figure S4 in Supplementary Material).

In the IR active modes, the Ag symmetry refers to symmetrical and asymmetrical angular deformations in the plane of the [Ti-O] bond, except for the 825 cm^{-1} frequency mode, which corresponds to the symmetrical stretching mode of the [Ti-O] bond. B_{1g} is the out-of-plane symmetrical angular strain of the [Ti-O] bond. Regarding B_{2g} , at a frequency of 165 cm^{-1} it is an out-of-plane asymmetrical angular strain of Ti atoms of the [TiO₆] cluster, whereas, at 212 cm^{-1} there is a symmetrical angular deformation in the plane of O atoms in the [Ti-O] bond. Lastly, the B_{3g} symmetry is an asymmetrical, angular deformation outside the plane of Ti atoms at 143 cm^{-1} and O atoms at 521 cm^{-1} of the [TiO₆] cluster (see Figure S4 in the Supplementary Material).

In summary, the vibrational results show that at low frequencies, the metals present in the structure suffer more significant vibrational effects. In addition, the structure stability is strongly dependent on the [TiO₆] cluster, considering that the most crucial number of vibrational modes are vibrations of the [Ti-O] bonds. In contrast, at high frequencies the vibrational modes are stretching in both spectra (IR and Raman).

Therefore, the emergence of Raman active modes as a result of the replacement of Sr by Ag in the doping process promotes a short-range disorder in the interaction between titanium and oxygen atoms of the Ti-O cluster. The existence of Ag, B_{1g} , B_{1g} , and B_{3g} symmetry modes suggests that there may be a change in symmetry in the doped system from $Pm-3m$ to $I4-mcm$ – which in the STO structure only occurs at temperatures below 105 K [67].

4. Conclusion

The computational study using DFT simulations was fundamental to understanding the effects of Ag-doping on SrTiO₃. Based on the findings, it can be inferred that the optical absorption and emission properties of the Ag-STO structure are derived from Ag, since the interactions of states near the top and bottom of the valence and conduction bands are dominated by the [Ag-O] bond, resulting in a band gap change from indirect ($R-\Gamma$) to direct ($\Gamma-\Gamma$) and a reduction in the STO band gap value. The STO doping with Ag creates an electron hole, causing the Ag-SrTiO₃ to become a *p*-type semiconductor. The COHP data show that the Ag has a strong bonding with O and an almost non-existent bonding with Sr. Additionally, the [Ag-O] bond has a strong antibonding region in the innermost part of the VB and a strong bonding interaction at the VB maximum.

According to the analysis of vibrational properties of the material, there are 120 new active modes resulting from a short-range disorder in the chemical bonds.

For such reasons, Ag appears to be an appropriate metal for doping, as it does not cause changes in the STO symmetry and improves its electronic properties by switching the band gap from indirect to a direct gap, making this semiconductor more effective in optical applications. Therefore, the STO doping with Ag is a promising alternative for the development of new materials with multiple functionalities.

CRediT authorship contribution statement

Sérgio A. Azevedo: Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. **José A.S. Laranjeira:** Data curation, Visualization, Formal analysis, Writing – original draft. **Jesus L.P. Ururi:** Writing – original draft. **Elson Longo:** Funding acquisition. **Julio R. Sambrano:** Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by the following Brazilian funding agencies FAPESP (2019/08928-9, 2013/07296-2, 2020/10380-9, 2020/01144-0 and 2022/03959-6) and CNPq (307213/2021-8). The computational facilities were supported by resources supplied by the Laboratory of Molecular Simulations, São Paulo State University – UNESP, Bauru, Brazil. Besides, we would like to thank the Federal Institute of Maranhão – IFMA, which granted a license and financially supported Azevedo S. A.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.commat.2022.111693>.

References

- Z. Zhao, E. Li, Y. Qin, X. Liu, Y. Zou, H. Wu, T. Zhu, Density functional theory (DFT) studies of vanadium-titanium based selective catalytic reduction (SCR) catalysts, *J. Environ. Sci. (China)*. 90 (2020) 119–137, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.008>.
- P. Scharoch, M. Winiarski, An efficient method of DFT/LDA band-gap correction, *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 2680–2683, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.07.008>.
- M. Ribeiro, Electronic band gaps corrections using total energy with DFT/LDA- $\frac{1}{2}$ quasi-particle approximation, *Comput. Mater. Sci.* 167 (2019) 228–236, <https://doi.org/10.1016/j.commat.2019.05.048>.
- A.D. Laurent, D. Jacquemin, TD-DFT benchmarks a review, *Int. J. Quantum Chem.* 113 (2013) 2019–2039, <https://doi.org/10.1002/qua.24438>.
- K. Ryczko, D.A. Strubbe, I. Tamblyn, Deep learning and density-functional theory, *Phys. Rev. A* 100 (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.022512>.
- J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*. 437 (2013) 3–32, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- J. Neugebauer, T. Hickel, Density functional theory in materials science, wiley interdisciplinary reviews computational molecular, *Science* 3 (2013) 438–448, <https://doi.org/10.1002/wcms.1125>.
- A.H. Reshak, Thermoelectric properties of $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$) ruddlesden-popper homologous series, *Renew. Energy* 76 (2015) 36–44, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.006>.
- S.S.A. Gillani, R. Ahmad, Islah-u-din, M. Rizwan, M. Shakil, M. Rafique, G. Murtaza, H.B. Jin, First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO_3 , *Optik (Stuttg)*. 201 (2020). [10.1016/j.ijleo.2019.163481](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163481).
- M.N. Gastiasoro, J. Ruhman, R.M. Fernandes, Superconductivity in dilute SrTiO_3 a review, *Ann. Phys.* 417 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.aop.2020.168107>.
- R.B. Ahirrao, S.R. Khatik, Materials Today Proceedings Photoconductivity study of spray pyrolyzed pure and Cu-modified SrTiO_3 thin films, *Mater. Today Proceedings*. (2020), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.517>.
- Z. Liu, Z. Ma, Ag- $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanostructures with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Res. Bulletin J.* 118 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110492>.
- D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, J.C.D. Da Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6555–6571, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.
- G.R. Adams, O.I. Okoli, A review of perovskite solar cells with a focus on wire-shaped devices, *Renew. Energy Focus*. 25 (2018) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.02.002>.
- Y. Yin, Q. Li, A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions, *J. Materiomics* 3 (2017) 245–254, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.09.001>.
- E. Rahmatizad Khajehpasha, S. Goedecker, S.A. Ghasemi, New strontium titanate polymorphs under high pressure, *J. Comput. Chem.* 42 (2021) 699–705, <https://doi.org/10.1002/jcc.26490>.
- G. Wang, Y. Qin, J. Cheng, Y. Wang, Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO_3 , *J. Fuel Chem. Technol.* 38 (2010) 502–507, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60042-4).
- Y. Du, M.S. Zhang, J. Wu, L. Kang, S. Yang, P. Wu, Z. Yin, Optical properties of SrTiO_3 thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Processing*. 76 (2003) 1105–1108, <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1998-z>.
- X.L. Shi, H. Wu, Q. Liu, W. Zhou, S. Lu, Z. Shao, M. Dargusch, Z.G. Chen, SrTiO_3 -based thermoelectrics progress and challenges, *Nano Energy* 78 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105195>.
- B. King, Minerals explained 57 Perovskite, *Geol. Today* 20 (2004) 34–37, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2451.2004.00444.x>.
- D. Fu, M. Itoh, Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides, in *Ferroelectrics, Material Aspects*, 2011. 10.5772/17261.
- G.A.S. Alves, H.A. Centurion, J.R. Sambrano, M.M. Ferrer, R. v. Gonçalves, Band Gap Narrowing of Bi-Doped NaTaO_3 for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight A Pseudocubic Phase Induced by Doping, *ACS Applied Energy Materials*. 4 (2021) 671–679. [10.1021/ACSAEM.0C02547/SUPPL_FILE/AE0C02547_SI_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAEM.0C02547/SUPPL_FILE/AE0C02547_SI_001.PDF).
- C. Shi, M. Morinaga, Doping effects on proton incorporation and conduction in SrZrO_3 , *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 711–718, <https://doi.org/10.1002/jcc.20381>.
- M. Ghasemifard, M.E. Abrishami, M. Iziy, Effect of different dopants Ba and Ag on the properties of SrTiO_3 nanopowders, *Results Phys.* 5 (2015) 309–313, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.10.005>.
- R. Vazquez-Munoz, J.L. Lopez-Ribot, Nanotechnology as an Alternative to Reduce the Spread of COVID-19, *Challenges*. 11 (2020) 15, <https://doi.org/10.3390/challe11020015>.
- S.S. Jeremiah, K. Miyakawa, T. Morita, Y. Yamaoka, A. Ryo, Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 533 (2020) 195–200, <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.09.018>.
- C. Balagna, S. Perero, E. Percivalle, E.V. Nepita, M. Ferraris, Virucidal effect against coronavirus SARS-CoV-2 of a silver nanocluster/silica composite sputtered coating, *Open Ceramics*. 1 (2020), 100006, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100006>.
- S.P. Deshmukh, S.M. Patil, S.B. Mullani, S.D. Delekar, Silver nanoparticles as an effective disinfectant a review, *Mater. Sci. Eng., C* 97 (2019) 954–965, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.102>.
- M.D. Penha, A.F. Gouveia, M.M. Teixeira, R.C. de Oliveira, M. Assis, J. R. Sambrano, F. Yokaichya, C.C. Santos, R.F. Gonçalves, M. Siu Li, M.A. San-Miguel, J. Andrés, E. Longo, Structure, optical properties, and photocatalytic activity of $\alpha\text{-Ag}_2\text{W}_0.75\text{Mo}_0.25\text{O}_4$, *Mater. Res. Bull.* 132 (2020), 111011, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111011>.
- G.C. Tremiliosi, L.G.P. Simoes, D.T. Mi-, R.I. Santos, D.C.B. Vilela, E.L. Durigon, R. R.G. Machado, D.F. Sales-medina, C. Alexandre, L.K. Ribeiro, L.L. V. Rosa, M. Assis, J. An-, E. Longo, L.H. Freitas-junior, Engineering polycotton fiber surfaces, with an antimicrobial activity against *S. aureus*, *E. Coli*, *C. albicans* and SARS-CoV-2, *Japan Journal of Medical Science*. 1 (2020) 47–58.
- Z. Liu, K. Qiu, Q. Tang, Y. Wu, J. Wang, Synthesis of $\text{Ag}^+/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with luminescence and antibacterial properties, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 23–29, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.10.003>.
- Q. Zhang, Y. Huang, L. Xu, J.J. Cao, W. Ho, S.C. Lee, Visible-Light-Active Plasmonic Ag- SrTiO_3 Nanocomposites for the Degradation of NO in Air with High Selectivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 4165–4174, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11887>.
- S. Patial, V. Hasija, P. Raizada, P. Singh, A.A.P. Khan Singh, A.M. Asiri, Tunable photocatalytic activity of SrTiO_3 for water splitting strategies and future scenario, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103791>.
- K. Van Benthem, C. Elsässer, R.H. French, Bulk electronic structure of SrTiO_3 experiment and theory, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 6156–6164, <https://doi.org/10.1063/1.1415766>.
- E. García-López, G. Marci, B. Megna, F. Parisi, L. Armelao, A. Trovarelli, M. Boaro, L. Palmisano, SrTiO_3 -based perovskites Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar irradiation, *Journal of Catalysis*. 321 (2015) 13–22. [10.1016/j.jcat.2014.10.014](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.10.014).
- M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N.R. Khalid, H.B. Jin, C.B. Cao, Physica B condensed Matter Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO_3 perovskite a DFT study, *Phys. B Condensed Matter*. 552 (2019) 52–57, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.022>.
- A. Chen, S.V. Nair, B. Miljkovic, C. Souza, H.E. Ruda, Z. Ji, Electronic structure of bulk and two-dimensional SrTiO_3 DFT calculation with GGA + U methods, *J. Nanopart. Res.* 22 (2020), <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04994-5>.
- P. Pernot, B. Civalieri, D. Presti, A. Savin, Prediction uncertainty of density functional approximations for properties of crystals with cubic symmetry, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 5288–5304, <https://doi.org/10.1021/jp509980w>.
- H.A. Maddah, V. Berry, S.K. Behura, Biomolecular photosensitizers for dye-sensitized solar cells recent developments and critical insights, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121 (2020), 109678, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109678>.

- [40] B. Zhong, Z. Long, C. Yang, Y. Li, X. Wei, Colossal dielectric permittivity in co-doping SrTiO₃ ceramics by Nb and Mg, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20565–20569, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.174>.
- [41] B. Qiu, X.G. Yan, W.Q. Huang, G.F. Huang, C. Jiao, S.Q. Zhan, J.P. Long, Z. M. Yang, Z. Wan, P. Peng, The electronic and optical properties of X-doped SrTiO₃ (X = Rh, Pd, Ag) a first-principles calculations, *Int. J. Mod Phys B* 28 (2014) 1–11, <https://doi.org/10.1142/S0217979214500313>.
- [42] Y. Zhu, Y. Dai, W. Wei, B. Huang, First principles study of Ag-doped, Nb-doped and Ag/Nb doped SrTiO₃, *Rare Met.* 30 (2011) 177–182, <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0264-y>.
- [43] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, wiley interdisciplinary reviews computational molecular, *Science* 8 (2018) 1–36, <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [45] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters the PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170, <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [46] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew – Burke –, Ernzerhof 110 (1999) 5029–5036.
- [47] A. Erba, K.E. El-Kelany, M. Ferrero, I. Baraille, M. Rérat, Piezoelectricity of SrTiO₃ an ab initio description, *Phys. Rev. B - Condensed Matter and Mater. Phys.* 88 (2013) 1–10, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035102>.
- [48] J. Scaranto, S. Giorgianni, A systematic study of the influence of the slab thickness on the Lewis acidity of the rutile (1 1 0) surface a quantum-mechanical simulation of CO adsorption, *Chem. Phys. Lett.* 473 (2009) 179–183, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.036>.
- [49] M.P. Habas, R. Dovesi, A. Lichanot, The B1 = B2 phase transition in alkaline-earth oxides a comparison of ab initio Hartree-Fock and density functional calculations, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 6897–6909, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/31/008>.
- [50] J. Laun, D. Vilela Oliveira, T. Bredow, Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 1285–1290, <https://doi.org/10.1002/jcc.25195>.
- [51] N. Li, K.L. Yao, The electronic and optical properties of carbon-doped SrTiO₃ density functional characterization, *AIP Adv.* 2 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.4746023>.
- [52] A.R. Albuquerque, A. Bruix, I.M.G. dos Santos, J.R. Sambrano, F. Illas, DFT study on Ce-doped anatase TiO₂ nature of Ce³⁺ and Ti³⁺ centers triggered by oxygen vacancy formation, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 9677–9689, <https://doi.org/10.1021/jp501757f>.
- [53] D. Park, H. Ju, J. Kim, One-pot fabrication of Ag–SrTiO₃ nanocomposite and its enhanced thermoelectric properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 16969–16975, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.245>.
- [54] S. Wan, M. Chen, M. Ou, Q. Zhong, Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation, *J. CO₂ Util.* 33 (2019) 357–364, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.024>.
- [55] E.O. Gomes, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, F. v. Motta, M.R.D. Bomio, J. Andres, E. Longo, J.R. Sambrano, Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems, *Computational Materials Science.* 170 (2019) 109176, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109176>.
- [56] M.J.D. Powell, A fast Algorithm for Nonlinearly Constrained, (1978).
- [57] M. Khan, J. Xu, N. Chen, W. Cao, Asadullah, Z. Usman, D.F. Khan, Effect of Ag doping concentration on the electronic and optical properties of anatase TiO₂ a DFT-based theoretical study, *Res. Chem. Intermed.* 39 (4) (2013) 1633–1644.
- [58] A. Angeline Dorothy, N. Ganapathi Subramaniam, P. Panigrahi, Tuning electronic and optical properties of TiO₂ with Pt/Ag doping to a prospective photocatalyst a first principles DFT study, *Mater. Res. Express* 6 (2019), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf556>.
- [59] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory, *J. Chem. Phys.* 139 (2013), <https://doi.org/10.1063/1.4824442>.
- [60] D.J. Chadi, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 16 (1977) 1746–1747, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1746>.
- [61] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. II. validation and comparison with experiments, *J. Chem. Phys.* 139 (2013), <https://doi.org/10.1063/1.4824443>.
- [62] L. Shi, Z. Zhang, R. Wang, C. Zhou, C. Sun, Synthesis and post-annealing of Ag nanoparticles decorated urchin-like SrTiO₃ particles for enhanced electron/hole separation and photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19460–19468, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.294>.
- [63] V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, S. de Lázaro, M.F. Gurgel, M.G.S. Costa, C. O. Paiva-Santos, J.A. Varela, E. Longo, V.R. Mastelaro, F.S. de Vicente, A. C. Hernandez, R.W.A. Franco, Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃ an experimental and theoretical approach, *J. Appl. Phys.* 104 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.2956741>.
- [64] F.L. Hirshfeld, Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities, *Theoret. Claim. Acta (Berl.)* 44 (2) (1977) 129–138.
- [65] D.E.P. Vanpoucke, P. Bultinck, I. van Driessche, Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 405–417, <https://doi.org/10.1002/jcc.23088>.
- [66] V.L. Deringer, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 5461–5466, <https://doi.org/10.1021/jp202489s>.
- [67] L.L. Rusevich, E.A. Kotomin, G. Zvejnicks, A.I. Popov, Ab initio calculations of structural, electronic and vibrational properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ perovskite crystals with oxygen vacancies, *Low Temp. Phys.* 46 (2020) 1185–1195, <https://doi.org/10.1063/1.0002472>.

8.5. Morphological transformations mapping of CaXO_4 ($X = \text{Mo}$ or W) and their surface stability

Materials Today Communications 33 (2022) 104178



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm



Morphological transformations mapping of CaXO_4 ($X = \text{Mo}$ or W) and their surface stability

José A.S. Laranjeira^a, Guilherme S.L. Fabris^b, Anderson R. Albuquerque^c, Mateus M. Ferrer^d, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, Sao Paulo State University Julio de Mesquita Filho, Bauru, SP, Brazil

^b Department of Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Brazil

^c Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil

^d Technological Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-610 Pelotas, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

CaMoO_4
 CaWO_4
Morphology
Nanoparticles
Scheelite
DFT

ABSTRACT

The knowledge about the mechanisms of the morphological control of nanoparticles (NPs) is directly correlated with the atomic configurations of their exposed surfaces, which can facilitate materials functionalization according to the surface-dependent properties. In this context, this study focused on modeling via the density functional theory (DFT) the (001), (100), (101), (103), (110), (111), and (112) surfaces of the CaXO_4 ($X = \text{Mo}$ or W) (scheelite phase) to offer a comprehensive study of their structural and electronic properties. Additionally, a systematic mapping of the NPs morphology was elaborated as a function of the modulation of the surface energies. For the surfaces of both systems, a stability order of (001) > (112) > (111) > (101) > (110) > (103) > (100) was observed. Differences were observed in both systems concerning the outermost polyhedral distortion and their atomic charges. The band alignment analysis revealed the potential use of both materials in photocatalytic environmental remediation. The methodology and results presented herein can be useful for targeting the synthesis and functionalization of CaXO_4 and related materials.

1. Introduction

The control of nanoparticle (NP) morphology has received much attention in recent years due to its influence on the properties of the materials [1–4]. The morphology control depends on several parameters, such as reaction time, temperature, pressure, surfactants, and pH, and can be adjusted according to several synthesis methods [3,5–9]. In this context, theoretical research has been dedicated to studying special features of NPs, including the atomic configuration of their exposed surfaces and their respective electronic properties [10–20]. In particular, the NP morphology is directly connected with the surface energy of their facets by an inversely proportional relation, where the lower the surface energy is, the greater their exposed area. However, the experimental determination of surface energies at the nanoscale is still a challenge for experimentalists. In this sense, theoretical methods have been used to estimate these values. According to the classical Wulff theory [21], the crystal equilibrium shape is determined by minimizing the total surface energy for a given volume.

In this study, the particular interest is in the molybdate and tungstate

families, which have been applied in optical fibers, [22], scintillators, [23,24], multiferroic materials, [25,26], humidity sensors, [27,28], high-temperature lubricants, [29], corrosion inhibitors, [30,31], battery materials, [32], antenna materials [33] and catalysts [34,35]. Among these compounds, calcium molybdate (CaMoO_4) and calcium tungstate (CaWO_4), both scheelite-type ABO_4 ($A = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ or Ba and $B = \text{Mo}$ or W), have interesting thermal and luminescent properties and can be applied in phosphors, scintillators, optical fibers and gas sensors [36,37] or used as hosts for components emitting green color in white LEDs [38].

CaXO_4 ($X = \text{Mo}$ or W) compounds have been the focus of theoretical and experimental studies evaluating the effects of their morphological transformations [2,39–41]. In particular, Longo et al. [42] synthesized CaWO_4 NPs with octahedron with flattened tips morphology via the microwave-assisted hydrothermal method. In addition, the relative stability and electronic properties of the surfaces were also calculated, resulting in the following stability order: (001) > (101) > (100) > (110) > (103) > (111). In contrast, Oliveira et al. [40] obtained dodecahedron-shaped CaMoO_4 NPs by MAH and calculated the stability order (001) > (112) > (110) > (101) > (100) > (111). The authors

* Corresponding author.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104178>

Received 1 June 2022; Received in revised form 29 July 2022; Accepted 2 August 2022

Available online 5 August 2022

2352-4928/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

proposed surface energy stabilization routes from these theoretical results representing the experimental nanoparticle shapes achieved. Comparing these two studies, it is possible to observe differences in the relative stability order and two different terminations of the (101) surface. Longo et al. [42] reported that such a surface is terminated in $[\text{CaO}_5]$ polyhedra, while Oliveira et al. [40] found the termination of $[\text{MoO}_4]$ polyhedra.

In this sense, it is important to highlight that the success of surface simulations depends directly on the knowledge of the most stable atomic configurations of the outermost layers [4,43–45]. Therefore, considering the differences observed in the abovementioned studies, it is noteworthy that a consensus regarding the atomic configuration of the outermost layers of the exposed NP facets and their stability order is crucial for the success and accuracy of the simulation results. Therefore, it is possible to modulate the electronic characteristics and their technological applications [46–48].

Due to the direct correlation between the surface-dependent properties and morphology of NPs [49–54], this study aimed to carry out computational simulations based on density functional theory (DFT) [55] to evaluate the electronic and structural properties as well as the relative stability of the (001), (100), (101), (103), (110), (111) and (112) surfaces of CaXO_4 ($X = \text{Mo}$ or W). The selection of surfaces was made according to the Bravais-Friedel-Donnay-Harker law [56–58] which states that the most important facets are those with greater interplanar distances due to space-group symmetry. The results of the relative stability of the surfaces were used to generate the ideal NP morphology and elaborate a complete mapping of the morphological transformations of their NPs. Additionally, the densities of states of the NPs were simulated, considering the surface contributions.

2. Computational procedure

The simulations were performed using the periodic DFT methodology implemented in the CRYSTAL17 program [59]. The atomic centers of Ca, Mo, W, and O were described by the triple-zeta valence with polarization (TZVP) [60], Hay-Wadt-311(d31)G, [61], cora_1996 [62] and 8-411d1 [63] basis sets, respectively.

Initially, both CaMoO_4 and CaWO_4 bulk structures were optimized, starting from the respective experimental lattice parameters. Both systems have a scheelite-type structure and belong to the space group $I41/a$ (symmetry C_{4h}^6) and lattice parameters $a = b = 5.233 \text{ \AA}$ and $c = 11.448 \text{ \AA}$ for CaMoO_4 and $a = b = 5.243 \text{ \AA}$ and $c = 11.376 \text{ \AA}$ for CaWO_4 , which are formed by $[\text{CaO}_8]$ and $[\text{MoO}_4]$ (or $[\text{WO}_4]$) polyhedra [64]. Fig. 1 depicts the respective structures.

It is known that the crucial point to designing accurate models via DFT formalism is the choice of the functional to be used in the target systems. For this reason, several tests were made in the set of the following seven hybrid density functionals: B1WC [65], B3LYP [66], HSE06 [67,68], PBE0 [69] and WC1LYP [70]. Compared to the experimental parameters for both systems, the B1WC was the functional that provided the best results for lattice parameters and band gap energy (E_{gap}) for the CaXO_4 compounds (see Table 1). The equation that defines the B1WC functional is $E_{\text{XC}}^{\text{B1WC}} = E_{\text{X}}^{\text{GGA}} + P(E_{\text{X}}^{\text{HF}} - E_{\text{X}}^{\text{GGA}})$, where $E_{\text{X}}^{\text{GGA}}$ is the GGA exchange energy, E_{X}^{HF} is the Hartree–Fock (HF) exchange energy, and $P = 16\%$ is the HF exchange parameter. By adopting the same methodology reported by Gomes et al. [71], a scan of the P parameter was performed in the range from 10% to 20%, where $P = 13.2\%$ showed better accuracy.

Table 1 lists the percentage differences from the experimental parameters of the B1WC functional, showing the lattice parameters and E_{gap} (before and after the P parameter scan). Although there was no considerable change in the approximation to the lattice parameters, there was a significant improvement in the E_{gap} accuracy, from 11.1% to 6.5% for CaMoO_4 and from 7.2% to 1.4% for CaWO_4 .

To better understand the structural behavior of both systems in an

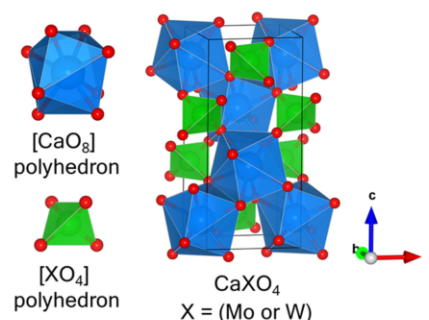


Fig. 1. The unit cell of CaXO_4 ($X = \text{Mo}$ or W) and octahedral $[\text{CaO}_8]$ and tetragonal $[\text{XO}_4]$ ($X = \text{Mo}$ or W) polyhedra are highlighted.

equilibrium state, the NP morphology was determined using the classical Wulff's theory [4,21] and the calculated surface energies (E_{surf}), whose general formula is defined by $E_{\text{surf}} = (E_{\text{model}} - nE_{\text{bulk}})/2A$, where E_{model} is the total energy of the surface model, E_{bulk} is the total energy of the bulk, n is the number of bulk units in the surface model, and A is the unit cell surface area. The (001), (100), (101), (103), (110), (111), and (112) surfaces were analyzed using models that have reached the E_{surf} convergence ($\Delta E_{\text{surf}}(z) < 0.01 \text{ J/m}^2$) with the stoichiometric increases of atomic layers in the z -direction. A morphological network diagram was elaborated from a combination of surface energies of the exposed surfaces according to the methodology used by Laranjeira et al. [4].

The parameters described below were used in all simulations. The precision of the infinite Coulomb and HF exchange series is controlled by five parameters α_i , with $i = 1, 2, 3, 4$, and 5 , where α_1 is the overlap, and α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for HF exchange integrals and α_4 and α_5 are the pseudo-overlap (HF exchange series). The five parameters α_i were set to 8, 8, 8, 8, and 16, respectively. The two-electron contributions are neglected when the overlap between atomic functions is below 10^{-4} . The convergence criteria for the electronic energy were set to 10^{-6} u.a. For periodic systems, the only mandatory parameter is the shrinking factor, which generates a proportional grid of k -points in reciprocal space, according to the

Table 1

Lattice parameters ($a = b$ and c) (\AA) and band gap energy (E_{gap}) (eV) for CaXO_4 within the B1WC (13.2%) functional. The values in parentheses indicate the percentage differences compared to the experimental data.

	Functional	$a = b$	c	E_{gap}
CaMoO_4	B1WC	5.23 (0.0%)	11.29 (1.4%)	4.62 (11.1%)
	B1WC (13.2%)	5.29 (1.1%)	11.48 (0.3%)	4.43 (6.5%)
	Exp.[64,72]	5.23	11.45	4.16
CaWO_4	B1WC	5.26 (0.3%)	11.50 (1.1%)	5.21 (7.2%)
	B1WC (13.2%)	5.26 (0.3%)	11.51 (1.1%)	4.93 (1.4%)
	Exp.[72,73]	5.243	11.376	4.86

Table 2

Hirshfeld atomic charges (q) in elementary charge units ($|e|$) for the bulk and outermost atoms of the CaXO_4 surfaces.

	CaMoO_4			CaWO_4		
Charge	Ca	Mo	O	Ca	W	O
Bulk	2.067	1.322	-1.108	2.118	3.151	-1.317
(001)	2.038	2.288	-0.946	2.081	3.080	-1.152
(112)	2.054	2.310	-0.677	2.098	3.079	-0.888
(111)	2.041	2.266	-0.708	2.083	3.057	-0.918
(101)	2.032	2.327	-1.009	2.078	3.111	-1.216
(110)	2.035	2.252	-0.710	2.076	3.038	-0.918
(103)	2.030	2.181	-1.118	2.071	2.995	-1.318
(100)	2.049	2.294	-0.677	2.095	3.081	-0.884

Monkhorst-Pack method. The reciprocal space integration used was an $8 \times 8 \times 8$ k-point mesh ($8 \times 8 \times 1$ for surface models) in the irreducible Brillouin zone. The geometry optimization calculations demonstrate that the optimized structures are in agreement with the space group symmetry for both materials.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows a side view, the outermost polyhedra, and a top view of their respective electrostatic potential surfaces of the most stable terminations of the (001), (112), (111), (101), (110), (103), and (100)

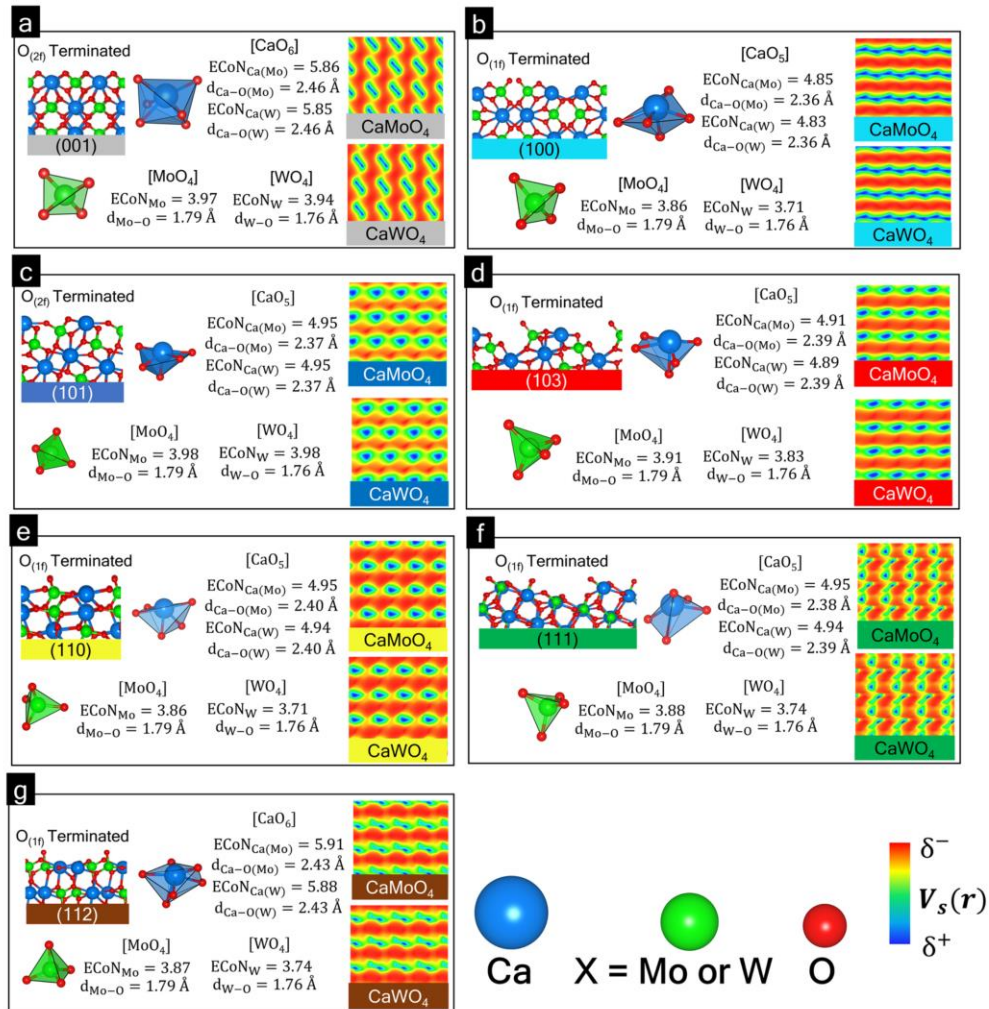


Fig. 2. Side view of the outermost layers of CaXO₄ surfaces, effective coordination number (ECoN_{Ca(Mo or W)} and ECoN_(Mo or W)), average bond length (d_{Ca-O(Mo or W)} and d_{(Mo or W)-O}) for the outermost Ca (Mo or W), Mo (or W)-centered polyhedra, respectively, and electrostatic surface potentials (V_s(r)) top view for (a) (001), (b) (100), (c) (110), (d) (112), (e) (101), (f) (103), and (g) (111) surfaces, where Mo and W refer to CaMoO₄ and CaWO₄-based systems, respectively.

Table 3

Surface energy after (E_{surf}) (J/m²) and before ($E_{surf}^{non-opt}$) (J/m²) optimization, model thickness (L) (Å), and band gap energy (E_{gap}) (eV) for CaXO₄ surface models.

	Surface	E_{surf}	$E_{surf}^{non-opt}$	L	E_{gap}
CaMoO ₄ – CaWO ₄	(001)	0.61–0.61	0.71–0.71	39.15–39.25	4.39–4.88
	(112)	0.71–0.68	2.36–2.42	18.26–18.24	4.24–4.79
	(111)	0.80–0.77	4.71–4.84	32.66–32.48	4.31–4.88
	(101)	0.82–0.80	1.14–1.15	21.17–21.15	4.46–4.97
	(110)	0.87–0.84	2.98–3.02	26.97–26.77	4.08–4.71
	(103)	1.06–1.04	2.73–2.77	13.45–13.33	4.20–4.80
	(100)	1.19–1.16	1.88–1.92	22.22–22.05	3.45–3.98

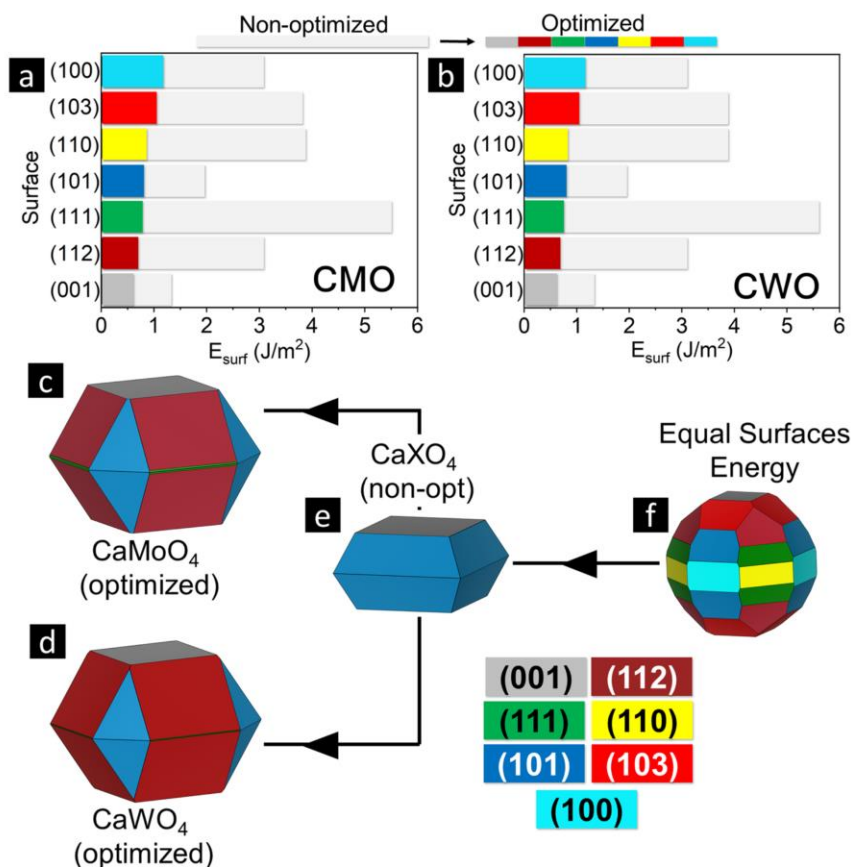


Fig. 3. Differences between optimized (colorful bars) and non-optimized (gray bars) indicate the E_{surf} behavior due to the optimization process for (a) CaMoO₄ and (b) CaWO₄, the morphologies from E_{surf} after optimization for CaMoO₄ (c) and CaWO₄ (d), respectively, the CaXO₄ morphologies of the system generated from non-optimized E_{surf} values (e), and sphere-shaped crystal with equal E_{surf} values for CaXO₄ in both systems for visual purposes (f).

surfaces of CaXO₄. The outermost layers of the (001) and (112) surfaces (Figs. 2a and 2d, respectively) are composed of [CaO₆] and [XO₄], and the (100), (101), (103), (110), and (111) surfaces (Figs. 2b, 2c, 2d, 2e, and 2f) are composed of [CaO₅] and [XO₄] outermost polyhedra. All outermost Ca-polyhedra have coordination lower than those under the bulk ([CaO₈]). On the other hand, the outermost X-centered clusters remain in their original bulk coordination ([XO₄]).

Since the surfaces only have terminations with five-fold (5 f) and six-fold (6 f) coordinated Ca-centered polyhedra and four-fold (4 f) coordinated X-centered polyhedra, it is necessary to use a parameter that considers the different geometric distortions of each polyhedra. A parameter that allows the distortion analysis is the effective coordination number ($ECoN$) [74]. $ECoN$ is calculated by adding all surrounding atoms of a center through a weighting scheme, with the atoms counted as fractional atoms with values between 0 and 1. This parameter tends to zero according to the increase in the distance of the surrounding atom from the central atom. Therefore, an analysis based on the $ECoN$ should consider that for the higher differences between $ECoN$ and usual coordination values, the polyhedra will be most distorted. The $ECoN$ has been employed in studying diverse compounds with considerable success [75–80].

Concerning the [CaO₆] polyhedra, the (112) surface has the highest $ECoN$ values, while for [CaO₅] polyhedra, the (101), (110), (111) and

the (100) surfaces exhibit the lowest $ECoN$. Regarding the [XO₄] polyhedra, the (001) surface has the highest, and the (100) surface has the lowest $ECoN$. The outermost polyhedra are more distorted at the (100) surface, which results in the most unstable surface for CaXO₄ (see E_{surf} values in Table 3).

The (101) surface has the lowest density of negative charges indicating its tendency to interact with anionic systems. On the other hand, the (112) surface has the opposite characteristic, i. e., a higher density of negative charges suitable for interacting with cationic systems. All surfaces have similar behavior, with continuous layers of negative charge and islands of positive charge density, except for the (100) surface, which has continuous layers of interspersed negative and positive charge densities. Visually, there are no differences in the electrostatic potential due to the X = Mo or W atom. Therefore, the Hirshfeld atomic charges (q) were calculated (Table 2).

Table 2 shows higher charges module ($|q|$) for CaWO₄-based systems than for the analogs of CaMoO₄. In addition, the bulk has higher $|q|$ values for all atoms compared to the surfaces due to the coordination breakdowns generating oxygen vacancies, causing the lowest coordination in the outermost polyhedra, which suggests that the concentration of atom charges is higher in the innermost surface layers. The (103) surface has the highest $|q|$ value for outermost O atoms since, in these systems, the atoms are bonded with a single atom with only one close

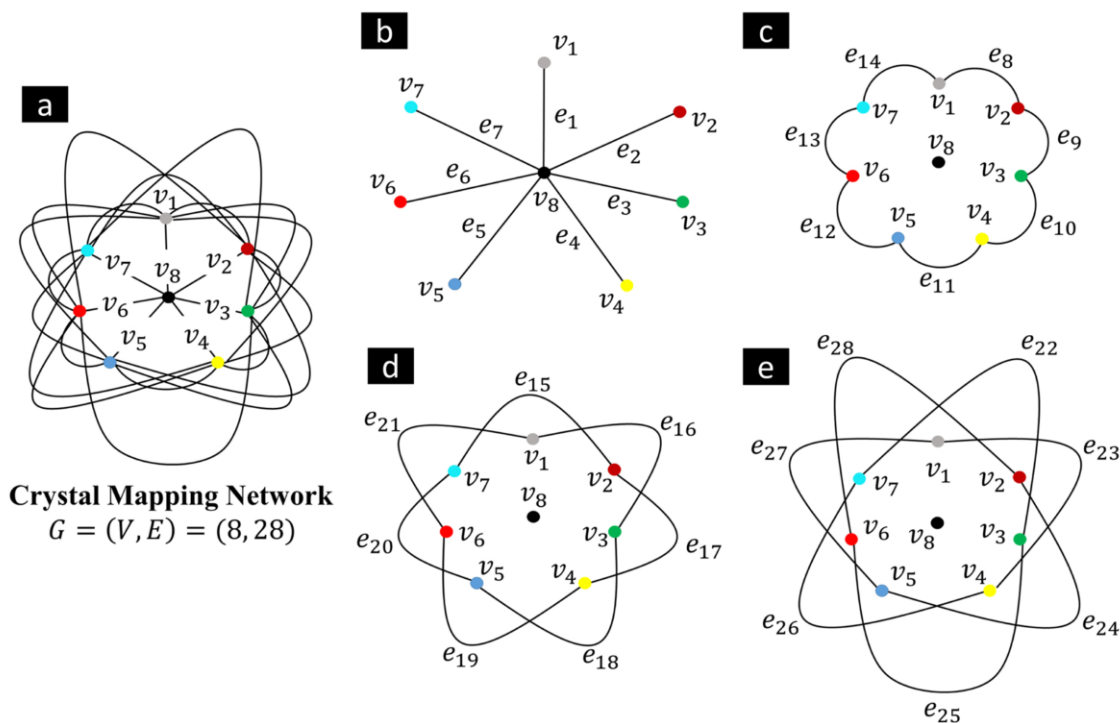


Fig. 4. Diagram of morphologies represented by graph $G = (8, 28)$, in which (a) the seven vertices ($v_1 - v_7$) represent the morphology for which a given (hkl) plane dominates the crystal morphology, and the central apex (v_8) is the thermodynamic crystal. (b) The edges $e_1 - e_7$ are the paths that connect (v_8) to the crystals ($v_1 - v_7$). The paths that connect (c) the next neighbor ($e_8 - e_{14}$), (d) the second neighbor ($e_{15} - e_{21}$), and (e) the third neighbor ($e_{22} - e_{28}$) to the vertices of the crystals are given by the edges that do not pass through the thermodynamic crystal (v_8).

neighbor in the same atomic layer to share the charge.

In the (101) surface, the outermost X atom is localized in an atomic layer below the outermost Ca atomic layer and possesses the highest $|q|$, which corroborates the tendency of such atoms to exhibit a greater $|q|$ in the innermost atomic layers. The highest values of $ECoN$ and $|q|$ were observed for X- and Ca-centered outermost polyhedra in the (101) and (112) surfaces, respectively (Fig. 2), indicating that smaller distortions are associated with greater atomic charges.

Table 3 depicts the surface stability order: $(001) > (112) > (111) > (101) > (110) > (103) > (100)$ for $CaXO_4$. The most similar coordination of Ca-centered polyhedra with respect to the original bulk is responsible for the high relative stability, which can be evidenced by the lower E_{surf} of the (001) and (112) surfaces.

Due to the cutting process are generated oxygen vacancies in the outermost Ca-centered polyhedra, and the outermost atoms rearranged themselves in the optimization process, generating the E_{surf} variations for each (hkl) surface. Considering the E_{surf} values and using Wulff's model, the morphologies associated with the E_{surf} values before and after optimization were determined (Fig. 3).

After structural optimization, it was observed that the (112) surface has the largest exposed area, with a small contribution of (111) for $CaMoO_4$. The only difference between $CaMoO_4$ and $CaWO_4$ is the relative exposure rate of the (111) surface, which is most exposed in $CaMoO_4$. These morphologies (Figs. 3c and 3d) correspond to the ideal system, i. e., without considering the influence of external parameters. Indeed, the influence of surfactants, impurities, solvents, temperature, and synthesis methods, among other factors, can lead to different morphologies.

Therefore, through E_{surf} modulations, one can represent the morphological transformation routes that result in morphologies with maximum relative exposure for each surface, allowing associations between the calculated properties and the experimental data. Thus, it is possible to elaborate a map of the morphological transformations using a graph $G = (V, E, \phi) = (8, 28, 7)$ representation (Fig. 4 and 5).

Instead of using the direct E_{surf} values, this study was based on the surface energy ratio values ($\Gamma_{(hkl)}$), which are given by the expression: $\Gamma_{(hkl)} = E_{surf}^{(hkl)} / E_{surf}^{(001)}$, where $E_{surf}^{(hkl)}$ is the E_{surf} for the index (hkl) surface and $E_{surf}^{(001)}$ is the E_{surf} for the (001) surface, which was chosen as a reference value for being the most stable. It should be mentioned that $\Gamma_{(hkl)}$ is a convenient parameter that shows that the morphology of a particle is given by the ratio between the E_{surf} values.

The Γ values were arranged in matrices for $CaMoO_4$ (Fig. 6a) and $CaWO_4$ (Fig. 6b), where each column corresponds to Γ values for maximum exposure of each (hkl) plane in ascending order of E_{surf} , while the last column shows the Γ values for the ideal morphology.

The morphological route map of the $CaMoO_4$ presented in Fig. 5 can also be used to represent the morphological transformation routes of $CaWO_4$, since these materials have the same symmetry group and relative surface stability order and are only necessary to change the $\Gamma_{(hkl)}$ values (Fig. 7).

These maps can be directly applied to compare and complement experimental results according to NPs morphologies. To this end, the theoretical E_{gap} of two NPs with morphology observed experimentally [41,81] was estimated through the density of states (DOS) weighted by the relative exposure of their exposed surfaces (Fig. 8). In addition, the

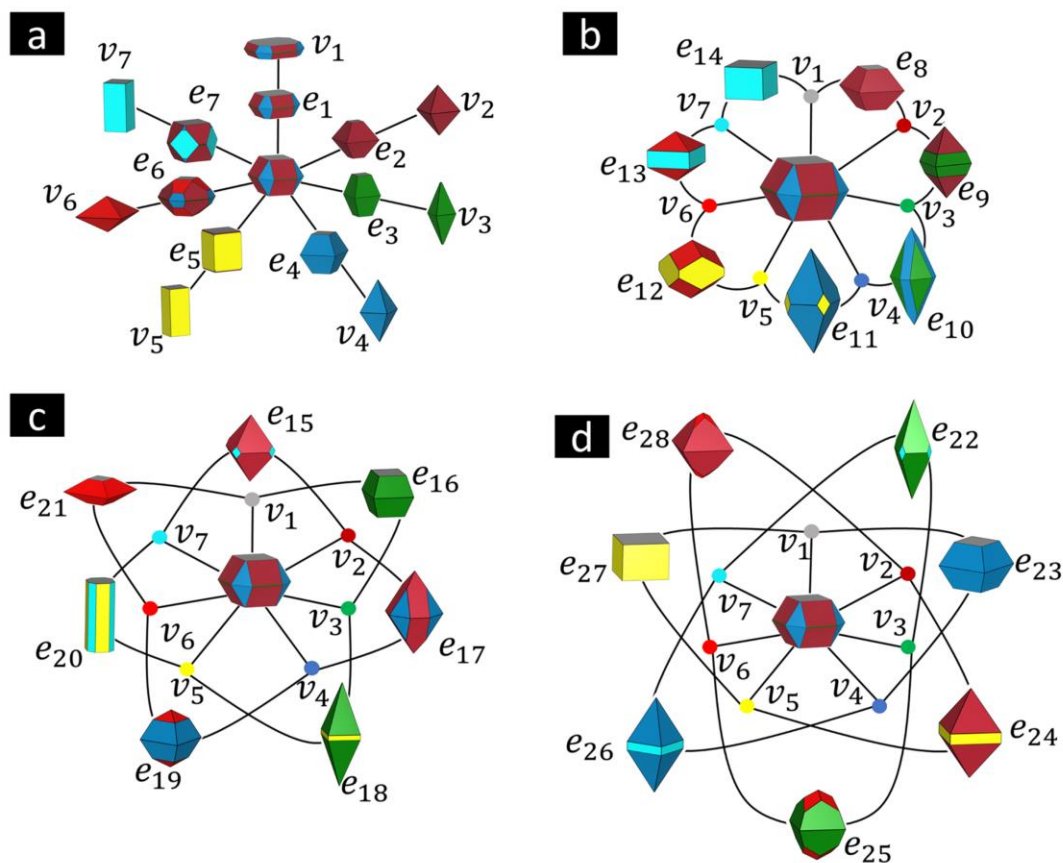


Fig. 5. Morphologies of CaMoO_4 crystals associated using surface energy ratio values ($\Gamma_{(hkl)}$). All edges ($e_1 - e_{28}$) provide the energetic pathway to reach the particles located at the vertices ($v_1 - v_8$).

Surface Energy Ratio (Γ^*)

		CaMoO_4										CaWO_4							
a		v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	b		v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8
(001)	0.34	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	(001)	0.34	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(112)	1.16	0.34	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	(112)	1.12	0.29	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
(111)	1.30	1.30	0.33	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	(111)	1.25	1.25	0.28	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
(110)	1.34	1.34	1.34	0.36	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	(110)	1.30	1.30	1.30	0.33	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
(101)	1.43	1.43	1.43	1.43	0.33	1.43	1.43	1.43	1.43	(101)	1.37	1.37	1.37	1.37	0.39	1.37	1.37	1.37	1.37
(103)	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	0.43	1.74	1.74	1.74	(103)	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	0.39	1.71	1.71	1.71
(100)	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	0.41	1.95	1.95	(100)	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	0.43	1.90	1.90

Fig. 6. Surface energy ratios (assuming the energy of the (001) surface as the reference) are used for morphological modulation during vertex determination ($v_1 - v_8$). The image shows the 28 edges that connect the vertices ($e_1 - e_{28}$).

surface exposed in the CaMoO_4 synthesized by He et al. [82] was evaluated using a band alignment of surfaces scheme to give information about the photocatalytic activity in acid orange 7 (AO7) degradation (see Fig. 9).

Fig. 8a shows the FEG-SEM micrograph of CaMoO_4 -oriented nano-octahedra obtained by the microwave-assisted hydrothermal method

at 120 °C for 60 min. In this study, the increase of the microwave time resulted in morphological and E_{gap} changes. For long time intervals, it was not possible to determine a particular morphology because of the agglomeration of the NPs. Fig. 8b displays the micrograph of a nanoparticle with an octahedral morphology. The respective synthesis with β -cyclodextrin-assisted hydrothermal synthesis to prepare 3D flower-

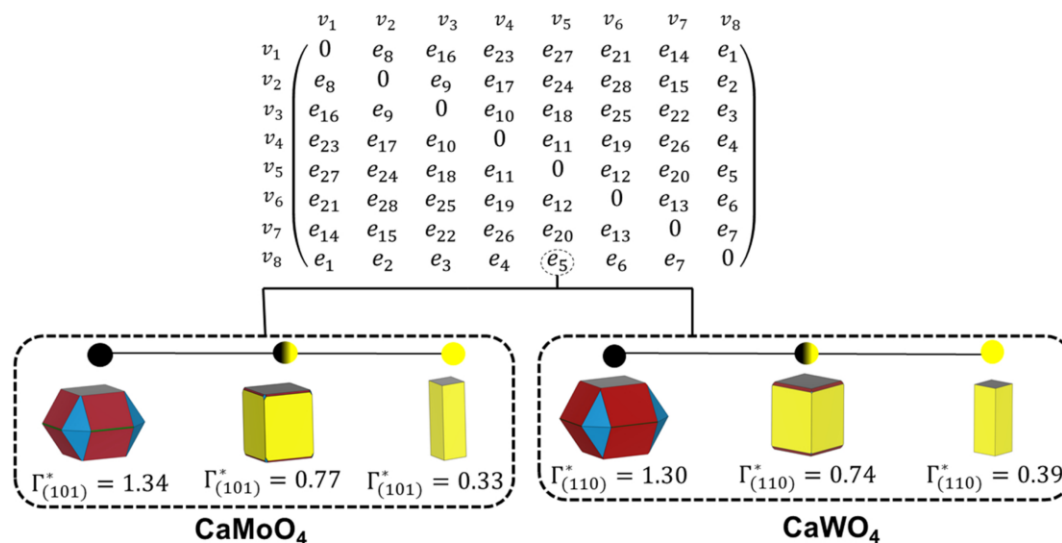


Fig. 7. The lower triangular matrix represents the adjacent matrix, which was used to illustrate the morphology by changing the energy of a specific surface. For all edges, only the crystal shape at a midpoint is shown.

like CaMoO_4 structures self-assembled from octahedral crystals.

Both experimental NPs have similar morphologies, and as it is unknown which surfaces are exposed, two morphologies were proposed according to the modulation of the E_{surf} values. Figs. 8d and 8g shows the modifications made to the E_{surf} value to obtain the proposed morphologies. The first morphology (Fig. 8c) has (101) and (111) exposed surfaces and an E_{gap} of 2.92 eV, which was determined by the sum of the weighted DOS. Similar to the first morphology, the second morphology (Fig. 8f) has (101) and (112) exposed planes and an E_{gap} of 2.80 eV.

He et al. [82] prepared CaMoO_4 by the hydrothermal method using different pH values of synthesis, a fact that can influence the morphology of crystals, and evaluated the sonocatalytic performance of each synthesized system in the removal of AO7 [83,84]. According to the results, at pH = 7, the microspheres showed superior sonocatalytic performance, which is attributed to the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), superoxide anion radicals ($\bullet\text{O}_2^-$) and holes (h^+). Observing the micrographs referring to CaMoO_4 -7, it is not possible to visualize a well-defined morphology, although there are some octahedral shapes in the agglomerate nanoparticle.

Based on the methodology proposed by Toroker et al. [85], to evaluate band edge positions in potential transition metal oxides, the band alignment was built for the CaXO_4 surfaces. According to this methodology, the positions of the conduction band minimum (E_{CBM}) and the valence band maximum (E_{VBM}) are defined by $E_{CBM/VBM} = E_{BGC} \pm 0.5E_{gap} - E_e$, where E_{BGC} is the energy of the band gap center, and E_e is the normal hydrogen electrode (NHE) potential (4.5eV). To evaluate the applicability of the systems studied for photocatalysis, four dashed lines representing the E^0 , $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, E^0 and E^0 redox potentials are introduced in Fig. 9.

As observed in Fig. 9, all CaMoO_4 surfaces have photocatalytic potential for AO7 removal except for (101). He et al. [82] analyzed the XRD data and showed a peak associated with the (112) surface, which in its energetic stabilization for this surface generates octahedral shapes (v_2 in Fig. 5a) and exhibits band alignment conditions for the degradation mechanism.

4. Conclusions

The same surface stability order of the studied systems and other similar characteristics can be explained by the fact that the lattice-forming atoms (Mo and W) have very similar properties, confirming that, among scheelite-type ABO_4 molybdates or tungstates, the stability of the surfaces is determined by the A^{2+} cation. It was also demonstrated that the complete acknowledgment of surface terminations and their electronic and structural properties could provide a basis to estimate phenomena and the types of interactions that can occur in the experimental environment. Furthermore, the results show that almost all surfaces of both systems have band alignment propitious for the occurrence of important mechanisms in photocatalytic environmental remediation.

Using the ideal morphology as a starting point and performing variations in the E_{surf} values, a complete map of morphological transformations of CaXO_4 compounds was proposed. These results can be used to understand morphological transformations, growth control, and photocatalysis mechanisms based on DFT simulations. Such information can be very useful to experimentalists to analyze and discuss results obtained by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

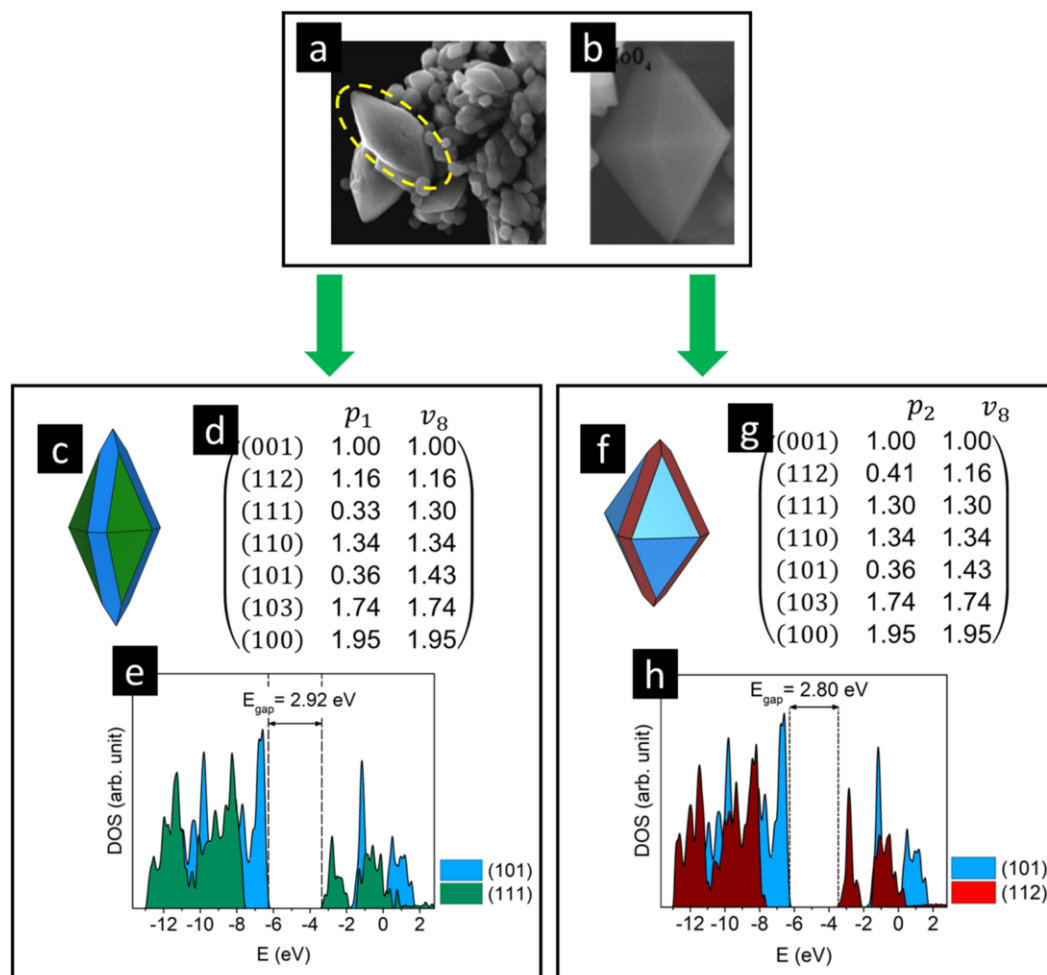


Fig. 8. (a) FEG-SEM micrograph of CaMoO_4 -oriented nano-octahedra obtained by the microwave-assisted hydrothermal method at 120°C for 60 min. Copyright 2011 American Chemical Society; and (b) nanoparticle obtained by β -cyclodextrin-assisted hydrothermal synthesis used for preparing 3D flower-like CaMoO_4 structures, which are self-assembled from octahedral crystals. On the left: (c) particle built from the Wulff model showing the exposed (101) and (111) surfaces, (d) their respective energy modulations, and (e) an estimate of its E_{gap} through the density of states weighted by the percentage of the exposed area on each surface. On the right: (f) another Wulff particle that corresponds to the morphologies observed experimentally highlighting their exposed (101) and (112) surfaces, (g) their respective energy modulations, and (h) E_{gap} through the density of states weighted by the percentage of the exposed area of each surface. Adapted with permission from ref [41].

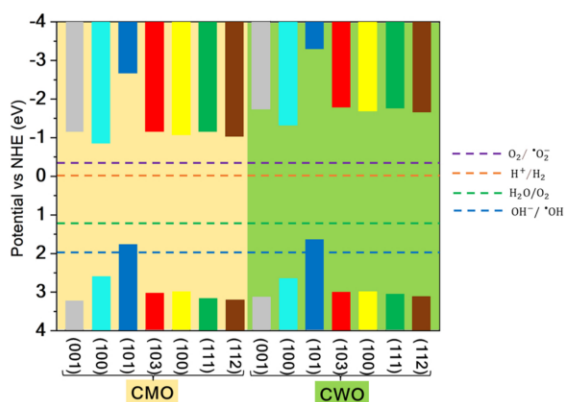


Fig. 9. Band alignment for CaMoO_4 (CMO) and CaWO_4 (CWO) surfaces.

Acknowledgments

This work was supported by the following Brazilian funding agencies: FAPESP (São Paulo Research Foundation) (2013/07296-2, 2019/08928-9, 2020/01144-0 2022/03959-6), FAPERGS (Rio Grande do Sul Research Foundation) (21/2551-0000695-1) CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) (307213/2021-8 and 312854/2021-8) and CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) (88887.467334/2019-00).

References

- [1] E.A. Tsiwah, Y. Ding, Z. Li, Z. Zhao, M. Wang, C. Hu, X. Liu, C. Sun, X. Zhao, Y. Xie, One-pot scalable synthesis of all-inorganic perovskite nanocrystals with tunable morphology, composition and photoluminescence, *CrystEngComm* 19 (2017) 7041–7049, <https://doi.org/10.1039/C7CE01749A>.
- [2] M.C. Oliveira, L. Gracia, L.C. Nogueira, M.F.C. Gurgel, J.M.R. Mercury, E. Longo, J. Andrés, On the morphology of BaMoO_4 crystals: a theoretical and experimental

- approach, *Cryst. Res. Technol.* 51 (2016) 634–644, <https://doi.org/10.1002/crat.201600227>.
- [3] Y.K. Ren, X.H. Ding, Y.H. Wu, J. Zhu, T. Hayat, A. Alsaedi, Y.F. Xu, Z.Q. Li, S. F. Yang, S.Y. Dai, Temperature-assisted rapid nucleation: a facile method to optimize the film morphology for perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 20327–20333, <https://doi.org/10.1039/c7ta06334b>.
- [4] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, Morphological transformation network of nanoparticles via DFT simulations, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 4600–4611, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00423>.
- [5] Q. Liang, F. Qiao, X. Cui, X. Hou, Controlling the morphology of ZnO structures via low temperature hydrothermal method and their optoelectronic application, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 89 (2019) 154–160, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.007>.
- [6] N.F. Andrade Neto, P.M. Oliveira, M.R.D. Bomio, F.V. Motta, Effect of temperature on the morphology and optical properties of Ag₂WO₄ obtained by the co-precipitation method: photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 45 (2019) 15205–15212, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.006>.
- [7] W. Wu, J. Wang, T. Zhang, S. Jiang, X. Ma, G. Zhang, X. Zhang, X. Chen, B. Li, Controllable synthesis of Ag/AgCl@MIL-88A: Via in situ growth method for morphology-dependent photocatalytic performance, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 5451–5460, <https://doi.org/10.1039/c9tc00398c>.
- [8] M. Li, Y. Yang, Y. Ling, W. Qiu, F. Wang, T. Liu, Y. Song, X. Liu, P. Fang, Y. Tong, Y. Li, Morphology and doping engineering of Sn-doped hematite nanowire photoanodes, *Nano Lett.* 17 (2017) 2490–2495, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00184>.
- [9] O. Almamoun, S.Y. Ma, Effect of Mn doping on the structural, morphological and optical properties of SnO₂ nanoparticles prepared by Sol-gel method, *Mater. Lett.* 199 (2017) 172–175, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.075>.
- [10] B.G. Alamani, J.D. Gale, J.D. Rimer, Zinc ions modify calcium oxalate growth by distinct transformation of crystal surface termination, *Cryst. Growth Des.* 21 (2021) 3375–3383, <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.1C00166>.
- [11] L.H.S. Lacerda, M.A. San-Miguel, S.R. de Lazaro, Surface and morphological studies of LiNbO₃: p-type semiconductivity on stoichiometric surfaces, *New J. Chem.* 45 (2021) 16594–16605, <https://doi.org/10.1039/D1NJ02429A>.
- [12] Z. Yan, W. Xue, D. Mei, Density functional theory study on the morphology evolution of hydroxylated β -cristobalite silica and desilication in the presence of methanol, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 7868–7879, <https://doi.org/10.1021/ACS.jpcc.0c11368>.
- [13] X. Tian, P. Li, T. Wang, Morphology of MoP catalyst under hydrogenation conditions: a DFT based thermodynamics study, *Mol. Catal.* 464 (2019) 57–62, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.010>.
- [14] L. Cheng, X. Yu, J. Zhang, W. Li, C. Zhao, Z. Wang, L. Jin, DFT investigations into surface stability and morphology of δ -MoC catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 497 (2019), 143790, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143790>.
- [15] M. Zhang, W. Wang, Y. Chen, Insight of DFT and ab initio atomistic thermodynamics on the surface stability and morphology of In₂O₃, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 1344–1352, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.258>.
- [16] A. Piovano, M. D'Amore, T. Wada, P. Cleto Bruzzese, G. Takasao, A. Thakur, P. Chammingkwan, M. Terano, B. Civalieri, S. Bordiga, T. Taniike, E. Groppo, Revisiting the identity of δ -MgCl₂: part II. Morphology and exposed surfaces studied by vibrational spectroscopies and DFT calculation, *J. Catal.* 387 (2020) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.017>.
- [17] R.A.P. Ribeiro, M.C. Oliveira, M.R.D. Bomio, S.R. de Lazaro, J. Andrés, E. Longo, Connecting the surface structure, morphology and photocatalytic activity of Ag₂O: an in depth and unified theoretical investigation, *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020), 145321, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145321>.
- [18] A.F. Gouveia, L. Gracia, E. Longo, M.A. San-Miguel, J. Andrés, Modulating the properties of multifunctional semiconductors by means of morphology: theory meets experiments, *Comput. Mater. Sci.* 188 (2021), 110217, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110217>.
- [19] V. Teodoro, A.F. Gouveia, T.R. Machado, A.B. Trench, N. Jacomaci, M. Assis, G. E. Marques, M.D. Teodoro, M.A. San-Miguel, J. Andrés, J. Bettini, E. Longo, Connecting morphology and photoluminescence emissions in β -Ag₂MoO₄ microcrystals, *Ceram. Int.* 48 (2022) 3740–3750, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.156>.
- [20] L.H. da, S. Lacerda, M.A. San-Miguel, DFT approaches unraveling the surface and morphological properties of MnMoO₄, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021), 150882, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150882>.
- [21] G. Wulff, XXV. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen, *Z. Krist. Cryst. Mater.* 34 (1901), <https://doi.org/10.1524/zkri.1901.34.1.449>.
- [22] F. Zhu, Z. Xiao, F. Zhang, L. Yan, A. Huang, Donor doping process and white light generation in CaMoO₄ powders with multivalence Pr codoping, *J. Lumin.* 131 (2011) 22–24, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.019>.
- [23] L.L. Nagornaya, F.A. Danaevich, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D.V. Poda, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, M. Panasyuk, O.G. Polischuk, V. Rudyk, V. Tsybulskiy, I.A. Tupitsyna, Y. V. Vostretsov, Tungstate and molybdate scintillators to search for dark matter and double beta decay, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 2513–2518, <https://doi.org/10.1109/TNS.2009.2022268>.
- [24] A.M. Kaczmarek, R. van Deun, Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8835–8848, <https://doi.org/10.1039/C3CS60166H>.
- [25] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature* 2006 442:7104. 442 (2006) 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [26] H. Wiegelmann, B.K. Ponomarev, J. van Tol, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B. S. Red'kin, Magnetolectric properties of ferroelectric rare earth molybdates, *Ferroelectrics* 183 (2011) 195–204, <https://doi.org/10.1080/00150199608224106>.
- [27] T.A. Blank, L.P. Eksperiandova, K.N. Belikov, Recent trends of ceramic humidity sensors development: a review, *Sens. Actuators B Chem.* 228 (2016) 416–442, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015>.
- [28] M.V. Arularasu, R. Sundaram, C.M. Magdalan, K. Kanimozhi, K. Kasinathan, F. T. Thema, D. Letsholathebe, G.T. Mola, M. Maaza, Synthesis, humidity sensing, photocatalytic and antimicrobial properties of thin film nanoporous PbWO₄-WO₃ nanocomposites, *J. Nanostruct.* 7 (2017) 47–56, <https://doi.org/10.22052/JNS.2017.01.006>.
- [29] W. Gulbinski, T. Suszko, W. Sienicki, B. Warcholiński, Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings, *Wear* 254 (2003) 129–135, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00292-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00292-2).
- [30] W.D. Robertson, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 94, <https://doi.org/10.1149/1.2778118>.
- [31] M.S. Vukosovich, J.P.G. Farr, Molybdate in corrosion inhibition—a review, *Polyhedron* 5 (1986) 551–559, [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84963-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84963-3).
- [32] J. Sottmann, M. Herrmann, P. Vajeston, A. Ruud, C. Drathen, H. Emerich, D. S. Wrang, H. Fjellvåg, Bismuth vanadate and molybdate: stable alloying anodes for sodium-ion batteries, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2803–2810, <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.6B04699>.
- [33] H.-H. Xi, D. Zhou, H.-D. Xie, B. He, Q.-P. Wang, Raman spectra, infrared spectra, and microwave dielectric properties of low-temperature fired (Li_{0.5}Ln_{0.5})_{1-x}Cax]MoO₄ (Ln = Sm and Nd) solid solution ceramics with scheelite structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 587–593, <https://doi.org/10.1111/jace.13332>.
- [34] C. Li, G. Chen, J. Sun, J. Rao, Z. Han, Y. Hu, Y. Zhou, A novel mesoporous single-Crystal-Like Bi₂WO₆ with enhanced photocatalytic activity for pollutants degradation and oxygen production, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 25716–25724, <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B06995>.
- [35] M. Ratova, G.T. West, P.J. Kelly, Photocatalytic visible-light active bismuth tungstate coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 115 (2015) 66–69, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.02.008>.
- [36] J. Liu, Y. Liu, C. Li, X. Wang, H. Gao, Z. Liu, W. Chen, Green upconversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺-co-doped CaMoO₄ prepared by microwave-assisted metathetic method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 802–806, <https://doi.org/10.1166/JNN.2016.10810>.
- [37] N. Zhang, W. Bu, Y. Xu, D. Jiang, J. Shi, Self-assembled flowerlike europium-doped lanthanide molybdate microarchitectures and their photoluminescence properties, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5014–5019, <https://doi.org/10.1021/JP064624O>.
- [38] J. Liu, A.M. Kaczmarek, J. Billet, I. van Driessche, R. van Deun, Upconversion luminescence of lanthanide-doped mixed CaMoO₄-CaWO₄ micro-/nano-materials, *Dalton Trans.* 45 (2016) 12094–12102, <https://doi.org/10.1039/C6DT01555G>.
- [39] M.R.D. Bomio, R.L. Tranquilin, F.V. Motta, C.A. Paskocimas, R.M. Nascimento, L. Gracia, J. Andres, E. Longo, Toward understanding the photocatalytic activity of PbMoO₄ powders with predominant (111), (100), (011), and (110) facets. A combined experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. C* (2013), <https://doi.org/10.1021/jp407416h>.
- [40] F.K.F. Oliveira, M.C. Oliveira, L. Gracia, R.L. Tranquilin, C.A. Paskocimas, F. V. Motta, E. Longo, J. Andrés, M.R.D. Bomio, Experimental and theoretical study to explain the morphology of CaMoO₄ crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 114 (2018) 141–152, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.11.019>.
- [41] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, J.C. Sczacoski, P.S. Pizani, M.S. Li, J. Andrés, E. Longo, J.A. Varela, Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-oxahedrons and their photoluminescence properties, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5207–5219, <https://doi.org/10.1021/JP1082328>.
- [42] V.M. Longo, L. Gracia, D.G. Stroppa, L.S. Cavalcante, M. Orlandi, A.J. Ramirez, E. R. Leite, J. Andrés, A. Beltrán, J.A. Varela, E. Longo, A joint experimental and theoretical study on the nanomorphology of CaWO₄ crystals, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20113–20119, <https://doi.org/10.1021/jp205764s>.
- [43] M.M. Ferrer, G.S.L. Fabris, B.V. de Faria, J.B.L. Martins, M.L. Moreira, J. R. Sambrano, Quantitative evaluation of the surface stability and morphological changes of Cu₂O particles, *Heliyon* 5 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02500>.
- [44] A.F. Gouveia, M.M. Ferrer, J.R. Sambrano, J. Andrés, E. Longo, Modeling the atomic-scale structure, stability, and morphological transformations in the tetragonal phase of LaVO₄, *Chem. Phys. Lett.* 660 (2016) 87–92, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.013>.
- [45] M.A. Barbosa, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, D.H.M. Azevedo, J.R. Sambrano, Computational simulations of morphological transformations by surface structures: the case of rutile TiO₂ phase, *Mater. Res.* 20 (2017) 920–925, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0709>.
- [46] L. Yu, D. Li, M. Yue, J. Yao, S. Lu, Dependence of morphology and photoluminescent properties of GdPO₄:Eu³⁺ nanostructures on synthesis condition, *Chem. Phys.* 326 (2006) 478–482, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.03.008>.
- [47] X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, Temperature dependence of morphology and magnetic properties of cobalt nanoparticles prepared by an inverse micelle technique, *Langmuir* 14 (1998) 7140–7146, <https://doi.org/10.1021/la980509w>.
- [48] T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi, Growth condition dependence of morphology and electric properties of ZnO films on sapphire substrates prepared by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1961–1965, <https://doi.org/10.1063/1.1535256>.

- [49] M. Kusuma, G.T. Chandrappa, Effect of calcination temperature on characteristic properties of CaMoO₄ nanoparticles, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* 4 (2019) 150–157, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.02.003>.
- [50] J. Bhagwan, S.K. Hussain, J.S. Yu, Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of CaMoO₄ nanoparticles for aqueous asymmetric supercapacitors, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 12340–12350, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01708>.
- [51] P.Y. He, Y.J. Zhang, H. Chen, L.C. Liu, Development of an eco-efficient CaMoO₄/electroconductive geopolymer composite for recycling silicomanganese slag and degradation of dye wastewater, *J. Clean. Prod.* 208 (2019) 1476–1487, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.176>.
- [52] S. Wang, H. Gao, G. Sun, Y. Li, Y. Wang, H. Liu, C. Chen, Liang Yang, Structure characterization, optical and photoluminescence properties of scheelite-type CaWO₄ nanophosphors: effects of calcination temperature and carbon skeleton, *Opt. Mater. (Amst.)* 99 (2020), 109562, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109562>.
- [53] F. Akman, M.R. Kaçal, N. Almousa, M.I. Sayyed, H. Polat, Gamma-ray attenuation parameters for polymer composites reinforced with BaTiO₃ and CaWO₄ compounds, *Prog. Nucl. Energy* 121 (2020), 103257, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103257>.
- [54] W. Xu, Y. Cui, Y. Hu, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, Optical temperature sensing in Er³⁺-Yb³⁺ codoped CaWO₄ and the laser induced heating effect on the luminescence intensity saturation, *J. Alloy. Compd.* 726 (2017) 547–555, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.007>.
- [55] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864, <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.136.B864>.
- [56] H. David, J. Donnay, A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais, *22 (1937)* 446–467.
- [57] P. Hartman, W.G. Perdok, On the relations between structure and morphology of crystals. I, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 49–52, <https://doi.org/10.1107/s0365110x55000121>.
- [58] J. Prywer, Explanation of some peculiarities of crystal morphology deduced from the BFDH law, *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 699–710, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.046>.
- [59] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018), e1360, <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [60] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow, Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 451–459, <https://doi.org/10.1002/jcc.23153>.
- [61] F. Corà, An ab initio Hartree-Fock study of α -MoO₃, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 959–967, <https://doi.org/10.1039/a607439a>.
- [62] F. Corà, A. Patel, N.M. Harrison, R. Dovesi, C.R.A. Callow, An ab initio Hartree-Fock study of the cubic and tetragonal phases of bulk tungsten trioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12174–12182, <https://doi.org/10.1021/ja961514u>.
- [63] T. Bredow, K. Jug, R.A. Evarestov, Electronic and magnetic structure of ScMnO₃, *Phys. Status Solidi (b)* 243 (2006) R10–R12, <https://doi.org/10.1002/PSSB.200541403>.
- [64] F.A. Rabuffetti, S.P. Culver, L. Suescun, R.L. Brutchey, Structural disorder in AMoO₄ (A = Ca, Sr, Ba) scheelite nanocrystals, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 1056–1061, <https://doi.org/10.1021/ic4025348>.
- [65] D.I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.M. Rignanese, J. Íñiguez, P. Ghosez, Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008), 165107 <https://doi.org/10.1103>.
- [66] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *J. Chem. Phys.* 104 (1998) 1040, <https://doi.org/10.1063/1.470829>.
- [67] A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *J. Chem. Phys.* 125 (2006), 224106, <https://doi.org/10.1063/1.2404663>.
- [68] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [69] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158, <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [70] R. Demicheli, B. Civalieri, M. Ferrabone, R. Dovesi, On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates, *Int. J. Quantum Chem.* 110 (2010) 406–415, <https://doi.org/10.1002/QUA.22301>.
- [71] E.O. Gomes, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, F.V. Motta, M.R.D. Bomio, J. Andres, E. Longo, J.R. Sambrano, Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems, *Comput. Mater. Sci.* 170 (2019), 109176, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109176>.
- [72] V.V. Bakovets, I.V. Yushina, O.V. Antonova, E.S. Zolotova, Bandgap-width correction for luminophores CaMoO₄ and CaWO₄, *Optics and Spectroscopy* 2017 123:3. 123 (2017) 399–403, <https://doi.org/10.1134/S0030400X17090053>.
- [73] A. Zalkin, D.H. Templeton, X-ray diffraction refinement of the calcium tungstate structure, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 501–504, <https://doi.org/10.1063/1.1725143>.
- [74] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Urn:Issn:0021-8898* 41 (2008) 653–658, <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [75] J.L.F. da Silva, Effective coordination concept applied for phase change (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n compounds, *J. Appl. Phys.* 109 (2011), 023502, <https://doi.org/10.1063/1.3533422>.
- [76] A. Romanchuk, A. Trigub, T. Plakhova, A. Kuzenkova, R. Svetogorov, K. Kvashnina, S. Kalmykov, Effective coordination numbers from EXAFS: general approaches for lanthanide and actinide dioxides, *J. Synchrotron Radiat.* 29 (2022) 288–294, <https://doi.org/10.1107/S160057752101300X>.
- [77] M. Attarian Shandiz, Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008), 325237, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/325237>.
- [78] M.J. Piotrowski, P. Piquini, J.L.F. da Silva, Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010), 155446, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.81.155446>.
- [79] F.P. Sabino, L.N. Oliveira, S.H. Wei, J.L.F. da Silva, Tuning the optical bandgap in multi-cation compound transparent conducting-oxides: the examples of In₂ZnO₄ and In₄Sn₃O₁₂, *J. Appl. Phys.* 123 (2018), 055704, <https://doi.org/10.1063/1.5018056>.
- [80] J.E. Medvedeva, I.A. Zhuravlev, C. Burris, D.B. Buchholz, M. Grayson, R.P. H. Chang, Origin of high carrier concentration in amorphous wide-bandgap oxides: role of disorder in defect formation and electron localization in In₂O₃-x, *J. Appl. Phys.* 127 (2020), 175701, <https://doi.org/10.1063/1.5144219>.
- [81] X. Liu, L. Li, H.M. Noh, S.H. Park, J.H. Jeong, H.K. Yang, K. Jang, D.S. Shin, Synthesis and photoluminescence of novel 3D flower-like CaMoO₄ architectures hierarchically self-assembled with tetragonal bipyramid nanocrystals, *Opt. Mater.* 43 (2015) 10–17, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.02.014>.
- [82] L.L. He, Y. Zhu, Q. Qi, X.Y. Li, J.Y. Bai, Z. Xiang, X. Wang, Synthesis of CaMoO₄ microspheres with enhanced sonocatalytic performance for the removal of Acid Orange 7 in the aqueous environment, *Sep. Purif. Technol.* 276 (2021), 119370, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119370>.
- [83] C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, H. Zhang, Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants, *Chemosphere* 151 (2016) 280–288, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.089>.
- [84] T.X.H. Le, R. Esmilaire, M. Drobek, M. Bechelany, C. Vallicari, S. Cerneaux, A. Julbe, M. Cretin, Nitrogen-doped graphitized carbon electrodes for bioelectrode pollutant removal, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 15188–15197, <https://doi.org/10.1021/ACS.jpcc.7b03100>.
- [85] M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, E.A. Carter, First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16644–16654, <https://doi.org/10.1039/C1CP22128K>.

8.6. Surface-dependent Properties and morphological transformations of GeO₂ nanoparticles

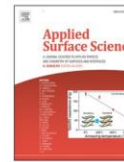
Applied Surface Science 609 (2023) 155321



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full Length Article

Surface-dependent properties and morphological transformations of rutile GeO₂ nanoparticles



José A.S. Laranjeira^a, Sérgio A. Azevedo^{a,e}, Guilherme S.L. Fabris^b, Anderson R. Albuquerque^c, Mateus M. Ferrer^d, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, 17033-360, Bauru, SP, Brazil

^b Department of Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Brazil

^c Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil

^d Graduate Program in Materials Science and Engineering, Center for Technology Development, Federal University of Pelotas, 96010-610 Pelotas, RS, Brazil

^e Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, MA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Rutile
Germanium dioxide
Morphology
Wulff
DFT

ABSTRACT

Recently, the knowledge of surface-dependent properties has attracted a lot of attention since it is crucial for materials functionalization based on the morphological control of nanoparticles (NPs). This study describes the surface-dependent properties and morphological transformation routes of rutile germanium dioxide (r-GeO₂) using the density functional theory (DFT) and the Wulff construction procedure. The calculations revealed the following order of relative surface stability: (110) > (100) > (321) > (311) > (201) > (211) > (101) > (103) > (001) > (111), with the Ge-O bonds being attributed to Ge_{4p}-O_{2p} and Ge_{4s}-O_{2p} interactions. The results demonstrate that the different coordination breakages on the outermost polyhedra are related to atomic charges, band gap, relative stability, and Fermi energy. Additionally, a map of the morphological transformation routes and the band alignment were elaborated, showing that cubic, octahedral, or hexadecahedral morphologies can have photocatalytic activity for H₂ production via water splitting. The methodology and results reported herein can help target the synthesis and functionalization of rutile-type materials.

1. Introduction

The class of ultra-wide band gap (UWBG) materials has attracted the attention of researchers and industries due to their potential use as luminescent phosphors, oxygen sensors [1–3], quantum computer components [4], deep-ultraviolet optoelectronic devices [5,6], photo-sensitive sensors [7], water purifying and food sterilizing agents [8], among others [9]. Furthermore, UWBG materials are promising candidates for high-power and efficient electrical energy conversions [10]. Inside this class of compounds, rutile germanium dioxide (r-GeO₂) has a band gap energy of ~ 4.68 eV and exhibits high transmittance, dielectric constant [11], thermal stability [12], and carrier mobility [13]. On the other hand, it is known that the nanoparticle (NP) morphology depends on synthesis parameters, such as reaction time, temperature, pH, surfactants or the presence of dopants [14,15]. In this regard, Wang et al. [16] synthesized r-GeO₂ NPs with square prism morphologies via the hydrothermal method, which proved to have superior photocatalytic activity compared to the r-TiO₂ for H₂ production by water splitting.

Associations between morphology and nanomaterial features can be made from the knowledge of the structural and electronic properties of its exposed (*hkl*) surfaces. However, a complete description of these properties cannot be easily obtained experimentally. In this sense, computational methods such as electronic structure calculations based on density functional theory (DFT) have been widely used in materials science and engineering [17–20]. The Wulff model [21] allows morphological characterization through the relation between the surface-dependent properties and its relative exposure rate [22]. When combined with theoretical methods, this approach becomes a useful tool to explain or predict experimental results [23–27].

Tamijani et al. [28] showed that the relative stability order of r-GeO₂ surfaces is (110) > (100) > (101) > (001), in agreement with to observed for other rutile-type materials [29–33]. However, these studies are limited to low miller indices surfaces. Especially regarding the r-GeO₂, no studies dealing with the characteristics and routes of morphological transformations of their NPs were found. Furthermore, including non-conventional (*hkl*) indices in surface modeling can open

* Corresponding author.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155321>

Received 23 August 2022; Received in revised form 11 October 2022; Accepted 13 October 2022

Available online 26 October 2022

0169-4332/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

new perspectives for experimental studies aiming to obtain them for a specific application.

Motivated by this literature gap, the present research focuses on the structural and electronic study of r-GeO₂ surface-dependent properties based on (DFT) simulations. For this purpose, the (001), (100), (101), (103), (110), (111), (201), (211), (311) and (321) surfaces were simulated. The results allow the construction of a morphological mapping that can describe all crystalline habits that encompass any surface studied herein. This approach can help experimentalists in the synthesis control to obtain and describe desired NP shapes.

2. Computational setup

The simulations were performed using the DFT methodology implemented in the CRYSTAL17 [34] package in conjunction with the B3LYP-D3 [35], which is the B3LYP functional with the empirical and semi-classical Grimme dispersion correction D3 [36]. The Ge and O atomic centers were described by the 9-7631(511d)G [37] and 6-2111d1G [38] all-electron basis sets, respectively. A modified version of the B3LYP-D3 functional (23.3 % HF exchange) was adopted using the same methodology applied by Gomes et al. [39] to improve its approximation to the experimental reference data [40,41].

In the simulations, the precision of the infinite Coulomb and the HF exchange series was controlled by five parameters α_i , with $i = 1, 2, 3, 4$ and 5, where α_1 is the overlap, α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for HF exchange integrals, and α_4 and α_5 are the pseudo-overlaps (HF exchange series). As two-electron contributions are neglected when the overlap between atomic functions is below 10^{-6} , the five parameters α_i were set to 8, 8, 8, 8, and 16, respectively. The convergence criteria were 1.5×10^{-3} Ha Bohr⁻¹ for the largest force component, and for electronic energy were set to 10^{-6} hartree/cell. The reciprocal space integration used an 8x8x8 k-point mesh in the irreducible Brillouin zone.

The Hirshfeld-I charge calculation model [42] was used to calculate the atomic charges. This model is a modification of the original Hirshfeld method, where the superposition density of all atoms is replaced by calculating iteratively optimized weighted symmetric functions.

3. Model system

The tetragonal r-GeO₂ structure belongs to the space group $P4(2)/mnm$ (n° 136). This structure is formed by [GeO₆] polyhedron and characterized by two lattice parameters ($a = b = 4.3975\text{\AA}$ and $c = 2.959\text{\AA}$) and the internal parameter $u = 0.3059$ [40], which determines the positions of the O atom with respect to the Ge atom (Fig. 1).

The results of bulk structural optimization using the B3LYP-D3 and B3LYP-D3 (23.3 %) functionals for a , c , u and E_{gap} and the experimental reference data [40,43–45] are shown in Table 1.

The HF modification considerably improved the E_{gap} value from 4.23

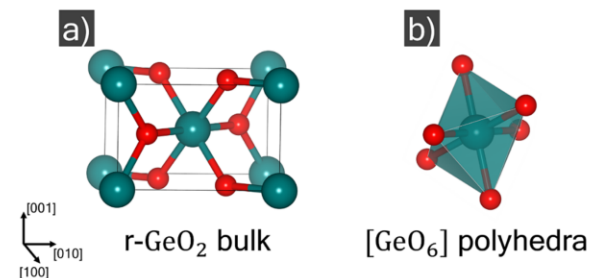


Fig. 1. (a) Unit cell of r-GeO₂ and (b) [GeO₆] polyhedron present in the structure. The green and red spheres represent the Ge and O atoms, respectively.

Table 1

r-GeO₂ lattices parameters (Å) and band gap energy (E_{gap}) (eV).

Functional	$a = b$	c	u	E_{gap}
B3LYP-D3	4.3796 (0.54 %)	2.8992 (0.17 %)	0.3053 (0.21 %)	4.23 (9.62 %)
B3LYP-D3-(23.3 %)	4.3720 (0.72 %)	2.8944 (0.00 %)	0.3052 (0.24 %)	4.68 (0.00 %)
Experimental	–	–	–	4.68 [45]
	4.3975 [40]	2.9590 [40]	0.3059 [40]	–
	4.397 [43]	2.863 [43]	0.3061 [43]	–
	4.397 [44]	2.8619 [44]	0.3060 [44]	–

The values in parentheses are the deviations calculated by the mean of the experimental data.

eV to 4.68 eV, in agreement with the experimental reference data [45]. This process increased the reliability of predicting the electronic and structural properties of the surfaces. From the optimized bulk structure, it was possible to build symmetrical and stoichiometric 2D slab models (finite in the z-direction but periodic in the x- and y-directions), which were optimized as a function of its internal coordinates.

The number of slab layers (thickness) plays a significant role in the accuracy of surface modeling. The slab thickness was selected as a function of surface energy (E_{surf}) convergence, i.e., when the energy difference between two consecutive slab models is smaller than 0.01 J/m². Herein the E_{surf} is defined by: $E_{surf} = (E_{slab} - nE_{bulk})/2A$, where E_{slab} is the total energy of the surface model in the (hkl) direction, E_{bulk} is the total energy of the bulk per molecular unit, n is the number of molecular units in the model, and A is the unit cell area of the slab. The convergence of E_{surf} was reached with slab thicknesses of 32.16, 21.65, 18.48, 13.94, 30.40, 26.72, 17.21, 19.29, 7.73 and 11.31 Å for the (001), (100), (101), (103), (110), (111), (201), (211), (311) and (321) surfaces, respectively. Fig. 2 shows all surface models and the atomic arrangement of its outermost layers. No reconstruction was observed during the surface simulations.

Taking into account the outermost [GeO₃] polyhedra, the (100), (101) and (110) surfaces have the coordination number (CN) equal to 5 (CN = 5); the (001), (201), (211), (311) and (321), CN = 4; and the (111), CN = 3. Furthermore, all surfaces are terminated in two-fold oxygen atoms (O_(2f)).

The coordination number (CN) is used as an approximation to describe the electronic environment in which each atom is inserted. However, using a parameter that counts atoms without distinguishing their distance from a central atom may not accurately describe relatively distorted polyhedra. For example, despite having the same coordination (CN = 5), the (100), (110), and (101) surfaces can differ structurally due to distortions from the optimization process (Table 2). Therefore, it is necessary to use the effective coordination number (ECoN) [46,47] as a descriptor that quantifies such distortions. In the ECoN calculation, bonds are not counted as integers but fractions, with values between 0 and 1 that get closer to zero for larger distances from the central atom. The difference between CN and ECoN expresses how distorted a polyhedron is.

4. Results and discussion

The $E_{surf}^{non-opt}$ expresses the cutting slab energy, while the E_{surf} incorporates this energy and its variation due to structural optimization (Table 2). The calculated stability order after optimization is (110) > (100) > (321) > (311) > (201) > (211) > (101) > (103) > (001) > (111). It should be noted that the lower the $E_{surf}(hkl)$, the greater the relative stability of the (hkl) surface.

The (100) and (110) surfaces are almost degenerate, in agreement with what was observed by Tamijani et al. [28]. The high instability of the (111) surface can be associated with the lowest coordination of the [GeO₃] polyhedra, which appears only on this surface (Fig. 2).

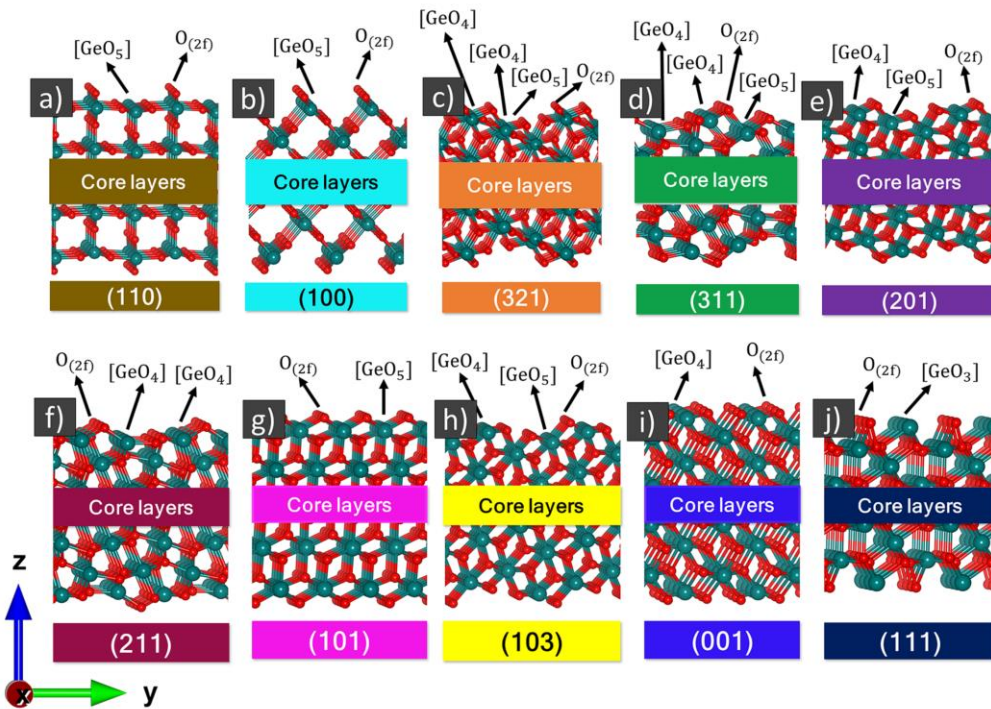


Fig. 2. Side view of the a) (110), b) (100), c) (321), d) (311), e) (201), f) (211), g) (101), h) (103), i) (001) and j) (111) surfaces.

Table 2

Surface energy before ($E_{surf}^{non-opt}$) and after (E_{surf}) structural optimization, band gap energy (E_{gap}) and effective coordination number ($ECoN$) for the outermost $[GeO_x]$ polyhedra with coordination breakdown.

Surface	$E_{surf} (J \cdot m^{-2})$	$E_{surf}^{non-opt} (J \cdot m^{-2})$	$E_{gap} (eV)$	$ECoN$
(110)	2.03	12.47	4.05	4.94
(100)	2.04	9.26	4.83	4.76
(321)	2.39	6.64	4.33	3.88
(311)	2.43	5.53	4.21	3.88
(201)	2.45	7.58	4.41	3.97
(211)	2.47	9.48	4.51	3.84
(101)	2.52	9.06	3.82	4.55
(103)	2.88	8.08	3.85	3.96
(001)	3.00	14.50	3.60	3.99
(111)	4.31	12.67	4.16	2.99

As already mentioned, the (110), (101), and (100) surfaces have $CN = 5$. The (110) and (100) are the most stable, probably due to the high values of $ECoN$ (4.94 and 4.76, respectively) when compared to (101) (4.55). On the other hand, the (001), (103), (201), (211), (311) and (321) surfaces possess $CN = 4$.

The (103), (201), (211), (311), and (321) surfaces have more than one polyhedron with coordination breakdown (see Figure S1 in Supplementary Material), which become impossible to associate the $ECoN$ or CN with their relative stabilities. The (201), (211), (311), and (321) surfaces have the lowest E_{surf} values than the conventional surfaces (101), (001) and (111), and can be more likely to appear in NP morphology. Additionally, these surfaces possess more distorted outermost polyhedra, susceptible to interactions that recover the lost symmetry due to coordination breakdowns.

According to Fig. 3, the smallest differences between $E_{surf}^{non-opt}$ and E_{surf} can be observed for the (201), (321) and (311) surfaces, indicating that these structures were slightly modified in the optimization and

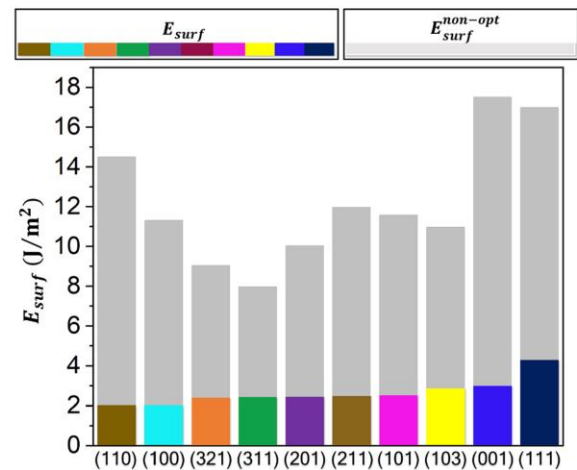


Fig. 3. E_{surf} (J/m^2) (grey) and $E_{surf}^{non-opt}$ (J/m^2) (colorful) before and after optimization, respectively.

could explain their higher stability in comparison with other surfaces that also have $CN = 4$. Considering that these differences may not represent surface stability (being only a tendency), the results demonstrate the importance of considering the optimization effects.

Since dimensionality is crucial for the electronic structure and determines the macroscopic optical properties of NPs, the density of states (DOS) is shown for r- GeO_2 surfaces (Fig. 4). The valence bands (VB) are dominated by states associated with O atoms, while for the conduction bands (CB) the Ge and O contributions are almost equal. Regarding the E_{gap} , it can be noted that the surface with the highest value is the (100),

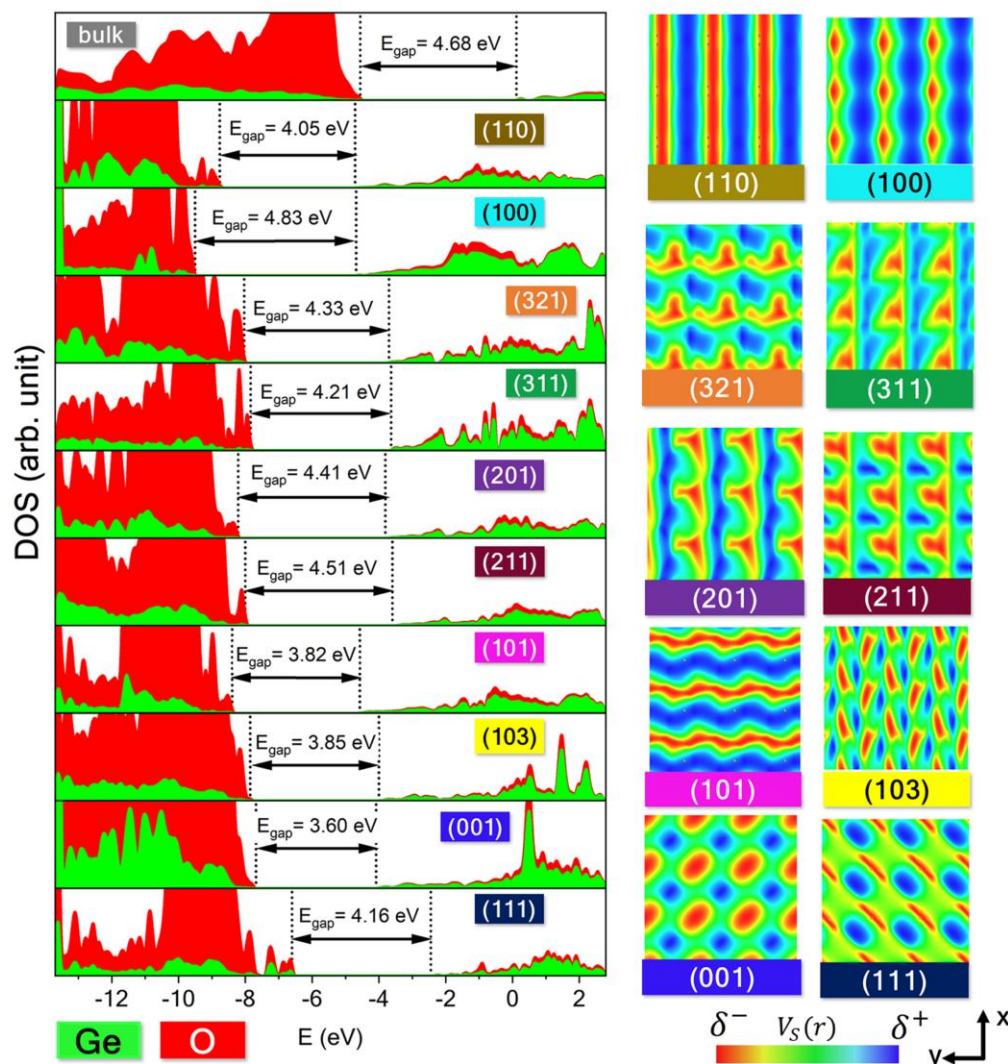


Fig. 4. Projected density of states (DOS) of r-GeO₂ surfaces following the relative stability order (from top to bottom): (110), (100), (321), (311), (201), (211), (101), (103), (001) and (111), and top view (on the right side) of the electrostatic potential surfaces ($V_S(r)$) of each one of them.

i.e., 4.83 eV, in agreement with G. Deng et al. [48], which reported (100) films of r-GeO₂ with $E_{gap} = 5.12$ eV, value superior to the bulk (4.68 eV). The (001), (101), and (103) surfaces have E_{gap} values below 4.00 eV and are among the most unstable. These differences allow band gap engineering mechanisms to be proposed through the r-GeO₂ morphological control.

Arranging the surfaces to increase the Fermi energy (E_F) (which corresponds to the top of the VB), that is, (100) < (110) < (101) < (201) < (211) < (321) < (311) < (103) < (001) < (111), it can be seen that the surfaces with higher CN in their outermost polyhedra are those with lower E_F values, suggesting that the more modified a surface concerning the bulk, the higher its chemical potential.

The electrostatic potential isosurfaces (Fig. 4) show different charge distribution patterns for each surface. For example, there is a pattern of continuous bands of negative charges interspersed with positive charges for the (110), (100), and (101) surfaces. The (100) and (110) surfaces show wider bands of positive charge density. The (001), (103), (111), (201), (211), (311), and (321) surfaces exhibit more significant areas

associated with charge neutrality (in green), evidencing that NPs with these exposed surfaces generally have a greater tendency to exhibit long-distance interactions.

Fig. 5 shows the analysis results performed using the Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) [49] method for the Ge–O bonds on each surface. Table S1 (more details in Supplementary Information) includes the different contributions of the orbital pairs and the corresponding energies observed from curve integration for the intervals considered (ICOHP). On all surfaces, only anti-bonding interactions occur in the CB, and in the VB has a predominance of bonding interactions. Furthermore, it can be verified that the (001), (101), and (103) surfaces exhibit lower ICOHP values, suggesting more intense Ge–O bonds in the coordination polyhedra on these surfaces.

The $\text{Ge}_{3d}-\text{O}_{2s}$ and $\text{Ge}_{3d}-\text{O}_{2p}$ interactions were not considered, as they did not exhibit significant values of ICOHP. The Ge–O bonds are interactions predominantly of the $\text{Ge}_{4p}-\text{O}_{2p}$ and $\text{Ge}_{4s}-\text{O}_{2p}$ type, indicating the occurrence of hybridization between s and p orbitals of the Ge atom. The $\text{Ge}_{4p}-\text{O}_{2s}$ and $\text{Ge}_{4s}-\text{O}_{2s}$ orbital interactions result in anti-

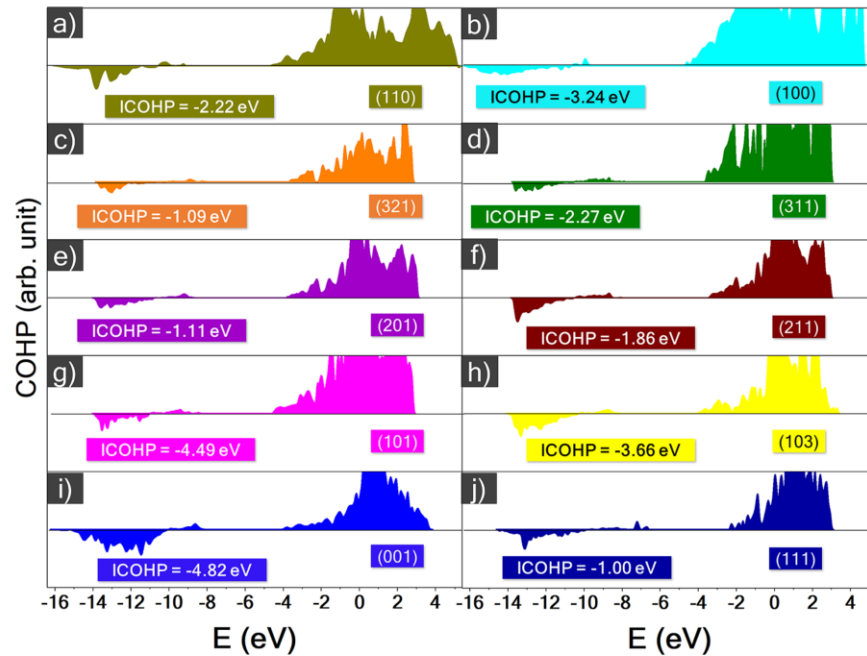


Fig. 5. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) for the Ge – O bonds on the (001), (100), (101), (103), (110), (111), (201), (211), (311) and (321) r-GeO₂ surfaces and ICOHP (eV) values calculated up to Fermi level. The positive and negative values correspond to anti-bonding and bonding states, respectively.

bonding orbitals, with the Ge_{4p}–O_{2s} being responsible for the most significant number of anti-bonding states.

Table S2 (more details in Supplementary Information) shows the Hirshfeld atomic charges of the outermost polyhedra. For comparison, in the r-GeO₂ bulk, the O atom has a charge of -1.159 , while on the (111) surface, this value is -0.460 . The (110), (001), (101), and (100) surfaces are those with the greatest charge module values for the total charge average of the O atom. These surfaces also have higher ECoN values, demonstrating that the charge of O atoms is associated with polyhedra distortions: the greater the distortions, the higher the charges of the O atoms.

The total charge associated with Ge atoms varies between $+2.254$ for the (110) surface and $+1.039$ for the (111). Except for the (111) surface (which has a lower charge on the outermost Ge atoms due to its low coordination), the charges of each central Ge atom are always greater than $+2.000$. Regarding the average charge of the outermost [GeO_n] polyhedra ($Q_{\text{polyhedra}} = (n \cdot Q_{\text{O}} + Q_{\text{Ge}}) / (n + 1)$), the highest charges can be seen for the (100), (110), and (101) surfaces. In addition, these surfaces exhibit greater $Q_{\text{polyhedra}}$ values, as demonstrated in Fig. 4, in which it is possible to observe that these surfaces also have greater charge density (areas in red or blue).

In the r-GeO₂ bulk, the charges of Ge atoms are higher due to the absence of bond breakages. In contrast, the charges were redistributed due to O vacancies in the outermost atomic layers of the surfaces. Moreover, the charge modules tend to increase in the innermost layers of the surface models, considering that they reproduce the bulk structure.

Using the Wulff model together with the $E_{\text{surf}}^{\text{non-opt}}$ and E_{surf} values (see Table 1), it was possible to represent the crystals referring to these two states. As it can be seen, in the crystal obtained from the $E_{\text{surf}}^{\text{non-opt}}$, only the (311) and (103) surfaces become exposed, with a relative exposure rate of 92.8 % and 7.2 %, respectively (see Fig. 6).

As a result of optimization, the (110), (100), (321), (101), (201), (211) and (311) become exposed. The (100) and (110) surfaces are the most stable and almost degenerate for E_{surf} values exhibit very close

relative exposure rates, i.e., 22.2 % and 22.7 %, respectively. The exposure of each surface is not strictly related to its E_{surf} , since the (101) plane has greater E_{surf} than the (100) and (110) surfaces and a relative exposure of 24.1 %. This occurs because of the different growth dynamics of each plane, where different variations in the relative growth rate are observed for the same variations of E_{surf} . If the (101) surface had E_{surf} close to that of the (100) and (110) surfaces, the NPs would look similar to v_7 (Fig. 7).

According to the model used by Laranjeira et al. [51,52], it is possible to impose the modulation of the E_{surf} value for each surface to obtain a crystal corresponding to the highest possible exposure for each (hkl) surface ($v_1 - v_{10}$), which is represented by the ratio of surface energies (Γ) matrix, where all E_{surf} values were divided by the E_{surf} value of the most stable surface (in this case, the $E_{\text{surf}}^{(110)}$).

In Fig. 7, the crystals e_{1-10} correspond to the combinations of E_{surf} modulations occurred in v_{1-10} . For example, in crystal e_1 the E_{surf} are simultaneously changed for the (110) and (100) surfaces, as occurred in v_1 and v_2 , respectively. As the Γ^* decreases, the characteristic morphology of each (hkl) surface becomes evident, as are the cases of $\Gamma_{(110)}$ and $\Gamma_{(100)}$. According to the graph, the morphologies are rod-like. The morphologies obtained by decreasing $\Gamma_{(201)}$, $\Gamma_{(101)}$ and $\Gamma_{(111)}$, exhibit an octahedral shape, while those associated with decreases in $\Gamma_{(321)}$, $\Gamma_{(311)}$ and $\Gamma_{(211)}$ have hexadecahedral geometric shapes. For the $\Gamma_{(001)}$ and $\Gamma_{(111)}$, the crystals become increasingly flattened. As a consequence, when Γ^* is closer to zero, the lateral facets practically disappear, forming disk-like morphologies.

Considering that the surfaces with the corner of the coordination polyhedra exposed have the biggest growth rate compared to those with the face exposed [53], C. Jing et al. [54] proposed the velocity surface growth order: $(111) > (001) > (101) > (100) > (110)$ for r-GeO₂. This order agrees with the stability order calculated here; most stable surfaces have the lowest velocity growth. The authors also described a growth mechanism for rod-like r-GeO₂ nanoparticles (Fig. 8a and 8b). Take into account that the surfaces with lower E_{surf} have preferential

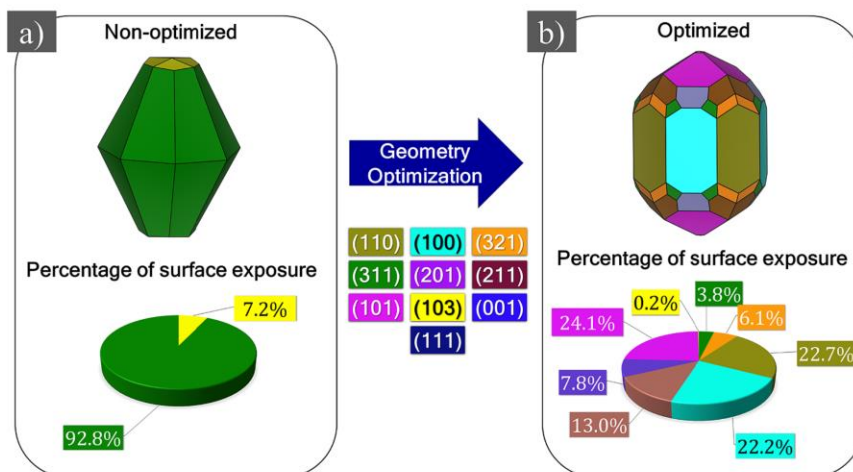


Fig. 6. Morphology obtained from (a) $E_{surf}^{non-opt}$ and (b) E_{surf} values [50] and the respective percentages of exposed surface area.

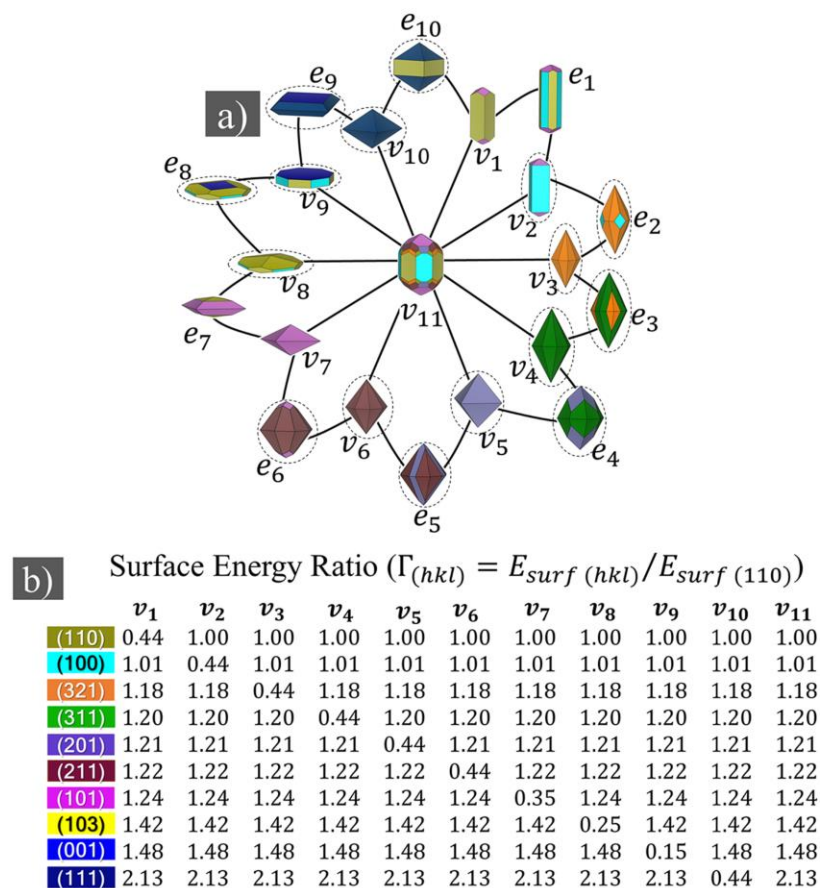


Fig. 7. (a) Graph of morphologies with all possible variations for surfaces with maximum exposed areas and combined two by two, highlighting morphologies with exposed surfaces with possible photocatalytic activity for H_2 production via water splitting, and (b) matrix modification of the represented morphologies in (a).

growth in NPs, here was proposed a new growth mechanism for rod-like r-GeO₂ (Fig. 8c), where the sharps that before were associated with (111) surface growth can be due to (321).

Wang et al. [16] compared the r-GeO₂ and r-TiO₂ based on their photocatalytic activities for H_2 production via water splitting. These authors synthesized r-GeO₂ by the hydrothermal method and obtained a

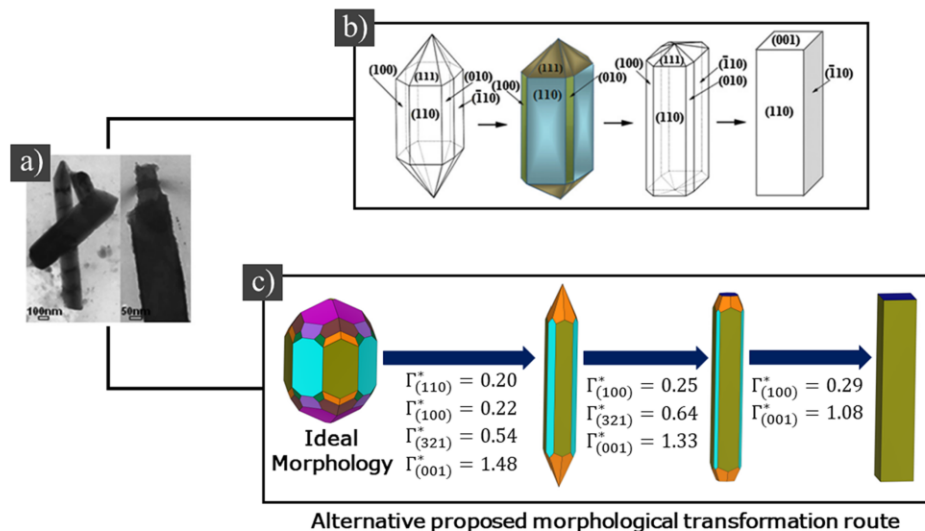


Fig. 8. (a) Transmission Electron Microscopy (TEM) images of rod-like r-GeO₂ obtained via liquidus phase deposition for 0.5–2 h, (b) proposed morphological transformation route by C. Jing et al. [54] and (c) alternative route using the results reported here.

square prism morphology (Fig. 10c). From TEM data, it can be verified that one of the exposed surfaces in the crystal is the (110). However, according to the band alignment (Fig. 9), the (110) surface does not have photocatalytic activity for the H^+/H_2 process. This suggests the occurrence of another exposed surface, the (001). Through modulations in $\Gamma_{(001)}$ and $\Gamma_{(110)}$ (Fig. 9a and 9b), it is possible to obtain the theoretical morphology corresponding to experimentally observed NP.

Furthermore, the (001), (103), (201), (211), (311) and (321) surfaces have a band alignment favorable for the production of H₂ (Fig. 9). Nonetheless, this does not mean that under experimental conditions, it would be possible to produce H₂ in the same way for all mentioned surfaces since factors such as the kinetics of different reactions for each surface must be considered. The surfaces with CN = 5 in their outermost polyhedra do not have a conduction band minimum

favorable for the occurrence of the H^+/H_2 process.

In addition to the (001) surface, it is observed that the NPs with (111), (201), (211), (311), and (321) exposed facets tend to have photocatalytic activity for H₂ production. In short, cubic, octahedral or hexadecahedral morphologies have possible photocatalytic activity for r-GeO₂-based systems (Fig. 10).

5. Conclusions

The relative surface stability order (110) > (100) > (321) > (311) > (201) > (211) > (101) > (103) > (001) > (111) was determined for r-GeO₂. The (211), (201) and (321) surfaces occupy the middle part of the stability order and exhibit chemical and structural characteristics of interest with low *ECoN* values in the outermost polyhedra, demonstrating the importance of considering surfaces with (*hkl*) indices higher than the low Miller indices. The COHP analysis showed that the (001), (101) and (103) surfaces exhibit a greater number of bonding interactions, indicating that the Ge–O bonds present in the coordination polyhedra on these surfaces are more intense and that the Ge_{4p}–O_{2p} and Ge_{4s}–O_{2p} couplings are responsible for bond stabilization in all analyzed systems.

It was also demonstrated that the (001) surface possesses the lowest E_{gap} value (3.60 eV), while the (100) surface has the highest (4.83 eV), evidencing that the optoelectronic properties of r-GeO₂-systems can be significantly altered according to morphology. Based on the E_{surf} values and the Wulff construction, it was possible to make a systematically morphological transformation mapping and to know the characteristic morphology of each (*hkl*) surface. This approach allows a better understanding of the relationship between the NP morphology and the material properties, as exemplified in the determination of morphologies with photocatalytic activity for H₂ production via water splitting.

CCRediT authorship contribution statement

José A.S. Laranjeira: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Sérgio A. Azevedo:** Data curation, Validation, Investigation, Writing – review & editing. **Guilherme S.L. Fabris:** Data curation, Validation, Investigation, Visualization. **Anderson R. Albuquerque:** Methodology, Validation, Data curation, Visualization,

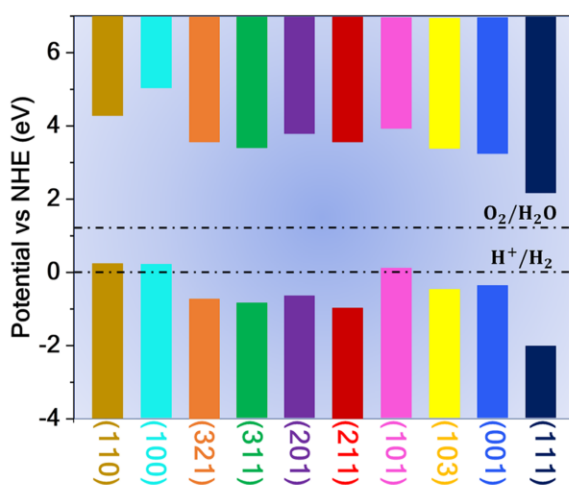


Fig. 9. Band alignment for r-GeO₂ surfaces, based on the methodology reported by Toroker et al. [55]. The positions of the conduction band minimum (E_{CBM}) and the valence band maximum (E_{VBM}) are defined by $E_{CBM/VBM} = E_{BGC} \pm 0.5E_{BGC} - E_e$, where E_{BGC} is the energy of the band gap center, and E_e is the Normal Hydrogen Electrode (NHE) potential (4.44 eV).

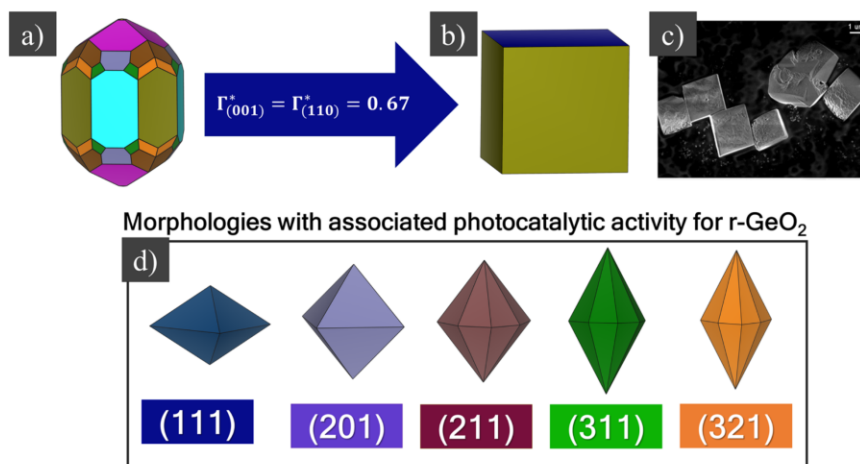


Fig. 10. (a) Ideal crystal, (b) square prisms of the theoretical r-GeO₂, (c) experimental crystal synthesized by Wang et al. via the hydrothermal method [16] and (d) morphologies with associated photocatalytic activity. Reprinted with permission of ref [16].

Writing – review & editing. **Mateus M. Ferrer:** Data curation, Validation, Visualization. **Julio R. Sambrano:** Conceptualization, Validation, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155321>.

References

- [1] L. Nagarajan, R.A. de Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Börger, J. Janek, K.D. Becker, P.C. Schmidt, M. Martin, A chemically driven insulator–metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide, *Nature Materials* 2008 7:5. 7 (2008) 391–398. [10.1038/nmat2164](https://doi.org/10.1038/nmat2164).
- [2] J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, Conversion of an ultra-wide bandgap amorphous oxide insulator to a semiconductor, *NPG Asia Materials* 2017 9:3. 9 (2017) e359–e359. [10.1038/am.2017.20](https://doi.org/10.1038/am.2017.20).
- [3] E. Chikoidze, D.J. Rogers, F.H. Teherani, C. Rubio, G. Sauthier, H.J. von Bardeleben, T. Tcheldidze, C. Ton-That, A. Fellous, P. Bove, E. v. Sandana, Y. Dumont, A. Perez-Tomas, Puzzling robust 2D metallic conductivity in undoped β -Ga₂O₃ thin films, *Materials Today Physics*. 8 (2019) 10–17. [10.1016/j.mtphys.2018.11.006](https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.11.006).
- [4] J. He, Comparison between The ultra-wide band gap semiconductor AlGa_n and Ga_n, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 738 (2020), 012009, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/738/1/012009>.
- [5] E. Chikoidze, C. Sartet, I. Madaci, H. Mohamed, C. Vilar, B. Ballesteros, F. Belarre, E. del Corro, P. Vales-Castro, G. Sauthier, L. Li, M. Jennings, V. Sallet, Y. Dumont, A. Pérez-Tomás, P-Type Ultrawide-Band-Gap Spinel ZnGa₂O₄: new perspectives for energy electronics, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 2535–2546, <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.9B01669>/ASSET/IMAGES/ACS.CGD.9B01669.SOCIAL.JPEG.V03.
- [6] L. Hany, G. Yang, C.C. Chung, Fast X-ray detectors based on bulk β -Ga₂O₃ (Fe), *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 9461–9469, <https://doi.org/10.1007/S10853-020-04665-9/TABLES/1>.
- [7] C. v. Ramana, G. Carbajal-Franco, R.S. Vemuri, I.B. Troitskaia, S.A. Gromilov, V. V. Atuchin, Optical properties and thermal stability of germanium oxide (GeO₂) nanocrystals with α -quartz structure, *Materials Science and Engineering: B*. 174 (2010) 279–284. [10.1016/J.MSEB.2010.03.060](https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2010.03.060).
- [8] K.A. Mengle, S. Chae, E. Kioupakis, Quasiparticle band structure and optical properties of rutile GeO₂, an ultra-wide-band-gap semiconductor, *J. Appl. Phys.* 126 (2019), 085703, <https://doi.org/10.1063/1.5111318>.
- [9] M. Higashiwaki, R. Kaplar, J. Pernot, H. Zhao, Ultrawide bandgap semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021), 200401, <https://doi.org/10.1063/5.0055292>.
- [10] S. Chae, K. Mengle, K. Bushick, J. Lee, N. Sanders, Z. Deng, Z. Mi, P.F.P. Poudeu, H. Paik, J.T. Heron, E. Kioupakis, Toward the predictive discovery of ambipolarly dopable ultra-wide-band-gap semiconductors: the case of rutile GeO₂, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021), 260501, <https://doi.org/10.1063/5.0056674>.
- [11] H. Takane, K. Kaneko, Establishment of a growth route of crystallized rutile GeO₂ thin film ($\geq 1 \mu\text{m/h}$) and its structural properties, *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021), 062104, <https://doi.org/10.1063/5.0060785>.
- [12] S. Chae, K.A. Mengle, R. Lu, A. Olvera, N. Sanders, J. Lee, P.F.P. Poudeu, J. T. Heron, E. Kioupakis, Thermal conductivity of rutile germanium dioxide, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020), 102106, <https://doi.org/10.1063/5.0011358>.
- [13] K. Bushick, K.A. Mengle, S. Chae, E. Kioupakis, Electron and hole mobility of rutile GeO₂ from first principles: an ultrawide-bandgap semiconductor for power electronics, *Appl Phys Lett.* 117 (2020), 182104, <https://doi.org/10.1063/5.0033284>.
- [14] P. Chen, J. Liu, B. Yang, M. Gao, L. You, Y. Zhang, Z. Li, L. Guo, T. Li, M. Liu, Facile synthesis of new polyhedron-like WO₃ /butterfly-like Ag₂ MoO₄ p–n junction photocatalysts with higher photocatalytic activity in UV/solar region light, *New J. Chem.* 44 (2020) 3194–3205, <https://doi.org/10.1039/C9NJ05801J>.
- [15] T. Cheng, H. Gao, X. Sun, T. Xian, S. Wang, Z. Yi, G. Liu, X. Wang, H. Yang, An excellent Z-scheme Ag₂MoO₄/Bi₄Ti₃O₁₂ heterojunction photocatalyst: construction strategy and application in environmental purification, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 951–962, <https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.01.039>.
- [16] R. Wang, Q. Li, W. Li, P. Jiang, R. Cong, T. Yang, d10 or d0? Theoretical and experimental comparison between rutile GeO₂ and TiO₂ for photocatalytic water splitting, *Chem. Commun.* 57 (2021) 536–539, <https://doi.org/10.1039/D0CC06883G>.
- [17] M. Rostami, M. Afkani, M.R. Torkamani, F. Kanjouri, Bulk and surface DFT investigations of the electronic and magnetic properties of CsXNO (X = Mg, Ca and Sr) quaternary Heusler alloys, *Mater. Chem. Phys.* 248 (2020), 122923, <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.122923>.
- [18] B. Wei, M. Calatayud, The subsurface diffusion of hydrogen on rutile TiO₂ Surfaces: a Periodic DFT Study, *Top Catal.* 65 (2022) 270–280, <https://doi.org/10.1007/S11244-021-01518-W/FIGURES/8>.
- [19] T. Zhang, X. Yang, Q. Ge, CH₄ dissociation and CC coupling on Mo-terminated MoC surfaces: a DFT study, *Catal. Today*. 339 (2020) 54–61, <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.03.020>.
- [20] R. Oukhrif, B. el Ibrahim, H. Abou Oualid, Y. Abdellaoui, S. el Issami, L. Bazzi, M. Hilali, H. Bourzi, In silico investigations of alginate biopolymer on the Fe (110), Cu (111), Al (111) and Sn (001) surfaces in acidic media: quantum chemical and molecular mechanic calculations, *J Mol Liq.* 312 (2020), 113479, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.113479>.
- [21] G. Wulff, Xv. Zur, Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen, *Z Kristallogr Cryst. Mater.* 34 (1901), <https://doi.org/10.1524/zkri.1901.34.1.449>.
- [22] A.R. Albuquerque, I.M.G. Santos, J.R. Sambrano, Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: cálculos B3LYP-D³ em sistemas periódicos bidimensionais, *Quim Nova*. 37 (2014) 1318–1323, <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140187>.

- [23] V. Teodoro, A.F. Gouveia, T.R. Machado, A.B. Trench, N. Jacomaci, M. Assis, G. E. Marques, M.D. Teodoro, M.A. San-Miguel, J. Andrés, J. Bettini, E. Longo, Connecting morphology and photoluminescence emissions in β -Ag₂MoO₄ microcrystals, *Ceram Int.* 48 (2022) 3740–3750, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.156>.
- [24] L.H. da S. Lacerda, M.A. San-Miguel, DFT approaches unraveling the surface and morphological properties of MnMoO₄, *Appl Surf Sci.* 567 (2021) 150882. [10.1016/j.apsusc.2021.150882](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150882).
- [25] A. Piovano, M. D'Amore, T. Wada, P. Cleto Bruzzese, G. Takasao, A. Thakur, P. Chammingkwan, M. Terano, B. Civalleri, S. Bordiga, T. Taniike, E. Groppo, Revisiting the identity of δ -MgCl₂: Part II. Morphology and exposed surfaces studied by vibrational spectroscopies and DFT calculation, *J Catal.* 387 (2020) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.017>.
- [26] L. Cheng, X. Yu, J. Zhang, W. Li, C. Zhao, Z. Wang, L. Jin, DFT investigations into surface stability and morphology of δ -MoC catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 497 (2019), 143790, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143790>.
- [27] X. Tian, P. Li, T. Wang, Morphology of MoP catalyst under hydrogenation conditions: a DFT based thermodynamics study, *Molecular, Catalysis.* 464 (2019) 57–62, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.010>.
- [28] A. Abbaspour Tamijani, E. Ebrahimiqaqa, Anomalous behavior of rutile GeO₂ facets: A computational study, *Mater Chem Phys.* 199 (2017) 552–556. [10.1016/j.materchemphys.2017.07.027](https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2017.07.027).
- [29] D.A. Tompsett, S.C. Parker, M.S. Islam, Rutile (β -)MnO₂ surfaces and vacancy formation for high electrochemical and catalytic performance, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1418–1426, https://doi.org/10.1021/JA4092962/SUPPL_FILE/JA4092962_SI_001.PDF.
- [30] M. de Aquino Barbosa, G. da Silva Lopes, M.M. Fabris, D.H.M. de Ferrer, J.R. S. Azevedo, Computational simulations of morphological transformations by surface structures: the case of rutile TiO₂ phase, *Mater. Res.* 20 (2017) 920–925, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0709>.
- [31] F. Jiang, L. Yang, D. Zhou, G. He, J. Zhou, F. Wang, Z.G. Chen, First-principles atomistic Wulff constructions for an equilibrium rutile TiO₂ shape modeling, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 989–994, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.050>.
- [32] T.A. Mellan, R. Grau-Crespo, Density functional theory study of rutile VO₂ surfaces, *J. Chem. Phys.* 137 (2012), 154706, <https://doi.org/10.1063/1.4758319>.
- [33] A. Beltrán, J. Andrés, J.R. Sambrano, E. Longo, Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO₂/SnO₂/TiO₂ and SnO₂/TiO₂/SnO₂ composite systems, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8943–8952, https://doi.org/10.1021/JP801604N/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2008-01604N_0003.JPEG.
- [34] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) e1360.
- [35] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *J Chem Phys.* 104 (1998) 1040. [10.1063/1.470829](https://doi.org/10.1063/1.470829).
- [36] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799, <https://doi.org/10.1002/JCC.20495>.
- [37] P.B.C.S.M.R.R.D. G. Sophia, Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO₃ ferroelectric perovskites, (2014).
- [38] J. Baima, A. Erba, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Beryllium oxide nanotubes and their connection to the flat monolayer, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 12864–12872, <https://doi.org/10.1021/JP402340Z>.
- [39] E.O. Gomes, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, F. v. Motta, M.R.D. Bomio, J. Andres, E. Longo, J.R. Sambrano, Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems, *Comput Mater Sci.* 170 (2019) 109176. [10.1016/j.commat.2019.109176](https://doi.org/10.1016/j.commat.2019.109176).
- [40] W.H. Baur, A.A. Khan, IUCr, Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures, *Acta Cryst.* 27 (1971) 2133–2139. [10.1107/S0567740871005466](https://doi.org/10.1107/S0567740871005466).
- [41] S. Chae, J. Lee, K.A. Mengle, J.T. Heron, E. Kioupakis, Rutile GeO₂: an ultrawide-band-gap semiconductor with ambipolar doping, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019), 102104, <https://doi.org/10.1063/1.5088370>.
- [42] D.E.P. Vanpoucke, P. Bultinck, I. van Driessche, Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 405–417, <https://doi.org/10.1002/JCC.23088>.
- [43] R.M. Hazen, L.W. Finger, Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 143–151, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90074-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90074-3).
- [44] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides, *Acta Cryst.* 53 (1997) 373–380, <https://doi.org/10.1107/S0108768197001468>.
- [45] M. Stapelbroek, B.D. Evans, Exciton structure in the u.v.-absorption edge of tetragonal GeO₂, *Solid State Commun.* 25 (1978) 959–962, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90311-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90311-3).
- [46] K. Robinson, G. v. Gibbs, P.H. Ribbe, Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra, *Science* (1979). 172 (1971) 567–570. [10.1126/SCIENCE.172.3983.567](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.172.3983.567).
- [47] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H.P. Müller, K. Bernet, A new route to charge distributions in ionic solids, *J. Less Common Metals.* 156 (1989) 105–122, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90411-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90411-6).
- [48] G. Deng, Y. Huang, Z. Chen, K. Saito, T. Tanaka, M. Arita, Q. Guo, Heteroepitaxy of (1 0 0)-oriented rutile GeO₂ film on c-plane sapphire by pulsed laser deposition, *Mater. Lett.* 326 (2022), 132945, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132945>.
- [49] V.L. Deringer, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 5461–5466, https://doi.org/10.1021/JP202489S/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2011-02489S_0002.JPEG.
- [50] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Comput. Mater. Sci.* 41 (2008) 653–658, <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [51] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, Morphological Transformation Network of Nanoparticles via DFT Simulations, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 4600–4611, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00423>.
- [52] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, A.R. Albuquerque, M.M. Ferrer, J.R. Sambrano, Morphological transformations mapping of CaXO₄ (X = Mo or W) and their surface stability, *Mater Today Commun.* (2022) 104178. [10.1016/j.mtcomm.2022.104178](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104178).
- [53] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Cryst. Growth.* 203 (1999) 186–196, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00076-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00076-7).
- [54] C. Jing, W. Sun, W. Wang, Y. Li, J. Chu, Morphology and crystal phase evolution of GeO₂ in liquid phase deposition process, *J. Cryst. Growth.* 338 (2012) 195–200, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.024>.
- [55] M.C. Toroker, D.K. Kanam, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, E.A. Carter, First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes, *PCCP* 13 (2011) 16644–16654, <https://doi.org/10.1039/C1CP22128K>.

9. Referências

AGAPITO, Luis A.; CURTAROLO, Stefano; NARDELLI, Marco Buongiorno. Reformulation of DFT + U as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery. **Physical Review X**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 011006, 2015. DOI: 10.1103/PHYSREVV.5.011006. Disponível em: <https://journals.aps.org/prx/abstract/10.1103/PhysRevX.5.011006>. Acesso em: 2 dez. 2022.

AGRAWAL, Paras M.; RAFF, Lionel M.; HAGAN, Martin T.; KOMANDURI, Ranga. Molecular dynamics investigations of the dissociation of SiO₂ on an ab initio potential energy surface obtained using neural network methods. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 124, n. 13, p. 134306, 2006. DOI: 10.1063/1.2185638. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2185638>. Acesso em: 26 fev. 2022.

ALAMANI, Bryan G.; GALE, Julian D.; RIMER, Jeffrey D. Zinc Ions Modify Calcium Oxalate Growth by Distinct Transformation of Crystal Surface Termination. **Crystal Growth and Design**, [S. l.], v. 21, n. 6, p. 3375–3383, 2021. DOI: 10.1021/ACS.CGD.1C00166. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.1c00166>. Acesso em: 10 jan. 2022.

AMABILINO, Silvia; BRATHOLM, Lars A.; BENNIE, Simon J.; VAUCHER, Alain C.; REIHER, Markus; GLOWACKI, David R. Training Neural Nets to Learn Reactive Potential Energy Surfaces Using Interactive Quantum Chemistry in Virtual Reality. **Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 123, n. 20, p. 4486–4499, 2019. DOI: 10.1021/ACS.JPCA.9B01006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpca.9b01006>. Acesso em: 26 fev. 2022.

ARULARASU, Markasagayam Visagamani; SUNDARAM, Rangasamy; MAGDALANE, Chinnapan Maria; KANIMOZHI, Kasinathan; KASINATHAN, Kaviyarasu; THEMA, Force Tefo; LETSHOLATHEBE, Douglas; MOLA, Genene Tessema; MAAZA, Malik. Synthesis, Humidity Sensing, Photocatalytic and Antimicrobial Properties of Thin Film Nanoporous PbWO₄-WO₃ Nanocomposites. **Journal of Nanostructures**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 47–56, 2017. DOI: 10.22052/JNS.2017.01.006.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, [S. l.], v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRevA.38.3098>. Acesso em: 2 dez. 2022.

BECKE, Axel D.; JOHNSON, Erin R. A simple effective potential for exchange. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 124, n. 22, p. 221101, 2006. DOI: 10.1063/1.2213970. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2213970>. Acesso em: 2 dez. 2022.

BEHLER, Jörg; MARTOŇÁK, Roman; DONADIO, Davide; PARRINELLO, Michele. Pressure-induced phase transitions in silicon studied by neural network-based metadynamics simulations. **physica status solidi (b)**, [S. l.], v. 245, n. 12, p. 2618–2629, 2008. DOI: 10.1002/PSSB.200844219. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssb.200844219>. Acesso em: 26 fev. 2022.

BI, Jinhong; WU, Ling; ZHANG, Yongfan; LI, Zhaohui; LI, Junqian; FU, Xianzhi. Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 91, n. 1–2, p. 135–143, 2009. DOI: 10.1016/J.APCATB.2009.05.016. Acesso em: 5 dez. 2022.

BILC, D. I.; ORLANDO, R.; SHALTAF, R.; RIGNANESE, G. M.; ÍÑIGUEZ, Jorge; GHOSEZ, Ph. Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [S. l.], v. 77, n. 16, p. 165107, 2008. DOI: 10.1103/PHYSREVB.77.165107. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.77.165107>. Acesso em: 3 dez. 2022.

BLANK, T. A.; EKSPERIANDOVA, L. P.; BELIKOV, K. N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v. 228, p. 416–442, 2016. DOI: 10.1016/J.SNB.2016.01.015.

BLOCH, Felix. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeitschrift für Physik** 1929 52:7, [S. l.], v. 52, n. 7, p. 555–600, 1929. DOI: 10.1007/BF01339455. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01339455>. Acesso em: 2 dez. 2022.

BOMIO, M. R. D.; TRANQUILIN, R. L.; MOTTA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M.; GRACIA, L.; ANDRES, J.; LONGO, E. Toward understanding the photocatalytic activity of PbMoO₄ powders with predominant (111), (100), (011), and (110)

facets. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], 2013. DOI: 10.1021/jp407416h.

BOTELHO, Fernanda Diniz; DE OLIVEIRA, Roberta Siqueira Soldaini; DE ALMEIDA, Joyce S. F. D.; FRANÇA, Tanos C. C.; BORGES, Itamar. COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE CARGAS ATÔMICAS EM SISTEMAS MOLECULARES: A MOLÉCULA N-{N-(PTERINA-7-IL)CARBONILGLICIL}-L-TIROSINA (NNPT). **Química Nova**, [S. l.], v. 44, n. 2, p. 161–171, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170683. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/qn/a/Jkxng9jQWhcVWjQ4CNm87Nj/?lang=pt>. Acesso em: 2 dez. 2022.

BREDOW, Thomas; JUG, Karl; EVARESTOV, Robert A. Electronic and magnetic structure of ScMnO₃. **physica status solidi (b)**, [S. l.], v. 243, n. 2, p. R10–R12, 2006. DOI: 10.1002/PSSB.200541403. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssb.200541403>. Acesso em: 3 dez. 2022.

BROWN, David F. R.; GIBBS, Mark N.; CLARY, David C. Combining ab initio computations, neural networks, and diffusion Monte Carlo: An efficient method to treat weakly bound molecules. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 105, n. 17, p. 7597, 1998. DOI: 10.1063/1.472596. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.472596>. Acesso em: 26 fev. 2022.

BUTLER, Keith T.; DAVIES, Daniel W.; CARTWRIGHT, Hugh; ISAYEV, Olexandr; WALSH, Aron. Machine learning for molecular and materials science. **Nature** **2018** **559:7715**, [S. l.], v. 559, n. 7715, p. 547–555, 2018. DOI: 10.1038/s41586-018-0337-2. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-018-0337-2>. Acesso em: 23 ago. 2022.

CLARK, Stewart J.; SEGALL, Matthew D.; PICKARD, Chris J.; HASNIP, Phil J.; PROBERT, Matt I. J.; REFSON, Keith; PAYNE, Mike C. First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift fur Kristallographie**, [S. l.], v. 220, n. 5–6, p. 567–570, 2005. DOI: 10.1524/ZKRI.220.5.567.65075/MACHINEREADABLECITATION/RIS. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.220.5.567.65075/html>. Acesso em: 26 fev. 2022.

CORÀ, Furio; PATEL, Atul; HARRISON, Nicholas M.; DOVESI, Roberto; CALLOW, C. Richard A. An ab Initio Hartree–Fock Study of the Cubic and Tetragonal Phases of Bulk Tungsten Trioxide. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 118, n. 48, p. 12174–12182,

1996. DOI: 10.1021/JA961514U. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja961514u>. Acesso em: 3 dez. 2022.

CORÀ, Furio; PATEL, Atul; HARRISON, Nicholas M.; ROETTIC, Carla; RICHARD, C.; CATLOWA, A. An ab initio Hartree–Fock study of α -MoO₃. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 6, p. 959–967, 1997. DOI: 10.1039/A607439A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/jm/a607439a>. Acesso em: 3 dez. 2022.

CURIE, Pierre. Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces. **Bulletin de Minéralogie**, [S. l.], v. 8, n. 6, p. 145–150, 1885. DOI: 10.3406/BULMI.1885.1933. Acesso em: 11 dez. 2022.

DAI, Ke; LIU, Hui; GAO, Tianyu; WANG, Qi; CHEN, Hao. CdMoO₄ Micro-ellipsoids: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Activity. **Materials Research**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 36–45, 2016. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0731. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/mr/a/73dqKCfVrr4xyN4RDL9qS6c/?lang=en>. Acesso em: 3 dez. 2022.

DEMICHELIS, Raffaella; CIVALLERI, Bartolomeu; FERRABONE, Matteo; DOVESI, Roberto. On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. **International Journal of Quantum Chemistry**, [S. l.], v. 110, n. 2, p. 406–415, 2010. DOI: 10.1002/QUA.22301. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/qua.22301>. Acesso em: 3 dez. 2022.

DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, [S. l.], v. 123, n. 792, p. 714–733, 1929. DOI: 10.1098/RSPA.1929.0094. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1929.0094>. Acesso em: 2 dez. 2022.

DOVESI, Roberto; ORLANDO, Roberto; CIVALLERI, Bartolomeo; ROETTI, Carla; SAUNDERS, Victor R.; ZICOVICH-WILSON, Claudio M. CRYSTAL: A computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. **Zeitschrift für Kristallographie**, [S. l.], v. 220, n. 5–6, p. 571–573, 2005. DOI: 10.1524/ZKRI.220.5.571.65065. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.220.5.571.65065/html>. Acesso em: 26 fev. 2022.

DRAL, Pavlo O. Quantum Chemistry in the Age of Machine Learning. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. l.], v. 11, n. 6, p. 2336–2347, 2020. DOI: 10.1021/ACS.JPCLETT.9B03664. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.9b03664>. Acesso em: 26 fev. 2022.

DU, Weimin; LIU, Lixin; ZHOU, Keke; MA, Xiaodan; HAO, Yaming; QIAN, Xuefeng. Black lead molybdate nanoparticles: Facile synthesis and photocatalytic properties responding to visible light. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 328, p. 428–435, 2015. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2014.12.068. Acesso em: 12 dez. 2022.

EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. **Multiferroic and magnetoelectric materials**. Nature Publishing Group, 2006. DOI: 10.1038/nature05023. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature05023>. Acesso em: 24 fev. 2021.

FERRERO, Mauro; RÉRAT, Michel; ORLANDO, Roberto; DOVESI, Roberto; BUSH, Ian J. Coupled perturbed Kohn-Sham calculation of static polarizabilities of periodic compounds. **Journal of Physics: Conference Series**, [S. l.], v. 117, n. 1, p. 012016, 2008. DOI: 10.1088/1742-6596/117/1/012016. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/117/1/012016>. Acesso em: 3 dez. 2022.

GENG, Jun; ZHU, Jun Jie; CHEN, Hong Yuan. Sonochemical preparation of luminescent PbWO₄ nanocrystals with morphology evolution. **Crystal Growth and Design**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 321–326, 2006. DOI: 10.1021/CG050235S. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cg050235s>. Acesso em: 5 dez. 2022.

GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 29, n. 46, p. 465901, 2017. DOI: 10.1088/1361-648X/AA8F79. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aa8f79>. Acesso em: 26 fev. 2022.

GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. **American Journal of Science**, [S. l.], v. s3-16, n. 96, p. 441–458, 1878. DOI: 10.2475/AJS.S3-16.96.441. Disponível em: <https://www.ajsonline.org/content/s3-16/96/441>. Acesso em: 11 dez. 2022.

GONG, Qiang; LI, Gang; QIAN, Xuefeng; CAO, Hongliang; DU, Weimin; MA, Xiaodong. Synthesis of single crystal CdMoO₄ octahedral microparticles via microemulsion-mediated route.

Journal of Colloid and Interface Science, [*S. l.*], v. 304, n. 2, p. 408–412, 2006. DOI: 10.1016/J.JCIS.2006.09.050. Acesso em: 5 dez. 2022.

GRIMME, Stefan. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, [*S. l.*], v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. DOI: 10.1002/JCC.20495. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcc.20495>. Acesso em: 19 fev. 2022.

GULBINSKI, W.; SUSZKO, T.; SIENICKI, W.; WARCHOLIŃSKI, B. Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings. **Wear**, [*S. l.*], v. 254, n. 1–2, p. 129–135, 2003. DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00292-2.

HAFNER, Jürgen. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. **Journal of Computational Chemistry**, [*S. l.*], v. 29, n. 13, p. 2044–2078, 2008. DOI: 10.1002/JCC.21057. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcc.21057>. Acesso em: 26 fev. 2022.

HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, [*S. l.*], v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928. DOI: 10.1017/S0305004100011919. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/mathematical-proceedings-of-the-cambridge-philosophical-society/article/abs/wave-mechanics-of-an-atom-with-a-noncoulomb-central-field-part-i-theory-and-methods/C9417AC1CEC84B934C1EA4C4B8401FEF>. Acesso em: 2 dez. 2022.

HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Photocatalytic degradation of organic compounds by PbMoO₄ synthesized by a microwave-assisted solvothermal method. **Ceramics International**, [*S. l.*], v. 42, n. 2, p. 3096–3103, 2016. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2015.10.098. Acesso em: 3 dez. 2022.

HERRING, Conyers. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. **Physical Review**, [*S. l.*], v. 57, n. 12, p. 1169, 1940. DOI: 10.1103/PhysRev.57.1169. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.57.1169>. Acesso em: 2 dez. 2022.

HERTWIG, Roland H.; KOCH, Wolfram. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? **Chemical Physics Letters**, [*S. l.*], v. 268, n. 5–6, p. 345–351, 1997. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8. Acesso em: 2 dez. 2022.

HEYD, Jochen; SCUSERIA, Gustavo E.; ERNZERHOF, Matthias. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 118, n. 18, p. 8207, 2003. DOI: 10.1063/1.1564060. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1564060>. Acesso em: 2 dez. 2022.

HIGGOTT, Oscar; WANG, Daochen; BRIERLEY, Stephen. Variational Quantum Computation of Excited States. **Quantum**, [S. l.], v. 3, p. 156, 2019. DOI: 10.22331/q-2019-07-01-156. Disponível em: <https://quantum-journal.org/papers/q-2019-07-01-156/>. Acesso em: 19 fev. 2022.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta** 1977 44:2, [S. l.], v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977. DOI: 10.1007/BF00549096. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00549096>. Acesso em: 2 dez. 2022.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, [S. l.], v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. DOI: 10.1103/PHYSREV.136.B864. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864>. Acesso em: 19 jan. 2022.

HOPPE, Rudolf. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, [S. l.], v. 150, n. 1–4, p. 23–52, 1979. DOI: 10.1524/ZKRI.1979.150.14.23. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.1979.150.14.23/html>. Acesso em: 21 dez. 2021.

HOPPE, Rudolf; VOIGT, Stephan; GLAUM, Holger; KISSEL, Jürgen; MÜLLER, Hans Peter; BERNET, Kirsten. A new route to charge distributions in ionic solids. **Journal of the Less Common Metals**, [S. l.], v. 156, n. 1–2, p. 105–122, 1989. DOI: 10.1016/0022-5088(89)90411-6. Acesso em: 21 dez. 2021.

HUO, Lei; CHU, Ying. Controlled synthesis of PbWO₄ crystals via microemulsion-based solvothermal method. **Materials Letters**, [S. l.], v. 60, n. 21–22, p. 2675–2681, 2006. DOI: 10.1016/J.MATLET.2006.01.064. Acesso em: 5 dez. 2022.

KACZMAREK, Anna M.; DEUN, Rik Van. Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 42, n. 23, p. 8835–8848, 2013. DOI: 10.1039/C3CS60166H.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, [S. l.], v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. DOI: 10.1103/PHYSREV.140.A1133. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Acesso em: 20 out. 2022.

KULKARNI, A.; DOLL, K.; SCHÖN, J. C.; JANSEN, M. Global exploration of the enthalpy landscape of calcium carbide. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 114, n. 47, p. 15573–15581, 2010. DOI: 10.1021/JP1028504. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp1028504>. Acesso em: 3 dez. 2022.

LACERDA, Luis Henrique da Silveira; SAN-MIGUEL, Miguel A. DFT approaches unraveling the surface and morphological properties of MnMoO₄. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 567, p. 150882, 2021. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2021.150882. Acesso em: 10 jan. 2022.

LACERDA, Luis Henrique da Silveira; SAN-MIGUEL, Miguel Angel; DE LAZARO, Sergio Ricardo. Surface and morphological studies of LiNbO₃: p-type semiconductivity on stoichiometric surfaces. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 45, n. 36, p. 16594–16605, 2021. DOI: 10.1039/D1NJ02429A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/nj/d1nj02429a>. Acesso em: 10 jan. 2022.

LARANJEIRA, J. A. S.; FABRIS, G. S. L.; FERRER, M. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SAMBRANO, J. R. Morphological Transformation Network of Nanoparticles via DFT Simulations. **Crystal Growth and Design**, [S. l.], v. 20, n. 7, p. 4600–4611, 2020. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00423.

LARANJEIRA, José A. S.; FABRIS, Guilherme S. L.; ALBUQUERQUE, Anderson R.; FERRER, Mateus M.; SAMBRANO, Julio R. Morphological transformations mapping of CaXO₄ (X = Mo or W) and their surface stability. **Materials Today Communications**, [S. l.], p. 104178, 2022. a. DOI: 10.1016/J.MTCOMM.2022.104178. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492822010297>. Acesso em: 4 ago. 2022.

LARANJEIRA, José A. S.; FERRER, Mateus M.; ALBUQUERQUE, Anderson R.; PASKOCIMAS, Carlos A.; SAMBRANO, Julio R.; FABRIS, Guilherme S. L. Computational Simulations to Predict the Morphology of Nanostructures and Their Properties. **Engineering**

Materials, [S. l.], p. 267–287, 2022. b. DOI: 10.1007/978-3-031-07622-0_10/COVER. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-07622-0_10. Acesso em: 2 dez. 2022.

LAUN, Joachim; BREDOW, Thomas. BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, [S. l.], v. 43, n. 12, p. 839–846, 2022. DOI: 10.1002/JCC.26839. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcc.26839>. Acesso em: 3 dez. 2022.

LEJAEGHERE, Kurt et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. **Science**, [S. l.], v. 351, n. 6280, 2016. DOI: 10.1126/SCIENCE.AAD3000. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aad3000>. Acesso em: 2 dez. 2022.

LI, Chunmei; CHEN, Gang; SUN, Jingxue; RAO, Jiancun; HAN, Zhonghui; HU, Yidong; ZHOU, Yansong. A Novel Mesoporous Single-Crystal-Like Bi₂WO₆ with Enhanced Photocatalytic Activity for Pollutants Degradation and Oxygen Production. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 7, n. 46, p. 25716–25724, 2015. DOI: 10.1021/ACSAMI.5B06995.

LI, Xuyun; SONG, Zuwei; QU, Baohan. Shape-controlled electrochemical synthesis of SrWO₄ crystallites and their optical properties. **Ceramics International**, [S. l.], v. 40, n. 1, p. 1205–1208, 2014. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2013.05.102. Acesso em: 3 dez. 2022.

LONGO, Valéria M. et al. A Joint Experimental and Theoretical Study on the Nanomorphology of CaWO₄ Crystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 115, n. 41, p. 20113–20119, 2011. DOI: 10.1021/jp205764s.

LV, Li; XIE, Yuzhe; LIU, Xiaoqing; SU, Yiguo; WANG, Xiaojing. Controllable Synthesis of CaMoO₄ Microcrystals with Tailored Morphologies and Optical Properties. **Advanced Materials Research**, [S. l.], v. 490–495, p. 3145–3149, 2012. DOI: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.490-495.3145. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.490-495.3145>. Acesso em: 3 dez. 2022.

NAGORNAYA, L. L. et al. Tungstate and molybdate scintillators to search for dark matter and double beta decay. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, [S. l.], v. 56, n. 4, p. 2513–2518, 2009. DOI: 10.1109/TNS.2009.2022268.

NOBRE, F. X. et al. Hydrothermal temperature dependence of CaWO₄ nanoparticles: structural, optical, morphology and photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 32, n. 8, p. 9776–9794, 2021. DOI: 10.1007/S10854-021-05638-7/FIGURES/12. Disponível em: <https://link-springer-com.ez87.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10854-021-05638-7>. Acesso em: 3 dez. 2022.

OLIVEIRA, F. K. F.; OLIVEIRA, M. C.; GRACIA, L.; TRANQUILIN, R. L.; PASKOCIMAS, C. A.; MOTTA, F. V.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; BOMIO, M. R. D. Experimental and theoretical study to explain the morphology of CaMoO₄ crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S. l.], v. 114, p. 141–152, 2018. DOI: 10.1016/j.jpics.2017.11.019.

OLIVEIRA, Marisa C.; GRACIA, Lourdes; NOGUEIRA, Içamira C.; GURGEL, Maria Fernanda C.; MERCURY, Jose Manuel R.; LONGO, Elson; ANDRÉS, Juan. On the morphology of BaMoO₄ crystals: A theoretical and experimental approach. **Crystal Research and Technology**, [S. l.], v. 51, n. 10, p. 634–644, 2016. a. DOI: 10.1002/crat.201600227.

OLIVEIRA, Marisa Carvalho; GRACIA, Lourdes; NOGUEIRA, Içamira Costa; DO CARMO GURGEL, Maria Fernanda; MERCURY, Jose Manuel Rivas; LONGO, Elson; ANDRÉS, Juan. Synthesis and morphological transformation of BaWO₄ crystals: Experimental and theoretical insights. **Ceramics International**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 10913–10921, 2016. b. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.03.225. Acesso em: 2 dez. 2022.

OTA, Yuichi. Band alignments of graphene-like III-nitride semiconductors. **Solid State Communications**, [S. l.], v. 270, p. 147–150, 2018. DOI: 10.1016/J.SSC.2017.12.008. Acesso em: 5 jun. 2022.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Acesso em: 2 dez. 2022.

PERDEW, John P.; ERNZERHOF, Matthias; BURKE, Kieron. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 105, n. 22, p. 9982, 1998. DOI: 10.1063/1.472933. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.472933>. Acesso em: 2 dez. 2022.

PERDEW, John P.; WANG, Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, [S. l.], v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244. Disponível em:

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.45.13244>. Acesso em: 2 dez. 2022.

PERRY, Avinoam. A Class of Conjugate Gradient Algorithms with a Two-Step Variable Metric Memory. [S. l.], 1977. Disponível em: <https://www.econstor.eu/handle/10419/220629>. Acesso em: 3 dez. 2022.

PHILLIPS, James C.; KLEINMAN, Leonard. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Physical Review**, [S. l.], v. 116, n. 2, p. 287, 1959. DOI: 10.1103/PhysRev.116.287. Disponível em:

<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.116.287>. Acesso em: 2 dez. 2022.

PHURUANGRAT, Anukorn; THONGTEM, Titipun; THONGTEM, Somchai. Precipitate synthesis of BaMoO₄ and BaWO₄ nanoparticles at room temperature and their photoluminescence properties. **Superlattices and Microstructures**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 78–83, 2012. DOI: 10.1016/J.SPMI.2012.04.016. Acesso em: 3 dez. 2022.

PILLAI, N. Venugopalan; PILLAI, V. P. Mahadevan; VINODKUMAR, R.; NAVAS, I.; GANESAN, V.; KOSHY, Peter. Influence of europium oxide doping on the structural and optical properties of pulsed laser ablated barium tungstate thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 509, n. 6, p. 2745–2752, 2011. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2010.11.061. Acesso em: 12 dez. 2022.

PISKUNOV, S.; HEIFETS, E.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study. **Computational Materials Science**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 165–178, 2004. DOI: 10.1016/J.COMMATSCI.2003.08.036. Acesso em: 3 dez. 2022.

PRUDENTE, Frederico V.; ACIOLI, Paulo H.; NETO, J. J. Soares. The fitting of potential energy surfaces using neural networks: Application to the study of vibrational levels of H₃⁺. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 109, n. 20, p. 8801, 1998. DOI: 10.1063/1.477550. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.477550>. Acesso em: 26 fev. 2022.

RATOVA, M.; WEST, G. T.; KELLY, P. J. Photocatalytic visible-light active bismuth tungstate coatings deposited by reactive magnetron sputtering. **Vacuum**, [S. l.], v. 115, p. 66–69, 2015. DOI: 10.1016/J.VACUUM.2015.02.008.

REN, Yang; MA, Junfeng; WANG, Yonggang; ZHU, Xiaoyi; LIN, Botao; LIU, Jun; JIANG, Xiaohui; TAO, Jiantao. Shape-Tailored Hydrothermal Synthesis of CdMoO₄ Crystallites on Varying pH Conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 90, n. 4, p. 1251–1254, 2007. DOI: 10.1111/J.1551-2916.2007.01590.X. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1551-2916.2007.01590.x>. Acesso em: 5 dez. 2022.

ROBERTSON, W. D. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors and the Mechanism of Inhibition. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 98, n. 3, p. 94, 1951. DOI: 10.1149/1.2778118.

ROBINSON, Keith; GIBBS, G. V.; RIBBE, P. H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. **Science**, [S. l.], v. 172, n. 3983, p. 567–570, 1971. DOI: 10.1126/SCIENCE.172.3983.567. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.172.3983.567>. Acesso em: 6 dez. 2021.

SCHLEDER, Gabriel R.; PADILHA, Antonio C. M.; ACOSTA, Carlos Mera; COSTA, Marcio; FAZZIO, Adalberto. From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review. **Journal of Physics: Materials**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 032001, 2019. DOI: 10.1088/2515-7639/AB084B. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/ab084b>. Acesso em: 2 dez. 2022.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, [S. l.], v. 28, n. 6, p. 1049, 1926. DOI: 10.1103/PhysRev.28.1049. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.28.1049>. Acesso em: 2 dez. 2022.

SETYAWAN, Wahyu; CURTAROLO, Stefano. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, [S. l.], v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010. DOI: 10.1016/J.COMMATSCI.2010.05.010. Acesso em: 3 dez. 2022.

SHAHRI, Zahra; SOBHANI, Azam; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Controllable synthesis and characterization of cadmium molybdate octahedral nanocrystals by coprecipitation method.

Materials Research Bulletin, [S. l.], v. 48, n. 10, p. 3901–3909, 2013. DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2013.05.100. Acesso em: 5 dez. 2022.

SHANNO, D. F. On the Convergence of a New Conjugate Gradient Algorithm. **SIAM Journal on Numerical Analysis**, [S. l.], v. 15, n. 6, p. 1247–1257, 1978. DOI: 10.1137/0715085. Disponível em: <https://epubs.siam.org/doi/10.1137/0715085>. Acesso em: 3 dez. 2022.

SOLER, José M.; ARTACHO, Emilio; GALE, Julian D.; GARCÍA, Alberto; JUNQUERA, Javier; ORDEJÓN, Pablo; SÁNCHEZ-PORTAL, Daniel. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/11/302>. Acesso em: 26 fev. 2022.

SOTTMANN, Jonas; HERRMANN, Matthias; VAJEESTON, Ponniah; RUUD, Amund; DRATHEN, Christina; EMERICH, Hermann; WRAGG, David S.; FJELLVÅG, Helmer. Bismuth Vanadate and Molybdate: Stable Alloying Anodes for Sodium-Ion Batteries. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 29, n. 7, p. 2803–2810, 2017. DOI: 10.1021/ACS.CHEMMATER.6B04699.

SUN, Jianwei et al. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional. **Nature Chemistry** 2016 8:9, [S. l.], v. 8, n. 9, p. 831–836, 2016. DOI: 10.1038/nchem.2535. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nchem.2535>. Acesso em: 2 dez. 2022.

TAMIRAT, Andebet Gedamu; RICK, John; DUBALE, Amare Aregahegn; SU, Wei Nien; HWANG, Bing Joe. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. **Nanoscale Horizons**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 243–267, 2016. DOI: 10.1039/C5NH00098J. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/nh/c5nh00098j>. Acesso em: 11 dez. 2022.

TAO, Jianmin; PERDEW, John P.; STAROVEROV, Viktor N.; SCUSERIA, Gustavo E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 91, n. 14, p. 146401, 2003. DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.91.146401/FIGURES/1/MEDIUM. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.91.146401>. Acesso em: 2 dez. 2022.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, [S. l.], v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. DOI: 10.1017/S0305004100011683. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/mathematical-proceedings-of-the-cambridge-philosophical-society/article/abs/calculation-of-atomic-fields/ADCA3D21D0FACD7077B5FDBB7F3B3F3A>. Acesso em: 2 dez. 2022.

TOROKER, Maytal Caspary; KANAN, Dalal K.; ALIDOUST, Nima; ISSEROFF, Leah Y.; LIAO, Peilin; CARTER, Emily A. First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 13, n. 37, p. 16644–16654, 2011. DOI: 10.1039/C1CP22128K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/cp/c1cp22128k>. Acesso em: 20 jun. 2022.

VUKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition—A review. **Polyhedron**, [S. l.], v. 5, n. 1–2, p. 551–559, 1986. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84963-3.

WANG, Lina et al. Morphology-controlled CaMoO₄ nanorods via a facile microwave-assisted EDTA chelating agent process. **Crystal Research and Technology**, [S. l.], v. 47, n. 12, p. 1231–1236, 2012. a. DOI: 10.1002/CRAT.201200148. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/crat.201200148>. Acesso em: 5 dez. 2022.

WANG, Wenshou; CUI, Jianxun; WANG, Panpan; ZHEN, Liang; SHAO, Wenzhu; CHEN, Zhonglin. Self-supported construction of 3D CdMoO₄ hierarchical structures from nanoplates with enhanced photocatalytic properties. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 73, p. 38527–38534, 2014. a. DOI: 10.1039/C4RA05472E. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c4ra05472e>. Acesso em: 3 dez. 2022.

WANG, Wenshou; CUI, Jianxun; WANG, Panpan; ZHEN, Liang; SHAO, Wenzhu; CHEN, Zhonglin. Self-supported construction of 3D CdMoO₄ hierarchical structures from nanoplates with enhanced photocatalytic properties. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 73, p. 38527–38534, 2014. b. DOI: 10.1039/C4RA05472E. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c4ra05472e>. Acesso em: 5 dez. 2022.

WANG, Yonggang; LIN, Haiyan; ZHANG, Xiaoqian; YANG, Linlin; WANG, Yujiang; WANG, Xiaofeng. Effect of Precursor on Sonochemical Synthesis of PbWO₄ Crystals. **Applied Mechanics and Materials**, [S. l.], v. 184–185, p. 826–829, 2012. b. DOI:

10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.184-185.826. Disponível em:

<https://www.scientific.net/AMM.184-185.826>. Acesso em: 3 dez. 2022.

WIEGELMANN, H.; PONOMAREV, B. K.; VAN TOL, J.; JANSEN, A. G. M.; WYDER, P.; RED’KIN, B. S. Magnetoelectric properties of ferroelectric rare earth molybdates. **Ferroelectrics**, [S. l.], v. 183, n. 1–4, p. 195–204, 1996. DOI: 10.1080/00150199608224106. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150199608224106>. Acesso em: 24 fev. 2021.

WULFF, G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, [S. l.], v. 34, n. 1–6, 1901. DOI: 10.1524/zkri.1901.34.1.449.

XI, Hai-Hong; ZHOU, Di; XIE, Hui-Dong; HE, Bin; WANG, Qiu-Ping. Raman Spectra, Infrared Spectra, and Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Firing [(Li_{0.5}Ln_{0.5})_{1-x}Cax]MoO₄ (Ln = Sm and Nd) Solid Solution Ceramics with Scheelite Structure. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 98, n. 2, p. 587–593, 2015. DOI: 10.1111/JACE.13332.

YAN, Zhenxin; XUE, Wenjuan; MEI, Donghai. Density Functional Theory Study on the Morphology Evolution of Hydroxylated β -Cristobalite Silica and Desilication in the Presence of Methanol. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 125, n. 14, p. 7868–7879, 2021. DOI: 10.1021/ACS.JPCC.0C11368/SUPPL_FILE/JP0C11368_SI_001.PDF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.0c11368>. Acesso em: 10 jan. 2022.

YU, Changlin; CAO, Fangfang; LI, Xin; LI, Gao; XIE, Yu; YU, Jimmy C.; SHU, Qing; FAN, Qizhe; CHEN, Jianchai. Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbWO₄ microspheres with hierarchical nanostructures and enhanced photocatalytic performance in dye degradation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 219, p. 86–95, 2013. DOI: 10.1016/J.CEJ.2012.12.064. Acesso em: 5 dez. 2022.

ZAGORAC, Dejan; DOLL, Klaus; SCHÖN, J. Christian; JANSEN, Martin. Sterically Active Electron Pairs in Lead Sulfide? An Investigation of the Electronic and Vibrational Properties of PbS in the Transition Region Between the Rock Salt and the α -GeTe-Type Modifications. **Chemistry – A European Journal**, [S. l.], v. 18, n. 35, p. 10929–10936, 2012. DOI:

10.1002/CHEM.201200180. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201200180>. Acesso em: 3 dez. 2022.

ZHANG, Lei; BAI, Dianrang; ZHOU, Min; PAN, Chengling. Surfactant-free hydrothermal synthesis, growth mechanism and photocatalytic properties of PbMoO₄ polyhedron microcrystals. **Journal of Saudi Chemical Society**, [S. l.], v. 21, p. S275–S282, 2017. DOI: 10.1016/J.JSCS.2014.03.002. Acesso em: 5 dez. 2022.

ZHOU, Di; PANG, Li Xia; WANG, Da Wei; REANEY, Ian M. BiVO₄ based high k microwave dielectric materials: a review. **Journal of Materials Chemistry C**, [S. l.], v. 6, n. 35, p. 9290–9313, 2018. DOI: 10.1039/C8TC02260G. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/tc/c8tc02260g>. Acesso em: 12 dez. 2022.

ZHU, Fang; XIAO, Zhisong; ZHANG, Feng; YAN, Lu; HUANG, Anping. Donor doping process and white light generation in CaMoO₄ powders with multivalence Pr codoping. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 131, n. 1, p. 22–24, 2011. DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2010.08.019.

ZHU, Yanan; ZHENG, Ganhong; DAI, Zhenxiang; ZHANG, Lingyun; MA, Yongqing. Photocatalytic and Luminescent Properties of SrMoO₄ Phosphors Prepared via Hydrothermal Method with Different Stirring Speeds. **Journal of Materials Science & Technology**, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 23–29, 2017. DOI: 10.1016/J.JMST.2016.11.019. Acesso em: 3 dez. 2022.