

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

KAMILA DA SILVA ODY

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE
UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA

2018

KAMILA DA SILVA ODY

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE
UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Câmpus Londrina*.

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

LONDRINA

2018

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

O27e Ody, Kamila da Silva

Estudo das propriedades do óxido de nióbio a partir de uma perspectiva computacional / Kamila da Silva Ody. - Londrina : [s.n.], 2018.
75 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
Londrina, 2018.

Bibliografia: f. 65-73.

1. Nióbio. 2. Semicondutores. 3. Química - Simulação por computador.
4. Físico-química. I. La Porta, Felipe de Almeida, orient. II. Cava, Carlos Eduardo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
IV. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
V. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL

KAMILA DA SILVA ODY

Esta Dissertação foi apresentado em 14 de novembro de 2018 como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Professor Coorientador

Profa. Dr. Vagner Alexandre Rigo
Membro titular

Prof. Dr. Edson Laureto
Membro titular

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

DEDICATÓRIA

À mulher mais importante da minha vida, minha mãe, Maria Elaine.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Elaine, por todo apoio e carinho, que teve comigo durante os momentos difíceis. E por nunca me deixar desistir de correr atrás dos meus sonhos. Seu amor foi fundamental durante todos esses anos.

À toda minha família que se fizeram presentes durante esse período. Cada um teve um papel importante nessa história. Incluindo o Lilo, mascote da família, que esteve todos os dias ao meu lado trazendo muita alegria.

Ao meu amigo e namorado, Gabriel, por todo companheirismo, compreensão e carinho. Sempre me dando o suporte necessário, sua presença foi fundamental nesta etapa da minha vida.

Aos meus amigos da pós-graduação que estiveram juntos nessa caminhada acadêmica, trocando experiências, comemorando as vitórias e apoiando nas dificuldades. Ao “quarteto” que conheci neste programa, que nosso companheirismo permaneça além do curso.

Também, a todos meus demais amigos, que sempre foram importantes e estiveram ao meu lado, e por toda paciência comigo durante este período.

A todos meus professores, desde o ensino fundamental até a pós-graduação, por todos ensinamentos e dedicações. O conhecimento científico foi fundamental nesse processo, e as experiências de vida que cada um me transmitiu serviu de incentivo para continuar nesse caminho.

Ao grupo de pesquisa Nanotecnologia e Química Computacional (NanoQC), colegas e professores, por toda ajuda, conhecimento e vivências compartilhadas.

Ao grupo de pesquisa de Modelagem e Simulação Molecular, de Bauru/SP, que deram todo o suporte técnico para realização do trabalho, e sempre estiveram dispostos a colaborar.

Aos professores da banca, por terem aceito o convite para colaborar com o meu trabalho, e dedicarem um pouco de seus valiosos tempos para compartilharem seus conhecimentos.

Ao meu orientador, Felipe de Almeida La Porta, e coorientador, Carlos Eduardo Cava, por todo ensinamento, apoio, dedicação e valiosas contribuições ao meu futuro acadêmico.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, por todo suporte científico e atenção com os alunos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

“Pelo fogo, transmutação
Sem afago, lapidando o aprendiz
O que sobra é cicatriz
A sustentação é que a manhã já vem
Logo mais, amanhã já vem”

(Serpente, Pitty)

RESUMO

ODY, Kamila da S. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL**. 2018. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

A nanotecnologia apresenta um avanço na descoberta e exploração das propriedades físicas e químicas de novos materiais complexos emergentes que são promissores para inúmeras aplicações científicas e tecnológicas desejadas e, além disso, é um campo de pesquisa altamente multidisciplinar. Em particular, o desenvolvimento de novos nanomateriais complexos tem sido foco de inúmeros estudos recentes e representa um desafio fascinante. Nos últimos tempos, os óxidos de nióbio, como o Nb_2O_5 , são considerados materiais semicondutores com propriedades físicas e químicas muito atrativas para aplicações em diversas áreas, como em catálises, sensores, na área médica, aeroespacial, etc. Especialmente, a caracterização de nanoestruturas a base de Nb_2O_5 têm recebido muita atenção nos últimos anos, no entanto, apesar da grande importância reconhecida deste sistema algumas de suas propriedades fundamentais ainda não são muito bem compreendidas. Em casos como este é certo que os métodos de química computacional podem contribuir para a racionalização destas propriedades fundamentais apresentadas por essas nanoestruturas em nível atômico, e conseqüentemente levar a novas perspectivas e ideias para sua exploração e aplicação em diferentes campos da nanotecnologia. O objetivo do presente trabalho consiste em utilizar metodologias teóricas por meios de cálculos DFT (teoria funcional da densidade) utilizando modelos periódicos para investigar as propriedades físicas e químicas de nanoestruturas a base de nióbio. As estruturas de banda, o *band gap* de energia e a densidade de estados serão investigados neste estudo. A partir dessas ferramentas é possível desvendar as relações entre composição, estrutura, tamanho, morfologia e suas propriedades, que podem contribuir para que no futuro haja o desenvolvimento de novos dispositivos e aplicações baseadas nestes materiais.

Palavras-chave: Nióbio. Semicondutor. Química Teórica. Química Computacional. DFT.

ABSTRACT

ODY, Kamila da S. **STUDY OF NIOBIUM OXIDE PROPERTIES FROM A COMPUTATIONAL PERSPECTIVE**. 2018. Dissertation – Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, University Technology Federal of Paraná. Londrina, 2018.

Nanotechnology presents a breakthrough in the discovery and exploration of the physical and chemical properties of new emerging complex materials that are promising for numerous desired scientific and technological applications and, in addition, is a highly multidisciplinary field of research. In particular, the development of new complex nanomaterials has been the focus of numerous recent studies and presents a fascinating challenge. In recent times, niobium oxides, such as Nb₂O₅, are considered semiconductor materials with very attractive physical and chemical properties for applications in various areas, such as catalysis, sensors, medical, aerospace, etc. Especially, the characterization of Nb₂O₅ based nanostructures has received much attention in recent years, however, despite the great importance of this system some of its fundamental properties are still not well understood. In cases like this computational chemistry methods can contribute to a rationalization, this is one of the foundations presented by these enriched nanostructures, and consequently, it will lead new perspectives and ideas for its exploration and apply in different fields of nanotechnology. The objective of the present work is to use theoretical methodologies by means of DFT calculations using periodic models to investigate the physical and chemical properties of niobium nanostructures. Band structures, energy band gap and state density will be investigated in this study. From these tools it is possible to unravel the relationships between composition, structure, size, morphology and their properties, which may contribute to the future development of new devices and applications based on these materials.

Keywords: Niobium. Semiconductor. Theoretical Chemistry. Computational Chemistry. DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – ESTRUTURAS DAS CÉLULAS UNITÁRIAS DO Nb ₂ O ₅ E SEUS RESPECTIVOS GRUPOS DE SIMETRIA: (A) MONOCLÍNICA, (B) ORTORRÔMBICA E (C) PSEUDOHEXAGONAL | 13 |
| FIGURA 2 – MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM QUÍMICA TEÓRICA. | 14 |
| FIGURA 3 – COMPARAÇÃO DO MÉTODO SEMI-EMPÍRICO (SE) COM A METODOLOGIA DE KONH-SHAM (KS) | 21 |
| FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA “JACOB’S LADDER”, TRADUÇÃO “ESCALADA DE JACOB” | 23 |
| FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO FORMATO STO E GTO..... | 25 |
| FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DE ALGUMAS IMPORTANTES RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES | 28 |
| FIGURA 7 – ESTRUTURA MONOCLÍNICA E SEUS PARÂMETROS DE REDE CONVENCIONAIS | 34 |
| FIGURA 8 – DENSIDADE DE ESTADOS (DOS) SIMULADO PARA O BULK COM DIFERENTES FUNCIONAIS: A) B1WC, B) B3LYP, C) B3PW, D) PBE0, E) PBESOL0, F) SOGGAXC E G) WC1LYP | 38 |
| FIGURA 9 – ESTRUTURAS DE BANDAS SIMULADOS PARA O BULK COM DIFERENTES FUNCIONAIS: A) B1WC, B) B3LYP, C) B3PW, D) PBE0, E) PBESOL0, F) SOGGAXC E G) WC1LYP..... | 39 |
| FIGURA 10 – COMPARAÇÃO ENTRE AS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS DO ESPECTRO RAMAN EXPERIMENTAL x RAMAN TEÓRICO (B3LYP)..... | 43 |
| FIGURA 11 – PARÂMETROS DE REDE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO RAIOS DE VAN DER WAALS PARA O NÍOBIUM (R _{vdW,Nb}). | 46 |
| FIGURA 12 – DOS SIMULADO POR ORBITAL PARA O BULK MONOCLÍNICO COM PARÂMETRO R _{vdW,Nb} = 1,929. | 47 |
| FIGURA 13 – ESTRUTURA CRISTALINA DO BULK A) ORDENADO, B) DESORDENADO 0,005 Å (Z) E C) DESORDENADO 0,1 Å (Z)..... | 48 |
| FIGURA 14 – DOS SIMULADO POR ÁTOMO PARA O BULK ORDENADO..... | 49 |
| FIGURA 15 – DOS SIMULADO POR ÁTOMO PARA O BULK DESORDENADO EM A) 0,005 Å (Z) E B) 0,1 Å (Z)..... | 49 |
| FIGURA 16 –ESTRUTURA CRISTALINA DO BULK A) ORDENADO E B) DESORDENADO 0,3 Å (Z). | 50 |
| FIGURA 17 – DOS SIMULADO POR ÁTOMO PARA O BULK DESORDENADO EM 0,3 Å (Z). | 51 |
| FIGURA 18 – DOS SIMULADO POR ORBITAL PARA O BULK A) ORDENADO E B) DESORDENADO EM 0,3 Å (Z). | 51 |
| FIGURA 19 – MAPAS DE DENSIDADE DE CARGA NO BULK A) ORDENADO E B) DESORDENADOS 0,3 Å (Z)..... | 52 |
| FIGURA 20 – MAPAS DE DENSIDADE DE CARGA NO BULK A) ORDENADO E B) DESORDENADOS 0,3 Å (Z)..... | 53 |
| FIGURA 21 – ESTRUTURA PSEUDOHEXAGONAL E SEUS PARÂMETROS DE REDE CONVENCIONAIS | 56 |
| FIGURA 22 – DOS SIMULADO PARA O BULK PSEUDOHEXAGONAL A) POR ÁTOMO E B) POR ORBITAL..... | 56 |
| FIGURA 23 – ESTRUTURA DE BANDAS SIMULADA PARA O BULK PSEUDOHEXAGONAL. | 57 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 24 – ESTRUTURA ORTORRÔMBICA E SEUS PARÂMETROS DE REDE CONVENCIONAIS | 59 |
| FIGURA 25 – DOS SIMULADO PARA O <i>BULK</i> ORTORRÔMBICO A) POR ÁTOMO E B) POR ORBITAL | 59 |
| FIGURA 26 – ESTRUTURA DE BANDAS SIMULADA PARA O <i>BULK</i> ORTORRÔMBICO | 60 |

LISTA DE ABREVIACOES

| | |
|-----------|---|
| BC | Banda de Condução |
| BV | Banda de Valência |
| CIF | Ficha de Informação Cristalográfica |
| COD | <i>Crystallography Open Database</i> |
| DFT | Teoria do Funcional de Densidade |
| DOS | Densidade de Estados |
| E_F | Energia de Fermi |
| E_{gap} | Energia do <i>band gap</i> |
| GGA | <i>Generalized Gradient Approximation</i> |
| GTO | Orbital Tipo Gaussiano |
| HF | Hartree-Fock |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| KS | Kohn-Sham |
| LDA | <i>Local Density Approximation</i> |
| LED | Diodos emissores de luz |
| MM | Mecânica Molecular |
| Nb | Nióbio |
| Nb_2O_5 | Pentóxido de Nióbio |
| O | Oxignio |
| QM | Mecânica Quântica |
| SCF | Campo Alto Consistente |
| SE | Semi-Empírico |
| STO | Orbital Tipo Slater |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 17 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 18 |
| 3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)..... | 19 |
| 3.2 FUNCIONAL DA DENSIDADE | 22 |
| 3.3 FUNÇÕES DE BASE | 24 |
| 3.4 PENTÓXIDO DE NIÓBIO | 26 |
| 4 METODOLOGIA..... | 30 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 33 |
| 5.1 ESCOLHA DO FUNCIONAL..... | 33 |
| 5.2 ANÁLISE DO PARÂMETRO DE GRIMME..... | 44 |
| 5.3 EFEITO DE ORDEM E DESORDEM | 47 |
| 5.4 OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO POLIMORFO PSEUDOHEXAGONAL | 54 |
| 5.5 OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO POLIMORFO ORTORRÔMBICO..... | 58 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 62 |
| REFERÊNCIAS | 65 |
| APÊNDICES | 74 |

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda pelo desenvolvimento de novos materiais para aplicações em dispositivos de alto desempenho, que sejam altamente versáteis e economicamente viáveis, tem aumentado o número de pesquisas que buscam formas de associar duas ou mais propriedades em um mesmo dispositivo de interesse tecnológico. Desse modo, materiais que apresentam estas características são denominados materiais multifuncionais ou ativos/inteligentes (WANG et al., 2009). Neste contexto, esses estudos vêm sendo desenvolvidos em diversos países que procuram desenvolver novos materiais multifuncionais com potencial aplicação nos mais diversos tipos de dispositivos.

Nas últimas décadas, os nanomateriais a base de nióbio ganharam ênfase devido às suas aplicações industriais de alta tecnologia, como nos setores aeroespaciais, com as superligas metálicas, e de eletroeletrônicos (LOPES et al., 2015; LIMA, 2010). Esses materiais são quase insubstituíveis em algumas áreas, o que torna o nióbio um importante elemento para o desenvolvimento tecnológico nas próximas décadas (LOPES et al., 2015; SILBERGLITT et al., 2013). O nióbio é um elemento químico, de símbolo Nb e número atômico igual a 41, estando entre os elementos de transição. O seu nome deriva da deusa grega Níobe, filha de Dione e Tântalo (ATKINS; JONES, 2012). O maior país detentor de reservas de nióbio é o Brasil, com cerca de 90% das reservas mundiais deste minério, isso torna o país o mais produtor e exportador no comércio de ligas de ferro-nióbio processado (LOPES et al., 2015; LIMA, 2010). Seguido por países como o Canadá, detentor de aproximadamente 2,63% das reservas mundiais, ou como a Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia, Rússia, Finlândia que representam apenas 0,35% (AQUINO, 2013).

Entretanto, quando comparado com outros metais de transição o nióbio ainda é um metal quimicamente pouco explorado, apesar de sua grande importância tecnológica. Por este motivo, o Ministério de Minas e Energia do Brasil, tem recomendado a ampliação e disseminação, através da pesquisa científica e tecnológica, para explorar o potencial desenvolvimento de novos materiais e produtos multifuncionais a base de nióbio (LIMA, 2010), para aplicação em diversos setores, como por exemplo, em equipamentos médicos, ópticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, dispositivos fotovoltaicos, como catalisadores, e de tecnologias avançadas (LOPES et al., 2015). Este elemento possui 5 grandes classes de

compostos para possíveis aplicações, como geralmente na forma de os fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e os óxidos (LOPES et al., 2015; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Neste trabalho, o interesse será voltado aos óxidos de nióbio, que podem existir em diferentes estequiometrias, tais como, o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂), e como foco principal, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) (LOPES et al., 2015). Particularmente, o NbO₂ é um material semicondutor com um *band gap* indireto de cerca de 0,7 eV, apresenta-se como um sólido azul escuro que possui diferentes estruturas cristalinas: rutilo, tetragonal e monoclínica (JACOB; SHEKHAR; VINAY, 2010). Este material pode apresentar um comportamento diamagnético, sendo normalmente insolúvel em água e, além disso, também é considerado um forte agente redutor (LOPES et al., 2015). No entanto, suas propriedades físicas e químicas ainda não são bem estabelecidas. Quando esta razão estequiométrica é ligeiramente diminuída, ocorre a formação da fase NbO, que é um material sólido, de cor cinza, e que se cristaliza em uma típica estrutura cúbica de face centrada, e nesta fase apresenta comportamento eletrônico característico de um condutor, diferente dos outros óxidos de nióbio, que são todos semicondutores (JACOB; SHEKHAR; VINAY, 2010). Por outro lado, quando esta razão é aumentada, a estrutura acaba por apresentar alguma fase do Nb₂O₅.

O Nb₂O₅ é um atrativo material semicondutor do tipo “n” com um *band gap* variando de 3,1 a 5,3 eV (RANI et al., 2014). Em particular, é um sólido branco, quimicamente estável e insolúvel em água. Geralmente, possui em sua estrutura cristalina de *clusters* octaédricos de [NbO₆], que pode ser distorcida em diferentes graus, como resultado, este material apresenta diferentes estruturas cristalinas a curto e longo alcance. Em algumas fases podem ainda ser encontradas diferentes estruturas de coordenação, tais como a hepta-coordenada [NbO₇] e octa-coordenada [NbO₈]. Sendo assim, o Nb₂O₅ possui um polimorfismo característico, resultando em uma complexidade estrutural, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como por exemplo, a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento, entre outros parâmetros (KO; WEISSMAN, 1990). Entre os diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb₂O₅, as três fases cristalográficas mais estudadas são: Pseudo-hexagonal, Ortorrômbica e Monoclínica (DASH et al., 2015; ZHAO et al., 2012). Em condições ambientes, a fase monoclínica é a estrutura mais estável termodinamicamente, enquanto a fase pseudo-hexagonal é, particularmente, a menos estável (ZHAO et al., 2012). Todas estas estruturas e seus grupos de simetria estão apresentadas na Figura 1.

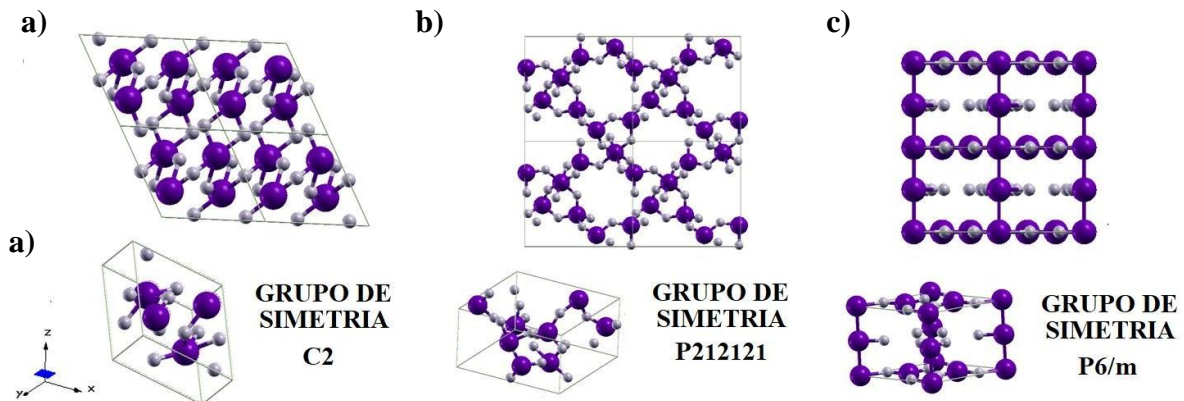


Figura 1 – Estruturas das células unitárias do Nb_2O_5 e seus respectivos grupos de simetria: (a) monoclinica, (b) ortorrômbica e (c) pseudo-hexagonal

Este semiconductor é de grande interesse tecnológico, devido especialmente às suas notáveis propriedades químicas e físicas que fazem dele um material promissor para aplicação como adsorvente, sensor de gases, células solares, também são conhecidas aplicações catalíticas dos óxidos nióbio utilizados como fase ativa ou como suporte (LOPES et al., 2015). Neste contexto, o Nb_2O_5 tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações tais como a esterificação, hidrólise e desidrogenação (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Além disso, o Nb_2O_5 apresenta uma grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Este material pode apresentar propriedades novas e interessantes quando utilizados em escala nanométrica, e essas propriedades podem ser modificadas quando se altera o tamanho e a morfologia das nanoestruturas (LOPES et al., 2015; SILVA et al., 2010).

Assim, uma das áreas mais promissoras da nanociência é o controle desses materiais em escalas atômicas, principalmente, para alavancar o desenvolvimento tecnológico. Diversos termos relacionados à nanociência têm sido encontrados nas referências científicas, com várias formas estruturais, dentre os quais pode-se citar nanofios, nanotubos, nanofitas, etc (DASH et al., 2015). Todos estes são ou estão diretamente relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais e morfológicas bem definidas.

Junto com a nanociência, temos a ciência computacional, que com o intuito de compreendê-la de forma mais ampla e profunda, explora modelos das ciências naturais. Os computadores, em particular, são utilizados para resolver problemas com um alto grau de

dificuldade e complexidade, e que muitas vezes seriam impossíveis obter soluções analíticas. Este é um campo de pesquisa inteiramente novo e moderno que vem ganhando cada vez mais destaque e espaço no meio científico com o desenvolvimento da área computacional.

Há diversos métodos computacionais de simulação disponíveis para esses estudos, dos quais podem ser facilmente diferenciados por suas teorias e, além disso, sua potencial utilização depende principalmente do tamanho do sistema. Em geral, esses métodos podem ser divididos em três principais classes, os métodos *Ab initio*, métodos Semi-Empíricos (SE), e a Mecânica Molecular (MM) (ATKINS et al., 2009). Além disso, o desenvolvimento possibilita combinar diferentes níveis, formando os métodos híbridos, como por exemplo a Mecânica Quântica (QM) e Mecânica Molecular, conhecido por *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics* (QM/MM). Os principais métodos de simulação computacional utilizados no entendimento de diversos materiais complexos estão dispostos na Figura 2.

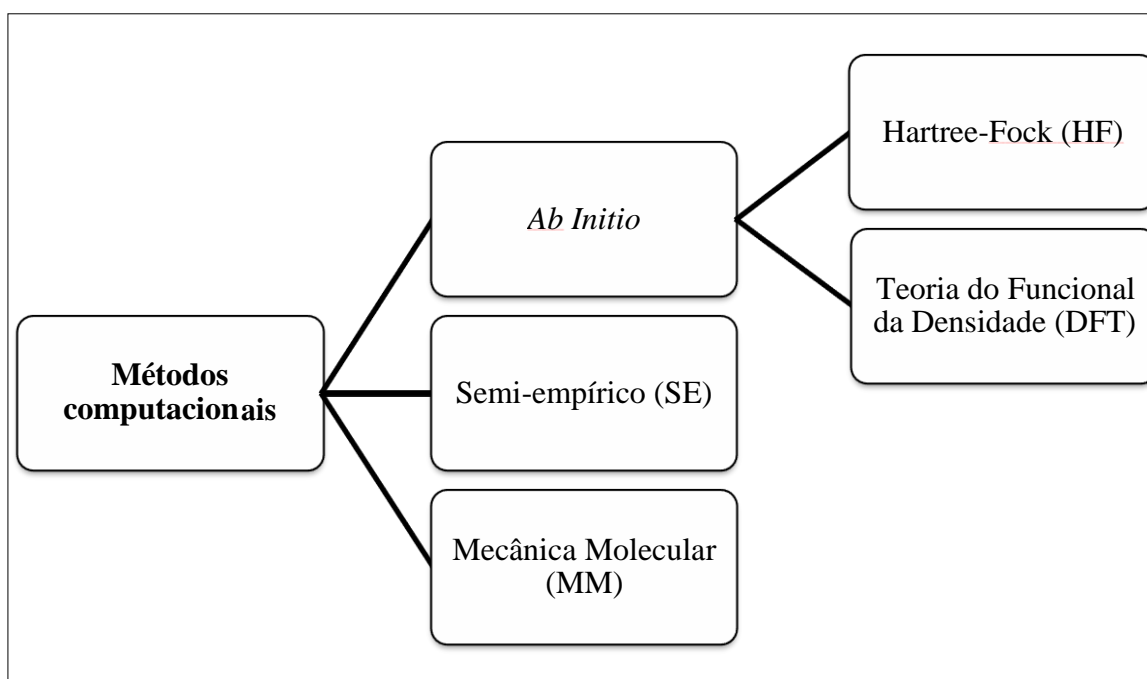


Figura 2 – Métodos em Química Teórica

Entre estes, particularmente, os tradicionais métodos *Ab initio* fornecem resultados mais precisos para sistemas menores, com poucos átomos e elétrons, ou seja, é inviável para o tratamento de sistemas maiores devido ao seu elevado custo computacional. Porém, dentre

eles, temos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, da sigla inglesa *Density Functional Theory*) que é uma alternativa muito utilizada no desenvolvimento e na descoberta de diversos materiais complexos (DEMICHELIS et al., 2010; LEE; LU; KIOUPAKIS, 2014). A DFT, por sua vez, permite a aplicação da mecânica quântica em cálculos de sistemas relativamente maiores e com grande precisão (ATKINS et al., 2009).

Para a ciência de materiais, a ciência computacional é de grande importância na elucidação estrutural, sendo também amplamente usada para a compreensão das propriedades físicas e químicas fundamentais que orientam os processos em escala atômica, com propriedades macroscópicas necessárias para o desenvolvimento de potenciais aplicações em diversas tecnologias (NEUGEBAUER; HICKEL, 2013). Um dos principais benefícios dos instrumentos computacionais aplicados no planejamento de novos materiais é o de desvendar as relações entre composição, estrutura, morfologia, tamanho e suas propriedades.

Dessa forma, o potencial uso da DFT para investigar, por exemplo, as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas em diversos materiais, a configura como uma excelente ferramenta para revelar as regras de delineamento que são fundamentais para o desenvolvimento da próxima geração de materiais complexos, e está sendo muito disseminada nos últimos anos na literatura. É cada vez mais importante entender a relação entre a estrutura e as propriedades dos materiais multifuncionais. Para isso, acredita-se que a compreensão dos efeitos de ordem-desordem é um passo crucial para o entendimento de tais sistemas. Esses efeitos exercem uma forte influência nas propriedades químicas e físicas dos diversos materiais semicondutores nanocristalinos.

Os fatores que tornam a investigação computacional uma prática padrão em muitas pesquisas ao redor do mundo, fazem com que atualmente seja muito difícil encontrar um material que ainda não foi investigado computacionalmente. Essa área de estudo é bastante promissora para a melhoria das propriedades físicas e químicas de diversas estruturas, impulsionando ainda mais o desenvolvimento de métodos computacionais para cálculos de estruturas eletrônicas e diversas propriedades espectroscópicas (ATKINS et al., 2009). O contínuo avanço dessas ferramentas, juntamente com o desenvolvimento dos métodos de mecânica quântica têm alcançado um alto nível de qualidade, e tem viabilizado o seu uso no entendimento de novas propriedades fundamentais em nível atômico (LA PORTA et al., 2014).

Assim, destaca-se que as ferramentas computacionais são importantes e muito úteis na compreensão dos fenômenos que ocorrem em escala atômica, além de auxiliar no desenvolvimento e na descoberta de novos materiais e dispositivos com propriedades

ajustáveis e completamente novas. É certo que houve um grande avanço sobre o conhecimento das aplicações destas estruturas, e também sobre algumas de suas propriedades fundamentais. Porém, ainda é necessário que se tenha um maior entendimento sobre essas estruturas, para que assim haja um acordo entre a comunidade científica, possibilitando que alguns problemas relacionados ao preparo destes materiais com certas características favorecidas, tais como tamanho, composição, estrutura e morfologia, e que limitam suas utilizações para fins comerciais, sejam solucionados a fim de pavimentar o desenvolvimento de novas tecnologias no futuro.

Finalmente, existe a urgente necessidade de realizar pesquisas básicas que forneçam uma visão crítica dos processos fundamentais que ocorrem geralmente em nanoescala, de modo a orientar futuros estudos envolvendo, por exemplo, a funcionalidade dos principais sistemas químicos complexos, dinâmicos, heterogêneos e em ambientes reais, que elucidem melhor o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais (BELKACEM, 2016). E juntos, as inovações tecnológicas, como a nanofabricação e a capacidade de manipular átomos e nanoestruturas individuais, se tornam possíveis de serem realizadas para uma grande variedade de sistemas reais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal consiste em utilizar diversas metodologias teóricas baseadas em cálculos DFT para o estudo da estrutura eletrônica e propriedades físicas e químicas da fase monoclínica do Nb_2O_5 . Com os estudos sobre as estruturas de banda, o *band gap* de energia e a densidade de estados, será possível desvendar também, as relações entre composição, estrutura, tamanho, morfologia e suas propriedades, que podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos baseados no Nb_2O_5 .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar as ferramentas da Ciência Computacional para resolver problemas em Ciência de Materiais.
- Caracterizar as propriedades estruturais e eletrônicas das nanoestruturas de Nb_2O_5 em nível teórico.
- Investigar o efeito do funcional de densidade na determinação das propriedades do Nb_2O_5 , tais como sua estrutura de banda, o *band gap* de energia e a densidade de estados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Dentre os grandes desafios da ciência moderna, em particular, o desenvolvimento de novas ferramentas que permitam impulsionar a descoberta de novos materiais, com propriedades completamente novas, é um dos principais estímulos da pesquisa atual. Como dito por Galileu, deve-se “medir o que pode ser medido e tornar mensurável o que não pode ser medido”, e essa frase serviu de incentivo por anos, na busca de uma ciência mais minuciosa (BELKACEM, 2016). E daí, veio o ânsia por encontrar diferentes maneiras de controlar os processos químicos em nível atômico.

Por volta de 1950, os conceitos teóricos da Mecânica Quântica já eram bem estabelecidos e fundamentados na literatura, porém sua aplicação prática, especialmente no estudo de sistemas químicos mais complexos, era amplamente limitada devido à grande dificuldade matemática envolvida na resolução destas equações. Somente após alguns anos, que os cálculos de pequenos sistemas multieletrônicos começaram a ser possíveis de serem realizados, com o surgimento dos métodos *Ab Initio*, que do latim significa “primeiros princípios” (ALBUQUERQUE, 2014).

Dentre os métodos mais simples e mais utilizados de cálculos *Ab initio* são os métodos de *Hartree-Fock* (HF) e DFT (LEWARS, 2011). Do ponto de vista histórico, por volta de 1947, Douglas Hartree apresentou um interessante método para a solução numérica aproximada da Equação de onda de Schrödinger (Equação 1), relacionando a interação do elétron com o núcleo, e com os demais elétrons envolvidos em um sistema de interesse. O método é conhecido como modelo de partículas independentes (ou produto de Hartree), no qual ele não considerava o princípio de antisimetria da matéria e a correlação elétron-elétron, levando em conta apenas o potencial médio produzido por outros elétrons (SILVA, 2006).

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{Equação 1})$$

Após isso, Vladimir Fock executou o método de *Hartree* na forma de um único determinante de *Slater*, que incorporava o princípio de antissimetria nas suas equações, e concluiu as equações conhecidas atualmente como Equações de *Hartree-Fock*, resolvendo o problema de correlação elétron-elétron, a partir de uma estratégia bastante aproximada, e a princípio o método foi reconhecido pelo próprio Fock como método de *Hartree* generalizado (DO MONTE; VENTURA, 2011). Anos depois, Clemens Roothaan ampliou a função de

onda combinando um átomo com os orbitais lineares, elaborando o modelo de partícula independente, onde os elétrons interagem apenas a carga nuclear, e um elétron percebe o outro com um potencial médio (MORGON; COUTINHO, 2007). Nesse caso, a função de onda é monoelétrica, porém incorporada a presença de outros elétrons, sem deixar de ser monoelétrica. Através da aproximação de HF, a equação de Schrödinger pode ser resolvida (de maneira aproximada) elegendo um conjunto inicial de funções, e obtém-se o potencial, que é usado para calcular as novas funções de onda, que calculam um novo potencial médio, que novamente resolve novas funções de onda, e assim sucessivamente, até que os valores finais de energia não variem mais (ANTUNES et al., 1999). Ou, ainda, utilizando uma série de regras para definir certas integrais igual a zero (ATKINS et al., 2009). Essa aproximação de HF estabeleceu o primeiro passo para o desenvolvimento de aproximações mais exatas, e tem tido um papel crucial na química moderna, especialmente para a simulação de compostos orgânicos.

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Por outro lado, a DFT é uma das teorias pertencentes ao método *Ab initio* mais utilizadas ao longo dos últimos 20 anos (LEE; YANG; PARR, 1988; MORGON; CUSTÓDIO, 1994; MORGON; COUTINHO, 2007; LEWARS, 2011; COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2012; NEUGEBAUER; HICKEL, 2013), principalmente para a investigação e solução de diversos problemas químicos, permitindo a aplicação da mecânica quântica. A proposta formulada por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964, define que a DFT busca informações sobre um dado sistema a partir de sua densidade eletrônica $\rho(r)$ (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN, SHAM, 1965) e, da mesma forma, a energia eletrônica total de um sistema utilizando outro método diferente da Equação de Schrödinger.

Assim, essa teoria utiliza o modelo de Thomas-Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, que também teve importantes contribuições de Slater (MORGON; COUTINHO, 2007). Foi a partir de dois teoremas fundamentais, demonstrados por Hohenberg-Kohn-Sham, que a DFT atingiu sua forma moderna (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN, SHAM, 1965). No primeiro teorema, Hohenberg e Kohn sugere que a energia eletrônica e todas as outras propriedades são determinadas univocamente pela densidade de probabilidade eletrônica $\rho(r)$, que é uma função de três variáveis (x, y, z), como demonstrado na Equação 3

(HOHENBERG; KOHN, 1964). Também evidenciam que a densidade eletrônica é considerada uma variável básica do sistema, ou seja, um funcional da densidade eletrônica que leva em consideração as propriedades do estado fundamental de um sistema, obedecendo ao teorema variacional (KOHN; SHAM, 1965).

$$E_0 = E_0 [\rho] \quad (\text{Equação 2})$$

Porém, esse teorema não nos diz como calcular E_0 partindo de $\rho(r)$. Assim, Kohn e Lu Jeu Sham em 1965, criaram um sistema fictício de elétrons, onde eles não interagem entre si, mantendo a densidade do sistema idêntica a original, formulando o segundo teorema da DFT (KOHN, SHAM, 1965). Neste particular sistema, eles emergiram os elétrons num potencial efetivo, conhecido como potencial de Kohn-Sham, onde os elétrons não interagem, e então sugeriram que o funcional tem a forma, de acordo com a Equação 3:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(1) | \nabla_1^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Equação 3})$$

Nesta equação, o termo que representa a energia de troca e correlação inclui todos os termos não clássicos e é descrita como um funcional de densidade eletrônica (KOHN, SHAM, 1965). Além disso, a correlação eletrônica inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem (MORGON; COUTINHO, 2007). Esse funcional, de certo modo, torna a DFT uma teoria singular, em relação aos outros tradicionais métodos *Ab initio* (que são baseados na Equação de Schrödinger). Por essa razão, a escolha do funcional de troca e correlação a ser utilizado nos cálculos DFT representa uma importante e delicada decisão, pois é a partir dele que o método se torna mais preciso, então ele deve estar sempre de acordo com o seu objetivo de estudo.

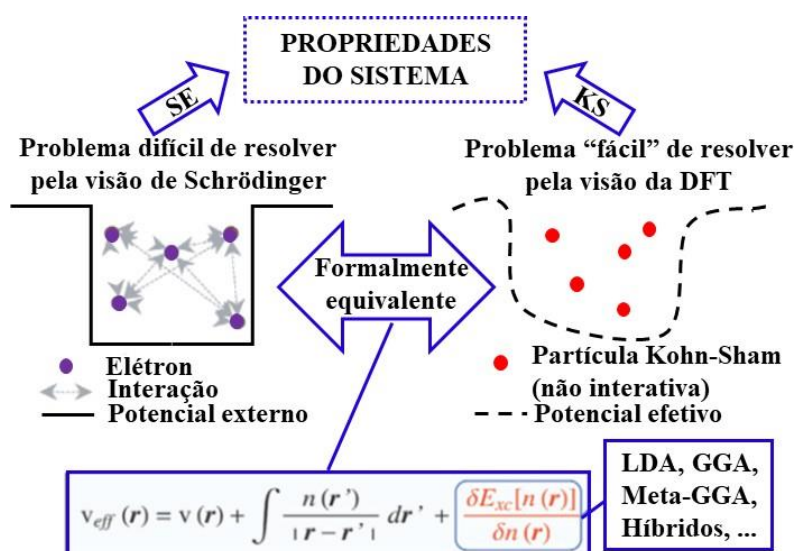


Figura 3 – Comparação do método Semi-Empírico (SE) com a metodologia de Kohn-Sham (KS)
Fonte: adaptado de MATTSSON et al., 2004.

O método de resolução da DFT, através das equações de Kohn-Sham, é equivalente aos métodos baseados na equação de Schrödinger. Porém, na DFT ao invés de tentar solucionar um sistema com interações de elétrons e um potencial externo (como é feito nos métodos baseados na equação de Schrödinger), neste caso procura-se a resposta através de um sistema hipotético (relativamente mais simples), com “partículas de Kohn-Sham”, em um potencial efetivo, como representado na Figura 3 (MATTSSON et al., 2004). Sendo assim, facilita o estudo de sistemas maiores, já que podem ser resolvidos de um modo mais simples, e conseqüentemente mais rápido.

Deste modo, temos mais um fator que justifica a importância da escolha do funcional para a DFT, já que é nele que está a equivalência na transposição do potencial externo para o potencial efetivo. E como se sabe, apesar do incrível número de funcionais de troca e correlação disponíveis, até o momento não foi desenvolvido um funcional de densidade exato, que seja adaptável a qualquer sistema de interesse. Certamente, o desenvolvedor deste novo funcional de densidade “universal” será merecedor de um prêmio Nobel.

3.2 FUNCIONAL DA DENSIDADE

Para suprir as imprecisões na aproximação da natureza da correlação e da energia de troca nos cálculos DFT, e para obter formas aproximadas do funcional para esta energia, tem sido desenvolvido vários esquemas que buscam funcionais mais precisos para aplicação em áreas específicas (ATKINS; FRIEDMAN, 2005). Para os cálculos DFT, foram desenvolvidos funcionais como LDA (*Local Density Approximation*), uma aproximação mais simplificada baseada no gás homogêneo de elétrons, também proposto por Kohn e Sham (1965). Entretanto, para sistemas que não se comportam como um gás homogêneo, o LDA não é um bom funcional. Desta forma, houve a necessidade de se desenvolver um funcional que levasse em consideração a não homogeneidade da densidade eletrônica, como o GGA (*Generalized Gradient Approximation*), através da medida do gradiente do sistema, e entre os funcionais GGA, podemos citar o PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e BECKE (1993).

Durante anos, os funcionais continuaram sendo desenvolvidos, e atualmente os mais utilizados são os funcionais híbridos, formados com uma mistura entre o GGA com HF. Estes métodos híbridos possuem uma maior precisão, se comparados com o LDA e GGA, mas com uma menor complexidade computacional quando comparados com os métodos quânticos. Dentre os métodos híbridos, podemos citar o meta-GGA, híbrido GGA, híbrido meta-GGA e os duplo híbridos (PERDEW et al., 2005; MORGON; CUSTÓDIO, 1994), como podemos observar na Figura 4.

Os funcionais meta-GGA, também conhecidos como funcionais de Minnessota, foram propostos pelo grupo de Truhlar, e são designados por M05, M06, M08, M11 e M12 (ZHAO, LYNCH E TRUHLAR, 2004; HOHENSTEIN; CHILL; SHERRILL, 2008; COHEN; MORISÁNCHEZ; YANG, 2012). Os funcionais duplo-híbridos também foram propostos por Zhao, Lynch e Truhlar (2004) e instituídos por Grimme (2006), estes melhoraram a correção dos erros para forças de van der Waals, e são denominados por B2GPPLYP e mPW2PLYP. Entre os funcionais híbridos (GGA e meta-GGA) pode-se exemplificar pelo B3LYP, que é o mais usado ultimamente como híbrido-GGA, formado pelo funcional de troca Becke (1993) e o funcional de correção de Lee, Yang e Parr (1988), o PBE0, com uma hibridização do funcional PBE com 25% de troca HF (ADAMO; BARONE, 1999), entre outros como B1WC, B3PW, PBESOL0, B1WC, WC1LYP e SOGGAXC (PERDEW et al., 2005; BILC et al., 2008; BECKE, 1993; PERDEW; WANG, 1992; ZHAO; TRUHLAR, 2008; DEMICHELIS et al., 2010).

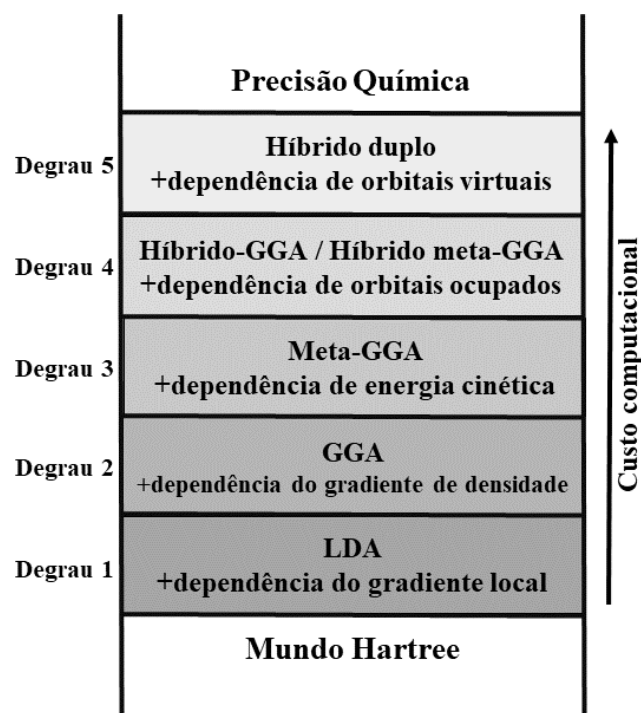


Figura 4 – Representação da “Jacob’s ladder”, tradução “Escada de Jacob”

Fonte: adaptado de PERDEW et al., 2005.

O sucesso dessa teoria está em poder descrever a complexa física por trás das interações entre os elétrons a partir da perspectiva de sua densidade de elétrons, e assim, definir tudo sobre o sistema de interesse. Por meio da teoria DFT é possível calcular as interações em sistemas, onde seria difícil calcular usando a função de onda (COHEN et al., 2012). Isso ocorre pois, a densidade eletrônica é dependente de apenas três coordenadas espaciais, e não depende do número de elétrons do sistema, ao contrário dos métodos de cálculo baseados na Equação de Schrödinger, onde se faz necessário uma função de onda com $3N$ variáveis para cada N elétrons, demonstrando a equivalência das teorias (ATKINS; FRIEDMAN, 2005). Assim, a difusão dessa teoria foi eficaz, tornando-a muito popular entre os vários métodos computacionais atualmente disponíveis, amplamente utilizada na pesquisa com novos materiais, devido aos resultados obtidos serem altamente preditivos, incluindo também um baixo custo computacional quando comparado aos métodos HF e pós-HF.

Além da precisão dos resultados calculados, também possui uma baixa sobrecarga computacional. Vale ressaltar, que os funcionais descritos nos degraus 4 e 5 da Figura 4 estão

constantemente sendo desenvolvidos e testados, por isso a importância de se comparar os resultados para uma ampla variedade de funcionais, mesmo dentro do próprio degrau (PERDEW et al., 2005). Esse é um campo em alta atividade, a busca pelo desenvolvimento de novos funcionais, com cada vez melhor descrição e exatidão, para uma ampla classe de materiais, e que retrate minuciosamente as propriedades químicas e físicas do material em estudo.

3.3 FUNÇÕES DE BASE

A junção dos métodos de cálculos, com infinitudes de funções de base, apresenta diferentes possibilidades de tipos de cálculos a serem realizados para diversos tipos de sistemas químicos. Os cálculos podem ser desde os mais simples, como cálculos de energias, de geometrias, e de propriedades físicas, até os mais complexos, como superfícies de energia potencial, espectros infravermelho (IV) e Raman, UV-VIS, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), dispersão de fônons, defeitos pontuais, estrutura de bandas e densidade de estados, por exemplo, podem ser realizados utilizando um *software* apropriado (ALBUQUERQUE, 2014).

As funções de base, de um modo geral, são funções matemáticas que procuram descrever a forma como os elétrons se distribuem em um átomo. Na grande maioria dos softwares são implantadas duas funções de base, os orbitais do tipo Slater (STO – *Slater-Type Orbitals*) e orbitais do tipo Gaussiana (GTO – *Gaussian Type Orbitals*). Ao observar a equação matemática que descreve cada tipo de orbital, é possível distinguir ambos em apenas um termo exponencial, onde para o STO depende de $(r-R)$ e para GTO de $(r-R)^2$, observados nas Equações 4 e 5, respectivamente (LEWARS, 2011; ATKINS; DE PAULA, 2002).

$$\chi = N x^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)} \quad \text{(Equação 4)}$$

$$\chi = N x^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)^2} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que, R é o vetor posição do núcleo onde a função está centrada, N é uma constante de normalização, e ζ é o expoente das funções.

Desse modo, pode-se explicar que a base STO é um conjunto de funções que simula uma solução precisa de um átomo monoelétrônico. Porém, com esses orbitais, é necessário o cálculo de várias integrais, para que seja construída a matriz de Fock, e então ser resolvida a partir de infinitas séries (TEIXEIRA, 2014). Na busca de resolver este empecilho, uma combinação de funções gaussianas foi usada por Pople para tentar descrever a STO (DITCHFIELD; HEHRE; POPLE, 1971), e desta forma, essas funções puderam ser calculadas com maior exatidão a partir dos orbitais gaussianos.

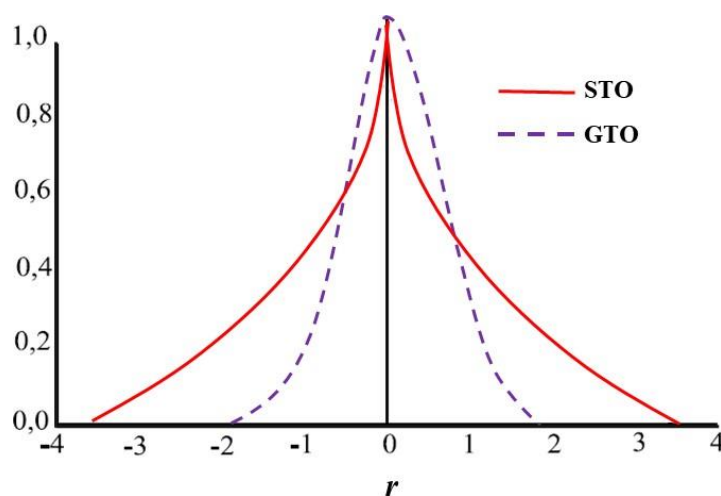


Figura 5 – Representação gráfica do formato STO e GTO
Fonte: Adaptado de TEIXEIRA, 2014.

No entanto, a desvantagem da GTO pode ser observada quando são comparadas as Equações 4 e 5. Percebe-se a distinção nos termos exponenciais $e^{-\zeta(r-R)}$ e $e^{-\zeta(r-R)^2}$, ou seja, essas funções diferem das STO no núcleo, o que fica mais evidente na Figura 5, onde as GTO aparecem como continuamente diferenciáveis e as STO apresentam um pico agudo e preciso (LEWARS, 2011; TEIXEIRA, 2014). O comportamento da GTO evidencia uma propriedade própria das funções gaussianas, onde o produto de duas gaussianas ou mais, sempre será uma função gaussiana (LEWARS, 2011). Em razão desta diferença entre a STO e GTO, é que se faz importante o uso de várias GTO para descrever e adaptar de maneira mais aproximada cada STO.

Os diversos *softwares* existentes podem ser divididos de acordo com a metodologia utilizada para representar os orbitais atômicos. Pode-se classificar entre a utilização de GTO ou ondas planas. Os programas voltados para cálculos de simulação no estado sólido que adotam as GTO são mais restritos, ou seja, há um número menor de *softwares* que utilizam

orbitais gaussianos, mas entre eles, pode-se citar o CRYSTAL (DOVESI et al., 2005; DOVESI et al., 2014), utilizado neste trabalho, o CRYSCOR (PISANI et al., 2005; PISANI et al., 2008) e o Gaussian (GAUSSIAN, 2016). Outros *softwares*, também para simulação no estado sólido, adotam com mais frequência, a teoria de Ondas Planas, como por exemplo, o VASP (KRESSE; FURTHMULLER, 1996; KRESSE; JOUBERT, 1999), *Quantum Espresso* (QUANTUM, 2018) e SIESTA (SOLER et al., 2002). Esses dependem da periodicidade da célula unitária e do seu tamanho, a teoria de ondas planas surgiu a partir da ideia de que os elétrons de valência não interagem entre si, descrita na teoria do gás de elétrons livres em metais, e se torna uma opção para sistemas de tamanho maior. Dentre as vantagens desta metodologia, pode-se citar a baixa dificuldade no tratamento matemático quando comparado com o uso das funções Gaussianas, descreve sistemas metálicos e sistemas periódicos com células unitárias grandes satisfatoriamente, além de não apresentarem problemas de erro por superposição de base (ALBUQUERQUE, 2014). No entanto, a desvantagem desta metodologia é que só é possível descrever os elétrons de valência, ou seja, não apresenta boa resolução para as interações elétron-núcleo. Ambas metodologias fornecem resultados estruturais muito bons e comparáveis, entretanto, em relação a descrição da parte eletrônica de um sistema, é bem conhecido que os cálculos realizados com GTO são acurados na descrição destas propriedades.

3.4 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pode existir em mais de uma estrutura polimórfica, como citado anteriormente. As fases cristalinas mais estudadas e com maior potencial de aplicação são a Monoclínica, Pseudo-hexagonal e Ortorrômbica (DASH et al., 2015; ZHAO et al., 2012). Dentre elas, a termodinamicamente menos estável é a pseudo-hexagonal, enquanto a monoclínica é a mais estável, apresentando sua cristalização próximo a 1100°C , e todas as outras fases podem ser convertidas em monoclínica aplicando-se um tratamento térmico adequado (ZHAO et al., 2012, LOPES, 2003; WANG et al., 2001). O Nb_2O_5 apresenta a fase ortorrômbica em aproximadamente 500°C , e quando aquecido entre 700 a 800°C se transforma na fase pseudo-hexagonal (ZHAO et al., 2012; REZENDE et al., 2012; LOPES, 2003). Essas temperaturas de transição cristalográficas ocorrem lentamente e são irreversíveis (LOPES, 2003).

Sendo o Brasil o maior depositário de reservas de nióbio, se faz necessário ampliar a pesquisa de aplicações deste material, como o próprio Ministério de Minas e Energia recomenda (LIMA, 2010). O país é abundante nessa matéria-prima, isso faz com que possíveis novos dispositivos a base de nióbio possam ser produzidos com um custo menor, incentivando o desenvolvimento de novos materiais e produtos multifuncionais (LIMA, 2010). Este material, além de ganhar grande destaque no Brasil por causa de sua abundância, possui características que o tornam bastante atrativo, pois possui boa estabilidade, resistência a corrosão em meio ácido e básico (AVELLANEDA; AEGERTER; PAWLICKA, 1998). Entre suas diversas aplicações, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea, utilizado tanto como fotocatalisador, quanto adicionado a outros catalisadores (NOWAK, ZIOLEK, 1999; SANTOS, 2012; RANI et al., 2014), também possui eficiência fotoativa na degradação de efluentes têxteis, corante e fenol (SANTANA; MACHADO, 2006; ZHAO et al., 2012; RABA et al., 2016). Além de ser utilizado no desenvolvimento de baterias, células solares e LEDs, em ligas de aço para atribuir melhores propriedades, principalmente em aços de alta resistência, empregados na fabricação de automóveis, e em superligas utilizadas em turbinas de aeronaves, que atingem altas temperaturas, entre outras diversas aplicações (HE et al., 2014; RANI et al., 2014; LOPES et al., 2015; RABA et al., 2016).

Além disso, este semiconductor pode apresentar propriedades interessantes e inovadoras quando utilizado em escala nanométrica, e que podem ser alteradas quando o tamanho e a morfologia das nanoestruturas são modificados (LOPES et al., 2015; SILVA et al., 2010). A presença de defeitos na estrutura do material também pode apresentar diferentes propriedades. Por exemplo, os defeitos pontuais em óxidos metálicos podem favorecer um aumento na reatividade química, e a formação dos pares elétron-buraco causados por distorções na estrutura pode alterar suas propriedades eletrônicas (AGGARWAL; RAMESH, 1998). Em materiais semicondutores, como o Nb_2O_5 , a concentração de portadores de carga está relacionada à estrutura com defeito do óxido metálico, que pode ser dependente da temperatura e da pressão de oxigênio (AGGARWAL; RAMESH, 1998), como observado nos trabalhos de Greener, Whitmore e Fine (1961), Kofstad (1962), e Chen e Swalin (1966), onde conduziram análises detalhadas da relação entre a condutividade da fase monoclinica do Nb_2O_5 em relação a temperatura e pressão atmosférica de oxigênio. Eles observaram que o aumento da temperatura e diminuição na pressão parcial de oxigênio, aumentavam a condutividade do Nb_2O_5 monoclinico. É nessas situações que a ciência computacional contribui para o entendimento destas alterações de propriedades em nível atômico.

Mesmo com uma grande evolução na tecnologia que permita o desenvolvimento desses cálculos complexos por meio das metodologias computacionais, ainda há desafios para serem superados na área de materiais, isto se deve ao fato de que algumas metodologias necessárias demandam altos custos computacionais, principalmente quando se busca a relação entre as estruturas estudadas microscopicamente e a comparação da reprodução experimental em grande escala. Muitos estudos computacionais realizados na última década ajudaram a esclarecer muitas informações sobre estruturas e propriedades de diversos materiais, tudo isso a partir de pesquisas sobre morfologia, transições de fases, efeitos de superfície, entre outros (WANG et al., 2017). A Figura 6 apresenta diferentes estratégias usadas rotineiramente no desenvolvimento de diversos materiais.

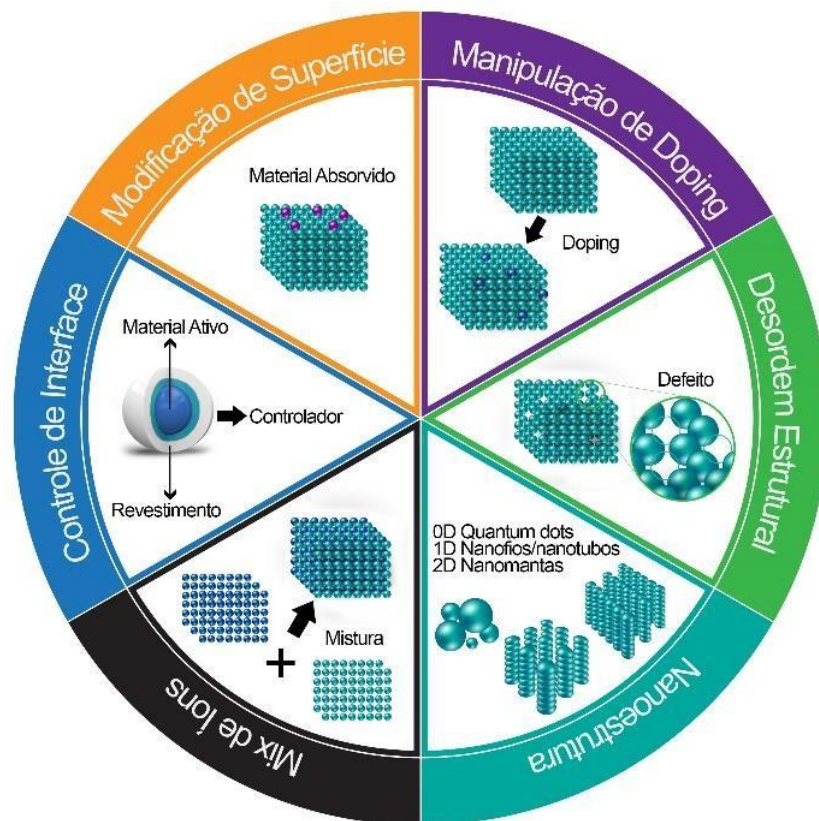


Figura 6 – Representação de algumas importantes relações entre estrutura e propriedades

Fonte: adaptado de WANG et al., 2017

Com o enorme avanço no desenvolvimento e nas aplicações dos nanomateriais nos últimos anos, ainda há a necessidade de estudar e entender algumas características fundamentais que possam descrever suas propriedades químicas e físicas. Para esses estudos, as ferramentas computacionais passaram a ser muito úteis no entendimento sobre as

propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos materiais semicondutores, e é de grande importância para o desenvolvimento e aplicação de novos materiais (WANG et al., 2017). Os cálculos teóricos usando a química quântica podem ser aplicados para estabelecer a estrutura eletrônica de diversos sistemas, prever o comportamento das ligações químicas, assim como a reatividade de diferentes estruturas (ZHAO et al., 2012).

Por meio de tais métodos, busca-se compreender as propriedades físicas e químicas das diferentes morfologias das nanoestruturas de Nb_2O_5 , que ajude a esclarecer alguns problemas pertinentes a elas, que podem limitar sua utilização comercial, e assim buscar maneiras de solucionar esses problemas. Desta forma, é essencial a utilização dessas técnicas teóricas para acelerar o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos avançados. Os resultados obtidos nesse estudo fornecerão um entendimento fundamental da estrutura eletrônica e propriedades do Nb_2O_5 .

Isto se faz necessário, pois a contínua e crescente necessidade por dispositivos eletrônicos multifuncionais, com alto desempenho, vem fomentando os avanços em diversos campos da nanotecnologia. Neste contexto, o Nb_2O_5 é um material que possui excelentes propriedades relevantes para muitas aplicações tecnológicas, e por esse motivo vem sendo cada vez mais estudado. Sua caracterização tem atraído bastante atenção, pois apesar da sua importância tecnológica já reconhecida, algumas propriedades podem ser modificadas, e estas metodologias e novas propriedades ainda não são bem definidas.

Os métodos computacionais estão sendo utilizados para a caracterização desses materiais nanoestruturados a fim de compreender suas propriedades e características específicas. Além disso, o estudo a nível molecular nos permite entender como esses processos agem, quais serão suas características físicas e químicas, permitindo assim, um maior planejamento e controle das propriedades, que servirão para as aplicações deste material.

4 METODOLOGIA

Os cálculos DFT foram realizados nos códigos CRYSTAL versão 14 (DOVESI et al., 2014) que emprega funções de base do tipo Gaussiana, metodologia padrão para investigar as estruturas de banda, o *band gap* de energia (E_{gap}) e a densidade de estados (DOS). Para visualização gráfica dos resultados obtidos nos *outputs* será utilizado o *software* XCrysden. Os cálculos teóricos foram realizados em parceria com os computadores do Laboratório de Simulação Molecular, Unesp-Bauru. O laboratório é formado por 10 computadores com 64 processadores, 9 computadores com 8 processadores e mais 4 computadores com 6 processadores. O acesso é realizado de forma remota utilizando um computador conectado à *internet*.

As estruturas foram otimizadas, após a escolha do melhor funcional de troca e correlação. Os três polimorfos de Nb₂O₅ investigados possuem células unitárias convencionais nos grupos espaciais C2 para a monoclinica, P6/m para a pseudo-hexagonal e P2₁2₁2₁ para ortorrômbica. As informações cristalográficas (CIF - *Crystallographic Information File*) são obtidas através da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD – da sigla em inglês, Banco de dados de estrutura de cristal inorgânico) e a inexistente nessa base, foi desenvolvida através da otimização dos parâmetros estruturais da célula unitária. As funções de base foram escolhidas de acordo com as disponíveis no próprio site do CRYSTAL14, onde para o Nb foi utilizado a TZVP 2018 (LAUN; OLIVEIRA; BREDOW, 2018) e para o O a TZVP_2012 (PEINTINGER; OLIVEIRA; BREDOW, 2012).

Baseado no trabalho de Duarte et al. (2016), foi avaliado o desempenho de sete funcionais híbridos (B1WC, B3PW, B3LYP, PBE0, PBESOL0, SOGGAXC e WC1LYP) para o polimorfo monoclinico, e foram calculados para o *bulk* ordenado o DOS e a estrutura de bandas para cada funcional, bem como os parâmetros internos, ângulos e volume da célula, e estes resultados foram comparados com outros estudos teóricos e experimentais encontrados na literatura afim de decidir qual o funcional que melhor descreve o sistema Nb₂O₅ em estudo. A escolha do funcional utilizado é uma etapa importante antes de uma simulação, já que este vai prever com maior precisão as propriedades apresentadas pelo material em estudo. Também foi realizado o estudo do parâmetro do Grimme para o átomo de Nb, já que para este elemento o valor não é especificado, onde os parâmetros atômicos consistentes C₆ e os raios padrões R₀ são estabelecidos para o período ao qual pertence o Nb, período 5 dos metais de transição, entre o Itrio (Y) e o Cádmi (Cd). O presente trabalho se propôs a

analisar o raio de van der Waals para o elemento Nb, otimizando os parâmetros de rede e coordenadas atômicas para o R_{vdW} do Níbio ($R_{vdW,Nb}$) variando em $\pm 25\%$ os raios padrões propostos por Grimme (2006) igual a $R_{vdW,Nb} = 1,639$. A importância na descrição da influência do raio $R_{vdW,Nb}$ é devido a sua característica de expressar com maior exatidão o Nb_2O_5 em sua fase monoclinica com relação aos parâmetros de rede obtidos experimentalmente de monocristais, e em estudos com cálculos sob pressão, por exemplo.

Ainda para o polimorfo monoclinico, e utilizando o funcional B3LYP, conforme implementado no código do CRYSTAL14, o estudo teve como foco o efeito de alterações na estrutura local e desordem do material cristalinos de Nb_2O_5 . Para descrever melhor a distorção do cluster devido a efeitos estruturais no cristal, foram calculadas as distâncias médias de átomos de Nb e O ao centro do *cluster*, com o deslocamento do átomo de Nb em 0,005, 0,1 e 0,3 Å, na direção z. Esses modelos podem ser úteis para representar diferentes graus de ordem-desordem nos defeitos materiais e estruturais resultantes dos deslocamentos de Nb. Densidade de estados (DOS), estrutura de banda e densidade de carga foram realizados para cada estrutura desordenada (com a presença de defeito), e posteriormente comparada com as estruturas ordenadas (sem a presença de defeito). Compreender os detalhes estruturais e os efeitos causados pela desordem do material, em particular dos semicondutores, é um passo importante para entender as relações entre estrutura e propriedade, já que essas propriedades sempre vão estar interligadas com a estrutura desordenada. E é desta forma, que o estudo computacional impulsiona descobertas de novas propriedades ajustáveis, e se torna uma importante ferramenta de investigação dos efeitos de ordem-desordem de materiais multifuncionais, elucidando em nível atômico diversos questionamentos em ciência dos materiais.

Na sequência, houve a necessidade de otimizar as estruturas dos polimorfos pseudo-hexagonal e ortorrômbico. Para a fase pseudo-hexagonal, precisou-se desenvolver um CIF a partir de um material já conhecido e com estrutura química semelhante ao da fase do Nb_2O_5 . Para esse objetivo, foi determinado um CIF do Óxido de Tântalo, Ta_2O_5 . A otimização foi realizada com informações estruturais do Ta_2O_5 , como os parâmetros internos e posições atômicas, porém com informações geométricas do Nb_2O_5 , como as funções de base, a estrutura foi otimizada e assim foi obtido as informações estruturais para o Nb_2O_5 na fase pseudo-hexagonal. Um método similar foi utilizado para o polimorfo ortorrômbico, porém o CIF inicial partiu de dados experimentais já definidos para esta fase do Nb_2O_5 com as devidas informações estruturais deste polimorfo, entretanto com as funções de base previamente escolhidas no início deste trabalho. Após realizar a otimização do *bulk* com as

informações experimentais, pode-se obter as informações estruturais para o Nb₂O₅ na fase ortorrômbica de forma computacional. A otimização das células unitárias também é uma etapa fundamental, já que ainda há poucos estudos teóricos com foco no Nb₂O₅, principalmente para os polimorfos pseudo-hexagonal e ortorrômbico, fazendo com que os dados estruturais fornecidos sejam escassos. Desta forma, há a possibilidade de simular e elucidar alguns detalhes das estruturas, como o DOS, estruturas de bandas e E_{gap} , e assim colaborar para futuros trabalhos teóricos com esses dois polimorfos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os dados de acordo com cada metodologia descrita, e as discussões em torno dos resultados obtidos.

5.1 ESCOLHA DO FUNCIONAL

Uma decisão importante no desenvolvimento de um trabalho teórico com cálculos DFT é a escolha do funcional a ser utilizado. Um funcional que traga precisão dos resultados e seja capaz de descrever o mais aproximado possível a estrutura e suas propriedades. Inúmeros trabalhos com essas finalidades são encontrados na literatura, afim de indicar um melhor funcional para determinado sistema (HEIFETS et al., 2002; MAUL et al., 2016; DUARTE et al., 2016). Essa importância se deve ao fato de, como se sabe, alguns funcionais podem descrever melhor as estruturas, porém estes apresentam um valor minimizado para o *gap*, um exemplo deste caso são os funcionais GGA e LDA, os outros por sua vez, se comportam de forma inversa, quando descrevem adequadamente o *gap*, mas superestima os parâmetros de rede (DUARTE et al., 2016). E por isso, diz-se que nenhum funcional é capaz de simular com exatidão todas os detalhes e propriedades do sistema, sejam elas estruturais, eletrônicas ou vibracionais, e além disso, os resultados também são totalmente dependentes das bases utilizadas para cada elemento.

Sendo assim, como etapa inicial do estudo em questão, foi realizado uma pesquisa sobre a precisão de diferentes funcionais. Para esse objetivo, foram escolhidos, de acordo com Duarte et al. (2016), sete funcionais híbridos para serem testados nos cálculos teóricos: B1WC (BILC et al., 2008), B3PW (BECKE, 1993; PERDEW; WANG, 1992), B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988), PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999), PBESOL0 (ADAMO; BARONE, 1999), SOGGAXC (ZHAO; TRUHLAR, 2008), e WC1LYP (DEMICHELIS et al., 2010) implantado no *software* CRYSTAL14 (DOVESI et al., 2014). Os cálculos relacionados aos funcionais foram realizados para buscar aproximações que traduzam bem as propriedades estruturais e eletrônicas, e os resultados serão analisados e comparados com dados experimentais encontrados na literatura, afim de avaliar a eficácia na reprodução do sistema, destacando os parâmetros de rede, a energia do *band gap* e a estrutura de bandas.

A otimização das bases utilizadas para o Nb_2O_5 não foi realizada, já que há bases bem aceitas e bastante utilizadas para ambos os elementos, disponíveis na própria biblioteca do CRYSTAL14. De um modo geral, as bases são otimizadas previamente para sistemas diferentes, o que pode gerar a necessidade de se otimizar também as bases quando estas são diferentes entre si (DUARTE et al., 2016), porém, quando usa-se conjuntos de base iguais a otimização para se adequar ao novo sistema se torna mais simples, e pode ser realizado no próprio cálculo de otimização da geometria estrutural.

A estrutura Nb_2O_5 monoclinica, foco desta análise, é construída por octaedros de $[\text{NbO}_6]$ (ZHAO et al., 2012; PAULIS et al., 1998), pertencente ao grupo espacial C_2 e possui os três parâmetros estruturais de comprimentos diferentes, ou seja, $a \neq b \neq c$, e os ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e o β maior que 90° , como demonstrado na Figura 7.

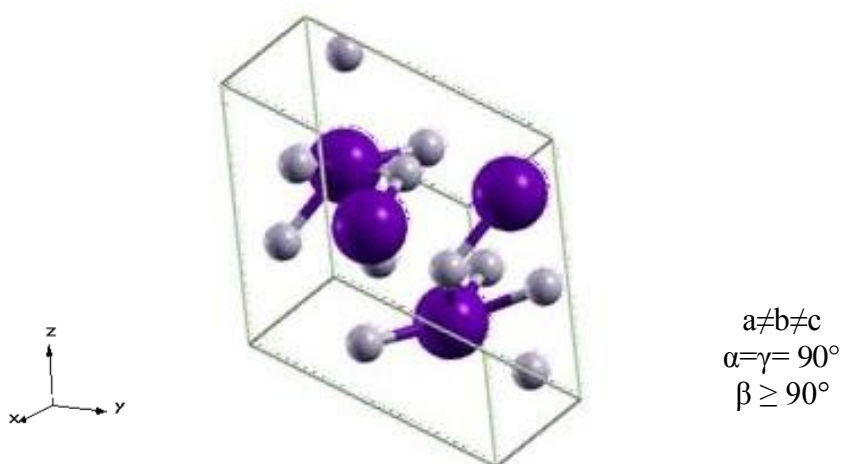


Figura 7 - Estrutura monoclinica e seus parâmetros de rede convencionais

De acordo com dados experimentais, relatado em Zibrov et. al (1998), que estudou o pó de Nb_2O_5 em sua fase monoclinica, relatou a obtenção de parâmetros experimentais de $a = 5,2195 \text{ \AA}$, $b = 4,6995 \text{ \AA}$ e $c = 5,9285 \text{ \AA}$. E outro trabalho teórico (MATERIALS, 2018a) investigando a mesma fase, obtiveram resultados superestimados para a e b , e subestimado para c , com valores de $a = 6,1950 \text{ \AA}$, $b = 5,2590 \text{ \AA}$ e $c = 5,8480 \text{ \AA}$, porém, ambos os valores com certa aproximação.

A Tabela 1 descreve os respectivos valores calculados para os parâmetros de rede a , b e c , também os valores de β e o volume da célula calculada. Os resultados superestimam os valores do parâmetro experimental a para todos os funcionais, e também para o parâmetro b , exceto o funcional SOGAXC, onde o valor é $0,0738 \text{ \AA}$ menor do que o parâmetro b experimental. Entretanto, os valores do parâmetro c são subestimados para todos os

funcionais, com valores menores que variam entre 0,1352 Å para o funcional B3LYP a 0,2125 Å para PBESOL0 que o valor experimental. Na tabela também é possível observar os valores do ângulo β , onde todos estão acima de 90° de acordo com a estrutura monoclinica, e todos os funcionais sobrestimam o valor experimental, com valores acrescidos que variam de 5,55° para o funcional SOGGAXC a 8,37° para o B3LYP.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros estruturais da estrutura monoclinica e volumes das células calculadas com os diferentes funcionais

| Funcionais | a (Å) | b (Å) | c (Å) | $\alpha = \gamma$ (°) | β (°) | vol (Å³) |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|---|-------------------------------|----------------------------|
| B1WC | 5,8418 | 4,9012 | 5,7354 | 90 | 115,85 | 147,78 |
| B3LYP | 6,0109 | 5,0981 | 5,7933 | 90 | 116,93 | 153,98 |
| B3PW | 5,9402 | 5,0378 | 5,7610 | 90 | 116,72 | 158,27 |
| PBE0 | 5,9145 | 5,0116 | 5,7436 | 90 | 116,56 | 152,28 |
| PBESOL10 | 5,8240 | 4,8974 | 5,7160 | 90 | 115,91 | 146,64 |
| SOGGAXC | 5,8159 | 4,5927 | 5,7609 | 90 | 114,11 | 140,45 |
| WC1LYP | 5,9174 | 5,0188 | 5,7742 | 90 | 116,32 | 153,70 |
| Materials (2018a) | 6,1820 | 5,2530 | 5,8450 | 90 | 118,62 | 166,60 |
| Zibrov et al. (1998) | 5,2195 | 4,6995 | 5,9285 | 90 | 108,56 | 137,85 |

A variação no volume da célula pode ser observada como o fator analisado que mais sofreu distinção do resultado experimental para os calculados com os diferentes funcionais, com valores que variam entre 2,60 Å³ para o funcional SOGGAXC a 20,42 Å³ para o funcional B3PW. Para melhor visualizar essas informações, o Gráfico 1 foi construído a partir dos resultados calculados em comparação com o valor experimental.

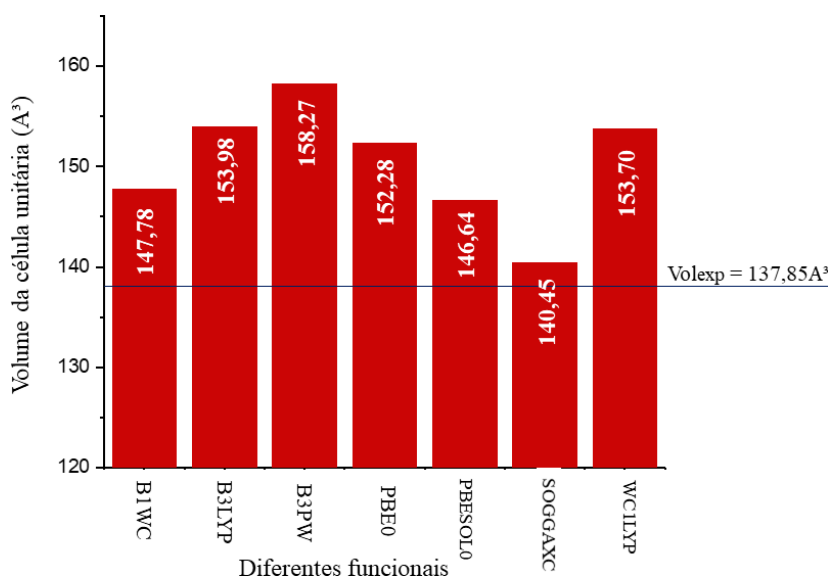


Gráfico 1 – Valores do Volume com diferentes funcionais em comparação ao Volume experimental

Como pode ser observado, o funcional que mais se aproxima do valor experimental é o SOGGAXC, e o que mais se distancia é o B3PW, como já analisado anteriormente. Contudo, todos os valores são superestimados em função do experimental. O volume da célula unitária é influenciado diretamente pela presença de defeitos, e quando uma estrutura unitária é calculada e sua geometria otimizada, o resultado é uma estrutura ideal, sem a presença de defeitos. Desta forma, o volume calculado tende a ser maior, quando comparado com uma célula unitária obtida experimentalmente, sem que haja o controle de defeitos formados, logo a probabilidade de se encontrar defeitos estruturais, como vacâncias, pares elétron-buraco, entre outros, é maior, e assim, esses defeitos podem formar interações dentro da própria célula unitária, causando uma possível contração da célula, diminuindo seu volume. A análise do volume da célula unitária pode fornecer informações importantes a respeito de propriedades mecânicas dos materiais, quando estes foram induzidos por efeitos de temperatura e pressão, por exemplo.

Entretanto, ao analisar a Tabela 1 e os resultados apresentados nela, pode-se determinar que a decisão do funcional por estes parâmetros não se torna conclusivo qual seria o mais aproximado para o estudo do Nb₂O₅ monoclinico, pois o comportamento generalizado dos funcionais seguem a mesma tendência, salvo algumas exceções. Sendo assim, uma sequência do estudo deve ser levado em consideração ao verificar as análises do sistema eletrônico, como o estudo da energia do *band gap*, e as representações da estrutura de bandas

e o DOS. A seguir, podem ser observados o DOS e estruturas de bandas simulados para o *bulk* monoclínica do Nb₂O₅.

É possível observar as simulações para o DOS, onde encontramos um comportamento semelhante em todos os funcionais, devido à estrutura química do Nb₂O₅, onde na banda de valência (BV) a predominância são dos orbitais atômicos de oxigênio, enquanto que na banda de condução (BC) prevalece os orbitais atômicos do nióbio. O Nb₂O₅ é um semicondutor do tipo n, composto por uma banda de condução com orbitais 4d do Nb vazios, e os valores de energia de *gap* (E_{gap}) são retratados na literatura variando de 3,1 a 5,3 eV, dependendo da fase e da estrutura (RANI et al., 2014). De acordo com Rani et al. (2014), a E_{gap} experimental para a fase monoclínica é de 3,79 eV, valor este que será usado de comparação e como base de análise para a determinação da escolha do funcional.

Na Figura 8, são observados os DOS simulados para os diferentes funcionais estudados, que em geral, descrevem o número de estados por intervalo de energia em um sistema. Ao observar cada DOS, é possível identificar que, aparentemente, a maioria está de acordo com o DOS encontrado experimentalmente para o material Nb₂O₅ na literatura para a fase monoclínica. Em ambas projeções, é possível encontrar a mesma contribuição na BV, tendo prioridade os orbitais do Oxigênio (O), já na BC é possível observar a maior contribuição dos orbitais do Nióbio (Nb). Na Figura 8, os DOS do a) B1WC, b) B3LYP, c) B3PW, d) PBE0 e e) PBESOL0 são observadas pequenas diferenças de deslocamento de bandas, algumas aparentam ser mais alargadas, e outras mais estreitas, isso pode ser explicado pelo fato com que o funcional reage ao realizar o cálculo de otimização da estrutura. Entretanto, ao observar o DOS de f) SOGGAXC, encontra-se um comportamento irregular do demais, com as BV e BC bem alargadas e o *gap* deslocado do 0 eV, onde por correção com a Energia de Fermi (E_F) deveria terminar a BV, e também bem menor que o padrão dos outros funcionais. Essa diferença será melhor notada ao analisar a estrutura de bandas, onde foi calculado o *gap* com valor atípico do demonstrado pelos outros funcionais. Por fim, observa-se o último funcional g) WC1LYP, que também segue a tendência dos demais funcionais, mas apresenta um pequeno deslocamento da BV e BC no DOS.

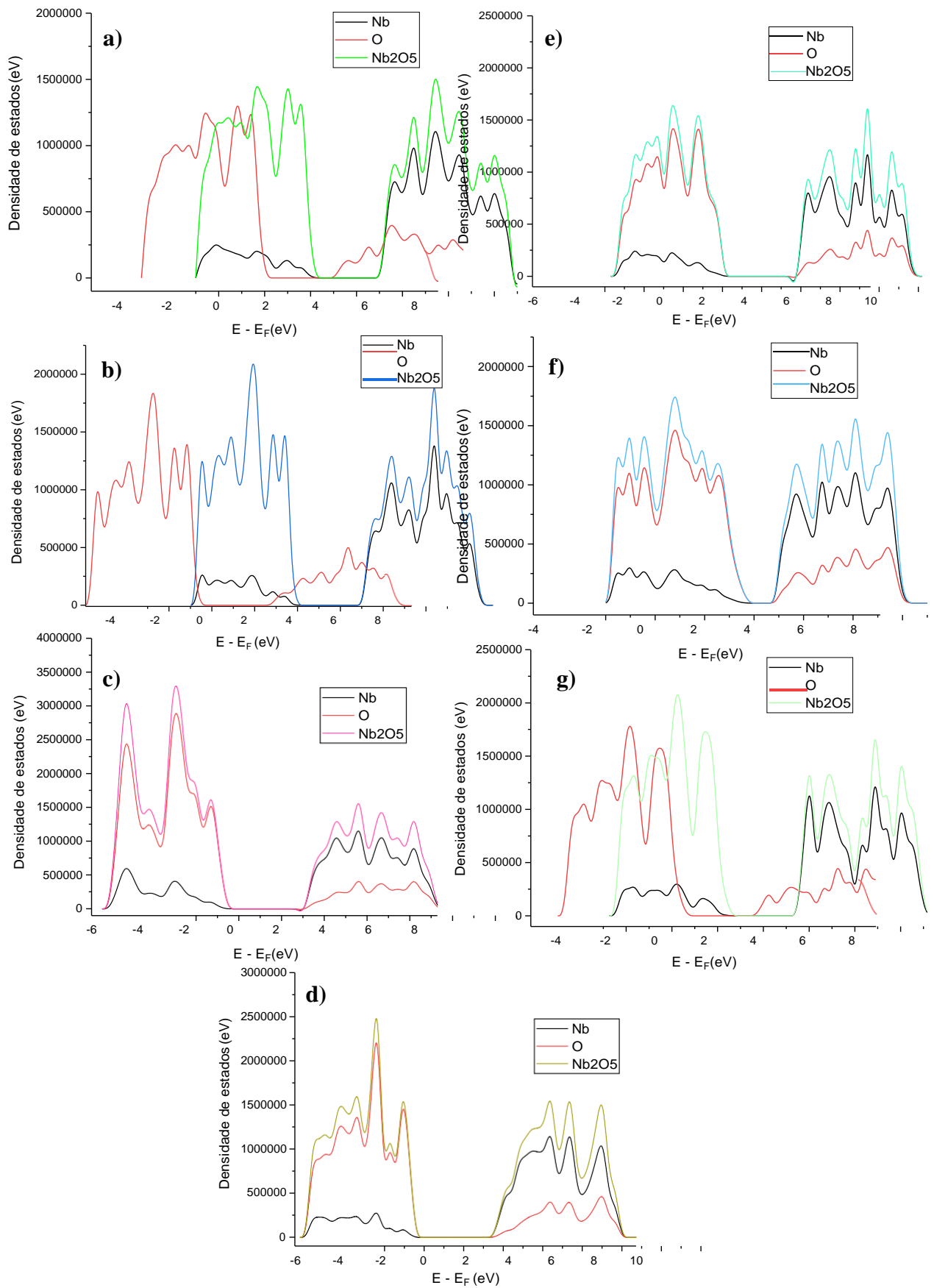


Figura 8 – Densidade de Estados (DOS) simulado para o *bulk* com diferentes funcionais: a) B1WC, b) B3LYP, c) B3PW, d) PBE0, e) PBESOL0, f) SOGGAXC e g) WC1LYP

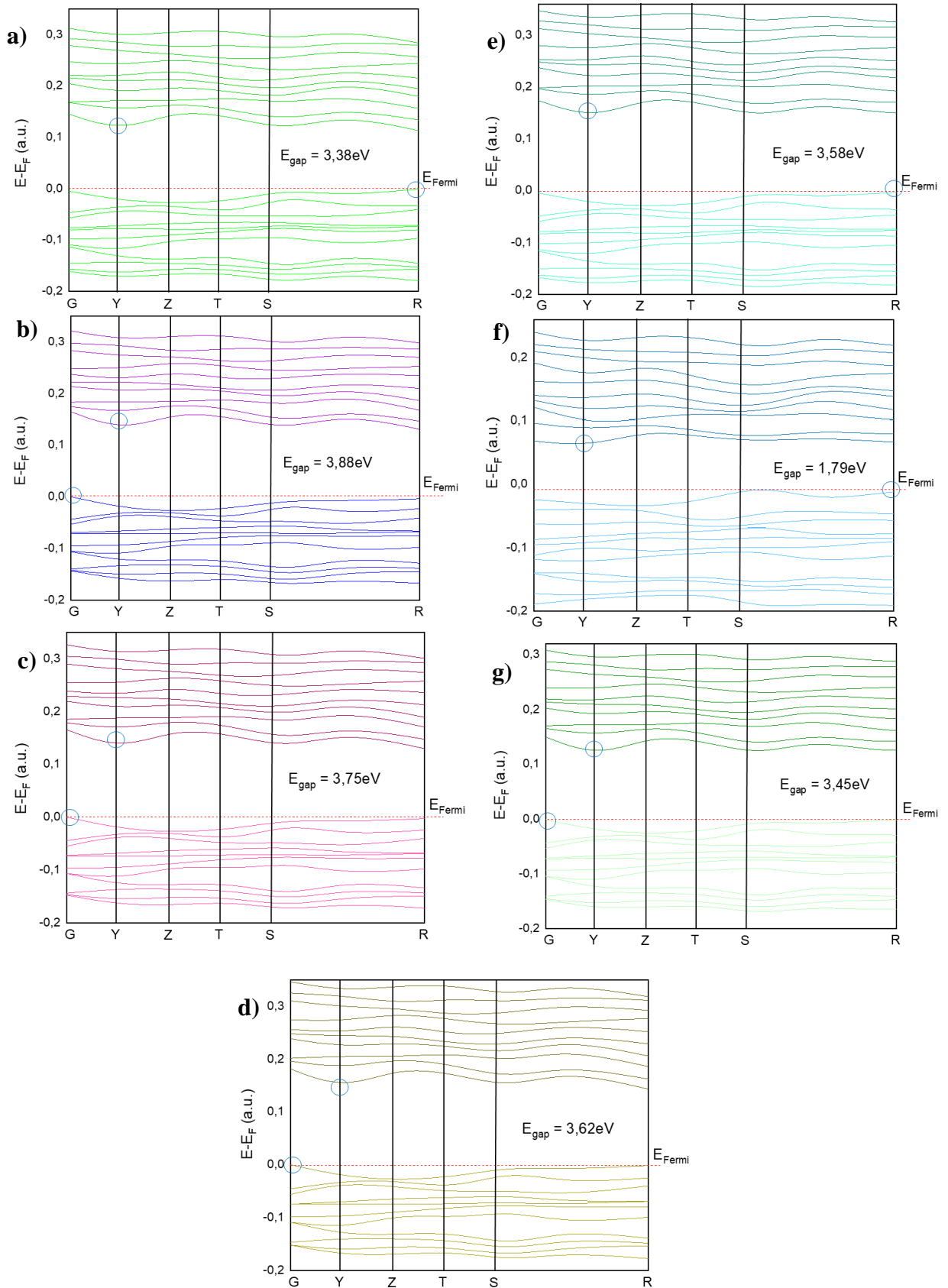


Figura 9 – Estruturas de bandas simuladas para o *bulk* com diferentes funcionais: a) B1WC, b) B3LYP, c) B3PW, d) PBE0, e) PBESOL0, f) SOGGAXC e g) WC1LYP

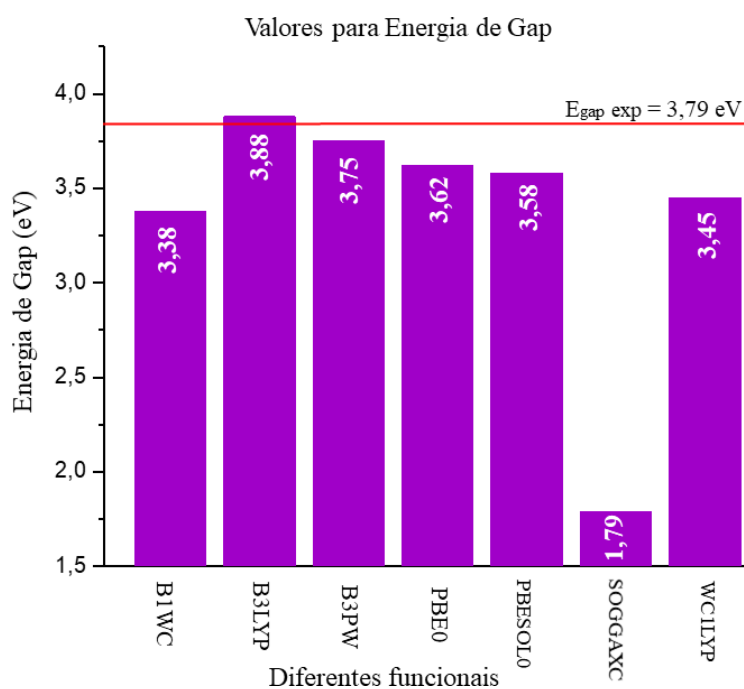
Na Figura 9, são observados as estruturas de bandas também simuladas para os sete diferentes funcionais em estudo. Particularmente, para a química, a reatividade dos materiais semicondutores está relacionada com a estrutura eletrônica do sólido, e a estrutura de bandas fornece informações de extrema importância sobre os níveis de energia internos do material. O caminho de simetria da zona de Brillouin definida para a célula primitiva da estrutura monoclinica é descrito por G-Y-Z-T-S-R, baseado na metodologia de Bradley e Cracknell (1972). As estruturas, em geral, apresentam um *gap* indireto e a maioria não ultrapassa uma variação de 0,50 eV entre elas. A estrutura de bandas do a) B1PW forma uma E_{gap} indireta (R-Y) igual a 3,38 eV. Em sequência, para o b) B3LYP com E_{gap} indireta (G-Y) de 3,88 eV, o mesmo comportamento com o caminho indireto G-Y é observado para a E_{gap} calculada para c) B3PW de 3,75 eV, e de 3,62 eV para d) PBE0. Já para o funcional e) PBESOL0, o *gap* é de 3,58 eV, também indireto (R-Y). Em seguida, ao observar a estrutura de bandas para o funcional f) SOGGAXC pode-se observar um *gap* estreito, quando comparado aos demais, como já citado anteriormente, este funcional apresenta um comportamento desproporcional, com valor atípico do demonstrado pelos outros funcionais já expostos. A E_{gap} calculada para o funcional f) SOGGAXC é indireta (R – Y) e igual a 1,79 eV, bem abaixo do esperado para o Nb₂O₅ monoclinico. Desta forma, já é possível concluir que esse não é o melhor funcional para descrever o sistema químico em estudo. E por fim, o último funcional g) WC1LYP, que também segue a tendência dos demais funcionais, nos apresenta um E_{gap} de 3,45eV, sendo ele indireto (G – Y).

Para facilitar a discussão, os dados obtidos são apresentados na Tabela 2, onde serão evidenciados o E_{gap} obtido para cada funcional e também um cálculo percentual de variação comparado com o E_{gap} experimental de 3,79 eV obtido por Rani et al. (2014).

Tabela 2 – Valores da Energia de *gap* calculada para os diferentes funcionais

| Funcionais | E_{gap} (eV) | Δ_{gap} (%) |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| B1WC | 3,38 | - 10,82 |
| B3LYP | 3,88 | + 2,37 |
| B3PW | 3,75 | - 1,05 |
| PBE0 | 3,62 | - 4,48 |
| PBESOL0 | 3,58 | - 5,54 |
| SOGGAXC | 1,79 | - 52,77 |
| WC1LYP | 3,45 | - 8,97 |
| Rani et al. (2014) | 3,79 | ----- |

Segundo a Tabela 2, criou-se o Gráfico 2, para melhor observar a variação da E_{gap} para cada funcional. Em ambos, é possível observar que o funcional que obteve uma menor variação entre o *gap* teórico e o experimental foi o B3PW. Na Tabela 2, encontra-se um Δ_{gap} de 1,05% abaixo do *gap* experimental. Entretanto, essa não é a melhor escolha de funcional para dar continuidade no estudo.

Gráfico 2 – Valores para Energia de *Gap* com diferentes funcionais em comparação a Energia de *Gap* experimental

Mesmo a variação para o B3PW sendo muito pequena, o que nos fornece um *gap* bem próximo ao experimental, não necessariamente quer dizer que esse funcional descreva melhor o sistema do Nb₂O₅. Isso se deve ao fato de estes cálculos foram realizados para uma estrutura cristalina ordenada, ou seja, sem a presença de defeitos. E sabe-se que nenhuma estrutura cristalina real é perfeita. Sendo assim, deve-se atentar ao fato de que defeitos pontuais podem gerar níveis eletrônicos intermediários, que liberam elétrons e podem preencher esses níveis intermediários próximos a BC, fazendo com que o E_{gap} reduza (ALBUQUERQUE, 2014). Diante disto, ao observar os resultados do E_{gap} para cada funcional, deve-se optar por um funcional que apresente um valor aproximado, porém acima do E_{gap} experimental para uma simulação com estrutura ordenada, pois assim que a simulação incluir defeitos, o E_{gap} irá decrescer e se aproximar ainda mais do valor encontrado experimentalmente.

Desta forma, observa-se que o B3LYP possui um Δ_{gap} cerca de 2,37% acima do *gap* experimental, com um valor de 3,88 eV. Quando comparado com o *gap* experimental de 3,79 eV, a diferença é de 0,09 eV maior entre o calculado combinando a DFT com o B3LYP e o resultado experimental. Espera-se que com a simulação incluindo defeitos pontuais na estrutura cristalina do material, a E_{gap} venha a diminuir e se aproximar ainda mais do valor experimental.

Para confirmar essa precisão, foi projetado o Raman apenas para o funcional B3LYP, e este foi comparado com as frequências encontradas no Raman experimental gerado para a fase monoclinica no trabalho de Raba et al. (2016) e Suresh et al. (2016), onde as frequências nos espectros Raman mostram que a posição dos picos é estreita e bem definida, o que indica cristalinidade no material. Em ambos espectros experimentais, os picos ocorrem em torno de 78; 127; 227; 307; 521; 642; 689 e 843 cm⁻¹, onde na faixa entre 500-1100cm⁻¹ são encontradas as bandas das vibrações do O. Na Figura 10, apresenta-se a comparação das posições dos modos ativos Raman obtidos no espectro teórico com o funcional B3LYP com as posições experimentais. Para o Raman teórico, nível B3LYP, os picos de frequência vibracional ocorrem em 48,15; 76,52; 226,25; 291,37; 466,63; 565,22; 609,84 e 744,44 cm⁻¹. De acordo com a descrição de Mickova (2010), os picos presentes na faixa entre 400-800cm⁻¹ são atribuídas ao alongamento simétrico e antissimétrico da ligação Nb-O-Nb.

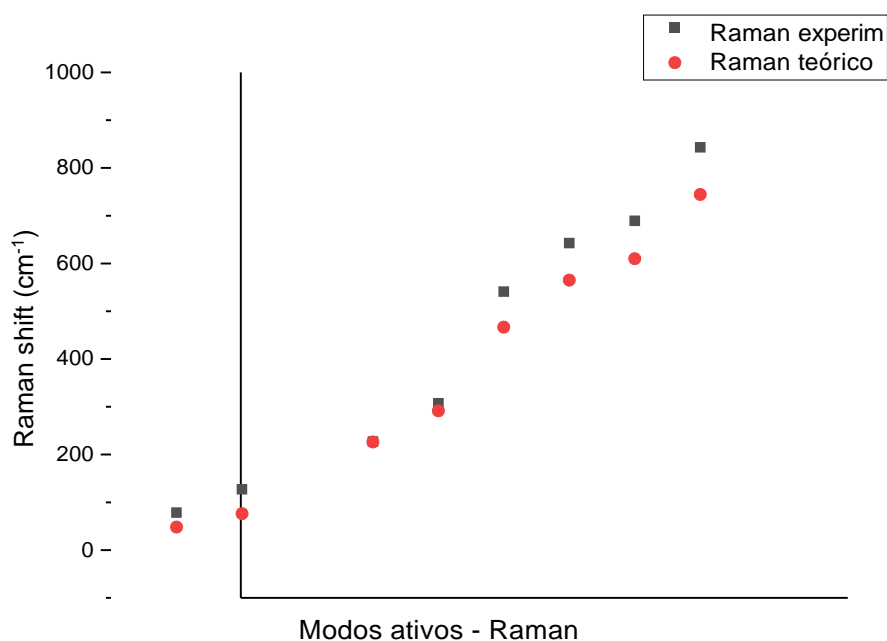


Figura 10 – Comparação entre as frequências vibracionais do espectro Raman experimental x Raman teórico (B3LYP)

Sabe-se, que a estrutura monoclínica tem sua temperatura de cristalização próximo a 1100 °C, o que oferece a estrutura grande cristalinidade, e por isso sua frequências no espectro Raman são bem definidas, e neste trabalho, utilizando o funcional B3LYP, se apresentou resultados bastante coerentes com os resultados experimentais para esse polimorfo, com os modos ativos na mesma região em ambos os espectros.

Sendo assim, a otimização da estrutura usando o funcional B3LYP manteve os parâmetros de rede em bom acordo com o resultado experimental, precisando apenas da pequena alteração na energia de *band gap* comentada para a estrutura ordenada, e assim, ao introduzir defeitos em sua estrutura, espera-se uma melhora apreciável no *gap* indireto calculado (Duarte et al., 2016). E em vista disso, anseia-se que este estudo possa servir para futuros estudos teóricos baseados na DFT, como por exemplo, sobre superfícies, defeitos, e outros, os quais investiguem o Nb₂O₅.

5.2 ANÁLISE DO PARÂMETRO DE GRIMME

A excelente descrição da estrutura eletrônica pelo método DFT já é conhecida, bastante utilizada e amplamente aceita no meio científico, isto porque pode simular estas e outras propriedades com precisão (GRIMME, 2006). Porém, a metodologia possui uma pequena falha ao representar as interações de dispersão presentes em todas as estruturas químicas, e essas interações podem ser importantes, dependendo do sistema, e apresentar resultados diferentes, mais coerentes, se levados em consideração no momento da simulação computacional, principalmente para estudos sobre variação da pressão. Até mesmo os funcionais mais comuns não podem descrever essas interações entre elétrons, que formam as interações de van der Waals e que desempenham um papel importante nos sistemas químicos (GRIMME, 2006).

Para corrigir esse defeito e incluir essas interações de dispersão, são desenvolvidas algumas estratégias de acordo com a DFT, e uma das metodologias aceitas é o DFT-D, utilizando os funcionais BLYP e PBE, onde obteve bons resultados para diversas aplicações (LEE; YANG; PARR, 1988; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; GRIMME, 2006). Entretanto, após anos de estudo e testes, algumas falhas ainda permaneceram, uma delas, por exemplo, é que os parâmetros atômicos consistentes (C_6) foram disponibilizados apenas para os elementos hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), flúor (F) e Neônio (Ne), e portanto, para a ciência de materiais ou estudos mais complexos, somente esses elementos não seriam suficientes (GRIMME, 2006).

Para incluir essas interações de dispersão, são desenvolvidas algumas estratégias, entre elas, pode-se destacar a abordagem semi-empírica, onde há a inclusão de um novo potencial para corrigir a energia total da DFT (GRIMME, 2006; ALBUQUERQUE, 2014). Este novo potencial está relacionado com a interação atômica presente nas estruturas químicas, e é incluído na energia total, método conhecido como DFT-D, e a Equação 6 é dada por (GRIMME, 2006; DOVESI et al., 2014):

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{Disp}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde encontramos E_{DFT} que é a energia autoconsistente usual de Kohn-Sham para o funcional em uso, e E_{Disp} que é a energia de dispersão adicionado na estratégia semi-empírica para DFT-D2. E por sua vez, a E_{Disp} é descrita como:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \sum_{\mathbf{g}} \frac{c_6^{ij}}{R_{ij,\mathbf{g}}^6} f_{dmp}(R_{ij,\mathbf{g}}) \quad (\text{Equação 7})$$

Em que o somatório se aplica a todos os pares atômicos R_{ij} , o fator s_6 é um valor pré-definido e dependente do funcional utilizado (para o B3LYP é 1,05), c_6 é o coeficiente de dispersão calculado pela média geométrica dos coeficientes individuais, e $R_{ij,\mathbf{g}}$ é a distância interatômica entre os átomos i na célula de referência e os átomos j nas células vizinhas (ALBUQUERQUE, 2014).

De acordo com Grimme (2006), foram determinados os “raios de corte”, ou raios de van der Waals (R_{vdw}), para 94 elementos a serem usados na versão mais recente dos métodos, o DFT-D3, onde abrange também o ambiente químico, o que não era especificado anteriormente, já que usa parâmetros idênticos para calcular o R_{vdw} e o c_6 para os elementos (ALBUQUERQUE, 2014). A reparametrização considera a coordenação atômica e a estrutura cristalina, o que gera mudanças nos R_{vdw} , entretanto, mesmo com a nova metodologia e a reparametrização realizada por Grimme (2006) alguns elementos não receberam valores específicos para si (ALBUQUERQUE, 2014). Este é o caso do Nióbio, onde os parâmetros C_6 e o R_0 são estabelecidos para o período ao qual pertence, neste caso, período 5 dos metais de transição, entre o Itrio (Y) e o Cádmio (Cd). De acordo com a Tabela 1 apresentada no artigo de Grimme (2006), os valores atribuídos ao período são para C_6 é de 24,67 e para R_0 é 1,639.

Dada a influência do R_{vdw} para realizar alguns tipos específicos de cálculos com a DFT, que o presente trabalho propôs uma análise do raio de van der Waals para o elemento Nb. Tendo em vista que o R_{vdw} para o oxigênio já é bem definido, e já foi parametrizado para óxidos, como no trabalho de Albuquerque et al. (2012), obtendo o valor igual ao do definido por Grimme (2006) de 1,342 e o C_6 de 0,700. Os valores encontrados para os parâmetros de rede em função do R_{vdw} do Nb que foi variando são mostrados na Figura 11, entre os parâmetros de rede calculados pela combinação dos $R_{vdw,Nb}$.

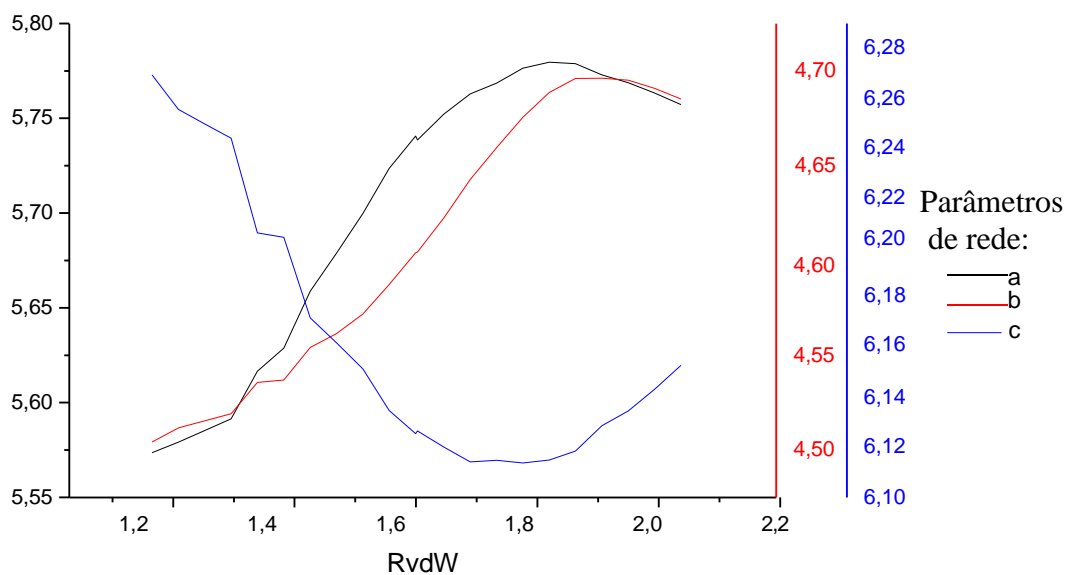


Figura 11 – Parâmetros de rede em função da variação do Raio de van der Waals para o Nióbio ($R_{vdW,Nb}$)

Em comparação com os parâmetros de rede obtidos experimentalmente, onde o $a = 5,2195 \text{ \AA}$, $b = 4,6995 \text{ \AA}$ e $c = 5,9285 \text{ \AA}$ (ZIBROV et al., 1998), observa-se que o parâmetro a difere significativamente do experimental, para o intervalo de raios considerados, já o parâmetro b condiz bastante com o valor experimental onde ocorre o aumento do $R_{vdW,Nb}$. Enquanto que o c se aproxima do experimental, mesmo apresentando uma pequena diferença, em valores intermediários para o $R_{vdW,Nb}$. A diminuição do parâmetro c é acompanhado pelo aumento do a e b conforme a variação do $R_{vdW,Nb}$. Indicando que os resultados evidenciam um predomínio experimental de distorções na direção do parâmetro b , levando um aumento nas repulsões na direção dos parâmetros de a e c .

Na posição onde o parâmetro independente b se aproxima do valor experimental, tem um $R_{vdW,Nb} = 1,929$, e com os parâmetros internos otimizados em $a = 5,7729 \text{ \AA}$, $b = 4,6961 \text{ \AA}$ e $c = 6,1287 \text{ \AA}$. Sendo assim, o parâmetro b apresenta um valor bem próximo ao do experimental, variando em cerca de $0,0034 \text{ \AA}$. Assim como é observado a repulsão esperada para os parâmetros a e c , onde tem uma alteração de $0,5534 \text{ \AA}$ para o a , e para o c de $0,2002 \text{ \AA}$.

Para os cálculos de otimização utilizando a correção do parâmetro de Grimme, pode-se aceitar que uma pequena variação no R_{vdW} gera uma pequena variação nos parâmetros de rede e por consequência na energia total, energia do *band gap*, entre outras propriedades (ALBUQUERQUE, 2014). Desta forma, foi simulado o DOS para o cálculo otimizado com o

$R_{vdW,Nb} = 1,929$, afim de observar a influência deste parâmetro na E_{gap} do material, apresentado na Figura 12.

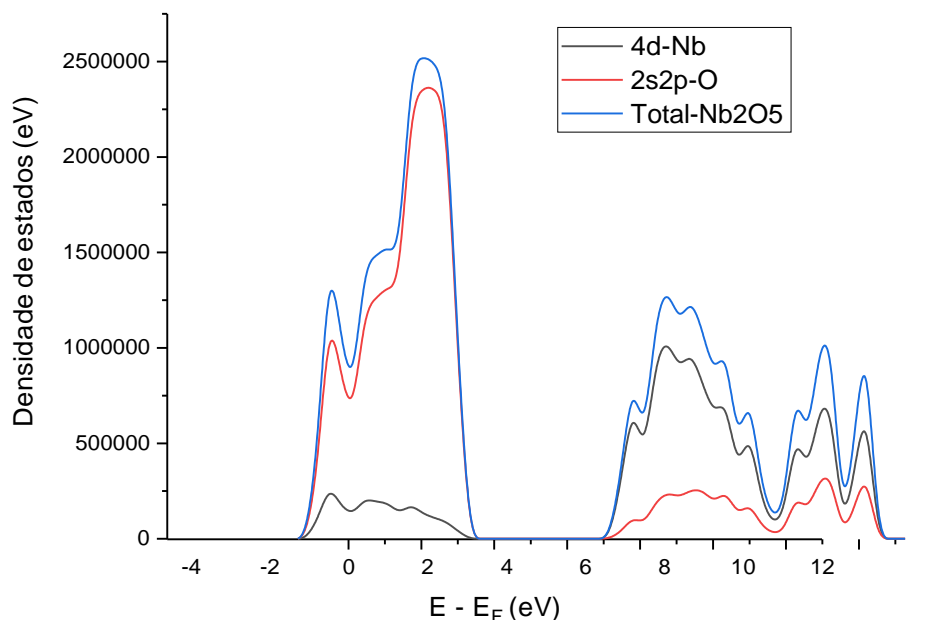


Figura 12 – DOS simulado por orbital para o *bulk* monoclinico com parâmetro $R_{vdW,N} = 1,929$

Ao observar o DOS é possível identificar a contribuição dos orbitais 2s2p do O na BV, e a predominância dos orbitais atômicos 4d do Nb na BC. Também apresenta uma E_{gap} igual a 3,76 eV, e ao realizar uma comparação com o valor experimental determinado por Rani et al. (2014) de 3,79 eV, é possível admitir a semelhança e os resultados aproximados, em acordo com os dados da literatura. Essa metodologia proposta nesta etapa do trabalho para incluir o R_{vdW} do Nb igual a 1,929, verificou-se uma boa concordância com a E_{gap} experimental, assim como uma boa descrição estrutural para o polimorfo monoclinico.

5.3 EFEITO DE ORDEM E DESORDEM

Quando se fala em estrutura cristalina de um material, formado pelo arranjo periódico de n átomos, mesmo não levando em consideração os efeitos de superfície e de borda sabe-se que os sólidos cristalinos não existem em um estado de perfeita ordem, de

perfeita organização. O estudo dessas desordens no material e a obtenção controlada desses defeitos tem ganhado destaque e é uma crescente área de estudo. De modo geral, pode-se dividir os defeitos em duas classes, os defeitos pontuais e os termodinamicamente irreversíveis (ALBUQUERQUE, 2014; TULLER; BISHOP, 2011). Os defeitos pontuais são descritos como se fossem locais, quando se fala em poucos átomos, a falta de um átomo ou íon na rede cristalina original, formando a vacância, a presença de impurezas ou dopantes, mudanças na coordenação e no estado de oxidação. A temperatura é um fator experimental que pode alterar a concentração desses defeitos. Uma outra classe de defeitos, os termodinamicamente irreversíveis, são descritos como defeitos lineares, planares e espaciais, como por exemplo, a quebra da regularidade do *bulk* por contorno de grão, superfícies e interfaces, ou como uma segunda fase introduzida na matriz cristalina.

A presença desses defeitos nem sempre se torna indesejada, para o estudo e desenvolvimento de novos materiais, o controle desses desvios pode soar como uma forma de moldar propriedades de impacto químico, físico e tecnológico, que muitas vezes não está presente em estruturas cristalinas periódicas. Desta forma, é que se justifica o estudo desses modelos calculados como uma boa aproximação, já que é possível inserir alguns desses defeitos no sistema cristalino e simular a alteração estrutural que acontece.

Sendo assim, foi incluído o estudo de um defeito pontual, onde as ligações sofrem alterações de 0,005 Å, 0,1 Å e 0,3 Å na direção z do sistema cristalino. E a partir do *bulk*, simulados o DOS e os mapas de carga para cada estrutura. Na Figura 12 é possível observar a estrutura cristalina do *bulk* para o *bulk* ordenado (sem a presença de defeitos) e o *bulk* desordenado (com a presença de defeitos), com os deslocamentos de 0,005 e 0,1 Å (z).

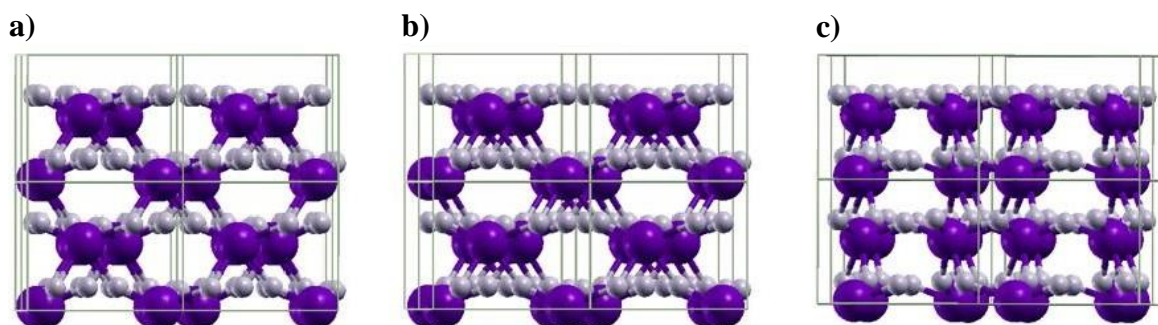


Figura 13 – Estrutura cristalina do *bulk* a) ordenado, b) desordenado 0,005 Å (z) e c) desordenado 0,1 Å (z)

É observado que não há alteração relevante em relação a posição dos átomos, e nenhum deslocamento significativo, que possa gerar algum tipo de polarização na estrutura, resultando em diferentes níveis eletrônicos, por exemplo. Pode ser melhor analisado a partir do DOS simulado para cada estrutura, apresentados nas Figuras 14 e 15 a seguir.

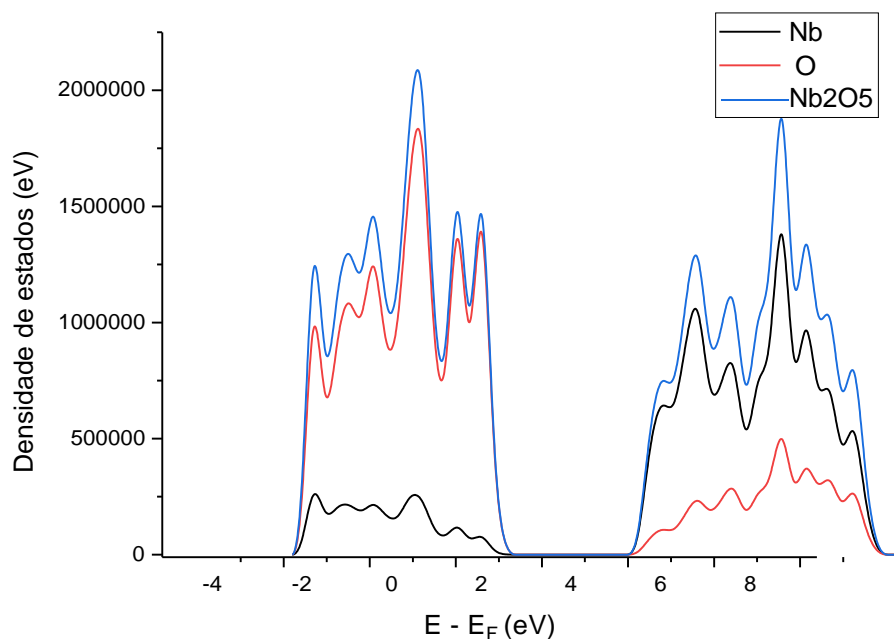


Figura 14 – DOS simulado por átomo para o *bulk* ordenado

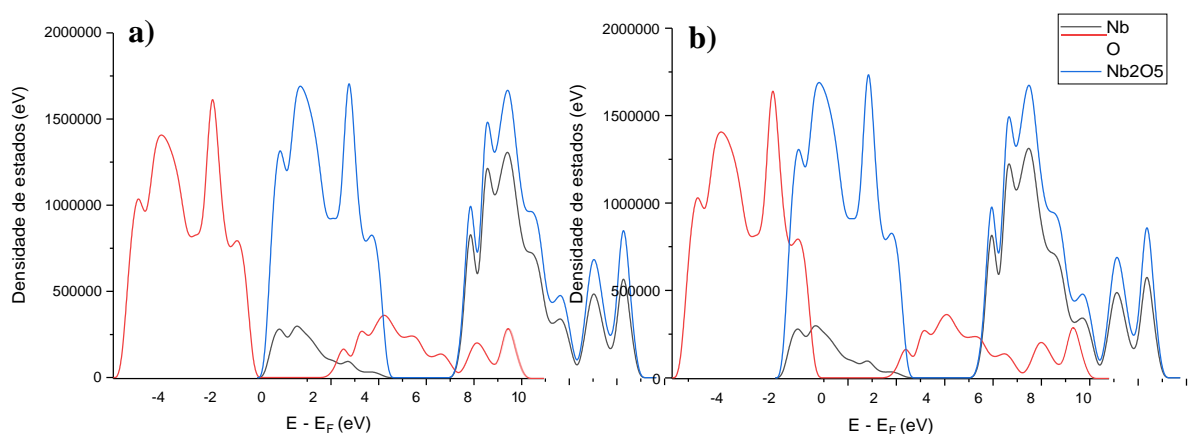


Figura 15 – DOS simulado por átomo para o *bulk* desordenado em a) 0,005 Å (*z*) e b) 0,1 Å (*z*)

Em ambos os DOS simulados é observado uma normal composição das BC e BV, onde na BV prevalece os orbitais do O, enquanto que na BC a maior contribuição vem dos orbitais do Nb. Também é possível visualizar que nos DOS com a presença de defeito possui pequenas variações nas bandas quando comparadas com o DOS simulado para o *bulk* ordenado, indicando que as distorções nas ligações podem ter formado níveis eletrônicos intermediários, interferindo no *band gap* do material. Um pequeno estreitamento na E_{gap} é observado, onde para o *bulk* ordenado era de 3,88 eV, para o desordenado com 0,005 Å de deslocamento a E_{gap} é de 3,87 eV e para o 0,1 Å é de 3,86 eV.

E ao prosseguir com as análises, o *bulk* calculado com defeito igual a 0,3Å de deslocamento na direção z, é possível encontrar maiores diferenças em questão de desordem estrutural, observado na Figura 16.

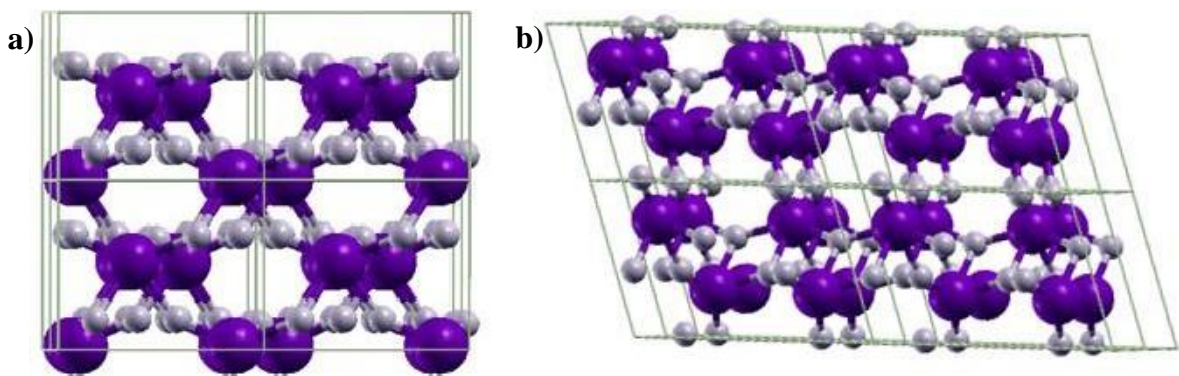


Figura 16 - Estrutura cristalina do *bulk* a) ordenado e b) desordenado 0,3 Å (z)

Essa desordem estrutural pode ser melhor analisada no DOS, onde fica claro a diferença entre o DOS ordenado (Figura 14) e o calculado para estrutura com defeito demonstrado na Figura 17.

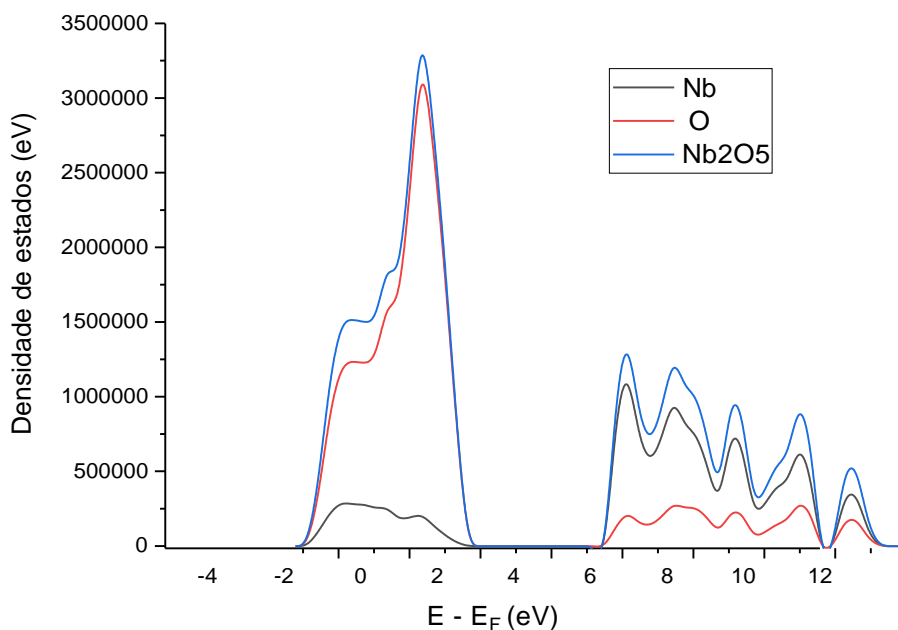


Figura 17 – DOS simulado por átomo para o *bulk* desordenado em 0,3 Å (z)

Neste caso, há uma grande distorção na ligação química, onde é provável que uma ligação entre o Nb e O tenha se rompido, e por isso há um alargamento na BV, onde os orbitais do O aparecem com maior energia. E na BC há uma diminuição na energia, resultante da falta de orbitais ocupados do Nb.

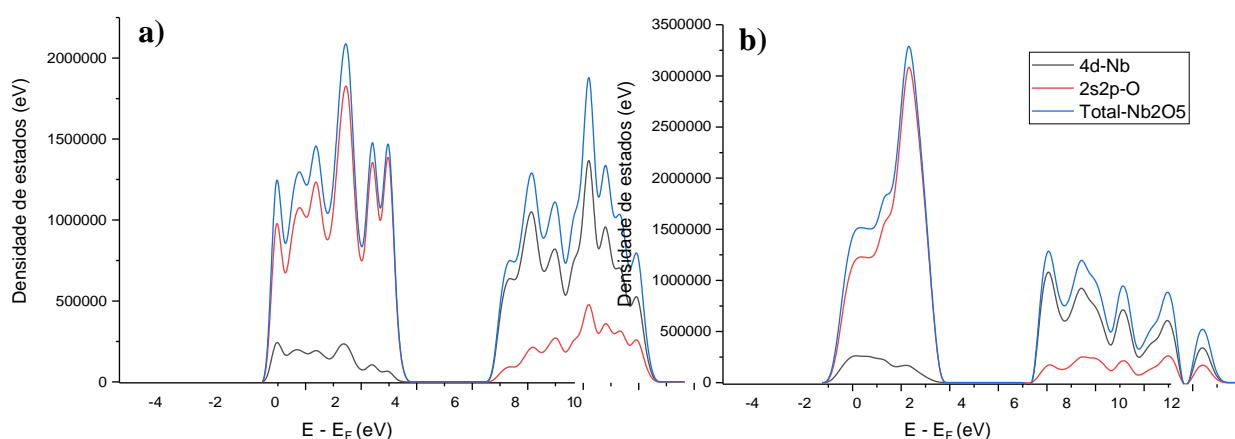


Figura 18 - DOS simulado por orbital para o *bulk* a) ordenado e b) desordenado em 0,3 Å (z)

Também é possível observar a diferença presente entre os DOS simulados por orbitais, tanto para o *bulk* ordenado, quanto para o desordenado em 0,3 Å (z). Onde foi

evidenciado os orbitais 2s2p do Oxigênio e o orbital 4d do Nióbio, ambos responsáveis pelas ligações químicas presentes no material. É possível constatar a desordem estrutural ocorrida pelo estiramento da ligação na direção z, onde a BV é bastante afetada pelo orbital 2s2p do O, e tem uma alta na energia de fronteira, com mais estados disponíveis para serem ocupados, devido ao aumento da energia de ligação. A energia de gap do *bulk* desordenado decai para 3,82 eV, mais próximo do experimental de 3,79 eV (RANI et al., 2014), tendo uma diferença entre eles de 0,03 eV.

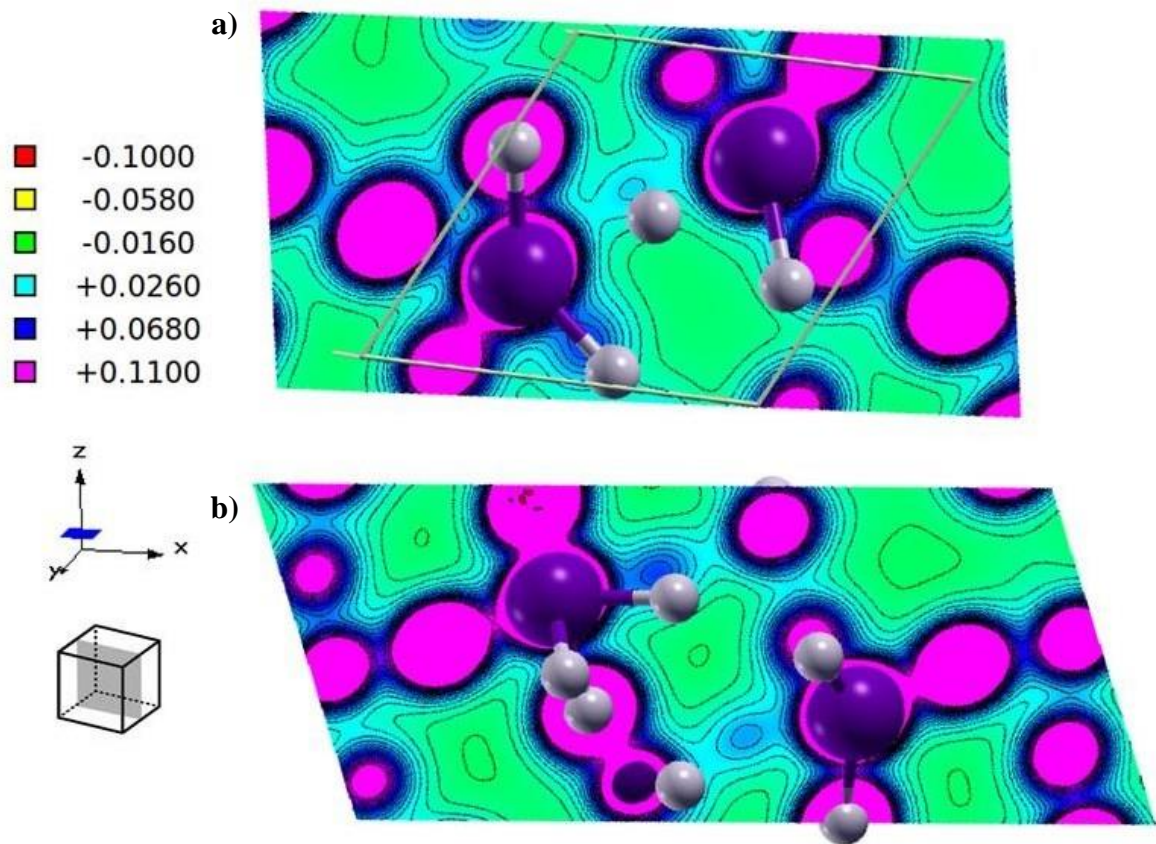


Figura 19 – Mapas de densidade de carga no *bulk* a) ordenado e b) desordenados 0,3 Å (z)

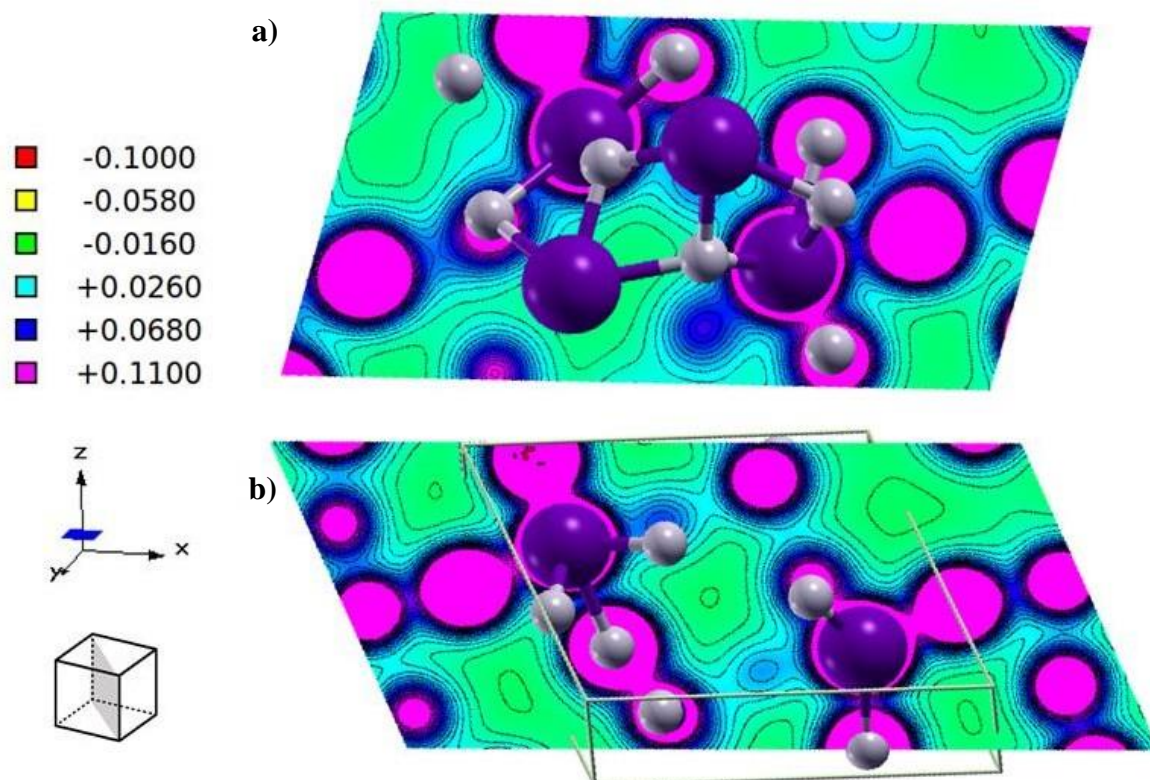


Figura 20 –Mapas de densidade de carga no *bulk* a) ordenado e b) desordenados 0,3 Å (z)

O contorno de densidade de carga para o cristal ordenado e desordenado 0,3 Å são exibidos na Figura 19 e 20, em diferentes perspectivas, onde a cor rosa demonstra maior densidade de carga, enquanto que a vermelha expressa a menor densidade. Ao analisar esses mapas pode-se obter uma visão melhorada da densidade de carga molecular e a quebra de simetria que ocorre ao simular uma estrutura com defeito, assim como os efeitos de ordem-desordem eletrônica.

Os resultados teóricos demonstram um composto no qual o átomo de Nb doa os elétrons de valência para os O, e ambos os íons preencheram completamente os reservatórios s e p. O átomo de O aparece com boa densidade de carga eletrônica em seu entorno, demonstrado pela cor azul, devido à sua alta eletronegatividade. Também é possível observar uma distorção da simetria dos *clusters* octaédricos [NbO₆], por causa do deslocamento de átomos Nb do centro ideal do *cluster*, essas perturbações eletrônicas promovem um aumento na densidade de carga nos locais atômicos que formam os cristais. Estes resultados calculados indicam os possíveis efeitos em sua estrutura e propriedades eletrônicas que envolvem a presença de falhas na rede desordenada.

Desta forma, é notório que os defeitos possuem a capacidade de alterar ou aprimorar propriedades químicas e físicas de diversos materiais. E por isso se faz necessário o estudo teórico incluindo defeitos estruturais, já que experimentalmente, certamente haverá um ou mais defeitos presentes em um mesmo cristal. Os defeitos pontuais, como o deslocamento da ligação, podem apresentar relação com propriedades mecânicas, ópticas e elétricas dos materiais. Como neste estudo, que apresentou uma variação clara no E_{gap} e na densidade de cargas da estrutura cristalina do Nb_2O_5 .

5.4 OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO POLIMORFO PSEUDOHEXAGONAL

A fase pseudohexagonal do Nb_2O_5 é apresentada em vários trabalhos experimentais, e em diversas formas, como nanopartículas, nanoesfera, nanobastões e nanocompósitos (BUHA et al., 2010; ZHAO et al., 2012; WEN et al., 2011), entretanto, informações sobre sua estrutura química não são encontrados na literatura, pois muitos estudos não direcionam seus trabalhos para essas finalidades, e principalmente estudos teóricos, onde não há relatos voltados para esse polimorfo. Essa ausência de trabalhos sobre sua estrutura e composição resulta numa escassez de informações que interfere no êxito do desenvolvimento de novas propriedades e desenvolvimento tecnológico deste polimorfo. Desta forma, o estudo das densidades de estados e estruturas de bandas, assim como a definição do E_{gap} do material se torna extremamente importante para auxiliar na elucidação estrutural da fase pseudohexagonal do Nb_2O_5 .

Sendo assim, ao buscar uma melhor compreensão estruturalmente do polimorfo pseudohexagonal, foi proposto a otimização dos parâmetros em nível DFT, como a simulação do DOS e a estrutura de bandas, e a definição do E_{gap} do material. E para a realização dos cálculos da fase pseudohexagonal do Nb_2O_5 eram necessários os dados contidos em um arquivo de informações cristalográficas (CIF, da sigla inglesa *Crystallographic Information File*) que podem ser obtidos consultando uma base de dados com essas fichas de informações, como por exemplo, o *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, 2018) ou o *Crystallography Open Database* (COD – CHATEIGNER et al., 2018). Entretanto, após uma extensa busca por um CIF para a determinada fase, nada foi encontrado. E desta forma, houve a necessidade de se desenvolver uma ficha cristalográfica com os dados para a fase pseudohexagonal.

Assim, buscou-se o CIF de um material com estrutura química parecido ao do Nb_2O_5 e com a mesma fase de interesse. Ao observar a tabela periódica, encontramos o Tântalo (Ta), que é um elemento químico de número atômico 73 situado na família 5, mesmo grupo dos metais de transição que o Nióbio, porém no período 6 da classificação periódica, ambos possuem raio atômico aproximados, cerca de 215 pm para o Nb e 220 pm para o Ta. O pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) também é um semicondutor e um óxido de metal de transição, como o Nb_2O_5 . Outra característica em comum é o polimorfismo entre os cristais do Ta_2O_5 , e entre as diversas estruturas cristalinas descritas na literatura, duas se destacam, o Ta_2O_5 ortorrômbico e o hexagonal (LEE; LU; KIOUPAKIS, 2014). Estudos com esse material utilizando o DFT encontraram resultados de energia de *gap* para a fase hexagonal, como em Nashed et al. (2013) de 2,92 eV, utilizando como funcional o PBE0. Já em Kim et al. (2014), foi calculado o *gap* experimental de 3,24 eV para o hexagonal. Já para o Nb_2O_5 , em um outro estudo experimental, produziu nanobastões com a fase pseudo-hexagonal, este apresentava um *gap* de 3,3 eV (HE et al., 2014). Sendo assim, podemos observar uma pequena variação no *gap* entre o Nb_2O_5 e o Ta_2O_5 , o que torna o óxido de tântalo atrativo para o estudo e desenvolvimento do CIF para a fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 .

Desta forma, o CIF do Ta_2O_5 hexagonal (KHITROVA; KLECHKOVSKAYA; PINSKER, 1979) foi utilizado para montar a estrutura interna a ser calculada. Os parâmetros estruturais fornecidos pelo CIF eram $a = b = 6,2 \text{ \AA}$ e $c = 5,9 \text{ \AA}$, com os ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, com um volume de $196,41 \text{ \AA}^3$ e grupo de simetria $P6/m$, correspondendo ao polimorfo hexagonal. Junto com os dados estruturais do Ta_2O_5 , incluímos as funções de bases próprias para o Nb_2O_5 , ou seja, as bases do Nb (LAUN; OLIVEIRA; BREDOW, 2018) e do O (PEINTINGER; OLIVEIRA; BREDOW, 2012), que já são conceituadas, para prosseguirmos aos cálculos de otimização de uma estrutura pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 . Na Figura 21 encontra-se a célula unitária do Nb_2O_5 pseudo-hexagonal, onde cada átomo de Nb orbitado por quatro, cinco ou seis átomos de O (ZHAO et al., 2012; PAULIS et al., 1998).

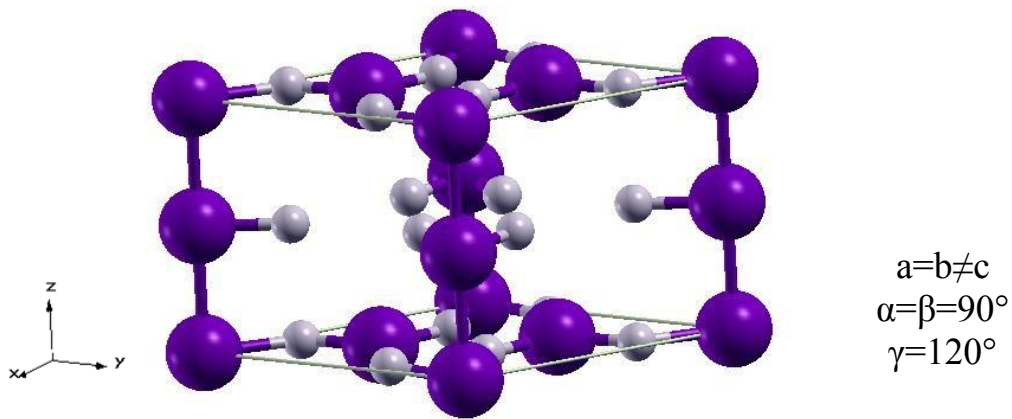


Figura 21 – Estrutura pseudo-hexagonal e seus parâmetros de rede convencionais

Utilizando a metodologia de otimização dos átomos (ATOMONLY) e posteriormente da célula (CELLONLY), foi possível calcular e otimizar os dados estruturais para a geometria do Nb₂O₅, foi encontrado novos parâmetros estruturais com $a = b = 6,44 \text{ \AA}$, $c = 5,51 \text{ \AA}$, os ângulos permaneceram iguais, devido a estrutura hexagonal, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e houve uma pequena alteração no volume da célula, para $V = 198,09 \text{ \AA}^3$. Infelizmente, poucos dados sobre esse polimorfo são encontrados na literatura, o que não nos permite maiores comparações com resultados obtidos anteriormente, sejam experimentais ou teóricos.

A fim de continuar a otimização, foi feita a simulação da estrutura de bandas e o DOS para o polimorfo calculado. Na Figura 22 pode-se observar o DOS obtido para a estrutura pseudo-hexagonal.

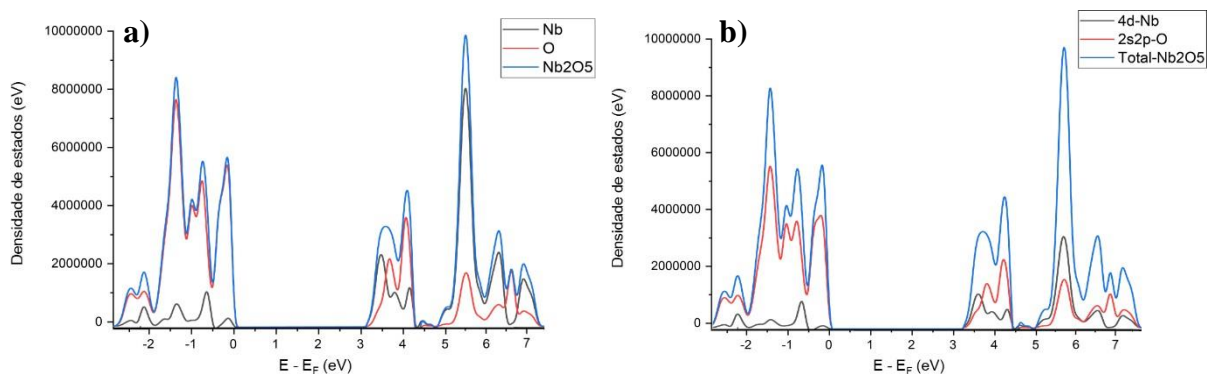


Figura 22 – DOS simulado para o *bulk* pseudo-hexagonal a) por átomo e b) por orbital

No DOS simulado para o *bulk* pseudo-hexagonal é possível analisar uma composição coerente das BC e BV do material, na qual a BV é dominada pelos orbitais do O e a BC pelos orbitais do Nb. As densidades de estados de alta energia representam a estrutura mais complexa da célula unitária, composta por uma maior quantidade de átomos, quando comparada a célula unitária do polimorfo monoclinico. Para prosseguir na análise estrutural otimizada, foi simulado também a estrutura de bandas do *bulk* da fase em estudo, demonstrado na Figura 23.

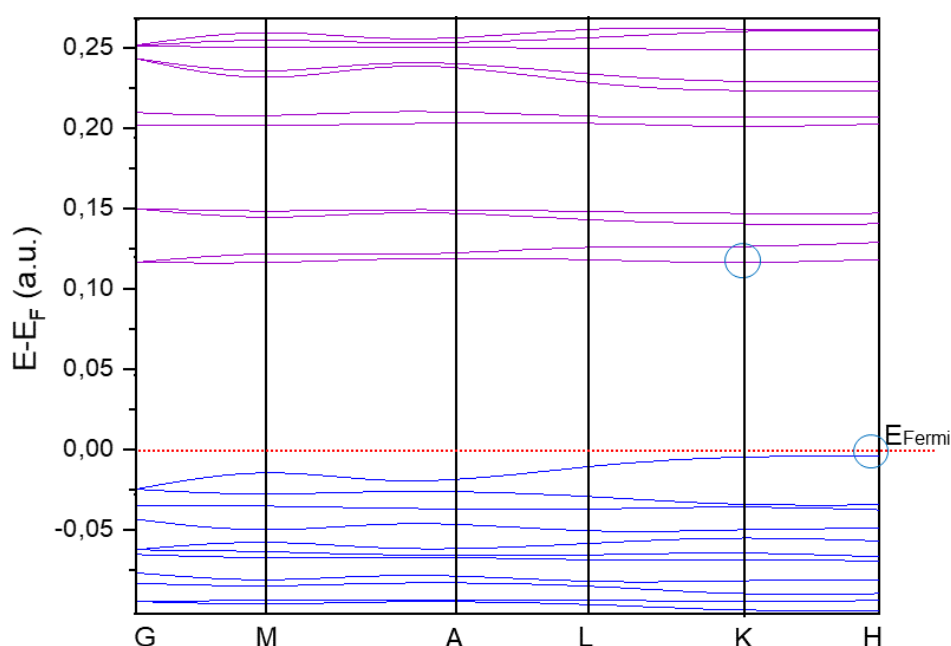


Figura 23 – Estrutura de bandas simulada para o *bulk* pseudo-hexagonal

Na estrutura de banda, demonstra o caráter do material semicondutor, e esclarece as informações sobre os níveis de energia internos da estrutura cristalina, de acordo com a metodologia o caminho de simetria para a célula primitiva pseudo-hexagonal descrito por Bradley e Cracknell (1972), e especificado como G-M-A-L-K-H. A estrutura de bandas apresenta um nível de energia dentro do esperado para o material Nb_2O_5 , com um *gap* indireto (H-K), levemente menor, de aproximadamente 3,26 eV. Porém, em acordo com o E_{gap} experimental para a fase pseudo-hexagonal citado por He et al. (2014) de 3,3 eV, em seu trabalho experimental. Desta forma, entende-se que a otimização dos parâmetros internos da célula unitária do polimorfo pseudo-hexagonal foi realizada com sucesso, apresentando o resultado eletrônico de acordo com o encontrado experimentalmente. Então, a partir desta

otimização foi construído um CIF teórico apresentado no Apêndice A, afim de facilitar futuros trabalhos e cálculos teóricos com este polimorfo.

5.5 OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO POLIMORFO ORTORRÔMBICO

O polimorfo ortorrômbico do Nb_2O_5 está presente em vários estudos experimentais, onde é estudado na forma de nanogrãos e nanobastões (HU et al., 2009; HU et al., 2007), nanofolhas (LUO; WEI; WEI, 2010), entretanto, muitos detalhes sobre sua estrutura não são estudados na literatura, principalmente em estudos teóricos. O baixo número de trabalhos na literatura impede que o avanço das informações sobre sua estrutura, composição e propriedades tenha detalhes específicos, como o estudo das densidades de estados e estruturas de bandas, assim como a definição do E_{gap} do material quando presente nesta fase. No estudo de Rani et al. (2014) e Le Viet (2010) é apresentado o valor de E_{gap} para o polimorfo igual a 3,77eV. Afim de melhor compreender estruturalmente a fase ortorrômbica, foi realizado a otimização dos parâmetros em nível DFT, e projetado o DOS e a estrutura de bandas, para definir o E_{gap} do material, e confirmar a concordância com o resultado experimental.

Para os cálculos do polimorfo ortorrômbico do Nb_2O_5 ao se realizar a busca do CIF nas bases de dados ICSD (2018) e COD (CHATEIGNER et al., 2018), apenas uma ficha de informações foi encontrada, e ainda assim a sua otimização não apresentou sucesso. Desta forma, se fez necessário o uso dos dados obtidos através de um CIF experimental, encontrado na base de dados do Materials Project (2018b), para então poder otimizar os resultados para a fase ortorrômbica.

Sendo assim, os parâmetros estruturais fornecidos pelo CIF eram $a = 9,978 \text{ \AA}$ $b = 9,701 \text{ \AA}$ e $c = 5,343 \text{ \AA}$, com os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, com um volume de $517,288 \text{ \AA}^3$ e com o grupo de simetria adaptado para $P2_12_12_1$, correspondente ao polimorfo ortorrômbico. Junto com os dados estruturais, utilizou-se as funções de bases para o Nb (LAUN; OLIVEIRA; BREDOW, 2018) e o O (PEINTINGER; OLIVEIRA; BREDOW, 2012), e assim realizou-se os cálculos de otimização deste polimorfo. A Figura 24 a seguir apresenta a célula unitária da estrutura ortorrômbica, onde cada átomo de Nb é cercado por seis ou sete átomos de O, formando um octaedro distorcido ou uma bipirâmide pentagonal (ZHAO et al., 2012 e PAULIS et al., 1998).

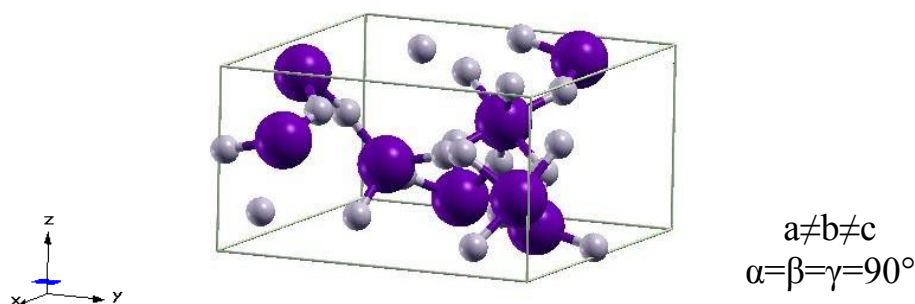


Figura 24 – Estrutura ortorrômbica e seus parâmetros de rede convencionais

Para isso, foi utilizado a metodologia de otimização dos átomos (ATOMONLY) e posteriormente da célula (CELLONLY), e então novos parâmetros foram encontrados, demonstrados na Figura 22. Onde os parâmetros internos são iguais a $a = 9,804 \text{ \AA}$, $b = 9,525 \text{ \AA}$ e $c = 5,237 \text{ \AA}$, os ângulos permaneceram iguais, devido a característica da estrutura ortorrômbica, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e houve uma alteração no volume da célula, diminuindo para $V = 498,141 \text{ \AA}^3$. E como ocorrido com a estrutura pseudo-hexagonal, são poucos os resultados experimentais e teóricos sobre esse polimorfo encontrados na literatura, sendo assim, não há grandes comparações a serem feitas.

Para concluir as análises estruturais da otimização, foi realizada a simulação do DOS e da estrutura de bandas para o *bulk* do polimorfo calculado. Na Figura 25 pode-se observar o DOS simulado para a estrutura ortorrômbica.

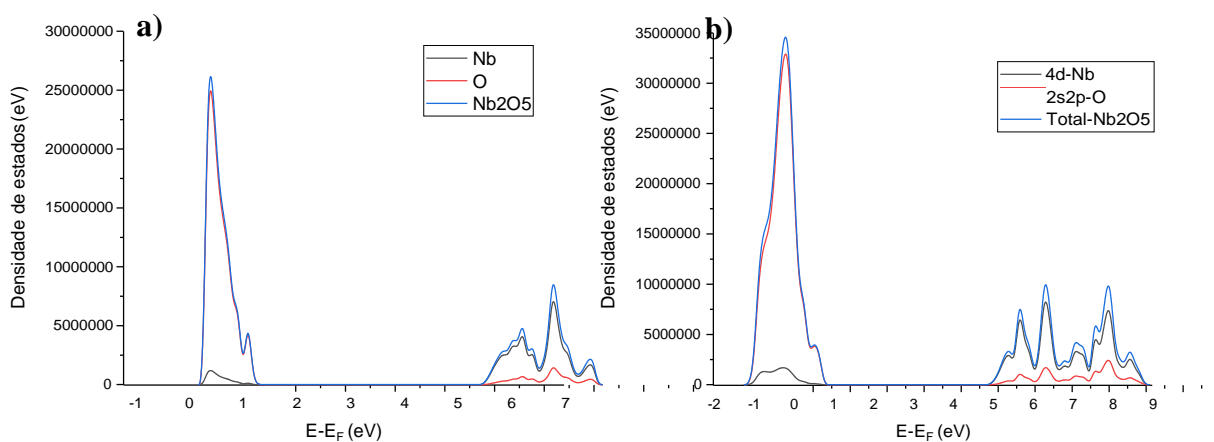


Figura 25 – DOS simulado para o *bulk* ortorrômbico a) por átomo e b) por orbital

No DOS simulado para o *bulk* é possível observar um comportamento atípico das composições das BC e BV do Nb₂O₅, mas ainda assim, na BV é predominante os orbitais do O e na BC pelos orbitais do Nb. Entretanto, a densidade da BV é bastante superior ao da BC, o que pode ser explicado pelo número de átomos presente na célula unitária, onde os átomos de O precisam enfrentar uma barreira energética alta para migrar para a BC. Isso também pode ser apresentado na estrutura de bandas do *bulk* da fase em questão, demonstrado na Figura 26.

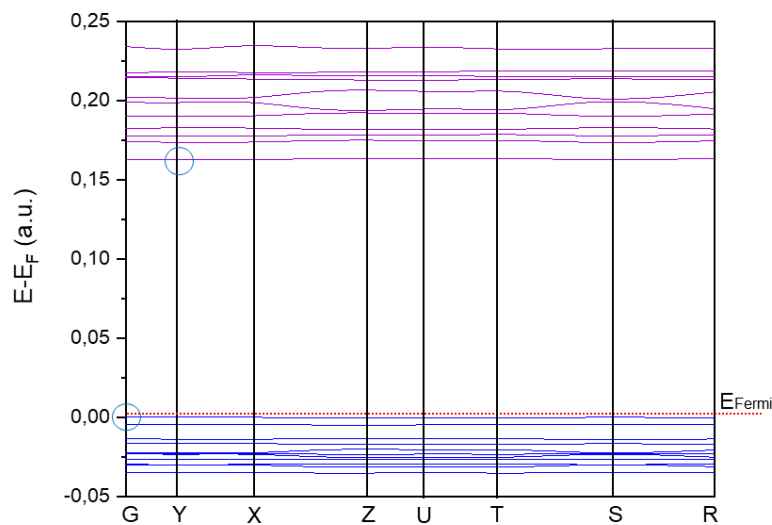


Figura 26 – Estrutura de bandas simulada para o *bulk* ortorrômbico

Na estrutura de bandas, o caráter semiconductor do material prevalece, e esclarece as informações sobre os níveis de energia internos da célula unitária, de acordo com a metodologia o caminho de simetria para a célula primitiva ortorrômbica descrito por Bradley e Cracknell (1972), e especificado como G-Y-X-Z-U-T-S-R. A estrutura de bandas apresenta um nível de energia dentro de um intervalo aceito para o material Nb₂O₅, com um *gap* indireto (G-Y) de 4,35 eV, valor considerado acima quando comparado com os apresentados anteriormente no texto, de 3,77 eV (Rani et al., 2014) e 3,4 eV (LE VIET et al., 2010), com uma variação superestimada de 0,58 eV e 0,95 eV, respectivamente.

Sendo assim, a otimização dos parâmetros internos da célula unitária do polimorfo ortorrômbico realizada, apesar de apresentar um resultado eletrônico um pouco elevado, pode ser considerada satisfatória, já que os cristais obtidos experimentalmente em sua maioria contêm defeitos estruturais, o que diminui a E_{gap} . Ou seja, em uma sequência do estudo,

incluindo fatores que causem uma desordem no polimorfo, espera-se que a E_{gap} do *bulk* apresente uma queda, e se aproxime ainda mais do resultado experimental.

6 CONCLUSÃO

Tendo em vista, os interesses e estudos destacados ao longo do trabalho, é evidente que a crescente demanda por materiais multifuncionais vem fomentando o avanço da ciência, e que o Nb_2O_5 é um material atrativo, que possui diversas aplicações. O estudo e caracterização tem atraído bastante atenção, e está em contínuo crescimento, pois apesar da sua importância tecnológica já reconhecida, algumas propriedades ainda não são bem explicadas. E são nessas situações que as metodologias teóricas contribuem para o entendimento destas propriedades em nível atômico.

Os métodos teóricos, como a DFT, estão sendo utilizados para a caracterização desses materiais a fim de compreender suas propriedades e características específicas. Além disso, o estudo a nível molecular nos permite entender como esses processos agem, determinar suas características físicas e químicas, permitindo assim, um maior planejamento e controle das propriedades, que servirão para as aplicações deste material.

O estudo dos funcionais de troca e correlação é de extrema importância para a metodologia DFT, pois ele é o responsável pela aproximação dos resultados simulados com os obtidos experimentalmente. Com isso, também, deve-se atentar ao fato, de que nenhuma estrutura cristalina é perfeitamente ordenada, devendo ser considerada a presença de defeitos, tanto no estudo dos funcionais, quanto na caracterização eletrônica, como a E_{gap} . Diante disto, ao observar os resultados, tanto dos DOS e estrutura de bandas simulados, como os da E_{gap} para cada funcional, definiu-se que o B3LYP possui uma maior aproximação dos resultados experimentais. Apresentando uma E_{gap} de 3,88 eV para o *bulk* ordenado, e de 3,82 eV para o desordenado ($0,3 \text{ \AA} z$), se aproximando ainda mais do experimental, que é igual a 3,79 eV (RANI et al., 2014).

Sendo assim, é considerado conveniente a otimização da estrutura usando o funcional B3LYP, já que preservou os parâmetros de rede, DOS, estrutura de bandas, mapa de densidade de cargas e energia de *band gap* em bom acordo com o resultado experimental, tanto para o *bulk* ordenado, e ainda mais para o desordenado. Desta forma, é inegável que a presença de defeitos possui a capacidade de alterar propriedades químicas e físicas, onde os defeitos podem apresentar relação com propriedades mecânicas, ópticas e elétricas dos materiais. E em consequência disto, espera-se que este estudo possa servir como base para estudos teóricos posteriores baseados na DFT que tenham como foco o material Nb_2O_5 .

O estudo da otimização das células unitárias também se mostrou importante, já que ainda há poucos estudos teóricos com foco no Nb_2O_5 , fazendo com que os dados fornecidos na literatura ainda sejam relativamente primários, apresentando bastante desacordo estrutural, principalmente para os polimorfos pseudo-hexagonal e ortorrômbico. E assim, após uma série de cálculos, a otimização e construção do CIF para a fase pseudo-hexagonal foi obtido com êxito de acordo com o proposto, já que o resultado da E_{gap} está de acordo com o experimental, com a E_{gap} igual a 3,26 eV, enquanto o experimental é de 3,3 eV (HE et al., 2014). O CIF construído é apresentado no Apêndice A, e como qualquer resultado inédito, para uma futura aceitação na literatura, ainda são necessários mais cálculos, tantos de otimização, quanto para a comprovação dos resultados obtidos, assim como um estudo experimental complementar para validar os resultados teóricos, já que esses dados são escassos na literatura. Este estudo está previsto como uma sequência deste trabalho e, então, a divulgação do CIF estrutural do polimorfo pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 .

Assim como a otimização do pseudo-hexagonal, a otimização dos parâmetros internos da célula unitária do polimorfo ortorrômbico, apesar de apresentar um resultado eletrônico um pouco elevado do experimental, ainda assim é também concordante, já que os cristais obtidos neste estudo não consideraram a presença de defeitos, onde a E_{gap} tende a diminuir, e assim se aproximar da E_{gap} experimental. Ou seja, em uma sequência do estudo, deve-se incluir fatores que causem uma desordem no polimorfo ortorrômbico, e com expectativa de que a E_{gap} do *bulk* apresente resultados ainda mais próximos aos resultados experimentais.

Tendo em vista todo o desenvolvimento deste trabalho, fica evidente que este semicondutor é de grande interesse tecnológico, fazendo do Nb_2O_5 um material promissor para aplicações como adsorvente, sensor de gases, células solares, também em aplicações catalíticas, e em grande parte, como nanomateriais estruturados (HU et al., 2007; HU et al., 2009; LE VIET et al., 2010; LUO; WEI; WEI, 2010; BUHA et al., 2010; WEN et al., 2011; ZHAO et al., 2012; LOPES et al., 2015; RABA et al., 2016). Além disso, o Nb_2O_5 tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações tais como a esterificação, hidrólise e desidrogenação (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Portanto, é nítido que os diferentes polimorfos do Nb_2O_5 podem apresentar propriedades novas e interessantes quando investigados em escala nanométrica, e essas propriedades podem ser modificadas quando se altera o tamanho e a morfologia dessas nanoestruturas (LOPES et al., 2015; SILVA et al., 2010). E nesses casos, que utilizar as metodologias teóricas para investigar as propriedades físicas e químicas de nanoestruturas a

base de Nb_2O_5 proporciona uma compreensão mais profunda e racional sobre o comportamento desse semicondutor, e possibilita o desenvolvimento de novas perspectivas e ideias para a aplicação dos polimorfos monoclinico, pseudo-hexagonal e ortorrômbico em diferentes campos da nanotecnologia.

REFERÊNCIAS

- ADAMO, Carlo; BARONE, Vincenzo. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 6158–6170, 1999.
- AGGARWAL, Sanjeev; RAMESH, R. Point Defect Chemistry of Metal Oxide Heterostructures. **Annual Review of Materials Science**, v. 28, p. 463–499, 1998.
- ALBUQUERQUE, Anderson dos R. **Estudo Químico-Quântico do Óxido $Ti_{(1-x)}Ce_xO_{2-\delta}$ na Fase Anatase**. 2014. 217 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- ALBUQUERQUE, Anderson dos R. et al. DFT Study with Inclusion of the Grimme Potential on Anatase TiO_2 : Structure, Electronic, and Vibrational Analyses. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 47, p. 11731–11735, 2012.
- ANTUNES, Andrea P. et al. Método de Hartree-Fock: Dois Exemplos Analiticamente Solúveis. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 2, p. 221–232, jun. 1999.
- AQUINO, Felipe T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 208 f. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2013.
- ATKINS, Peter et al. **Quanta, Matter, and Change: A molecular approach to physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.
- ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. **Atkins' Physical Chemistry**. 7th ed. Oxford: Oxford University Press, 2002. 1149 p.
- ATKINS, Peter; FRIEDMAN, Ronald. **Molecular Quantum Mechanics**. 4. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb_2O_5 com propriedades electrocrômicas. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BELKACEM, Ali et. al. Basic Research Needs for Innovation and Discovery of Transformative Experimental Tools. **U. S. Department of Energy**: Office of Science. Jun. 2016.

BILC, Daniel I, et al. Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. **Physical Review B**, v. 77, p. 165107–165120, 2008.

BRADLEY, C. J.; CRACKNELL, A. P. **The Mathematical Theory of Symmetry in Solids**. Representation theory for point groups and space groups, Clarendon Press - Oxford, 1972.

BUHA, Jelena et al. Solvothermal and surfactant-free synthesis of crystalline Nb₂O₅, Ta₂O₅, HfO₂, and Co-doped HfO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 47, p. 15537–15543, 2010.

CHATEIGNER, Daniel et al. **Crystallography Open Database**, 2018. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: set. 2016.

CHEN, W. K.; SWALIN, R.A. Studies on the defect structure of α -Nb₂O₅. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 1, p. 57–64, 1966.

COHEN, Aron J.; MORI-SÁNCHEZ, Paula; YANG, Weitao. Challenges for density functional theory. **Chemical reviews**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.

CRYSTAL 14. Theoretical Chemistry Group - **Dipartimento di Chimica**, Italy, Torino, 2015. Disponível em: <<http://www.crystal.unito.it/>>. Acesso em: set. 2016.

DASH, J. K. et al. A simple growth method for Nb₂O₅ films and their optical properties. **RSC Advances**, v. 5, p. 36129–36139, 2015.

DEMICHELIS, Raffaella et al. On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, p. 406–415, 2010.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724-728, 1971.

DO MONTE, Silmar A.; VENTURA, Elizete. A Importância Do Método De Hartree No Ensino De Química Quântica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 527-534, 2011.

DOVESI, Roberto et al. CRYSTAL: A Computational Tool for the Ab Initio Study of the Electronic Properties of Crystals. **Z. Kristallogr.**, v. 220, p. 571-573, 2005.

DOVESI, Roberto et al. CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 114, n. 19, p. 1287-1317, 2014.

DUARTE, Thiago M. et al. Choice of hybrid functional and basis set optimization to calculate the structural, electronic, mechanical, and vibrational properties of BaSnO₃. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 135, n. 6, 2016.

GAUSSIAN. Expanding the limits of computational chemistry, 2016. Disponível em: <<http://gaussian.com/>>. Acesso em: set. 2017.

GREENER, E. H.; WHITMORE, D. H.; FINE, M. E. Electrical Conductivity of Near- Stoichiometric α - Nb₂O₅. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 1017-1023, 1961.

GRIMME, Stefan. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 3, p. 34108, 2006.

HE, Jing et al. Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays. **Journal of Materials Chemistry. C**, v. 2, n. 38, p. 8185-8190, 2014.

HEIFETS, E. et al. First-principles calculations for SrTiO₃(100) surface structure. **Surface Science**, v. 513, n. 1, p. 211-220, 2002

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871, nov. 1964.

HOHENSTEIN, Edward G.; CHILL, Samuel T.; SHERRILL, David. Assessment of the Performance of the M05-2X and M06-2X Exchange-Correlation Functionals for

Noncovalent Interactions in Biomolecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 12, p. 1996-2000, 2008.

HU, Weibing et al. Morphological evolution of Nb₂O₅ in a solvothermal reaction: From Nb₂O₅ grains to Nb₂O₅ nanorods and hexagonal Nb₂O₅ nanoplatelets. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 24, n. 2, p. 245-248, 2009.

HU, Weibing et al. NbS₂/Nb₂O₅ nanocables. **Nanotechnology**, v. 18, n. 9, p. 095605, 2007.

ICSD. FIZ Karlsruhe, 2018. Disponível em: <http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html>. Acesso em: jul. 2018.

JACOB, K T.; SHEKHAR, Chander; VINAY, M . Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4854-4863, 2010.

KHITROVA, V.I.; KLECHKOVSKAYA, V.V.; PINSKER, Z.G. Atomic structure of tantalum oxide with hexagonal lattice in thin layers. **Kristallografiya**, v. 24, n. 5, p. 939-944, 1979.

KIM, Ja-Yong et al. Electronic structure and stability of low symmetry Ta₂O₅ polymorphs. **Physical Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 8, n. 6, p. 560, 2014.

KO, E I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990.

KOFSTAD, Per K. Studies of electrical conductivity of Nb₂O₅ as a function of oxygen pressure at 600–1200°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 11, p. 1571-1578, 1962.

KOHN, Walter; SHAM, Lu J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, nov. 1965.

KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15-50, 1996.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 59, p. 1758-1775, 1999.

LA PORTA, Felipe de A. et al. Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 20127, 2014.

LAUN, Joachim; OLIVEIRA, Daniel V.; BREDOW, Thomas. Consistent gaussian basis sets of double- and triple- zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid- state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 39, n. 19, 2018.

LE VIET, A. et al. Nanostructured Nb₂O₅ Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 664-671, 2010.

LEE, Chengteh; YANG, Weitao; PARR, Robert G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785–789, 1988.

LEE, Jihang; LU, Wei D.; KIOUPAKIS, Emmanouil. Electronic properties of tantalum pentoxide polymorphs from first-principles calculations **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 20, p. 202108, 2014.

LEWARS, Errol G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2. ed. New York: Springer, 2011.

LIMA, José M. G. de. Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio, **Ministério de Minas e Energia**, 2010.

LOPES, Ingridy S. **Estudos de Catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na Conversão de Hidrocarbonetos**. 2003. 87 f. Dissertação – Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

LOPES, Osmando F. et al. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LUO, Haiyan; WEI, Mingdeng; WEI, Kemei. Synthesis of Nb₂O₅ nanosheets and its electrochemical measurements. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 1, p. 6-9, 2010.

MATERIALS Project. **Polimorfo Monoclínico**. Disponível em: <<https://materialsproject.org/materials/mp-10426/>>. Acesso em: jul. 2018a.

MATERIALS Project. **Polimorfo Ortorrômico**. Disponível em: <<https://materialsproject.org/materials/mp-776896/>>. Acesso em: jul. 2018b.

MATTSSON, Ann E. et al. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 13, n. 1, 2004.

MAUL, J. et al. Thermal properties of the orthorhombic CaSnO₃ perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 135, p. 36–45, 2016.

MICKOVA, Irena. Photoelectrochemical Study of Anodically Formed Oxide Films on Niobium Surfaces. **Croatica Chemica Acta**, v. 83, n. 2, p. 113-120, 2010.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MORGON, Nelson H.; CUSTÓDIO, Rogério. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, jul. 1994.

NASHED, Ramy et al. Unravelling the interplay of crystal structure and electronic band structure of tantalum oxide (Ta₂O₅) **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 5, p. 1352, 2013.

NEUGEBAUER, Jörg; HICKEL, Tilmann. **Density functional theory in materials Science**, jan./fev. 2013.

NOWAK, Izabela; ZIOLEK, Maria. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

PAULIS, María et al. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, n. 1-2, p. 411-420, 1999.

PEINTINGER, Michael F.; OLIVEIRA, Daniel V.; BREDOW, Thomas. Consistent Gaussian basis sets of triple- zeta valence with polarization quality for solid- state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 34, n. 6, 2012.

PERDEW, John P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 062201, 2005.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

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

PISANI, Cesare et al. Local-MP2 electron correlation method for nonconducting crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 9, 2005.

PISANI, Cesare et al. Periodic local MP2 method for the study of electronic correlation in crystals: Theory and preliminary applications. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2113-2124, 2008.

QUANTUM. **Quantum Espresso**, 2018. Disponível em: < <https://www.quantum-espresso.org/>>. Acesso em: jul. 2018.

RABA, Angela M. et al. **Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process**. *Materials Research*, v. 6, n. 19, p. 1381-1387, 2016.

RANI, Rozina A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683-15703, 2014.

REZENDE, Carlos C. et al. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 209–213, 2012.

SANTANA, Veronice S.; MACHADO, Nádia R. C. F. Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada. **Acta Scientiarum Technology**, v. 28, n. 2, p. 155-163, 2006.

SANTOS, Ana Paula F. **Síntese de fotocatalisadores por método de Molten Salt e termooxidação de complexos da Ti e Nb para aplicação em fotocatalise ambiental**. 2012. 77 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

SILBERGLITT, Richard et al. Critical Materials: Present Danger to U.S. Manufacturing. **RAND Corporation**, 2013. Disponível em: <http://www.rand.org/content/dam/rand/pubs/research_reports/RR100/RR133/RAND_RR133.pdf>. Acesso em: set. 2016.

SILVA, Fernanda O. et al. O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933-1939, 2010.

SILVA, Rodrigo R da. **O papel dos orbitais moleculares na química**: sobre os limites dos argumentos HOMO-LUMO para a reatividade. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

SOLER, Jose M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.

SURESH, Sankarapanicker et al. Role of Crystallinity of the Nb₂O₅ Blocking Layer on the Performance of Dye-sensitized Solar Cells. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 6228-6237, 2016.

TEIXEIRA, Deiver A. **Estudo Eletroquímico e Computacional de Inibidores Voláteis de Corrosão Adsorvidos sobre o Zinco**. 2014. 200 f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

TULLER, Harry L.; BISHOP, Sean R. Point Defects in Oxides: Tailoring Materials Through Defect Engineering. **Annual Review of Materials Research**, v. 41, p 369-398, 2011.

WANG, Youwei et al. Quantitative description on structure–property relationships of Li-ion battery materials for highthroughput computations. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 18, n. 1, p. 134-146, 2017.

WANG, Yude et al. Effects of calcining temperature on lattice constants and gas-sensing properties of Nb₂O₅. **Materials Letters** v. 49, n. 5, p. 277–281, 2001.

WANG, Zhongwu et. al. Size-Dependent Structural Stability and Tuning Mechanism: A Case of Zinc Sulfide. **The Journal of Physical Chemistry. C**, v. 113, n. 11, p. 4286–4295, 2009.

WEN, Hao et al. Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 10084–10088, 2011.

ZHAO, Yan; LYNCH, Benjamin J.; TRUHLAR, Donald G. Doubly Hybrid Meta DFT: New Multi-Coefficient Correlation and Density Functional Methods for Thermochemistry and Thermochemical Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 21, p. 4786-4791, 2004.

ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, p. 184109–184117, 2008.

ZHAO, Yun et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, p. 17631-17642, 2012.

ZIBROV, I. P. Et al. A New High-Pressure Modification of Nb₂O₅. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, p. 205-211, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CIF DA ESTRUTURA PSEUDOHEXAGONAL DO Nb₂O₅

```

data_CSD_CIF_MOLDRAW
_audit_creation_date 08-10-2018
_audit_creation_method MOLDRAW
_chemical_formula_sum 'O12 Nb4'
_chemical_formula_moiety;
O12 Nb4;
loop_
_publ_author_name
Ugliengo
_cell_volume 198.0963
_exptl_crystal_density_diffn
_diffn_ambient_temperature
_refine_ls_R_factor_gt
_refine_ls_wR_factor_gt
_symmetry_space_group_name_ P6/m
_symmetry_cell_setting hexagonal
_symmetry_Int_Tables_number 175
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
_cell_length_a 6.4408962
_cell_length_b 6.4408962
_cell_length_c 5.5138276
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 120
_cell_formula_units_Z 1
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_radius_bond
O .73
Nb 1.45
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
O1 O 0.293596722508 0.929838251063 0.000000000000
O2 O 0.706403277492 0.070161748937 0.000000000000
O3 O 0.070161748937 0.363758471445 0.000000000000
O4 O 0.636241528555 0.706403277492 0.000000000000
O5 O 0.363758471445 0.293596722508 0.000000000000
O6 O 0.929838251063 0.636241528555 0.000000000000

```

O7 O 0.647746011417 0.854779012016 0.500000000000
O8 O 0.352253988583 0.145220987984 0.500000000000
O9 O 0.145220987984 0.792966999400 0.500000000000
O10 O 0.207033000600 0.352253988583 0.500000000000
O11 O 0.792966999400 0.647746011417 0.500000000000
O12 O 0.854779012016 0.207033000600 0.500000000000
Nb1 Nb 0.000000000000 0.000000000000 0.000000000000
Nb2 Nb 0.333333333333 0.666666666667 0.000000000000
Nb3 Nb 0.666666666667 0.333333333333 0.000000000000
Nb4 Nb 0.000000000000 0.000000000000 0.500000000000
#END