

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo da estrutura eletrônica do sistema  $\text{MgMoO}_4$  via  
DFT.**

**Natan Mendes Casero**

Pelotas, 2023



Natan Mendes Casero

**Estudo da estrutura eletrônica do sistema  $\text{MgMoO}_4$  via DFT.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Lucio Moreira

Coorientador: Mateus Meneghetti Ferrer

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

C337e Casero, Natan Mendes

Estudo da estrutura eletrônica do sistema MgMoO<sub>4</sub> via DFT / Natan Mendes Casero ; Mario Lucio Moreira, orientador ; Mateus Meneghetti Ferrer, coorientador. — Pelotas, 2023.

83 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. MgMoO<sub>4</sub>. 2. DFT. 3. Molibdatos. I. Moreira, Mario Lucio, orient. II. Ferrer, Mateus Meneghetti, coorient. III. Título.

CDD : 620.187



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO

DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aluno	19104050 - NATAN MENDES CASERO		
CPF	03253735079	Nacionalidade	BRASILEIRA
Naturalidade	PELOTAS		
Ingresso	SELEÇÃO PÓS-GRADUAÇÃO - 2019/1		
Programa	PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA		
Curso	7049 - FÍSICA	Nível	MESTRADO ACADÊMICO
Modalidade	PRESENCIAL		

Dados pessoais dos membros da banca examinadora

Nome completo	Documento	Nasc	Titulação		
			Área	Local	Ano
MARIO LUCIO MOREIRA	96868910991	1977	CIÊNCIAS	UFSCAR	2010
ROBSON DA SILVA OLIBONI	04130657909	1983	QUÍMICA	UFSC	2015
PEDRO LOVATO GOMES JARDIM	98143441091	1980	CIÊNCIAS	UFRGS	2012
LEANDRO LEMOS GONZALES	004.953.970-16	1984	FÍSICA	UFPEL	2021

Membros da banca examinadora	Título	Assinatura
96868910991 - MARIO LUCIO MOREIRA	DOUTORADO	
04130657909 - ROBSON DA SILVA OLIBONI	DOUTORADO	
98143441091 - PEDRO LOVATO GOMES JARDIM	DOUTORADO	
004.953.970-16 - LEANDRO LEMOS GONZALES	DOUTORADO	

Ao(s) 28 dia(s) do mês de JULHO de 23, os membros acima nomeados para a defesa da DISSERTAÇÃO do estudante NATAN MENDES CASERO matriculado no PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, consideram APROVADO, estabelecendo o título definitivo da DISSERTAÇÃO como sendo: "ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO SISTEMA MgMoO<sub>4</sub> VIA DFT". e estabelecendo um prazo máximo de 60 dia(s) para as correções e entrega da versão definitiva.

Eu, Mario Lucio Moreira, atesto que o(s) membro(s) da banca listado(s) acima sem assinatura participou/aram da sessão de forma remota e/ou por parecer.

  
Presidente da Banca



## AGRADECIMENTOS

Agradeço minha família, em especial minha companheira Alessandra que esteve de perto comigo durante todo este processo. Agradeço também a minha maior fonte de inspiração, minha filha Lorena minhas dogs, e a todos que estiveram presentes neste processo me dando apoio de alguma forma.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelos projetos e incentivos a pesquisa, através da concessão de bolsas, equipamentos e auxílios para participação em eventos. Este trabalho só foi possível graças a esses investimentos.

Agradeço a Universidade Federal de Pelotas (UFPel), onde tive a oportunidade cursar licenciatura em Física e onde permaneci durante todo mestrado. Ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade e a todos professores que de alguma forma contribuíram para minha formação. Agradeço especialmente o professor Mario Lucio, meu orientador, por todo suporte para conclusão deste texto, e apoio durante este processo e ao professor Mateus pela coorientação.





## RESUMO

MENDES CASERO, Natan, **Estudo da estrutura eletrônica do sistema  $\text{MgMoO}_4$  via DFT**. 2023, 82p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

O presente trabalho estudou a estrutura e as propriedades elétricas do molibdato de magnésio ( $\text{MgMoO}_4$ ) na fase monoclínica e do molibdato de magnésio hidratado ( $\text{MgMoO}_4\text{H}_2\text{O}$ ) na fase triclínica. Estes materiais são semicondutores que possuem algumas aplicações como: Laser sintonizáveis, baterias de hidrogênio e dispositivos ópticos eletrônicos. Para compreender essas propriedades foi proposto uma análise teórica, utilizando a teoria funcional da densidade (DFT) e o pacote computacional CRYSTAL17. A utilização da DFT é uma poderosa alternativa para descrever as propriedades elétricas e estruturais de materiais sólidos cristalinos, juntamente com os funcionais que trazem aproximações para solução das interações de muitos corpos. Os funcionais utilizados neste trabalho foram desde o consolidado funcional puro PBE, à funcionais mais complexos e que geram um maior custo computacional como o B3LYP e HSE. Ainda, foi utilizado juntamente ao B3LYP a aproximação D3 de Grimme, na qual leva em consideração interações de dispersão. Para a execução dos cálculos ainda foi utilizada bases disponíveis no CRYSTAL17, nas quais estão presentes informações a respeito dos átomos como orbitais atômicos. Os cálculos foram executados e assim obtidos estrutura de bandas, *band gap*, densidade de estados e Raman. A estrutura de banda nos mostrou como ocorre a transição entre a banda de valência e a banda de condução. Para a fase monoclínica essa transição foi indireta entre os pontos  $k$  da rede recíproca  $Y - \Gamma$  exceto para o PBE que mostrou uma transição direta entre os pontos  $\Gamma - \Gamma$ . O valor de *band gap* mais próximo do experimental foi calculado com o B3LYP-D3 com um valor de 5,4eV. Este foi o primeiro indício este funcional híbrido juntamente com a aproximação de dispersão obteve um melhor desempenho nos cálculos dos materiais. Para a fase triclínica o valor do *band gap* foi de 5,92eV para o B3LYP-D3 e a transição foi indireta entre os pontos  $k$  da rede recíproca  $U - V$ . Houve uma flutuação em torno deste valor nos funcionais híbridos e com o PBE obteve-se 4,01eV. Todos os funcionais exceto o primeiro citado apresentaram transição indireta entre os pontos  $\Gamma - V$ . A densidade de estados mostrou que a contribuição no topo da banda de valência para as duas fases foi do orbital p do oxigênio e na banda de condução foi majoritariamente do orbital d do molibdênio com alguma contribuição dos orbitais p do oxigênio. O Raman mostrou detalhadamente como ocorre os modos vibracionais na estrutura do molibdato de magnésio, evidenciando um melhor desempenho do B3LYP-D3 em comparação com trabalhos experimentais.

**Palavras Chave:**  $\text{MgMoO}_4$ , DFT, Molibdatos



## ABSTRACT

MENDES CASERO, Natan, **Study of the electronic structure of the  $\text{MgMoO}_4$  system via DFT**. 2023, 82p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

This work studied the structure and electrical properties of magnesium molybdate in the monoclinic phase ( $\text{MgMoO}_4$ ) and triclinic phase ( $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). These materials are semiconductors with various applications, such as tunable lasers, hydrogen batteries, and electronic optical devices. To comprehend these properties, a theoretical analysis was proposed, utilizing Density Functional Theory (DFT) and the computational package CRYSTAL17. The use of DFT is a powerful alternative for describing the electrical and structural properties of crystalline solid materials, together with functionals that offer approximations to solve the interactions of many bodies. The functionals used in this work are the pure PBE and the hybrid functionals that result in higher computational costs but better results, such as B3LYP and HSE. Furthermore, the D3 Grimme approximation was used in conjunction with B3LYP, considering dispersion interactions. The calculations were performed, obtaining band structure, band gap, density of states, and Raman spectra. The band structure illustrated how the transition between the valence band and the conduction band occurs. In the monoclinic phase, this transition was indirect between the k points of the reciprocal lattice,  $Y - \Gamma$ , except for PBE, which showed a direct transition between the points  $\Gamma - \Gamma$ . The band gap value closest to the experimental result was calculated with B3LYP-D3, at a value of 5.4 eV. This was the first indication that this hybrid functional, in combination with the dispersion approximation, yielded better performance in the material calculations. For the triclinic phase, the band gap value was 5.92 eV for B3LYP-D3, and the transition was indirect between the k points of the reciprocal lattice,  $U - V$ . Hybrid functionals exhibited some fluctuations around this value, while PBE resulted in 4.01 eV. Except for the PBE, all functionals presented an indirect transition between the points  $\Gamma - V$ . The density of states showed that the contribution at the top of the valence band for both phases came from the oxygen p orbital, while in the conduction band, it was predominantly from the Mo d orbital, with some contribution from the oxygen p orbitals. The Raman provided detailed insight into the vibrational modes in the  $\text{MgMoO}_4$  structure, demonstrating better performance of B3LYP-D3 compared to experimental studies.

**Key-words:**  $\text{MgMoO}_4$ , DFT, Molybdates



# CONTEÚDO

Pág.

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
2.1 Sistemas fotoativos	19
2.2 Molibdatos	20
2.2.1 Molibdato de magnésio	21
2.3 Métodos de cálculos	23
2.3.1 Problema de muitos corpos	24
2.3.2 Aproximação de Born Oppenheimer	25
2.3.3 A teoria Funcional da Densidade	26
2.3.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn	26
2.3.5 Equações de Kohn-Sham	28
2.3.6 Funcionais	32
<b>3 DETALHES DOS CÁLCULOS</b>	<b>37</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>41</b>
4.1 Estrutura de bandas (BAND) e densidade de estados (DOS) da fase monoclinica do molibdato de magnésio	41
4.2 Espectro Raman da fase monoclinica do molibdato de magnésio	50
4.3 Espectro Raman da fase triclinica do molibdato de magnésio	54
4.4 Estrutura de banda (BAND) e densidade de estados (DOS) da fase triclinica do molibdato de magnésio hidratado	57
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>67</b>
<b>A APÊNDICE A - EXEMPLO DE INPUT</b>	<b>69</b>
Referências	71



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 $\text{MgMoO}_4$ em sua estrutura monoclinica e $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com estrutura triclinica	22
2.2 Método auto-consistente de Kohn-Sham. . . . .	31
4.1 Cálculo da estrutura de bandas do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional PBE. . . .	42
4.2 Cálculo da estrutura de bandas do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP. . .	43
4.3 Cálculo da estrutura de bandas do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP-D3.	44
4.4 Cálculo da estrutura de bandas do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional HSE. . . .	44
4.5 Cálculo da densidade de estados do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP. . .	45
4.6 Cálculo da densidade de estados do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional HSE. . . .	46
4.7 Cálculo da densidade de estados do $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP-D3.	46
4.8 Cálculo da densidade de estados dos orbitais p do oxigênio, utilizando o funcional B3LYP-D3. . . . .	47
4.9 Estrutura monoclinica do molibdato de magnésio . . . . .	48
4.10 Cálculo da densidade de estados dos orbitais d do molibdênio, utilizando o funcional B3LYP-D3. . . . .	49
4.11 Cálculo da densidade de estados dos orbitais d do molibdênio, utilizando o funcional B3LYP-D3 e com base alternativa. . . . .	49
4.12 Cálculo de estrutura de banda do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP.	57
4.13 Cálculo de estrutura de banda do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP-D3. . . . .	58
4.14 Cálculo de estrutura de banda do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional HSE.	59
4.15 Cálculo de estrutura de banda do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional PBE.	59
4.16 Cálculo de densidade de estados (dos) do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP. . . . .	61
4.17 Cálculo de densidade de estados (dos) do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP-D3. . . . .	61
4.18 Cálculo de densidade de estados (dos) do $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando os funcionais HSE e PBE. . . . .	62
4.19 Célula primitiva do molibdato de magnésio na estrutura triclinica . . . . .	63
4.20 Cálculo de densidade de estados (dos) do orbital p do O utilizando o funcional B3LYP-D3. . . . .	64
4.21 Cálculo de densidade de estados (dos) do orbital d do Mo utilizando o funcional B3LYP-D3. . . . .	65
4.22 Cálculo de densidade de estados (dos) do orbital d do Mo utilizando o funcional B3LYP-D3 e uma base alternativa. . . . .	65

A.1	exemplo de input que pode ser utilizado no CRYSTAL17 (bloco 1 e 2)	. . . .	69
A.2	exemplo de input que pode ser utilizado no CRYSTAL17 (bloco 1 e 2)	. . . .	70



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Parâmetros de rede do $\text{MgMoO}_4$ e $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	22
3.1 Posições internas dos átomos no $\text{MgMoO}_4$ . . . . .	38
3.2 Posições internas dos átomos no $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	38
4.1 Valores de <i>band gap</i> obtidos para cada molibdato de magnésio monoclinico com os diferentes funcionais, comparado ao valor experimental encontrado na literatura [1]. . . . .	41
4.2 Modos vibracionais (de $x \text{ cm}^{-1}$ até $y \text{ cm}^{-1}$ ) do $\text{MgMoO}_4$ comparados com valores experimentais de Coelho <i>et al</i> e Miller <i>et al</i> [2,3]. . . . .	52
4.3 Modos vibracionais (de $x \text{ cm}^{-1}$ até $y \text{ cm}^{-1}$ ) do $\text{MgMoO}_4$ comparados com valores experimentais de Coelho <i>et al</i> e Miller <i>et al</i> [2,3]. . . . .	54
4.4 Modos vibracionais do $\text{MgMoO}_4$ comparados com valores experimentais [4]. . .	56



## 1 INTRODUÇÃO

A procura por inovação tecnológica está intrínseca na sociedade, a medida que buscamos uma melhor qualidade de vida e um resultado da busca por este avanço é a descoberta dos semicondutores. Estes materiais possuem condução intermediária, entre um material condutor e um material isolante. O estudo a cerca desses materiais mostrou-se de suma importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e assim o avanço do conhecimento científico e suas aplicações, uma vez que diferente de materiais condutores e materiais isolantes, os semicondutores conduzem eletricidade de forma controlada [5], podendo adequar-se à necessidades específicas. Devido a essa característica eles foram a base da revolução tecnológica moderna, são utilizados por exemplo em: Transistores e diodos (componentes de circuitos eletrônicos), células solares, processo fotocatalíticos, entre outros [6–11].

Nestes materiais a condutividade pode ser controlada de diferentes maneiras como por meio de defeitos na rede cristalina ou inserção de impurezas, possibilitando assim a obtenção de diferentes tipos de semicondutores e garantindo aplicações diversas a cada tipo. Dois exemplos de semicondutores muito utilizados em materiais eletrônicos, são o silício [12, 13] e o germânio [14], que quando dopados permitem a fabricação de diodos de junção pn, onde “p” é um semicondutor com excesso de lacunas, logo é positivo e “n” é um semicondutor com excesso de elétrons, logo é negativo. Esta junção é caracterizada pelo contato direto entre esses dois tipos de semicondutores e é usada, por exemplo, extensivamente em circuitos eletrônicos [15].

Utilizando o exemplo dos materiais semicondutores, podemos dizer que parte do avanço tecnológico está diretamente relacionado com o estudo das propriedades físicas e químicas desses compostos. Estes estudos, podem ser efetuado de forma teórica e/ou experimental, visando uma aplicação específica, ou analisando um determinado composto com propósito de compreender suas propriedades, podendo posteriormente ser implementado tecnologicamente. Ambas as abordagens tem como objetivo analisar a composição e as estruturas química e física do material resultante, bem como descrever suas propriedades. Com isso, novas aplicações podem ser propostas e desenvolvidas para o material resultante. Sendo que dentre os diferentes grupos de semicondutores, destacaremos aqui os molibdatos, que ainda demandam de muita investigação por até o momento termos uma baixa quantidade de trabalhos na literatura sobre eles.

Os molibdatos são compostos classificados como óxidos cerâmicos pertencentes ao subgrupo das Schelitas, tendo como formador de rede os ânions molibdatos ( $\text{MoO}_4^{-2}$ ). Há uma série de elementos que podem formar molibdatos, tais como: magnésio, estrôncio,

cálcio, zinco e manganês [16–20]. O molibdato de interesse deste trabalho é com magnésio, com estrutura monoclinica ( $\text{MgMoO}_4$ ) e triclinica monohidratada ( $\text{MgMoO}_4\text{H}_2\text{O}$ ), ambas de baixa simetria. Sendo assim, para estudar as propriedades físicas, bem como a estrutura física e química desses compostos utilizaremos a Teoria Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory* (DFT). Escolhemos utilizar a DFT pois permite investigar características eletrônicas de forma controlada ao escolher os parâmetros de convergência e as condições da simulação. Assim, permitindo compreender bem suas características e posteriormente serem corroboradas em laboratório.

Para investigar as propriedades físicas, e as estruturas física e química do  $\text{MgMoO}_4$  e  $\text{MgMoO}_4\text{H}_2\text{O}$  há dois caminhos pertinentes, o experimental, onde sintetiza-se as amostras em laboratório para caracterizá-lo subsequentemente e a modelagem computacional. Neste trabalho será utilizado o segundo caminho, a DFT, onde para as simulações serão empregues funcionais, funções de bases e parâmetros de convergência adequadas a serem determinadas neste trabalho. A DFT pode ser aplicada em diferentes níveis, sendo opções desde o Hartre-Fock até a DFT dependente do tempo (TDDTF - do inglês *time-dependent density functional theory*, sendo que neste trabalho utilizaremos metodologias diferentes com diferentes métodos de implementação do hamiltoniano para verificar qual melhor se adequa ao estudo deste materiais. A nível teórico, a DFT nos permite prever propriedades físicas dos materiais, como estrutura eletrônica, densidade de estados, *band gap*, detalhes da estrutura atômica entre outros.

-



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sistemas fotoativos

Diversos compostos apresentam comportamento fotoativo, como óxidos simples [21], óxidos binários/ternários como perovskitas, scheelitas [22] e sistemas ainda mais complexos como por exemplo compostos contendo terras raras [23]. Nosso interesse neste tipo de comportamento reside em estudar as características essenciais para aplicações fotovoltaicas ou de fotocatalise, como transmitância em caso de filmes finos e processos de fotoexcitação para filmes espessos e/ou corpos de prova. No caso de filmes espessos, a fotoexcitação se comporta em suma como corpos tridimensionais e podem fornecer condições adequadas a geração de energia fotovoltaica.

Para compreender melhor o estudo destes compostos propomos uma descrição das características de sistemas fotovoltaicos em geral, para ilustrar as razões de investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de molibidatos. Estas propriedades são as responsáveis por modular e/ou gerar respostas fotônicas nestes sistemas cristalinos, necessárias para a aplicação em células solares. A energia fotovoltaica é uma forma alternativa à energia elétrica gerada por combustíveis fósseis ou nuclear. Torna-se interessante sua implementação pois ela é “limpa”, renovável e possível de ser instalada em áreas de difícil acesso como locais afastados de grandes centros urbanos. Estima-se que cerca de 1,7TW (TeraWatt) de energia solar esteja disponível na superfície da terra, da qual, 1% seria o suficiente para abastecer a demanda global de energia elétrica [24]. Contudo, apesar do grande potencial natural que este tipo de geração de energia possui, o estudo constante em materiais alternativos para sua produção torna-se necessário para que o custo-benefício destes sistemas tornem-se cada vez mais atrativos.

Existem diversas configurações de dispositivos fotovoltaicos. Atualmente, a mais utilizada é a célula solar de primeira geração, onde esta tem como base a junção pn. Ao receber radiação de uma fonte, como o sol, ela pode funcionar como um gerador de corrente elétrica. A primeira geração destes dispositivos utiliza como material base o silício, sendo os equipamentos mais consolidados no mercado, contudo, ainda apresentam um alto custo de produção e instalação, para aplicação residencial individual [25]. Há também as células de segunda geração os quais utilizam filmes finos simples ou multicamadas [26] e a terceira geração que são as células solares sensibilizadas por corante (*dye sensitized solar cell*)(DSSC) [27]. Assim, juntamente com foco nas de terceira geração, há uma forte busca por soluções (novos materiais) eficientes e com custo efetivo razoável, para serem implementados como fotoeletrodos. Tendo em vista este fato, pesquisas teóricas e experimentais vem sendo feitas ao longo dos anos em busca de otimizar e viabilizar cada

vez mais a utilização de tais dispositivos.

A pesquisa experimental é de extrema importância nesta área, com ela é possível medir aspectos físicos e químicos dos materiais, a viabilidade na aplicação em dispositivos fotovoltaicos, analisar a fabricação destes e diversos outros fatores. Ao encontro dela, a pesquisa teórica possibilita compreender e analisar fenômenos com maior riqueza de detalhes e em níveis não visíveis experimentalmente, o que também pode levar a prever propriedades e possíveis aplicações diferentes das até então empregadas, além de analisar tais aspectos sem todos os gastos laboratoriais que um experimento real necessita, tornando-se assim, uma poderosa ferramenta. Dentre as ferramentas teóricas comumente utilizadas para estudar sistemas como o das scheelitas destaca-se a DFT. Através desta teoria é possível analisar estrutura de bandas, arranjo atômico, transporte eletrônico, entre outras propriedades elétricas e estruturais de interesse [28]. Como dito, estudos teóricos são importantes, afim de construir um embasamento teórico robusto acerca de determinado sistema, para que posteriormente, ou concomitantemente, se alie aos estudos e pesquisas experimentais, visando assim a aplicação tecnológica. [29, 30].

## 2.2 Molibdatos

A família molibdatos comportam uma extensa possibilidade de materiais e fórmulas químicas. Estes compostos são caracterizados como cerâmicos pois estão descritos como óxidos de metálicos [31]. Eles admitem diversas combinações, visto que, sua matriz hospedeira suporta facilmente a inserção de outros elementos [32]. De forma geral, alguns exemplos de possíveis compostos molibdatos são:  $AM_2O_7$  com  $A=Zr$  e  $M=Mo, P$  [33,34];  $AM_2O_8$  com  $A=Zr, Hf, Sc$  e  $M=W, Mo$  [35, 36];  $AB(MO_4)_2$  com  $M=Mo, W$   $A=$  metal alcalino e  $B=Sc, Y, Al, F, Bi, Ln$  [37, 38];  $A_2(MO_4)_3$  com  $M = Mo, W$  e  $A= In, Y, F$  e,  $Sc, Bi, Lu$  [39]. O tungstênio e o molibdênio, que são os formadores de rede mais comuns, em geral, podem substituir-se mutuamente, gerando um número maior de possibilidades. Estas características podem ser observadas nos compostos descritos acima e as proporções podem ocorrer quase que em qualquer quantidade. Por esta razão entende-se que as suas propriedades física e químicas sejam fortemente dependentes da composição.

A configuração de interesse deste trabalho é a  $ABO_4$ , a qual vem sendo estudada com diversas configurações, podendo ser  $A = Mg, Ca, Sr, Cd, Zn, Pb$ , e  $B = Mo, W$ . Por exemplo, o molibdato de estrôncio ( $SrMoO_4$ ) tem estrutura tetragonal e uma excelente estabilidade química e térmica [17]. O tungstato de zinco ( $ZnWO_4$ ) possui uma estrutura monoclinica do tipo volframita e exibe emissão luminescente intrínseca de coloração azul esverdeada quando excitado pela radiação ultravioleta (300nm a 470nm) [18]. O tungstato de cálcio ( $CaWO_4$ ), exibe uma estrutura tetragonal do tipo scheelita e apresenta



propriedades ópticas com eficiente emissão de luz azul, violeta ou verde quando excitado por radiação ultravioleta (300nm a 470nm) ou raios-X [19]. Além disso, o Molibdato de Chumbo ( $\text{PbMoO}_4$ ) mostra potencial para utilização em fotocatalise, na degradação de poluentes orgânicos [40]. Assim, é evidente a diversidade de propriedades interessantes que este grupo de materiais pode gerar.

Para este trabalho será utilizado  $A = \text{Mg}$  e  $B = \text{Mo}$  formando o molibdato de magnésio  $\text{MgMoO}_4$ , que em temperatura ambiente pode ter estrutura monoclinica, grupo espacial  $C2/m$  com oito átomos por célula unitária. Também será utilizado o molibdato de magnésio em sua forma triclinica ( $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), onde o molibdênio é cercado por 4 átomos de oxigênio em coordenação tetraédrica [41]. Nestas duas estruturas, cada átomo Mo, considerado como formador de rede, é rodeado por quatro átomos de oxigênio com coordenação tetraédrica em sítios de simetria  $C2$  e  $Cs$ . Por outro lado  $\text{Mg}^{2+}$  ocupam sítios com coordenação octaédrica [22, 41–44]. Essas estruturas de molibdenio e magnésio específicas, são de extremo interesse tecnológico visto que suas propriedades físicas e químicas possibilitam uma série de aplicações, tais como: equipamentos detectores de radiação ionizante/cintiladores utilizados em experimentos de física de partículas e em hospitais [22]; em tecnologia de baterias de hidrogênio [45]; lasers sintonizáveis [46]; e a de maior interesse deste trabalho, dispositivos ópticos eletrônico [47].

Existem dois grupos isoestruturais principais, no qual os materiais dessa classe química se distribuem, o grupo da volframita e o grupo da scheelita. O primeiro, consiste em pequenos cátions bivalentes em sítios de coordenação 6 e o segundo contém íons maiores em sítios de coordenação 8. Os íons maiores podem ser cálcio e chumbo [48], por exemplo, em sítios de coordenação 8 com molibdato. Os materiais utilizados neste trabalho, o  $\text{MgMoO}_4$  e o  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pertencem ao grupo das scheelitas. O qual abordaremos com mais detalhes a seguir.

### 2.2.1 Molibdato de magnésio

Dentre as possibilidades de molibdatos, há o molibdato de magnésio em suas formas puras alotrópicas e dopadas com outros elementos [1, 23]. Este material a temperatura e pressão ambiente pode possuir estrutura monoclinica com grupo espacial  $C(2/m)$   $Z=8$  e triclinica com grupo espacial  $P-1$  e  $Z=2$ . Os parâmetros de rede e ângulos internos estão listados na tabela 2.1.

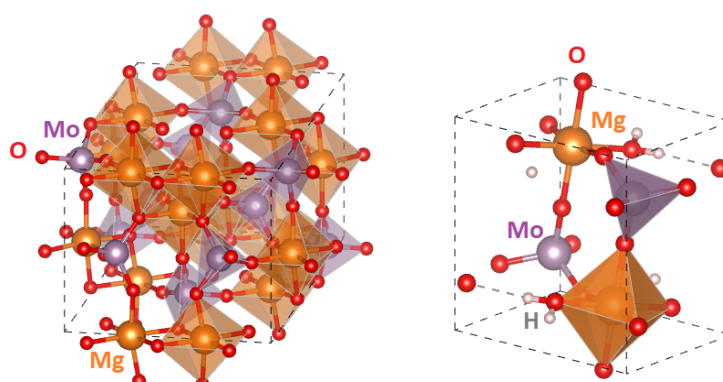
Tabela 2.1 - Parâmetros de rede do  $\text{MgMoO}_4$  e  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Parâmetros de rede	a	b	c	$\alpha$	$\gamma$	$\beta$
monoclínico	10, 273Å	9, 288Å	7, 025Å	90°	90°	106,96°
triclínico	5.662Å	5.861Å	6.869Å	100.84°	95.03°	106.57°

Fonte: Bakakin *et al* [49] e Amberg *et al* [50]

Como podemos observar a célula unitária do molibdato de magnésio é bastante grande e não poderia ser diferente para ser capaz de acomodar os átomos que compõem sua estrutura cristalina como pode ser observado na figura 2.1. Os átomos de Mo estão ligados ao oxigênio formando ânions tetraédricos  $\text{MoO}_4$  e os íons Mg ocupam sítios com coordenação octaédrica com os ânions  $\text{MoO}_4$  [22]. O mesmo ocorre para a fase monoclínica e triclinica.

Figura 2.1 -  $\text{MgMoO}_4$  em sua estrutura monoclínica e  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com estrutura triclinica



Fonte: Elaborada pelo autor.

O molibdato de magnésio pode ser sintetizado por diferentes rotas, a combustão é uma delas, onde a temperatura chega a 573K, mostrando uma boa cristalização. Apresentando superfície porosa e sendo promissor para utilização em dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores e baterias recarregáveis a base de sódio [51]. Outra forma de ser sintetizado é por decomposição térmica de precursores oxálicos [52], gerando um nanomaterial, e usado como material catalítico na redução de 3-nitrophenol [53]. O molibdato de magnésio também pode ser obtido por sol-gel, um método simples, obtendo um material mesoporoso, possibilitando a confecção de eletrodos com filmes finos utilizados em baterias de lítio [54].

Outros estudos interessantes acerca deste material, são as utilizações de dopantes,

técnica que possibilita a otimização e a geração de novas propriedades. Por exemplo, quando dopado com  $\text{Cr}^{3+}$  é um potencial meio de ganho para lasers sintonizáveis [46]. Além disto, este composto quando dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  funciona como um detector de radiação ionizante emitindo cintilação visível [1]. Estudos por difração de raio-X e espectroscopia infravermelho, mostram que o  $\text{MgMoO}_4$  calcinado apresenta três fases distintas abaixo de 823K [55]. A compreensão destas estruturas e seu consequente resultado sobre a estrutura eletrônica, tanto para sistemas puros ou dopados, pode ser bem interpretado através de simulações computacionais com base em mecânica quântica. Esta abordagem permite prever e interpretar comportamentos elétricos e ópticos destes sistemas [56–59].

Na literatura trabalhos teóricos sobre o molibdato de magnésio aparecem como complemento de pesquisas experimentais, visando detalhar as propriedades estruturais e eletrônicas [31] utilizando a teoria funcional da densidade (DFT) implementados nos pacotes de software comercial *CASTEP* [60] e *DMOL3* [61]. Também há trabalhos puramente teóricos, como de Matar *et al*, visando comparar molibdatos de magnésio e níquel, utilizando pacote de software comercial *Vienna ab initio simulations package* (VASP) [62]. Nosso interesse é utilizar o pacote de software CRYSTAL17 [28] e compreender detalhes da estrutura das duas fases do molibdato de magnésio, assim como compreender a estrutura eletrônica deles. Assim sendo, na próxima seção será apresentado as bases deste tipo de abordagem.

### 2.3 Métodos de cálculos

Atualmente, existem diversos tipos de cálculos computacionais aplicáveis às simulações de sistemas periódicos. Dentre estes, há os semiempíricos [63], utilizando mecânica clássica (ou semiclassical) e o *ab initio*, utilizando métodos quânticos [64] como a DFT ou método Hartree-fock (HF) [65]. A escolha de um tipo de cálculo pode variar conforme a necessidade específica para resolução do sistema, bem como depende do custo computacional para obtenção dos resultados. Assim, compostos que apresentam elementos que possuem mais de uma valência possível ( $\text{Fe}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$ ), os efeitos de contração da densidade eletrônicas, terras raras dentre outras, podem necessitar de abordagens mais profundas com a inserção de correções para camadas “f”, como no caso das correções de Van der Waals [66].

Uma das abordagens mais utilizadas é o *ab initio* (do latim “desde o princípio”) a qual considera que nenhum parâmetro externo ao cálculo é utilizado. Este, pode utilizar equações básicas de movimento (Equação de Schrödinger ou de Dirac, por exemplo). Neste tipo de cálculo, são aplicadas aproximações bem definidas, necessárias, devido a configuração do sistema (muitos corpos interagentes), as quais são sistematicamente me-

lhoradas até a obtenção de um resultado convergente dos cálculos realizados. Por ser um cálculo “desde o princípio”, não são utilizados dados experimentais, apenas constantes físicas fundamentais.

### 2.3.1 Problema de muitos corpos

Neste tipo de simulação é necessário implementar algum tipo de algoritmo que permita trabalhar com a análise de um sistema de muitos corpos, visto que trabalharemos com a densidade eletrônicas de sistemas de óxidos baseados em molibdenio e magnésio, ambos elementos multi eletrônicos. O termo “muitos corpos”, refere-se a um aglomerado muito grande de corpos interagindo entre si como por exemplo um sólido cristalino o qual é composto por muitos núcleos e um número maior ainda de elétrons. Para descrever estes sistemas, é necessário a utilização das equações da mecânica quântica, como por exemplo, a equação de Schrödinger, dada por:

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{\mathbf{H}}$  é o operador Hamiltoniano,  $E$  é a energia total e  $\Psi$  é a função de onda, que contém todas as informações desejadas do sistema.

Considerando um sólido cristalino, podemos expressar o Hamiltoniano, em unidades atômicas, da seguinte forma

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.2)$$

onde  $M_A$  é a massa do núcleo e  $Z_A$ , sua carga,  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  são as posições dos elétrons e,  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{R}_B$  as posições dos núcleos. O primeiro termo corresponde a energia cinética dos elétrons, o seguinte a energia cinética dos núcleos, o terceiro e o quarto correspondem a energia de interação elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, e o último termo representa a energia de interação elétron-núcleo.

A equação 2.2, não possui soluções analíticas para muitos corpos, que é o caso de qualquer sólido cristalino, fazendo-se necessário aproximações para descrição do hamiltoniano. Neste caso, a primeira aproximação a ser implementada é a aproximação de Born-Oppenheimer [67], que será discutida a seguir.

### 2.3.2 Aproximação de Born Oppenheimer

Como visto na seção anterior, existem termos na equação 2.2, onde não são possíveis a solução analítica. É necessário aproximações para simplificar estes termos. Uma delas é a aproximação de Born Oppenheimer. Esta aproximação consiste no desacoplamento entre o movimento nuclear e eletrônico, visto que a massa de qualquer núcleo, é sempre muito maior que a dos elétrons ligados a ele. Esta aproximação dá-se também, devido a velocidade eletrônica ser muito maior que a nuclear, assumindo o referencial do centro de massa de um sistema de núcleos como aproximadamente em repouso. Assim, considera-se separadamente esses movimentos, podendo determinar o movimento do elétron submetidos a potenciais referentes aos núcleos em equilíbrio. Sendo assim, o termo de energia cinética do núcleo é nulo e o penultimo termo, relacionado a repulsão nuclear, torna-se constante, desta forma temos:

$$\hat{\mathbf{H}}_T = \hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N, \quad (2.3)$$

onde  $\hat{\mathbf{V}}_N$  é interação entre núcleos, e é constante, e  $\hat{\mathbf{H}}_e$  é o hamiltoniano eletrônico, descrito por:

$$\hat{\mathbf{H}}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}. \quad (2.4)$$

É importante salientar, que  $\hat{\mathbf{H}}_e$  comuta com as posições atômicas, ou seja,  $[\hat{\mathbf{H}}_e, \mathbf{R}] = 0$ , o que nos mostra que é possível determinar os autovalores do hamiltoniano eletrônico para determinadas posições nucleares, ou seja:

$$\hat{\mathbf{H}}_e \psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

onde  $\psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica, que contém a informação a respeito do movimento dos elétrons, e  $E_e(\mathbf{R})$  a energia eletrônica, ambas dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Isto implica que para diferentes arranjos nucleares,  $\psi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  será uma função distinta de coordenadas eletrônicas, com coordenadas nucleares implícitas. Portanto, podemos escrever a energia total do sistema como:

$$E(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (2.6)$$

A constante que representa a repulsão entre os núcleos, apenas foi somada a energia total. Nota-se a separação entre o movimento eletrônico e nuclear, esta separação recebe a denominação separação de Bohr-Oppeinheimer.

### 2.3.3 A teoria Funcional da Densidade

Diversos teóricos empenharam-se em descrever um sistema de muitos corpos. A contribuição de Bohr-Oppeinheimer foi muito importante para o estudo teórico e, com ele, outros métodos surgiram paralelamente. Um desses, utilizados ainda nos dias atuais é o de Hartree-Fock. O método de Hartree, foi um dos pioneiros a propor uma metodologia para resolver o problema. Hartree propôs, para solução do problema eletrônico, uma forma específica para função de onda multieletrônica, na qual, os elétrons são considerados partículas não interagentes. Semelhante ao proposto por Drude e Sommerfeld para descrever a condução eletrônica [68]. Assim sendo, a aproximação de Hartree torna o problema de  $N$  corpos, em  $N$  problemas de um corpo, desacoplando o movimento dos  $N$  elétrons do sistema [69, 70]. Outro método antecessor e bastante importante para a DFT foi proposto por Thomas e Fermi em 1927. Ambos pesquisadores, desenvolveram um modelo baseado somente na densidade eletrônica [71, 72]. A tentativa era aproximar a distribuição eletrônica nos átomos em uma densidade de elétrons. Apesar da baixa qualidade das previsões para sistemas reais, tal modelo foi precursor da DFT.

A teoria funcional da densidade também é baseada na densidade eletrônica como uma variável básica. Ao invés de utilizar a função de onda de muitos elétrons, a densidade eletrônica possibilita descrever as propriedades de um sistema eletrônico como um efeito de grupo. Assim através da DFT é possível estudar sistemas complexos, como átomos pesados, moléculas, superfícies ou sólidos. O formalismo desta teoria foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn [73], que serão explicitados na seção seguinte.

### 2.3.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn desenvolveram dois teoremas que são a base da DFT. O primeiro diz: “*A densidade eletrônica do estado fundamental determina de forma unívoca o potencial externo sentido pelos elétrons*”. Este teorema mostra que não há dois potenciais externos diferentes que determinem a densidade eletrônica no estado fundamental. Supomos para o caso não-degenerado dois potenciais externos,  $v_1(\mathbf{r})$  e  $v_2(\mathbf{r})$  diferentes. Pela equação de Schrödinger, ambos determinam  $\Psi_1, E_1$  e  $\Psi_2, E_2$  respectivamente, assim como a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  comum aos dois. A energia total é o valor esperado do hamiltoniano, conforme equação 2.7,

$$E_v = \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathbf{V}}_{ext} + \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.7)$$

Onde  $\hat{\mathbf{V}}_{ext}$  é o operador potencial externo,  $\hat{\mathbf{T}}$  é o operador energia cinética e  $\hat{\mathbf{V}}_{ee}$  é o operador referente a repulsão entre os elétrons. O valor esperado do potencial externo aos

elétrons, por ser local, é dado por:

$$\int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r,$$

para  $E_1$ , tem-se que:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{\mathbf{H}}_{v_1} | \Psi_1 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_1 | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi_1 \rangle, \quad (2.8)$$

e para  $E_2$  tem-se que:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{\mathbf{H}}_{v_2} | \Psi_2 \rangle = \int v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_2 | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi_2 \rangle. \quad (2.9)$$

$E_1$  é energia do estado fundamental, ou seja, ela é o menor valor esperado de  $\hat{\mathbf{H}}_{v_1}$ , sendo assim,

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{\mathbf{H}}_{v_1} | \Psi_2 \rangle, \quad (2.10)$$

onde,

$$\langle \Psi_2 | \hat{\mathbf{H}}_{v_1} | \Psi_2 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_2 | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi_2 \rangle. \quad (2.11)$$

Adicionando mais ou menos  $v_2(\mathbf{r})$  no primeiro termo da equação 2.11 podemos reescrever a equação 2.10 da seguinte forma:

$$E_1 < \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})]d^3r + \int v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_2 | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi_2 \rangle. \quad (2.12)$$

A soma dos dois últimos termos corresponde a  $E_2$ , logo  $E_1$  pode ser escrito como:

$$E_1 < \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})]d^3r + E_2, \quad (2.13)$$

e de forma análoga  $E_2$  pode ser escrito como:

$$E_2 < \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})]d^3r + E_1; \quad (2.14)$$

Somando as duas relações ocorre um absurdo matemático, conforme equação a seguir,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (2.15)$$

Portanto, fica claro que dois potenciais externos diferentes não resultam na mesma densidade eletrônica para o estado fundamental. Mostra-se que há uma correspondência

única entre a densidade do estado fundamental ( $\rho(\mathbf{r})$ ) e o potencial externo ( $v_{ext}$ ).

O segundo teorema diz que: “A energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional da energia  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ , e obedece ao princípio variacional”. O funcional de energia tem um valor mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental. Minimizando o funcional é possível obter a densidade eletrônica do estado fundamental, conforme equação 2.16:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathbf{V}}_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK} + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr, \quad (2.16)$$

onde  $F_{HK}$  é o funcional da densidade eletrônica de Hohenberg-Kohn e é universal. Pode-se observar, que a energia atinge o valor mínimo do estado fundamental para a densidade eletrônica do estado fundamental correspondente a  $V_{ext}$ . Assim sendo,  $E_{V_{ext}}[\rho_0]$  é necessariamente menor ou igual a  $E_{V_{ext}}[\rho']$  limitada a condição,

$$N[\rho] = \int \rho(r) dr = N. \quad (2.17)$$

Sendo assim, a energia para qualquer densidade eletrônica  $\rho'$  diferente da densidade eletrônica do estado fundamental, será maior ou igual, necessariamente, que a energia do estado fundamental.

É possível encontrar a solução do problema eletrônico com o método da DFT, especificando o sistema ( $V_{ext}(\mathbf{r})$ ). Onde  $\rho_0(\mathbf{r})$  é a função densidade eletrônica do estado fundamental do sistema e deve se minimizar  $E(\rho, V_{ext})$  em relação a ela. A energia total do estado fundamental será  $E_0(\rho_0, V_{ext})$ . Este método permite calcular todos observáveis, sendo funcionais da densidade eletrônica no estado fundamental, entretanto, ainda não sabe-se uma forma prática de fazê-lo. Para isso, foram propostas soluções para estes problemas através das equações de Kohn-Sham. um esquema que conecta as perspectivas da função de onda e da densidade eletrônica para obter um método prático.

### 2.3.5 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham não funcionam exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas apresentam um tipo particular de função de onda, os orbitais de partícula única. Desta forma, a DFT trata esse contexto como teoria de partícula única, assim sendo, o funcional de troca e correlação são incluídos para considerar o efeito de muitos corpos. Essas equações consistem em um sistema autoconsistente de equações. Para  $\rho_0$  a



energia será a do estado fundamental. O funcional universal da densidade eletrônica é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos, ou seja,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.18)$$

Na equação 2.18,  $T[\rho]$  divide-se em  $T_s[\rho]$  que é a energia cinética de um gás de partículas não interagentes e  $V_c[\rho]$  é a energia de correlação dinâmica que fará parte de  $E_c[\rho]$  (energia de correlação).  $U[\rho]$  é o potencial de interação elétron-elétron, e é reescrito como a soma de  $U_H[\rho]$  (potencial eletrostático de Hartree) e  $V_x[\rho]$  (interação de troca e os efeitos de correlação) presentes em  $U[\rho]$ .  $E_{xc}[\rho]$  é o termo que contém a energia de troca, correlação, correção ao potencial de Coulomb clássico para a auto-interação e uma porção relacionada a diferença entre a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagens e interagentes. Reescrevendo o funcional da energia total 2.16 do estado fundamental [71], temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.19)$$

substituindo o termo de Hartree [74], fica:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.20)$$

O termo  $T_s[\rho]$  pode ser expresso em termos de orbitais de partícula única  $\psi_i(\mathbf{r})$  de um sistema não-interagente com densidade  $\rho$  satisfazendo a correspondente densidade total:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \text{ com } \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{r}. \quad (2.21)$$

Tornando assim possível escrever  $T_s[\rho]$  como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Esta é a energia cinética total para um sistema de partículas não-interagentes. Onde os orbitais  $\psi_i(\mathbf{r})$  são funcionais de  $\rho$ , e  $T_s$  torna-se funcional implícito da densidade  $T_s[\rho] = T_s[\psi_i[\rho]]$ , com dependência sobre todos os orbitais ocupados, onde esses apresentam uma dependência sobre a densidade. Esses orbitais de partícula única recebem o nome de

orbitais de Kohn-Sham, e devem ser ortonormais, ou seja:

$$\int (\psi_i(\mathbf{r}))^* (\psi_j(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.23)$$

que é equivalente ao vínculo de conservação do número de partículas (equação 2.17).

Utilizando o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn é possível obter a densidade eletrônica através da minimização do funcional total do sistema em relação a densidade eletrônica. Para isso, utiliza-se o método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. A ortonormalidade é representada de forma a ser nula, quando satisfeita. Multiplica-se uma constante indeterminada  $\mu$  (multiplicador indeterminado de Lagrange) para que a conservação do número de partículas seja introduzida e, em seguida, é adicionado ao produto resultante do funcional a ser minimizado. Assim, é necessário que o mínimo da equação 2.20 tenha seu diferencial igual a zero,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\}_\rho = 0, \quad (2.24)$$

de forma equivalente,

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \xi(\mathbf{r}) + \frac{\delta_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.25)$$

onde:

$$\xi(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.26)$$

e também,

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}. \quad (2.27)$$

Essa última equação representa o potencial de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos de densidade  $\rho$  e  $\mu$  passa a ser diretamente associado ao vínculo  $\int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ . A equação 2.25 mostra que a mesma densidade que minimiza o funcional de energia de Hohenberg-Kohn, pode ser obtida a partir dos zeros do operador que está no integrando da mesma equação. Ou seja,

$$V_{eff}^{KS} = \xi(\mathbf{r}) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}, \quad (2.28)$$

que é dado por:

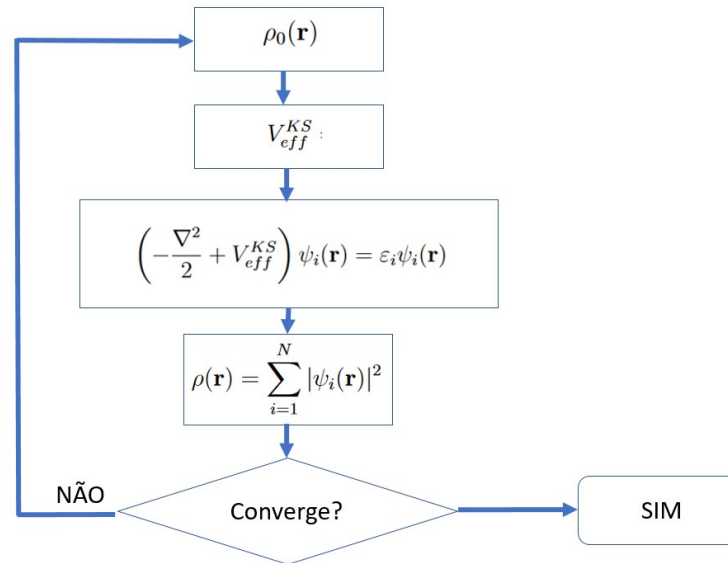
$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d(\rho \varepsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}. \quad (2.29)$$

Escrevendo o potencial  $V_{eff}^{KS}$  significa que pode ser obtida através da equação 2.21 a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N elétrons. Sendo que  $\psi_i$  corresponda ao conjunto das N soluções de mais baixa energia de partícula única, podemos escrever:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS}\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

As equações 2.21, 2.28 e 2.30 são denominadas de equações de Kohn-Sham.  $\psi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i$  os autovalores de Kohn-Sham. Para solucionar as equações de Kohn-Sham precisa-se de uma forma auto-consistente, a figura 2.2 ilustra este método.

Figura 2.2 - Método auto-consistente de Kohn-Sham.



Fonte: elaborado pelo autor.

A figura 2.2 mostra que no primeiro passo propõe-se uma densidade inicial  $\rho_0(\mathbf{r})$ , depois constrói-se um potencial efetivo, determina-se os orbitais de Kohn-Sham, através da resolução da equação 2.30 no terceiro passo, calculando assim uma nova densidade eletrônica, como indicado no quarto passo. A partir desde passo, caso a nova densidade e a densidade inicial converjam, a partir de critérios pré estabelecidos, chegamos a densidade do estado fundamental. Caso contrário o ciclo recomeça e a densidade calculada será a

nova densidade inicial até que ocorra convergência.

Assim que é obtida a densidade eletrônica do estado fundamental pelo método auto-consistente, a energia eletrônica será dada a partir da equação 2.20 e, utilizando a relação da equação 2.28 onde podemos igualar o potencial externo ao potencial efetivo subtraíndo dos últimos dois termos da equação, obtem-se:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{eff}^{KS} d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho]. \quad (2.31)$$

Multiplicando cada termo por  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  e integrando em relação a  $\mathbf{r}$  e ainda, somando sobre  $i$ , a equação 2.31 fica:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho], \quad (2.32)$$

onde a soma ocorrerá sobre todos os estados ocupados, contudo, apenas no primeiro termo do lado direito da equação.

Utilizando este método podemos substituir o problema de muitos corpos, por um problema de partícula única. É essencial o funcional de troca e correlação para esse método e sua utilidade prática depende de encontrar aproximações suficientemente simples e precisas para precisão requerida. Achar este funcional com uma boa aproximação para a troca e correlação é a maior fonte de erro da DFT, dentre as aproximações, há a aproximação de densidade local (LDA - *Local density Approximation*) [75] e vários tipos de aproximações de gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation* [76]).

### 2.3.6 Funcionais

É necessário, para o uso prático da DFT um funcional de troca e correlação. Neste termo estão incluídas as interações que não estão nos demais termos. O termo de troca ocorre por conta da necessidade da onda multieletrônica ser antissimétrica, devido a troca de coordenadas entre dois elétrons. O termo de correlação aparece por causa do movimento correlacionado dos elétrons, onde a posição de um elétron depende da posição outros. O funcional de troca e correlação pode ser descrito de forma geral como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}([\rho(\mathbf{r})], \mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

onde o termo multiplicando a densidade eletrônica no integrando é a densidade de troca e correlação. A equação 2.33 pode ser dividida em uma soma de um termo de troca e outro do correlação, conforme equação 2.34,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.34)$$

A obtenção do termo de troca exato é dado através do método de Hartree-Fock. Entretanto, o termo de correlação eletrônica não pode ser determinado de forma exata, necessitando de aproximações. Os dois tipos mais comuns de aproximações são o de LDA (aproximação de densidade local, do inglês - *local-density approximation*) e GGA (aproximação do gradiente generalizado, do inglês *generalized gradient approximation*). No primeiro caso, escreve-se  $\varepsilon_{xc}$  como a energia por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ . Considera-se que uma região infinitesimal do sistema não-homogêneo pode ser tratado, localmente, como um gás de elétrons homogêneo. Assim, a energia de troca e correlação do sistema é dada pela de um gás de elétrons homogêneo, desta forma, pode ser escrita como,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}[\rho(\mathbf{r})], d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

onde  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica no ponto  $\mathbf{r}$  e  $\varepsilon_{xc}^{homo}$  é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. O gás de elétrons não homogêneo é tratado como homogêneo numa região infinitesimal ao redor da posição  $\mathbf{r}$ , assim pode-se determinar a densidade de energia de troca e correlação. Nessa região considerada homogênea a densidade é constante, logo  $\rho(\mathbf{r}) = \rho$ . O potencial de troca e correlação é escrito conforme equação 2.36,

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\mathbf{r}))]}{\partial\rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial\varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial\rho(\mathbf{r})}; \quad (2.36)$$

O termo de troca vem do método de Hartree-Fock, para o caso de um gás de elétrons homogêneo, conforme equação 2.37,

$$\varepsilon_x^{homo}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.37)$$

De forma geral, a LDA divide o sistema em diversos blocos volumétricos infinitesimais onde, nesses blocos, a densidade pode ser considerada constante. A contribuição individual

de cada parte na energia total de troca e correlação é similar a de um volume idêntico preenchido com um gás homogêneo de elétrons, com a mesma densidade que aquela do sistema original no infinitésimo considerado.

Por outro lado, além de considerar o valor de densidade eletrônica no ponto  $\mathbf{r}$ , a GGA considera também o gradiente no ponto onde está sendo calculada a energia de troca e correlação. Para este caso, o funcional e o potencial para a aproximação de troca e correlação podem ser escritos como as equações 2.38 e 2.39, respectivamente,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (2.38)$$

$$V_{xc}^{GGA} = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial\rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\mathbf{r})} - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial\nabla\rho(\mathbf{r})} \right), \quad (2.39)$$

onde para a função  $f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)$  (no integrando da equação 2.38) não há uma definição específica, contudo, diferentes funções vem sendo propostas. Neste ponto, usaremos de algumas funções específicas que estão sendo utilizadas por diversos autores, como a que levou ao desenvolvimento do funcional PBE (em homenagem aos autores Perdew, Burke e Ernzerhof [76]), [77–79]. O PBE tem como fundamento uma simplificação da parametrização proposta por Perdew e Wang (PW91) [80]. Ele é utilizado para satisfazer o máximo possível de condições exatas. Os funcionais do tipo GGA, como o caso do PBE, são utilizados para uma grande quantidade de materiais, fornecendo a maioria das propriedades estruturais com um erro entre 1% a 3%. Contudo, para alguns materiais pode subestimar algumas propriedades elétricas como o *bandgap* [81]. Outra possibilidade são os funcionais híbridos, estes são obtidos pela combinação do termo de troca exato (método de Hartree-Fock) com potenciais locais e semi-locais da DFT (LDA ou PBE), baseando-se nos conceitos de conexão adiabática de Harris e Kümmel [82, 83], conforme equação 2.40,

$$E_x = \int_0^1 d\lambda E_x^\lambda \approx E_x^{GGA} + \lambda(E_x^{HF} - E_x^{GGA}), \quad (2.40)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro de acoplamento. Para os funcionais híbridos, o termo da correlação eletrônica é calculado individualmente e não necessariamente obedecem o conceito da conexão adiabática. Os dois funcionais híbridos utilizados neste trabalho serão o B3LYP [84] e o HSE [85]. O B3LYP tem esse nome pois é um funcional que contém contribuições de Becke [84], três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance e ainda uma contribuição de Lee, Yang e Parr. Este funcional utiliza dos parâmetros de Becke

(B3) [86] para a parte de troca e o restante (LYP) para a correlação eletrônica. Ele pode ser escrito conforme equação 2.41 onde esta descrito as porções de contribuições. Ainda sobre o B3LYP é possível aplicar a correção chamada de D3, também conhecida como GRIMME [66] em homenagem a quem a implementou pela primeira vez. Esta é uma correção de dispersão de London que está inclusa como uma correção de Van der Waals, permitindo maior acurácia sobre este tipo de ligação, se a mesma estiver presente no sistema.

$$E_{xc}^{B3LYP} = [a_0 E_x^{RHF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA}] + [(1 - a_c) E_c^{VWN} - a_c E_c^{LYP}], \quad (2.41)$$

onde VWN [87] corresponde a descrição do gradiente não local para energia de correlação e B88 [86] para energia de troca, O termo LSDA corresponde a descrição da densidade de spin para os orbitais de Kohn-Sham na expressão de troca. O funcional VWN foi parametrizado por Vosko, Wilk e Nisair [87] para descrição da densidade eletrônica com suas respectivas interações e correlações. Os parâmetros “a” são para ajustar as energias de atomização molecular, obtidos de forma empírica com os valores sendo:  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  e  $a_c = 0.81$ .

O outro funcional utilizado, o HSE recebe esse nome por conta de seus desenvolvedores: Heyd, Scuseria e Ernzerhof [85]. Este, estende o funcional PBE, misturando somente a parte de curto alcance (SR) da integral de troca da teoria de Hartree-Fock.

$$E_{xc}^{HSE} = a E_x^{SR-HF} + a(1 - a) E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.42)$$

onde na equação 2.42 o termo  $E_x^{SR-HF}$  é a parte de curto alcance para a troca de Hartree-Fock. Neste caso, para o HSE o coeficiente de mistura é  $a = 0.25$ , determinado pela teoria da perturbação. [85] [76].





### 3 DETALHES DOS CÁLCULOS

Os cálculos de primeiros princípios são realizados usando a DFT para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do  $\text{MgMoO}_4$  e  $\text{MgMoO}_4\text{H}_2\text{O}$ . Nesse trabalho usou-se o funcional puro PBE [76] e os funcionais híbridos B3LYP, B3LYP-D3 [66,86,88] e HSE [85] no software CRYSTAL17 [28]. O uso destes funcionais se justifica para comparação entre suas características de aproximação apresentadas na seção 2.7, e assim conferem características específicas segundo suas aproximações. O pacote CRYSTAL17 executa cálculos *ab initio* do estado fundamental de energia, gradiente de energia, função de onda eletrônica e propriedades de sistemas periódicos [28]. Podem ser usadas equações de Hartree-Fock ou Kohn Sham, que adotam um potencial de troca e correlação seguindo os postulados da teoria funcional da densidade.

Escolhemos utilizar os funcionais citados com a intenção de comparar os resultados e escolher o com melhor desempenho para estudar de forma detalhada as propriedades do composto. Para a escolha, realizamos testes de convergência, cálculo da estrutura, modos vibracionais e *band gap*.

Os resultados apresentados foram calculados no cluster de computadores do Laboratório de Simulação Molecular da UNESP/Bauru, onde disponibilizamos de 64 núcleos, podendo ou não rodar as simulações em paralelo.

Serão investigadas propriedades ópticas e elétricas do bulk. Tais estudos buscam verificar a aplicabilidade em células solares de terceira geração e/ou fotocatalise. As estruturas foram simuladas inicialmente de forma periódica a partir da repetição tridimensional da célula primitiva do  $\text{MgMoO}_4$ . Sendo os parâmetros de rede e ângulos internos adotados os informados na tabela 2.1 e 3.2 e as posições internas conforme tabela 3.1. Feito isso a estrutura foi otimizada, permitindo a variação dos parâmetros de rede e relaxamento dos íons da rede. Para este procedimento foram empregadas as palavras chaves, “OPT” e “OPTGEON” na primeira seção do *input* como pode ser visto no Apêndice A. Estas *Keywords* implementam o processo de otimização da geometria da estrutura cristalina e relaxação do sistema como descrito.

Tabela 3.1 - Posições internas dos átomos no MgMoO<sub>4</sub>

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Mo	0.5000	0.2510	0.5000
Mo	0.7291	0.5000	0.0957
Mg	0.5000	0.1784	0
Mg	0.7996	0.5000	0.6431
O	0.5415	0.1533	0.3040
O	0.3587	0.3561	0.3912
O	0.8587	0.5000	-0.0391
O	0.6337	0.3448	0.0283
O	0.2983	0	0.3551

Fonte: Bakakin *et al* [49]Tabela 3.2 - Posições internas dos átomos no MgMoO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Mo	0.258	0.121	0.251
Mg	0.359	0.292	-0.194
O	0.374	0.362	0.122
O	0.364	-0.128	0.167
O	0.365	0.234	0.505
O	-0.071	0.024	0.212
O	0.096	0.476	-0.221
H	0.123	0.649	-0.198
H	-0.040	0.422	-0.181

Fonte: Amberg *et al* [50]

Neste trabalho foram utilizados funções de base “*all electron*”, ou seja, que tenham todos os orbitais descritos. Sendo que a descrição destes orbitais adotada nas funções de base implementadas é do tipo gaussiana. Existem diferentes funções de base para o mesmo átomo, assim foram realizados testes com diferentes bases para a escolha da que melhor descreve nosso sistema do ponto de vista estrutural. Sendo assim foram escolhidas as seguintes bases: Para o Magnésio foi utilizado a base gaussiana de Peintinger *et al* [89], para o molibdênio a base de Laun *et al* [90] e para o oxigênio de Heifets *et al* [91] (todas disponíveis no site do “*CRYSTAL*”). O processo de cálculo é baseado na auto

consistência para a minimização da energia total do sistema. Neste processo deve-se propor uma densidade eletrônica inicial e sobre esta impor a solução do hamiltoniano de Kohn-Sham até que se alcance a convergência, ou seja, até que a densidade eletrônica  $\eta(r)$  não sofra alteração significativa de uma interação para a seguinte.

Nestes cálculos periódicos, o *CRYSTAL* utiliza de dois sistemas de coordenadas: SC (*symmetrized crystallographic*), que é o conjunto básico para um sistema cristalino e o RV (*redundant valence*). O SC não atende muito bem os requisitos dos sistemas covalentes onde existe uma forte conexão entre os graus de liberdade e a deformação elástica [92]. Por outro lado, a utilização de coordenadas RV pode, melhorar o processo de otimização em sistemas moleculares [93, 94] e em cristais.

Os cálculos foram conduzidos com o critério de energia controlados por cinco parâmetros adicionados por meio da *keyword*, "TOLINTEG"(10<sup>-8</sup>, 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-8</sup>, 10<sup>-16</sup>), que representam a sobreposição e correlação das integrais de Coulomb, a sobreposição para as integrais de troca de Hartree Fock e a pseudo-sobreposição que nos diz o grau de precisão que será utilizado nos cálculos. Assim quanto maiores os valores dos expoentes (número inseridos junto a *keyword*) maior será a acurácia dos calculos. Para os sistemas 3D, se faz necessário gerar uma grade proporcional de k-points (4X4) no espaço recíproco, de acordo com o método Pack-Monkhorst, para este fim utilizamos a *keyword* [95] ("*SHRINK*"). O "*MAXCYCLE*" é a quantidade de ciclos máximos para o SCF (*self-consistent-field*) sendo que se a energia não convergir antes disso, o cálculo é encerrado. Em cada respectivo ciclo, a palavra chave "*FMIXING*" produz a mistura entre a matriz de Fock e Kohn Sham do ciclo anterior. Estes parâmetros são inseridos no *input* após a geometria do sistema e suas respectivas bases, e mais detalhadamente como esta disposto no *input* pode ser observado no apêndice A.

As simulações terminam quando há convergencia em energia dos sistemas estudados de acordo com os critérios descritos acima. Há que se observar no arquivo ".out" se a estrutura não foi comprometida no processo de otimização. Caso isso aconteça podem ocorrer a não convergência ou uma falsa convergência para um resultado não físico para a estrutura em estudo.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Estrutura de bandas (BAND) e densidade de estados (DOS) da fase monoclinica do molibdato de magnésio

Os cálculos do molibdato de magnésio foram conduzidos com os funcionais citados anteriormente, PBE, B3LYP, B3LYP-D3 e HSE. A escolha da aproximação de Grimme (D3) apenas para o B3LYP é justificada pelo desempenho do mesmo ao descrever o composto, onde a correção melhora a localização dos orbitais em energia, permitindo uma descrição mais precisa do sistema. Foi efetuado um cálculo de *band gap* e comparado com valores experimentais [1]. O *band gap* refere-se ao intervalo entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução. Como ponto de partida, a célula unitária do  $\text{MgMoO}_4$  foi otimizada permitindo a variação dos parâmetros de rede e dos parâmetros internos por meio de relaxamento dos íons, ou seja, permitindo que o sistema seja otimizado desde as posições internas de cada íon, sem perder a simetria do sistema. O intuito deste primeiro cálculo é descartar os funcionais cujos resultados divergem em mais de 15% dos valores experimentais encontrados na literatura. Este valor foi escolhido com propósito de guiar a escolha do funcional, visto que qualquer *band gap* que desvie desses 15% não indicam uma boa descrição da estrutura eletrônica. A tabela 4.1 apresenta os valores de *band gap* que foram obtidos teoricamente, comparados com o obtido experimentalmente por Spasskii *et al* [1]. As condições de cálculo foram as mesmas para todos os funcionais utilizados e por conseguinte, podem ser comparados.

Tabela 4.1 - Valores de *band gap* obtidos para cada molibdato de magnésio monoclinico com os diferentes funcionais, comparado ao valor experimental encontrado na literatura [1].

B3LYP(eV)	B3LYP-D3(eV)	HSE(eV)	PBE(eV)	Spasskii [1](eV)
5,45	5,40	5,30	3,67	5,40

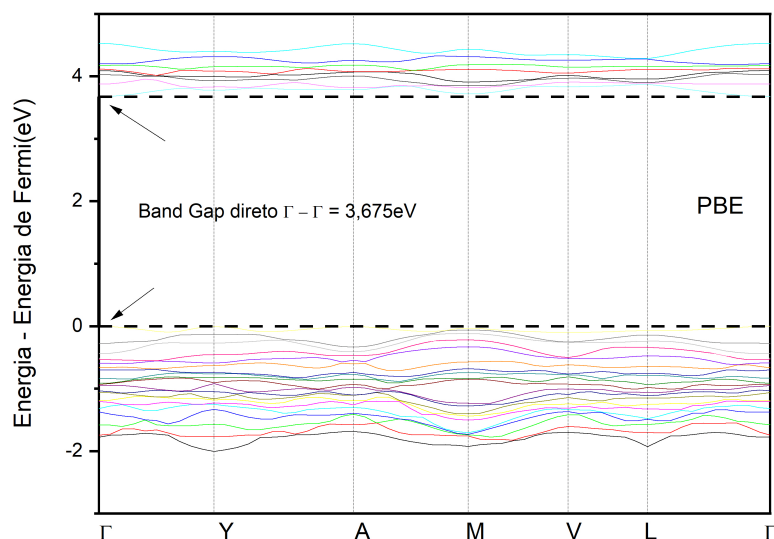
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir destes dados, observa-se que o funcional PBE não mostrou-se indicado para estes cálculos, devido a divergência entre seu valor numérico teórico e o experimental. A escolha de descartar os resultados com divergência maior que 15% é puramente nossa, sendo este um parâmetro que adotamos para escolha do funcional. A razão pela qual escolhemos o valor de 15% é decorrente de estabelecer uma divergência que não fosse muito grande, e que não fosse tão restritiva. Assim, erros fora deste parâmetro serão considerados maiores que os obtidos em medidas experimentais para este sistema.

O resultado de *band gap* indica que o PBE não foi eficiente para descrever de forma satisfatória nosso modelo. Isso se deve muito ao fato de que os demais funcionais já possuem correções que melhor localizam os estado “d” do molibdênio que o PBE. Com o intuito de melhor avaliar as bandas de valência e condução próximos a zona proibida (*band gap*) e também os processos de transições eletrônicas, realizamos o cálculo de estrutura de bandas os quais podem ser observados a seguir, nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

Na figura 4.1, é mostrado um transição do tipo direta da banda de valência para a banda de condução, ou seja, que ocorre dentro de um mesmo ponto k da rede primitiva. O intervalo de banda, que diverge do valor experimental, é de 3,67eV, como citado também na tabela 4.1. Esse resultado por si só foi o suficiente para descartarmos o uso do funcional PBE e procurar-mos funcionais híbridos. Isso de forma algumas desqualifica o PBE, ele é o menos qualificado para nosso estudo de acordo com os critérios adotados neste trabalho. Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4, observamos o mesmo padrão de *k-points*, que o da figura 4.1, no entanto, os cálculos com os três funcionais (B3LYP, B3LYP-D3 e HSE) mostraram uma transição indireta no *band gap*. Esta transição ocorre preferencialmente entres os *k-points* Y -  $\Gamma$  .

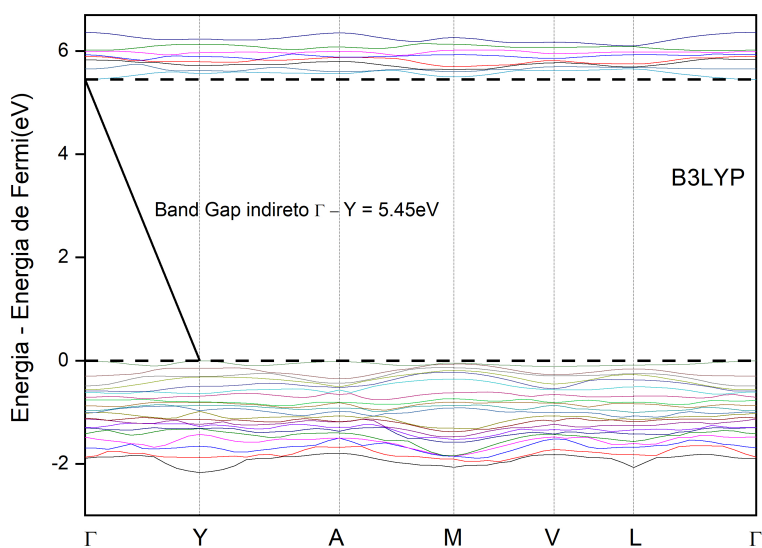
Figura 4.1 - Cálculo da estrutura de bandas do  $MgMoO_4$ , utilizando o funcional PBE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

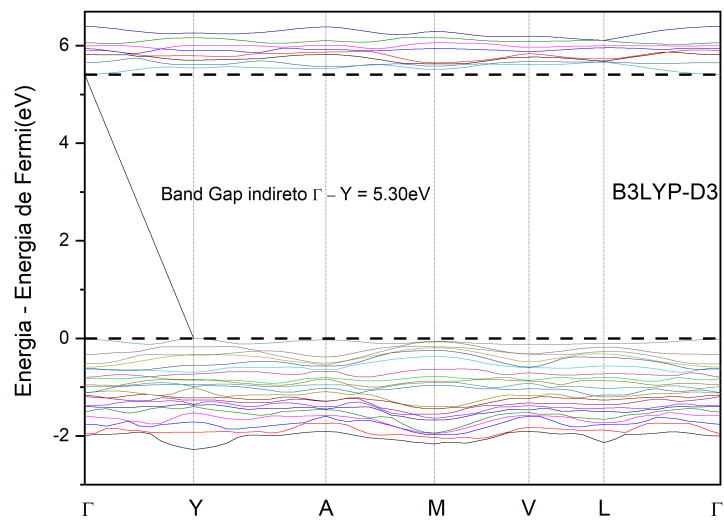
Esta mudança de transição direta, para indireta é acompanhada da elevação do *band gap* de 3,67 para 5,3 eV, no HSE e no B3LYP-D3 e 5,46 eV para o B3LYP. Nota-se também, que o cálculo realizado com PBE divergiu dos outros, não só no valor do *band gap*, como no fato da transição entre a banda de valência e condução ser direta entre  $\Gamma - \Gamma$  como mostra figura 4.1. Essas diferenças podem ser oriundas do método de aproximação por gradiente generalizado. Este é um importante indicativo que para nosso cálculo, o PBE não fornecerá dados precisos, para descrever a estrutura real do  $\text{MgMoO}_4$ . Este fato mostra que no caso do molibdato de magnésio as correções sobre os orbitais seriam determinantes para melhor resolver estrutura eletônica. Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 podemos ver as estruturas de bandas dos demais funcionais, onde as linhas cheias que conectam o topo da banda de valência e a base da banda de condução mostra o comportamento indireto da transição.

Figura 4.2 - Cálculo da estrutura de bandas do  $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP.



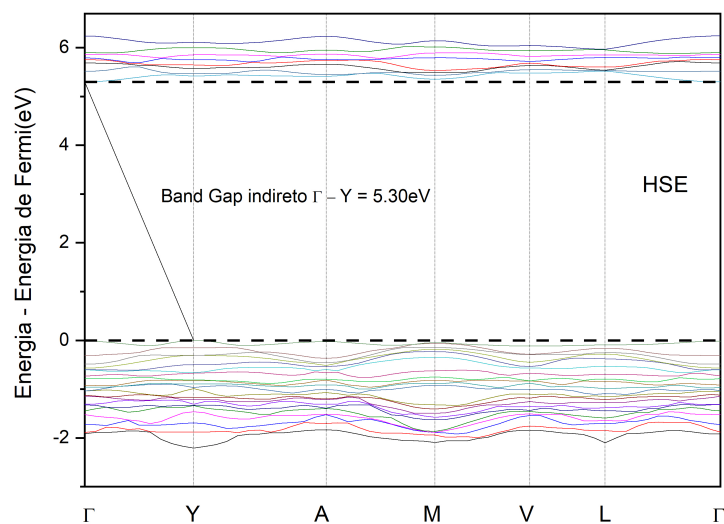
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.3 - Cálculo da estrutura de bandas do  $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.4 - Cálculo da estrutura de bandas do  $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional HSE.

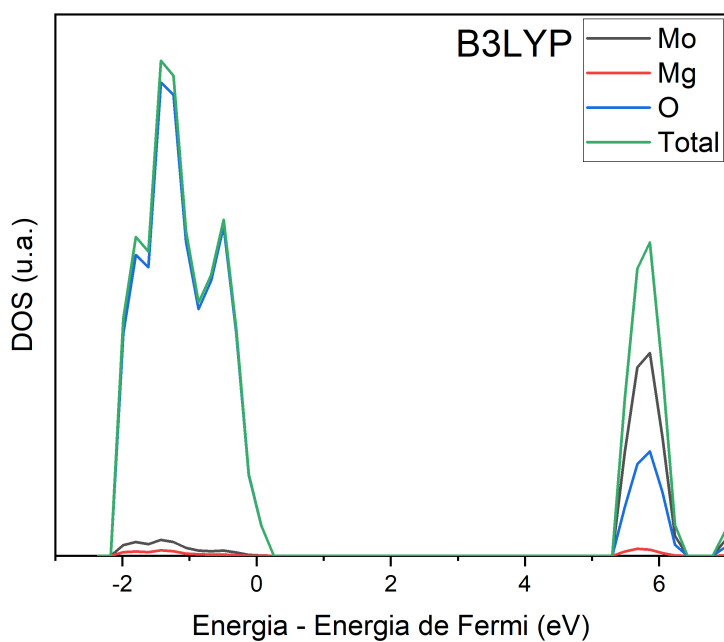


Fonte: Elaborado pelo autor.



Com intuito de melhor analisar as contribuições dos estado que formam as bandas de valência e de condução, calculamos também a densidade de estados (DOS - *Density of states*) total e parcial, TDOS e PDOS, respectivamente dos átomos utilizando os três funcionais híbridos, conforme apresentado nas figuras 4.5, 4.7 e 4.6.

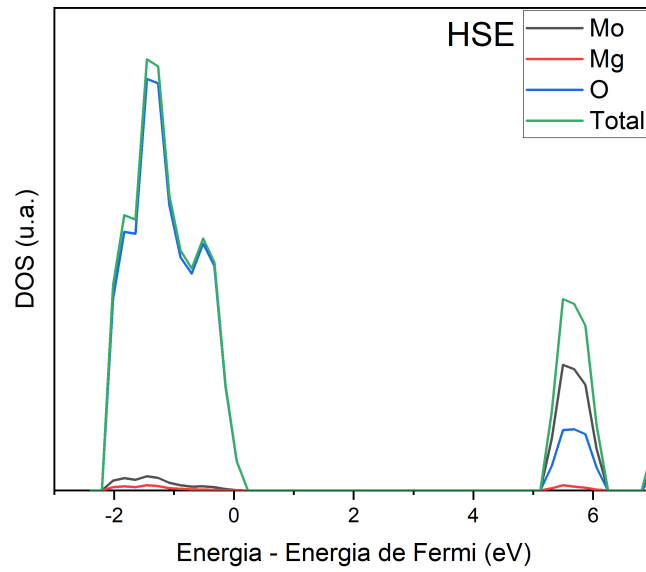
Figura 4.5 - Cálculo da densidade de estados do  $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

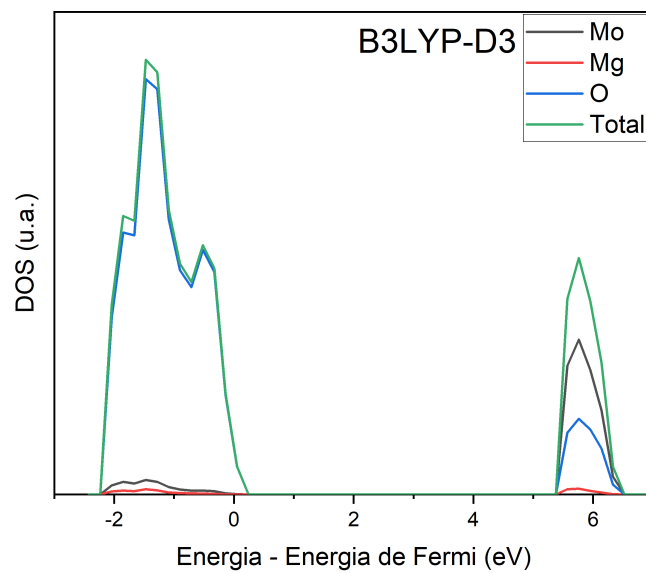
Nas densidades de estados projetadas observamos que ocorre a predominância absoluta da contribuição dos estados do oxigênio que neste caso corresponde aos orbitais p no topo da banda de valência [78,96]. Sendo este um fenômeno muito observado também para outros sistemas como as perovskitas [78,96]. Para a banda de condução observa-se a predominância dos estado do molibdênio, correspondente aos orbitais d, entretando com uma forte contribuição do oxigênio. Este comportamento é bastante similar para todos os funcionais, como pode ser observados nas figuras 4.5, 4.7 e 4.6.

Figura 4.6 - Cálculo da densidade de estados do  $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional HSE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

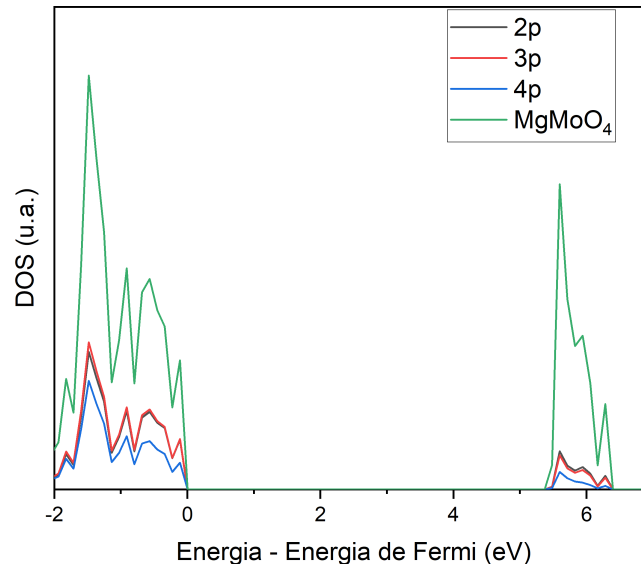
Figura 4.7 - Cálculo da densidade de estados do  $\text{MgMoO}_4$ , utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, podemos indicar que ocorre uma transição eletônica correspondente a um processo indireto entre o oxigênio no topo da banda de valência para majoritariamente o molibdênio na base da banda de condução. Nota-se também que na banda de condução há uma contribuição significativa do oxigênio, maior por exemplo, que no caso de perovskitas. As contribuições do Mg são pequenas tanto dentro da banda de valência quanto dentro da banda de condução. Porém mesmo com uma baixa contribuição, participam efetivamente do processo de transição. Assim a substituição do Mg por outros elementos pode levar a intensificação destas contribuições ou modificações no processo de transição, mas esta análise não é o objetivo do presente trabalho.. A comparação com as perovskitas aqui apresentada é uma referência a outros sistemas similares estudados pelo nosso grupo de pesquisa, CCAF (Crescimento de cristais avançados e fotônica - Universidade Federal de Pelotas, Instituto de Física e Matemática), e que servem de parâmetro para compreender o que estamos obtendo com nosso sistema atual [78, 96] visto que ainda há poucos trabalhos dedicados ao molibdato de magnésio na literatura, sejam estes em suas estrutura monoclinica ou triclinica.

Figura 4.8 - Cálculo da densidade de estados dos orbitais p do oxigênio, utilizando o funcional B3LYP-D3.

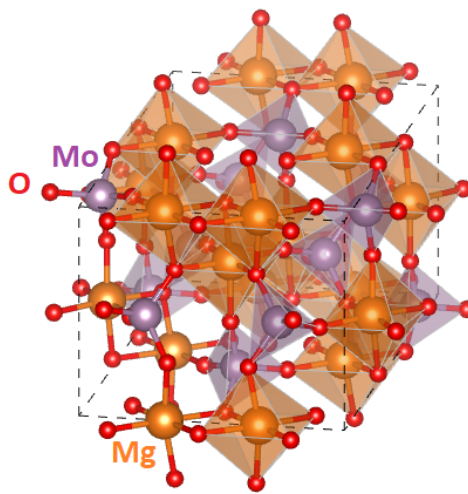


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinar quais orbitais são responsáveis pela densidade de estados próximo a zona proibida, calculamos a densidade de estados destes para todos os átomos. Eviden-

temente, assim como apresentando, apenas os átomos de oxigênio e molibdênio tiveram relevância nessas bandas. A figura 4.8 mostra a distribuição das densidades de estados para o átomo de oxigênio. É possível observar que na banda de valência, há contribuição em igual proporção do orbital 2p e 3p, e em menor intensidade do orbital 4p. Espera-se que neste tipo de materiais a contribuição seja quase que exclusiva do orbital 2p do oxigênio [97,98] , que é o orbital mais externo com elétrons disponíveis para estrutura eletrônica do oxigênio. Acreditamos, que devida a baixa simetria do composto, estejam ocorrendo estas sobreposições de orbitais, a figura 4.9 evidencia a falta de simetria.

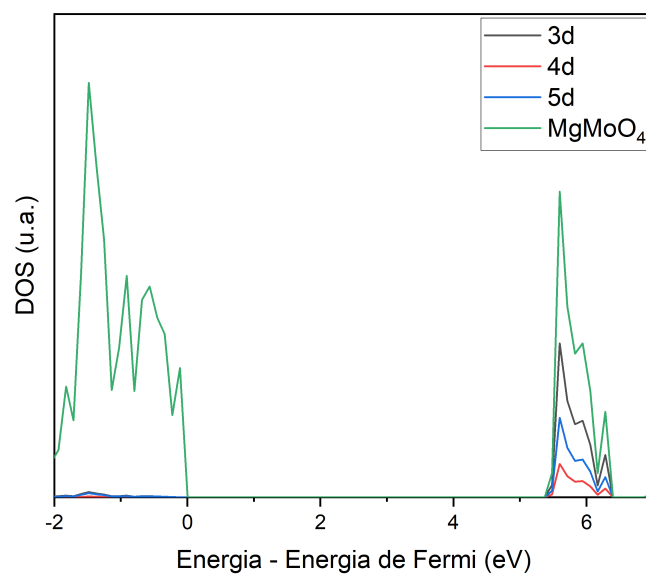
Figura 4.9 - Estrutura monoclinica do molibdato de magnésio



Fonte: Elaborado pelo autor.

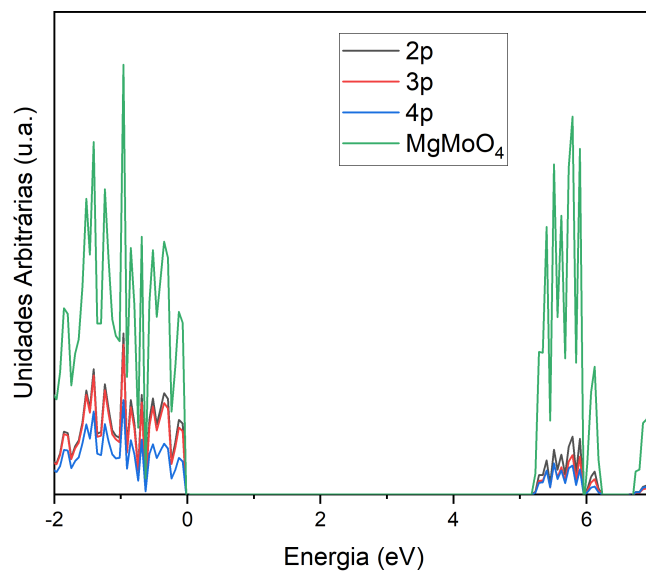
Por outro lado, na banda de condução, espera-se o orbital 4d com maior densidade de estados [99,100]. Entretanto, analisando a figura 4.10, vemos que em ordem decrescente os orbitais com mais intensidade são: 3d, 5d e 4d. Atribuímos este efeito anômalo também a estrutura altamente assimétrica. Contudo, para confirmar este resultado, utilizamos excepcionalmente para o DOS uma outra base. Para o oxigênio e magnésio utilizamos a base de Vilela Oliveira *et al* [101] e para o molibdênio a base de Laun e Bredow [102], mesmo autor da base já utilizada, porém mais recente de modo a confirmam estes resultados, visto que a mudança na descrição dos elétrons pela base pode levar a modificações em suas contribuições na densidade de estados. Assim, se o resultado for alterado significa que o observado é somente decorrente da base e não um resultado real.

Figura 4.10 - Cálculo da densidade de estados dos orbitais d do molibdênio, utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.11 - Cálculo da densidade de estados dos orbitais d do molibdênio, utilizando o funcional B3LYP-D3 e com base alternativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando outra base obteve-se um resultado similar, indicando que realmente para o molibdato de magnésio monoclinico, os orbitais se misturam na banda de valência e condução, gerando essa sobreposição que torna complexo desacoplar para determinar exatamente o comportamento dos orbitais nas extremidades das bandas. A figura 4.11 mostra a densidade de estados do orbital p do oxigênio com resultado similar ao já mostrado, indicando que a mudança da base não modificou o resultado.

Na figura 4.11 assim como na figura 4.8 não é possível definir qual orbital contribui com maior intensidade de forma definitiva na banda de valência nem na banda de condução. Podemos afirmar somente que, na banda de valência há predominância do orbital p do oxigênio e na banda de condução há predominância dos orbitais d do molibdênio, com uma presença significativa dos orbitais p do oxigênio.

## 4.2 Espectro Raman da fase monoclinica do molibdato de magnésio

Com a intenção de melhor compreender e estudar as estruturas do malibidato de magnésio foram também analisados os modos vibracionais do molibdato de magnésio com todos os diferentes funcionais, dispostos na tabela 4.2. Os resultados teóricos foram comparados com os obtidos experimentalmente por Coelho *et al* 2013 [2] e de forma complementar com [3], tanto de modo Raman quanto das representações irreduzíveis das vibrações de rede (irrep) podendo ser no nosso caso Ag que é unidimensional e simétrico em relação à rotação do eixo principal ou Bg que é unidimensional e antissimétrico em relação a rotação do eixo principal. Utilizando margem de erro de  $\pm 10\text{cm}^{-1}$ , o funcional B3LYP teve maior consistência na comparação com os demais. Demonstrando que o B3LYP, assim como para perovskitas, é bem consistente para determinar modos vibracionais de Schelitas como o molibdato de magnésio. Este tipo de comportamento do B3LYP pode não ser observado em outros sistemas com estruturas mais complexas, porém aparentemente para sistemas de alta e média simetria, este funcional parece ser adequado.

Os funcionais HSE e PBE tiveram um desempenho bastante satisfatório também, porém apresentando menos compatibilidade aos dados experimentais, com seis e cinco modos vibracionais respectivamente, que não corresponderam ao experimental. Entretanto, buscando otimizar os resultados utilizamos junto ao B3LYP a aproximação de Grimme, sendo possível notar que pra modos de mais baixas frequências o B3LYP-D3 apresenta uma maior coerência com o valor experimental, mas a partir da metade da tabela começa a ocorrer divergências mais acentuadas entre as frequências e/ou a irreduzibilidade. O parâmetro de  $10\text{ cm}^{-1}$  para mais ou para menos foi utilizado devido a realizarmos as simulações considerando uma estrutura em zero Kelvin. Logo os dados experimentais devem divergir de ao menos algo da ordem de “Kt” (constante de Boltzmann x temperatura).

Sendo assim, a divergência de  $10\text{ cm}^{-1}$  será aceitável para este estudo, podendo ser até um pouco maior, para modos com dispersão (do ponto de vista experimental - vibrações alargadas) e para os modos leves (*soft-modes*) presentes no início do espectro, os quais sofrem efeito da própria radiação de perturbação da linha do laser. A inexistência de algumas vibrações obtidas teoricamente, no espectro experimental são decorrentes da superposição de modos e falta de resolução espacial na detecção dos modos experimentalmente.

Todos os modos calculados, e experimentais estão presentes nas tabelas 4.2 e 4.3, onde os modos experimentais de Miller *et al* [3] estarão complementando os modos encontrados por Coelho *et al* o qual corresponde a um trabalho mais recente. As tabelas foram separadas aproximadamente na metade para melhorar a visualização e análise dos modos. O raman será analisado a cada modo vibracional, para descrever detalhadamente a estrutura. O modo  $49\text{cm}^{-1}$  possui simetria Bg e é decorrente da vibração tipo torção dos átomos O-Mg-O, onde o funcional B3LYP-D3 resolve melhor este modo ( $51\text{cm}^{-1}$ ). O modo  $69\text{cm}^{-1}$  possui simetria Bg e é decorrente de vibração tipo torção e ocorre devido as vibrações dos átomos O-Mg-O, este porém é melhor descrito pelo funcional HSE. O modo  $74\text{cm}^{-1}$  não está bem definido no nosso modelo, uma vez que o modo  $81\text{cm}^{-1}$  possui uma correspondência mais evidente, tendo simetria Bg decorrente de vibração tipo torção entre os átomos O-Mg-O sendo melhor descrito pelo B3LYP-D3. Os modos  $89\text{cm}^{-1}$  e  $97\text{cm}^{-1}$  possuem características igual aos modos anteriores, sendo representado melhor pelo HSE e B3LYP-D3, respectivamente. Por outro lado, o modo  $105\text{cm}^{-1}$  é decorrente de uma vibração do tipo flexão, entre os átomos O-Mg-O e possui simetria Bg, sendo melhor descrito pelo B3LYP. O modo  $121\text{cm}^{-1}$  possui simetria Bg decorrente de uma outra vibração entre os átomos de O-Mg-O e melhor descrito pelo B3LYP-D3. O modo  $155\text{cm}^{-1}$  possui simetria Bg e é decorrente de uma vibração entre os átomos de Mg-O-Mg melhor descrito pelo B3LYP-D3. Os modos descritos até aqui são normalmente definidos como *soft-modes* e são mais imprecisos na descrição e na medição de acordo com a discussão já apresentada acima. Deste ponto em diante apresentaremos os modos obtidos para as vibrações típicas da rede do molibdato de magnésio puro em sua estrutura  $\text{MgMoO}_4$ . O modo  $178\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente da vibração tipo torção dos átomos O-Mo-O descrito melhor pelo B3LYP-D3. O modo  $204\text{cm}^{-1}$  possui simetria Bg e é decorrente de uma vibração entre os átomos O-Mg-O. O Modo  $275\text{cm}^{-1}$  é indicado simetria Ag (experimental) e teoricamente é melhor descrito pelo B3LYP-D3, com mesma simetria e vibração tipo flexão entre os átomos O-Mo-O. O Modo  $308\text{cm}^{-1}$  que também possui simetria Ag indicada é melhor descrita pelo HSE, onde esse descreve uma vibração tipo flexão entre os átomos Mg-O-Mo. Esses foram os modos experimentais descritos pelo modelo, presentes na tabela 4.2, que apresenta a primeira metade dos modos calculados e corroborados experimentalmente. Nessa primeira parte, nos modos de mais baixa frequência pode-se

observar que majoritariamente as vibrações são do tipo torção.

Tabela 4.2 - Modos vibracionais (de  $x \text{ cm}^{-1}$  até  $y \text{ cm}^{-1}$ ) do  $\text{MgMoO}_4$  comparados com valores experimentais de Coelho *et al* e Miller *et al* [2, 3].

B3LYP		B3LYP-D3		HSE		PBE		Coelho <sup>a</sup> , Miller <sup>b</sup>	
$\text{cm}^{-1}$	Irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	Irrep
53.49	bg	12.84	bg	45.98	bg	47.14	bg	49 <sup>b</sup>	bg
64.16	bg	51.29	bg	64.33	bg	63.98	bg	69 <sup>a</sup>	
90.14	bg	81.58	bg	90.00	bg	86.65	ag	74 <sup>a</sup>	
91.53	ag	93.65	ag	90.32	ag	87.48	bg	81 <sup>a</sup>	
105.66	bg	102.55	bg	105.62	bg	101.14	bg	89 <sup>a</sup>	
126.50	ag	120.93	bg	125.21	bg	120.09	bg	97 <sup>a</sup>	
127.10	bg	130.72	ag	127.46	ag	122.08	ag	105 <sup>a</sup>	
159.80	ag	159.31	bg	159.98	ag	153.14	ag	121 <sup>a</sup>	
164.38	bg	162.17	ag	163.64	bg	155.39	bg	155 <sup>a</sup>	
184.70	ag	182.41	ag	182.79	ag	175.14	ag	178 <sup>a</sup>	
207.47	bg	205.63	bg	206.28	bg	197.75	bg		
213.11	ag	214.66	ag	213.37	ag	205.03	ag	204 <sup>a</sup>	
272.07	bg	279.69	ag	281.99	ag	269.55	ag		
280.23	ag	283.71	bg	286.89	bg	274.29	bg	275 <sup>a</sup>	ag
282.69	bg	316.24	bg	295.40	bg	283.19	bg		
292.35	bg	334.21	ag	307.31	bg	295.11	bg		
300.39	ag	338.05	bg	310.59	ag	298.39	ag	308 <sup>b</sup>	ag

Fonte: Elaborado pelo autor.

A metade com os modos de mais alta frequência mostra a eficiência da próxima de Grimme juntamente ao funcional B3LYP. O modo  $324\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração do tipo estiramento entre os átomos O-Mg-O, descrito melhor pelo PBE, porém, apesar de ter um valor um pouco mais distantes, o B3LYP-D3 descreve de mesma forma. O modo  $335\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração do tipo estiramento entre os átomos O-Mg-O, sendo melhor descrito pelo B3LYP-D3. O modo  $351\text{cm}^{-1}$  é indicado experimentalmente com simetria Ag Bg, logo, todos os funcionais apontaram um modo correspondente e uma vibração do tipo flexão entre os átomos de O-Mo-O. O Modo  $385\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração do tipo



estiramento entre os átomos O-Mo-O, melhor descrito pelo B3LYP-D3. O modo  $401\text{cm}^{-1}$  possui simetria Bg e é decorrente de uma vibração entre os átomos de Mo-O-Mg, descrito melhor pelo B3LYP-D3. O modo  $427\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração tipo flexão entre os átomos O-Mo-O, este é melhor descrito pelo B3LYP-D3. O modo  $756\text{cm}^{-1}$  e  $773\text{cm}^{-1}$  é indicado como simetria Ag e Bg experimentalmente, possuem melhor correspondência com o HSE ( $762\text{cm}^{-1}$ ) e B3LYP-D3 ( $775\text{cm}^{-1}$ ), Com vibração do tipo estiramento em ambos e entre os átomos de O-Mo. O Modo  $856\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração do tipo estiramento entre os átomos O-Mo, descrito de melhor pelo B3LYP. O modo  $874\text{cm}^{-1}$  não possui nenhum corresponde próximo no nosso modelo, utilizando a margem de  $10\text{cm}^{-1}$ , entretanto o modo  $906\text{cm}^{-1}$  e  $912\text{cm}^{-1}$  é melhor descrito pelo B3LYP-D3, possuem simetria Ag e Bg respectivamente, com vibração do tipo estiramento entre os átomos de O-Mo. O modo  $959\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração do tipo estiramento entre os átomos de O-Mo, melhor descrito pelo PBE. E o modo de mais alta frequência,  $971\text{cm}^{-1}$ , possui simetria Ag e é decorrente de uma vibração do tipo estiramento entre os átomos O-Mo.

É possível observar que para os modos de mais baixas frequências, as vibrações são decorrentes de torções entre os átomos de oxigênio e magnésio. Conforme aumenta-se a frequência Raman, nos modos de mais altas frequências, a partir do modo  $756\text{cm}^{-1}$  a predominância é de vibrações decorrentes de estiramento entre os átomos de oxigênio e molibdênio. O melhor desempenho fica evidenciado que é o B3LYP-D3, justificando-se assim o uso de um funcional que gera mais custo computacional.

Tabela 4.3 - Modos vibracionais (de  $x \text{ cm}^{-1}$  até  $y \text{ cm}^{-1}$ ) do  $\text{MgMoO}_4$  comparados com valores experimentais de Coelho *et al* e Miller *et al* [2, 3].

B3LYP		B3LYP-D3		HSE		PBE		Coelho	
$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep	$\text{cm}^{-1}$	irrep
319.6954	ag	346.5812	bg	331.1662	bg	314.8020	bg		
321.3272	bg	350.8654	ag	336.4279	ag	323.4746	ag	324	ag
338.0856	ag	368.6966	ag	348.0883	ag	332.1584	ag		
348.0076	ag	371.3722	bg	349.1420	ag	334.7013	ag	335	ag
356.7781	bg	375.3427	ag	364.6910	bg	347.6910	bg		
367.7158	ag	378.7720	ag	368.9868	ag	352.4987	ag	351	bg
379.6631	bg	394.7314	ag	385.6325	bg	367.6305	bg	371	ag bg
388.2503	ag	398.6128	bg	390.2869	ag	372.1482	ag		
393.6156	ag	409.7353	ag	397.8617	ag	379.5144	ag	385	ag
408.0698	bg	435.3100	bg	416.1050	bg	397.7060	bg	401	bg
425.4232	ag	455.2904	ag	435.7543	ag	415.9378	ag	427	ag
745.0250	ag	775.5981	ag	762.3439	ag	729.5393	ag	756	ag bg
767.9065	bg	795.5906	bg	783.3549	bg	752.5872	bg	773	ag bg
857.8723	ag	885.5228	ag	875.0542	ag	832.3327	ag	856	ag
880.1140	ag	900.8406	bg	898.8676	bg	860.9113	bg	874	bg
915.2399	ag	932.4072	ag	929.9077	ag	888.9969	ag	906	ag
923.4681	bg	949.6404	bg	944.3240	bg	899.5269	bg	912	bg
980.3374	ag	1004.3907	ag	1005.0125	ag	944.3012	ag	959	ag
994.3814	ag	1019.9118	ag	1018.8706	ag	958.2236	ag	971	ag

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.3 Espectro Raman da fase triclnica do molibdato de magnsio

A estrutura e o espectro Raman do molibdato de magnsio triclnico,  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (molibdato de magnsio monohidratado) apresenta um desafio ainda maior devido a escassez de informao na literatura. Desta forma uma investigao a respeito de suas caractersticas estruturais e eletrnicas de muita relevncia, gerando bases para desenvolvimentos com base neste composto. Os modos vibracionais calculados foram comparados com os obtidos por Isaac e Santha [4] com propsito de descrever detalhadamente cada modo. Assim como anteriormente realizado para o molibdato de magnsio monoclnico, a seguir ser analisado cada modo do sistema triclnico individualmente evidenciando suas caractersticas. O modo  $102 \text{ cm}^{-1}$  possui correspondncia com todos os funcionais, com simetria Ag e de decorrente de vibrao tipo flexao entre os tomos O-Mg-O. O modo

$135\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração do tipo flexão entre os átomos Mg-O-Mo, descrito assim pelo B3LYP-D3. O modo  $197\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração do tipo flexão entre os átomos O-Mg-O, melhor descrito pelo B3LYP-D3. No caso do modo  $220\text{cm}^{-1}$  apresenta uma vibração do tipo flexão decorrente da interação com hidrogênio (Mg-O-H), sendo este o primeiro modo a identificar a hidratação do sistema triclinico e de acordo com o B3LYP, possui simetria ag, entretanto o PBE aponta mesmas características mas entre os átomos O-Mg-O, o que em nosso caso faz menos sentido. . O modo  $260\text{cm}^{-1}$  também possui simetria Ag e é decorrente de vibração do tipo estiramento entre os átomos O-Mg-O, sendo esta vibração bem descrita pelos funcionais B3LYP e PBE. O modo  $290\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração entre os átomos H-O-H, descrita assim pelo B3LYP-D3. O modo  $326\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração do tipo flexão entre os átomos O-Mo-O assim como o modo  $346\text{cm}^{-1}$  , contudo a vibração deste é entre os átomos de O-Mg-O. O modo  $362\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração entre os átomos H-O-H, estes tres últimos são melhor descritos pelo B3LYP-D3, o que parece indicar que a correção de dispersão de London, que é um das possíveis correções de Van der Waals é efetiva neste caso e permite identificar melhor a presença da hidratação do sistema. O modo  $383\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração do tipo estiramento entre os átomos O-Mg de acordo com PBE e O-Mg-O de acordo com B3LYP-D3. O modo  $442\text{cm}^{-1}$  e  $503\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente de vibração entre os átomos H-O-H. O modo  $674\text{cm}^{-1}$  possui simetria ag, e é decorrente de vibração do tipo flexão entre os átomos H-O-Mg, Melhor descrito pelo B3LYP-D3, visto que o PBE não determina o tipo de vibração deste modo. O modo  $700\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e vibração entre os átomos H-O-Mg melhor descrito pelo B3LYP-D3. Os modos  $820\text{cm}^{-1}$ ,  $842\text{cm}^{-1}$ ,  $892\text{cm}^{-1}$ ,  $959\text{cm}^{-1}$  e  $986\text{cm}^{-1}$  possuem simetria Ag e é decorrente de vibração tipo estiramento entre os átomos O-Mo, com melhores descrições por B3LYP e B3LYP-D3. O modo  $1625\text{cm}^{-1}$  possui simetria Ag e é decorrente da vibração do tipo estiramento entre os átomos de H-O-H. Os dois últimos modos,  $3459\text{cm}^{-1}$  e  $3498\text{cm}^{-1}$  possuem simetria Ag e são decorrentes de vibração do tipo estiramento entre os átomos H-O. Demonstrando assim a influência da hidratação sobre as vibrações deste sistema cristalino.

Tabela 4.4 - Modos vibracionais do MgMoO<sub>4</sub> comparados com valores experimentais [4].

B3LYP	B3LYP-D3	HSE	PBE	Isaac <i>et al</i> [4]
cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
91,99		88,64	85,88	
95,66	86,55	97,04	93,03	
106,51	99,60	108,00	102,58	102,00
124,92	105,62	125,43	120,35	
139,18	128,27	141,33	134,53	135,00
148,39	157,73	149,25	144,75	
173,25	164,78	174,48	167,84	
231,39	185,94	231,90	222,92	197,00
264,79	241,79	269,44	259,17	220,00
287,04	283,99	287,92	275,66	260,00
305,00	297,49	317,14	304,63	290,00
327,45	338,06	331,84	317,42	326,00
338,07	345,93	338,52	328,34	346,00
354,09	363,89	357,18	342,13	
372,71	375,48	378,07	360,65	362,00
375,63	394,95	384,99	369,83	383,00
390,78	409,49	398,98	385,53	
458,78	417,11	456,61	449,34	442,00
603,04	473,52	604,90	590,16	503,00
681,68	647,64	685,43	674,39	674,00
	707,36		796,78	700,00
				766,00
815,77				820,00
	833,24		823,34	825,00
844,95	859,93	831,16		842,00
898,26		861,11	871,73	892,00
	921,40	916,43	940,27	959,00
974,84	987,66	997,88		986,00
1663,34	1668,63	1663,50	1610,30	1625,00
3591,25	3572,71	3615,50	3421,50	3459,00
3640,94	3612,46	3670,09	3482,68	3498,00

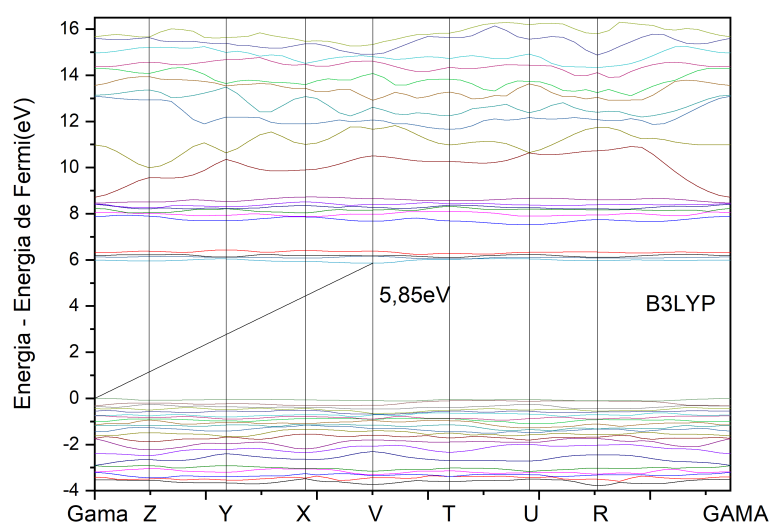
Fonte: Proprio Autor

Observa-se nesta análise detalhada que todos os átomos possuem simetria  $ag$ , e há uma influência muito grande na estrutura do composto devido ao efeito de hidratação do composto ( $H_2O$ ). A estrutura é complexa, possui pouca simetria, o que pode ocasionar as discrepâncias entre os valores de modos vibracionais obtido por diferentes funcionais, pois estes apresentam formas diferentes de conduzir as operações e correções implementadas em cada um deles. A correção de Van der Waals presente no B3LYP-D3 parece ser particularmente útil aqui visto que a participação de ligações com hidrogênio normalmente são do tipo Van der Waals. Na estrutura triclínica adotamos como margem  $20cm^{-1}$ . Como observado no parágrafo anterior, o desempenho do B3LYP-D3 foi melhor que os demais funcionais, o que justifica o uso de um funcional que demanda um custo computacional mais alto que outros funcionais mais simples como por exemplo o PBE.

#### 4.4 Estrutura de banda (BAND) e densidade de estados (DOS) da fase triclínica do molibdato de magnésio hidratado

Assim como para a fase monoclínica, foi calculado a estrutura de bandas do molibdato de magnésio para a fase triclínica. Utilizamos todos os funcionais propostos neste trabalho para compreendermos melhor a estrutura de bandas do  $MgMoO_4.H_2O$  e concomitantemente compararmos o desempenho de todos. As figuras 4.12 4.13 4.14 e 4.15 mostram a estrutura de bandas da fase triclínica do molibdato utilizando o B3LYP, B3LYP-D3, HSE e PBE, respectivamente.

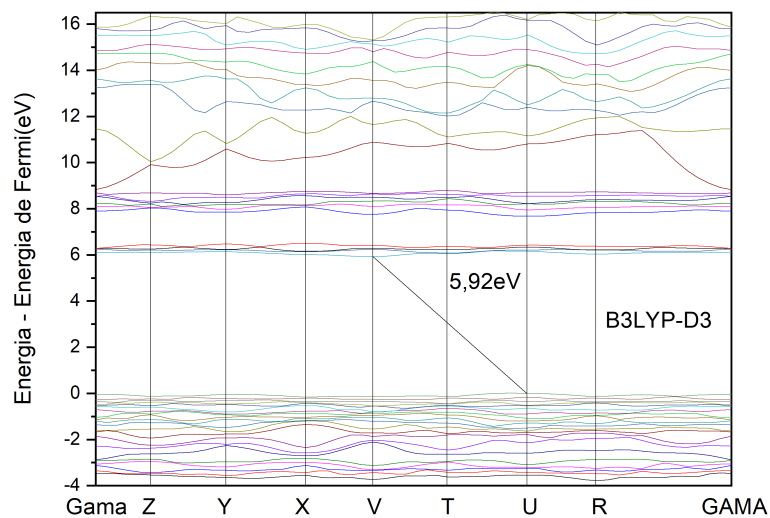
Figura 4.12 - Cálculo de estrutura de banda do  $MgMoO_4.H_2O$ , utilizando o funcional B3LYP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura de banda do molibdato de magnésio em sua fase triclínica para todos os funcionais mostraram um comportamento em comum: a transição da banda de valência para a banda de condução ocorreu de forma indireta, ou seja, de pontos k diferentes em cada banda. No caso do B3LYP, a transição ocorreu entre os pontos  $\Gamma$ -V, conforme indicado na figura 4.13, com um intervalo entre as bandas (*band gap*) de 5,85eV. Quando utilizado o funcional B3LYP-D3, percebeu-se um acréscimo no valor do *band gap*, com energia de 5,92eV de intervalo entre as bandas. A transição também ocorre de forma indireta, entretanto, entre os pontos U-V, conforme indicado na figura 4.13, da banda de valência e condução, respectivamente. Este foi o único funcional que apresentou a transição entre os pontos k citados, os demais funcionais tiveram resultado igual ao B3LYP sem a aproximação D3 de *grimme* [66], sendo transições entre os pontos  $\Gamma$ -V.

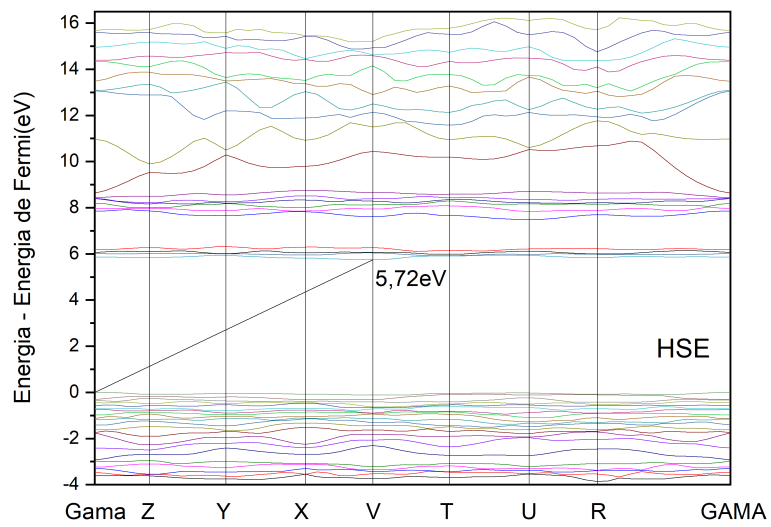
Figura 4.13 - Cálculo de estrutura de banda do  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

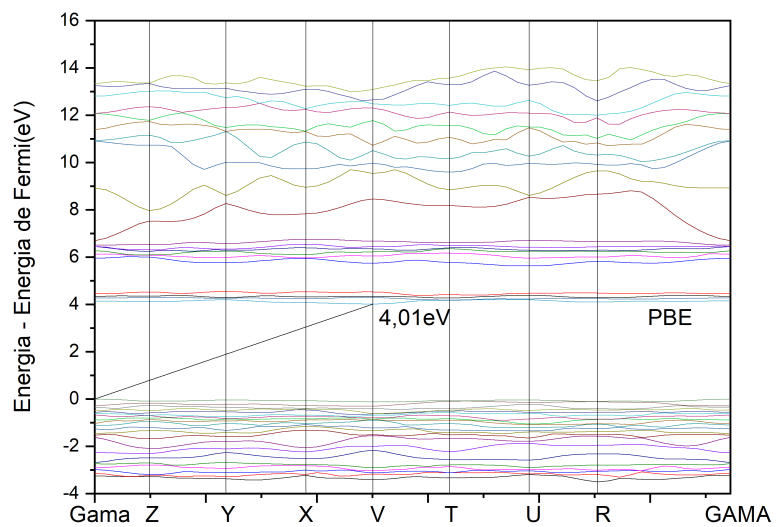
O funcional HSE apresentou um resultado muito semelhante ao do B3LYP, exceto pelo valor de *band gap* que teve um decréscimo, apresentando um valor de 5,72eV. A transição foi do tipo indireta entre os pontos  $\Gamma$ -V da banda de valência e condução respectivamente.

Figura 4.14 - Cálculo de estrutura de banda do  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional HSE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.15 - Cálculo de estrutura de banda do  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional PBE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

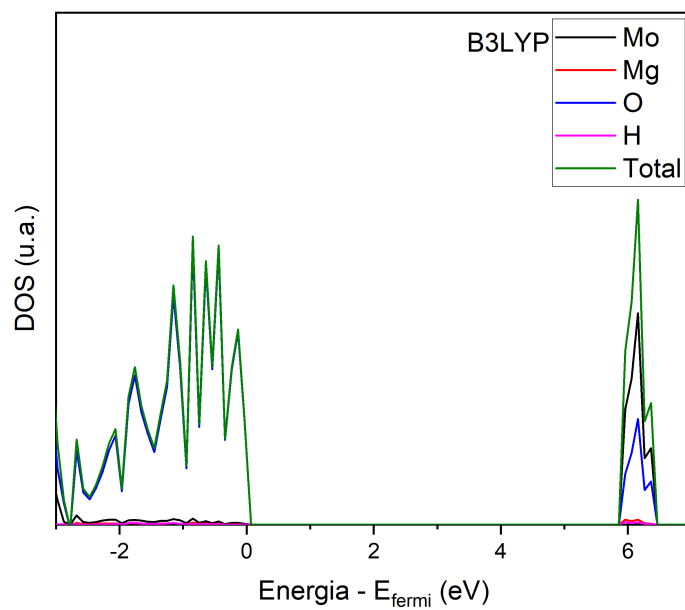
O funcional PBE mostrou uma transição também indireta entre os pontos  $k$   $\Gamma$ -V da banda de valência e condução, respectivamente. Entretanto, no caso deste funcional obteve-se um valor significativamente menor que nos demais funcionais, apresentando energia de 4,01eV de *band gap* como apresentado na figura 4.15. Devido a complexidade da estrutura, um funcional GGA puro pode ser insuficiente para descrever com precisão as estrutura de bandas do material. Esses funcionais podem subestimar o valor de *band gap* conforme citado por Engels [81]. Algumas correções podem ser aplicadas a estes funcionais para melhorar a descrição, porem apresentam um custo computacional elevado.

Após analisar a estrutura de bandas do molibdato de magnésio e entender como ocorre a transição entre as bandas, foi analisado o DOS dos átomos. Esta medida foi realizada também para todos os funcionais. Primeiramente foi calculado de forma geral para cada átomo, e assim, tornou-se possível determinar quais átomos são responsáveis ou contribuem majoritariamente na banda de valência e condução tendo maior probabilidade de ceder elétrons ou receber, respectivamente. A figura 4.16 mostra o DOS átomos calculado com o B3LYP, e nele é possível identificar que na banda de valência a contribuição é quase que em sua totalidade do átomo de oxigênio. Nesta banda podemos observar que a curva que representa o oxigênio está sobreposta a que representa a densidade de estados total do material. A contribuição do hidrogênio e magnésio é praticamente nula e a do molibdênio é ligeiramente maior que a desses dois átomos mas ainda assim irrelevante. Na banda de condução identificamos a contribuição mais baixa sendo do hidrogênio, seguido pelo magnésio. O molibdênio tem a maior contribuição e o oxigênio possui uma contribuição menor, mas ainda assim com certa relevância visto que, aparentemente tem metade da intensidade do molibdênio. portanto tem peso 50% menor que o molibidênio, mas 100% maior que os demais átomos presentes no sistema cristalino. Portanto é uma contribuição muito significativa para a formação da banda de condução.

Quando calculamos o DOS átomos com o aproximação de dispersão no B3LYP-D3, observamos algo muito similar na banda de condução, entretanto, na banda de valência há uma diferença no formato da curva. Enquanto o B3LYP sem a aproximação de dispersão mostrou a contribuição do oxigênio sendo mais intensa logo após o começo da banda de condução, no B3LYP-D3 essa contribuição começa logo no início da banda de condução. É possível observar que logo no início da banda as curvas se sobrepõe, mostrando que ainda que a intensidade do molibdênio seja maior na condução, neste caso ambos átomos possuem estados disponíveis na base da banda de condução.

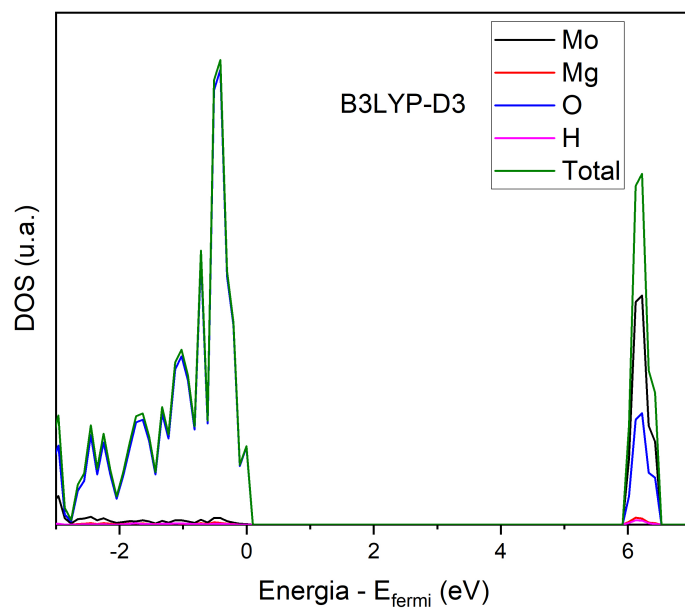


Figura 4.16 - Cálculo de densidade de estados (dos) do  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

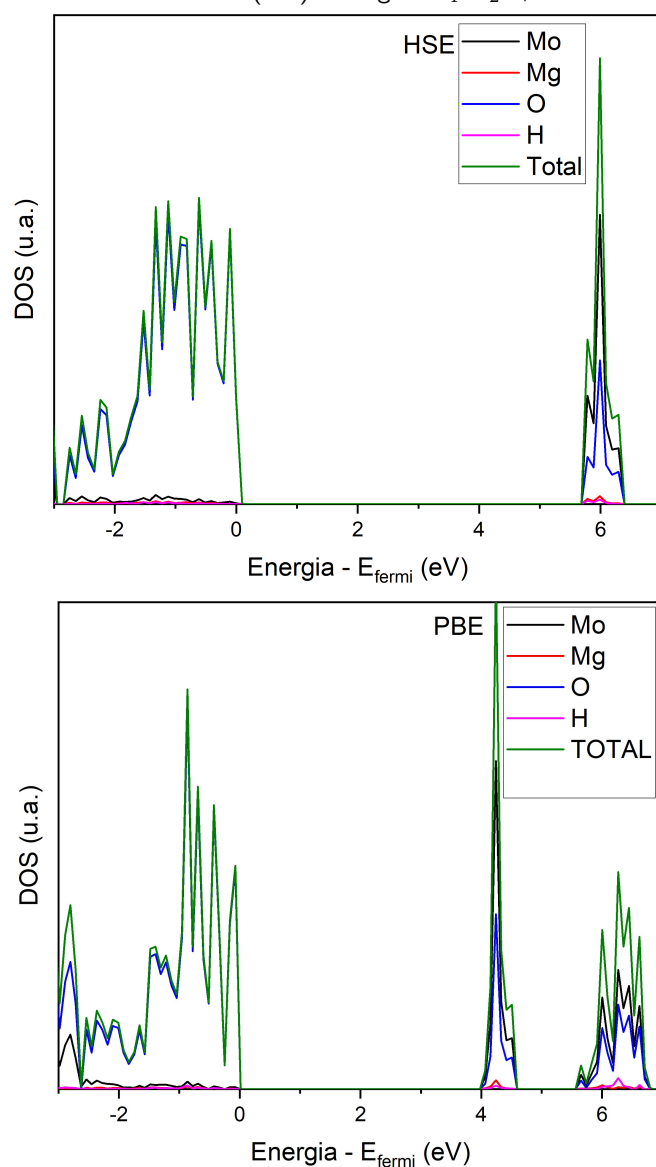
Figura 4.17 - Cálculo de densidade de estados (dos) do  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

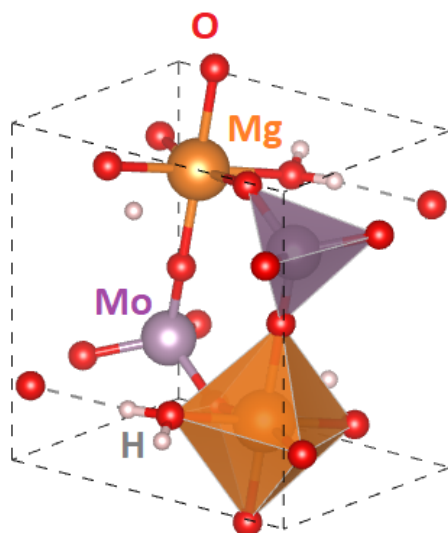
Nos funcionais HSE e PBE o resultado é similar, mostrando o oxigênio predominante na banda de valência e uma contribuição significativa do oxigênio na banda de condução conforme figura 4.18. Trabalhos teóricos com materiais similares como perovskitas e outros molibdatos mostram que na banda de valência o orbital que mais contribui com a densidade de estados no topo é o 2p do oxigênio [97,98,100]. Na base da banda de condução a contribuição mais significativa em molibdatos é a do orbital 4d do molibdênio [99,100].

Figura 4.18 - Cálculo de densidade de estados (dos) do  $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , utilizando os funcionais HSE e PBE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.19 - Célula primitiva do molibdato de magnésio na estrutura triclinica



Fonte: Elaborado pelo autor.

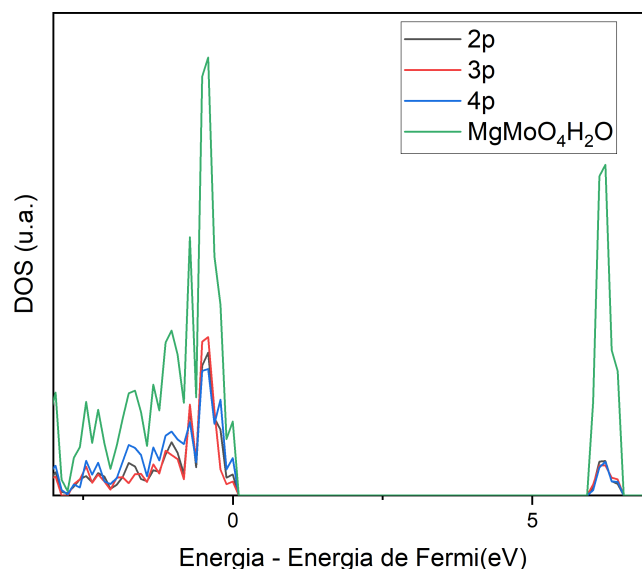
Visto que obtemos um resultado atípico de trabalhos teóricos a respeito de materiais similares, no que diz respeito a contribuição no topo da banda de condução e na base da banda de valência, realizamos a densidade de estados de cada orbital, para investigarmos com maior clareza quais orbitais estão contribuindo de forma mais significativa no *band gap*. Escolhemos apenas o funcional B3LYP-D3 para esta parte do estudo, visto que foi o funcional com melhor desempenho nos resultados anteriores. A figura 4.10 é referente aos orbitais D do molibdênio. Este gráfico mostra como é disposto a densidade de estados no orbital D do molibdênio, onde há maior intensidade nas simetrias “ $xz$ ” e “ $z^2$ ”. Isso deve ser justificado devida a falta de simetria da estrutura triclinica, onde pode haver superposições de orbitais direcionais e não direcionais devido a inclinação dos cluster da estrutura primitiva triclinica. Como indicado pela figura 4.19 da sua estrutura cristalina baseada em sua célula unitária. Estas interações devido ao afastamento em certos pontos e aproximação em outros pontos fazem com que estes orbitais moleculares sofram interações permitindo inclusive mudanças de distribuição eletrônica local.

Como o cluster de molibidênio é composto por átomos de oxigênio também, certamente este deve ser afetado pela ordenação de superposição de uma estrutura triclinica. Assim a maior contribuição dos estados “p” do oxigênio na base da banda de condução parecem aceitáveis, visto que em certos pontos como na união de cluster estes orbitais deverão se superpor aos orbitais “d” do molibdênio. Este comportamento pode ainda ser afetado de forma indireta pela presença da hidratação na estrutura do sistema, a qual contribuirá

para esta reorganização dos orbitais.

Com o intuito de investigar as contribuições de cada orbital, realizou-se assim como para a fase monoclinica, a densidade de estados dos orbitais. Obtivemos para esta fase um resultado muito parecido com a da fase anterior. As contribuições na banda de valência é dada quase que exclusivamente pelo oxigênio, mais especificamente pelos seus orbitais p. Entretanto não é possível determinar com clareza se algum orbital é predominante na densidade de estados, visto que há uma contribuição muito próxima dos orbitais 2p, 3p e 4p. A figura 4.20 mostra detalhadamente a distribuição da densidade de estados para estes orbitais.

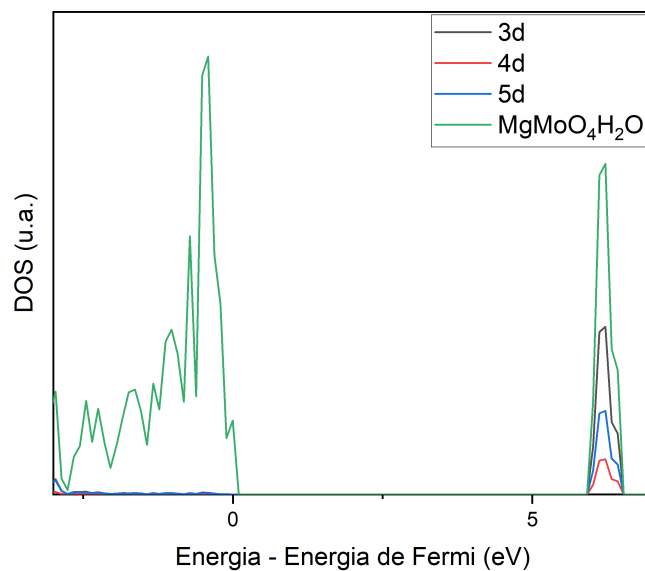
Figura 4.20 - Cálculo de densidade de estados (dos) do orbital p do O utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

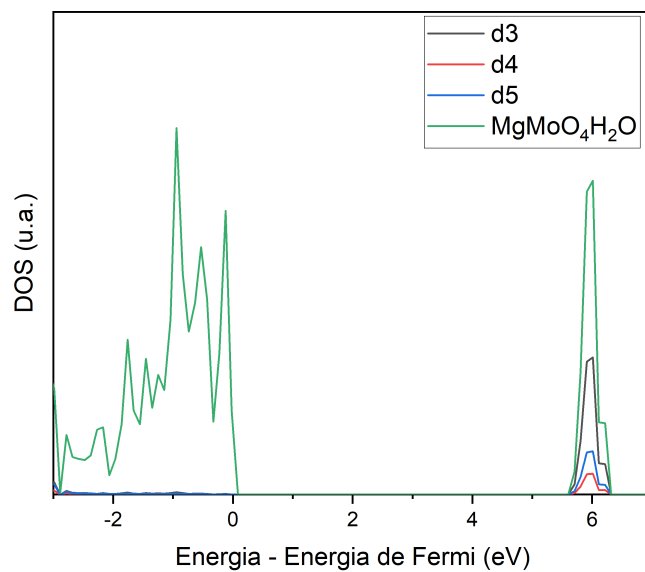
No caso da triclinica vemos uma mistura ainda maior dos orbitais. Enquanto na fase monoclinica apenas os orbitais 2p e 3p se destacavam, com o 4p tendo uma menor contribuição, nesta fase os três orbitais contribuem na mesma proporção nas duas bandas. Há na banda de valência uma contribuição significativa de estados acessíveis dos orbitais p do oxigênio, entretanto, a predominância é dos orbitais d do molibdênio. A figura 4.21 indica que o orbital 3d é o com maior intensidade na banda de condução, seguido pelo orbital 5d e 4d. Este resultado também foi parecido com o ocorrido na fase monoclinica, e é esperado que aconteça, devido a simetria agora ser menor ainda.

Figura 4.21 - Cálculo de densidade de estados (dos) do orbital d do Mo utilizando o funcional B3LYP-D3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.22 - Cálculo de densidade de estados (dos) do orbital d do Mo utilizando o funcional B3LYP-D3 e uma base alternativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de verificar se este resultado não é apenas uma falha devido a base utilizada, o cálculo foi feito com uma nova base também, assim como na fase monoclinica. No caso da triclinica há ainda o hidrogênio, e assim como para o oxigênio e magnésio, foi utilizada a base de Vilela Oliveira *et al* [101] resultando no mesmo comportamento já observado para a base original, assim como ocorreu para a fase monoclinica, indicando que também para o molibdato de magnésio triclinico, os orbitais se misturam na banda de valência e condução. A figura 4.22 mostra a densidade de estados do orbital p do oxigênio com resultado similar ao já mostrado, indicando que a mudança da base não modificou o resultado.

## 5 CONCLUSÃO

O intuito deste trabalho é fornecer dados teóricos para que, juntamente com um trabalho experimental seja possível a utilização do molibdato de magnésio em suas fases monoclinica e triclinica. Como citado, os molibdatos possuem diversas aplicações em óptica e eletrônica, tornando assim, um interessante candidato para emprego em dispositivos solares. Nestes equipamentos um dos principais indicativos de eficiência está diretamente relacionado com o valor do *band gap* do material. Sendo assim, este trabalho buscou fornecer principalmente dados base para que futuramente possa-se criá-los com molibdatos de magnésio. No que diz respeito a pesquisa teórica, nossa intenção foi comparar um funcional extremamente consolidado como o PBE com outros funcionais mais complexos e pesados computacionalmente na descrição das duas fases do molibdato de magnésio.

O molibdato de magnésio apresentou um *band gap* alto para aplicação direta em células solares [103], onde o ideal é que haja um valor entre 1-1,8eV, extrapolando para valores de até 3eV. Entretanto, ainda é possível a inserção de impurezas para modificar suas propriedades ou também a combinação com corantes sensibilizadores para que haja proveito da luz solar. O molibdato de magnésio na fase monoclinica apresentou um *band gap* exatamente igual ao experimental presente na literatura de 5,4eV. Este foi um dos indicativos que a correção de Grimme, D3, fez-se pertinente para descrever a estrutura eletrônica deste material. O molibdato de magnésio em sua estrutura triclinica é pouco explorado na literatura, sendo assim, não foi encontrado um valor experimental de seu *band gap*. Contudo, utilizando o funcional B3LYP-D3 foi encontrado um valor de 5,92eV.

Com a intenção já citada, foi descrito detalhadamente a parte estrutural dos molibdatos no que diz respeito aos modos vibracionais. Detalhamos modo por modo, com intuito que sirva de apoio para futuros trabalhos. No que diz respeito a teoria, foi observado também que na parte estrutural, a correção de Grimme mostrou um desempenho acima dos demais funcionais junto ao B3LYP. Escolhemos utilizar esta aproximação apenas no B3LYP devido à ele já ter mostrado um desempenho melhor que os outros dois funcionais para descrever a parte estrutural e eletrônica dos molibdatos. Ainda descrevemos de forma não conclusiva, como acontece a transição eletrônica entre orbitais. Esbarramos na estrutura assimétrica de ambos molibdatos que nos mostrou comportamento atípico, exceto pelo magnésio, que pouco ou nada contribui para transição eletrônica tanto no topo da banda de valência como na base da banda de condução. O oxigênio mostrou que a densidade de estados na banda de valência é dominadora, sendo quase como o total de estados e não possui uma presença considerável na banda de condução, sendo por vezes metade da intensidade do molibdênio. Este último, mesmo que, apresentando uma contribuição quase que exclusiva na banda de condução, mostrou um comportamento diferente

do apresentado na literatura. Os orbitais 3d, 5d e 4d aparecem em ordem decrescente de intensidade. Estes resultados ocorrem nas duas fases, em proporções diferentes mas com um padrão semelhante.

Esperávamos que pudéssemos comparar os valores de *band gap* teóricos com experimentais produzido pelo nosso grupo de pesquisa, contudo, o material não acabou não sendo produzido. Uma abordagem futura pode ser dopar estes composto com a intenção de baixar o *band gap* e analisar verticalmente a aplicabilidade.



## A APÊNDICE A - EXEMPLO DE INPUT

As figuras A.1 e A.2 mostram explicitamente como é preenchido o *input* usado neste trabalho. É apenas exemplo escolhido de forma arbitrária, contudo, os outros *input* seguem o mesmo modelo. A palavra chave "CRYSTAL" é utilizada para sistemas com três dimensões. Os números na sequência "0 1 0" estão relacionado com a simetria do composto, onde no caso o primeiro zero é utilizado para sistemas cristalinos conhecidos, indicando o número representando o grupo espacial. O segundo número (no caso um) é para indicar o sistema cristalino específico e o terceiro número (segundo zero) define a origem do sistema. Nas linhas seguintes são colocadas o grupo espacial, parâmetro de rede, número de sítios e em seguida o número das bases disponível no site do CRYSTAL17 e suas posições atômicas. por fim, encerrando o primeiro bloco do *input* coloca-se a palavra chave *OPTGEOM* para a otimização da estrutura. O *input* é constituído de três blocos, sendo este o primeiro, e no segundo bloco são inseridas as funções de base de cada átomo. No terceiro e último bloco é escolhido o nível de cálculo, como o funcional, o grau de precisão requerido ( palavra chave *TOLINTEG*), e a palavra chave *SHRINK* serve para especificar os parâmetros de integração do espaço recíproco, o *LEVSHIFT* é usado para melhorar a convergência do cálculo, valor que separa a energia da banda de valência e banda de condução muito último para semicondutores, evitando que no caso de *band gap* pequenos o semicondutor seja considerado um isolante.

Figura A.1 - exemplo de input que pode ser utilizado no CRYSTAL17 (bloco 1 e 2)

```
Calculo_KNbO3
CRYSTAL
0 (colocar 1 se for usar HM) 0 (colocar 1 se for romboédrica) 0 (mudar a origem)
221 (número da TI - grupo espacial)
4.02543 (parâmetro de rede)
3 (número de sítios)
19 0.5 0.5 0.5 (nome da base e posições atômicas x y z)
241 0.0 0.0 0.0
8 0.5 0.0 0.0
OPTGEOM (keyword para otimização estrutural )
ENDOPT
END (funções de base)
19 11
0 0 8 2.0 1.0
153976.183250      0.00023662636107
23082.4976720     0.00183429291370
5253.23447450    0.00953105277690
1486.95501330    0.03863840698000
484.063337260    0.12480768502000
173.566539800    0.29278861009000
67.1163814640    0.40633425860000
26.3395020540    0.20077215860000
0 0 4 2.0 1.0
172.876935670    -0.02420096093600
53.0586490630    -0.11553095040000
7.92127539640    0.57455451750000
3.21088804720    0.57023185107000
```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura A.2 - exemplo de input que pode ser utilizado no CRYSTAL17 (bloco 1 e 2)

```
14.627049379      0.0419125758240
4.4501223456      0.1615384108800
1.5275799647      0.3570695131100
0 2 1 0.0 1.0
0.5489735000      1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1858671100      1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.4534621300      1.0000000000000
99 0
END
DFT (último bloco - Nível de cálculo)
B3LYP (Funcional- Híbrido:B3LYP, HSE06, GGA: PBE, PBE0)
END
TOLINTEG
8 8 8 8 16
SHRINK
6 6
MAXCYCLE
400
FMIXING
50
END
```

Fonte: Elaborado pelo autor.

## REFERÊNCIAS

- [1] SPASSKII, D.; KOLOBANOV, V.; MIKHAILIN, V.; BEREZOVSKAYA, L. Y.; IVLEVA, L.; VORONINA, I. Luminescence peculiarities and optical properties of mgmoo 4 and mgmoo 4: Yb crystals. **Optics and Spectroscopy**, Springer, v. 106, n. 4, p. 556–563, 2009. 13, 21, 23, 41
- [2] COELHO, M.; FREIRE, P.; MACZKA, M.; LUZ-LIMA, C.; SARAIVA, G.; PARAGUASSU, W.; FILHO, A. S.; PIZANI, P. High-pressure raman scattering of mgmoo4. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier, v. 68, p. 34–39, 2013. 13, 50, 52, 54
- [3] MILLER, P. The raman spectra of mgmoo4. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 27, n. 7, p. 957–960, 1971. 13, 50, 51, 52, 54
- [4] ISAAC, M.; SANTHA, N.; NAYAR, V. Ir and raman spectra of mgmoo4·nh2o (n= 1, 5). **Journal of Raman spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 22, n. 4, p. 237–239, 1991. 13, 54, 56
- [5] SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. [S.l.]: John wiley & sons, 2021. 15
- [6] DILIEGROS-GODINES, C.; CASTANEDO-PÉREZ, R.; TORRES-DELGADO, G.; ELÍAS-ZÚÑIGA, A.; FLORES-RUIZ, F. High quality semiconductor cd2sno4 films for solar cell applications. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 35, n. 10, p. 105015, 2020. 15
- [7] FACCHETTI, A. Semiconductors for organic transistors. **Materials Today**, Elsevier, v. 10, n. 3, p. 28–37, 2007. 15
- [8] AGRAWAL, G. P.; DUTTA, N. K. Long wavelength semiconductor lasers. Van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York, NY, 1986. 15
- [9] CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010. 15
- [10] FANG, Y.; FU, X.; WANG, X. Diverse polymeric carbon nitride-based semiconductors for photocatalysis and variations. **ACS Materials Letters**, ACS Publications, v. 2, n. 8, p. 975–980, 2020. 15
- [11] TRAN, H.; FEIG, V. R.; LIU, K.; WU, H.-C.; CHEN, R.; XU, J.; DEISSEROTH, K.; BAO, Z. Stretchable and fully degradable semiconductors for transient electronics. **ACS central science**, ACS Publications, v. 5, n. 11, p. 1884–1891, 2019. 15

- [12] LIU, J.; ZHOU, G.; DU, J.; SHEN, W.; ZHOU, L.; HE, Z. Silicon mode-loop mach-zehnder modulator with l-shaped pn junction for 0.37 v· cm v  $\pi$  l high-efficiency modulation. **Photonics Research**, Optical Society of America, v. 10, n. 1, p. 214–221, 2022. 15
- [13] CRUZ-ARZON, A. J.; FIGUEROA, K. S.; PINTO, N. J.; QICHENG, Z.; KEHAYIAS, C.; YEONJOON, S.; JOHNSON, A. C. Ultraviolet light tunable single walled carbon nanotubes/n-si junction diode. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 283, p. 116967, 2022. 15
- [14] OHTA, H.; ASAI, N.; MOCHIZUKI, K.; HORIKIRI, F.; NARITA, Y.; MISHIMA, T. Impact on on-resistance of pn junction diodes by using heavily ge-doped gan substrate. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, 2022. 15
- [15] SWART, J. W. Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações. UNICAMP, Campinas, v. 1, p. 289–291, 2008. 15
- [16] DUAN, H.; ZHOU, Z.; ZHAO, Y.; DONG, Y. Mgmoo4 as an anode material for lithium ion batteries and its multi-electron reaction mechanism. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, 2022. 16
- [17] SONI, A. K.; JOSHI, R.; JANGID, K.; TEWARI, R.; NINGTHOUJAM, R. S. Low temperature synthesized srmoo4: Eu3+ nanophosphors functionalized with ethylene glycol: a comparative study of synthesise route, morphology, luminescence and annealing. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 103, p. 1–12, 2018. 16, 20
- [18] PEREIRA, P. F. d. S.; GOUVEIA, A.; ASSIS, M. d.; OLIVEIRA, R. D.; PINATTI, I. M.; PENHA, M.; GONÇALVES, R.; GRACIA, L.; ANDRES, J.; LONGO, E. Znwo 4 nanocrystals: synthesis, morphology, photoluminescence and photocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 3, p. 1923–1937, 2018. 16, 20
- [19] GONÇALVES, R.; GODINHO, M.; MARQUES, A.; SANTOS, M.; ROSA, I.; LONGO, E.; LI, M. S.; SA, J.; CAVALCANTE, L. Structure, morphology, and optical properties of (ca1- 3x eu2x) wo4 microcrystals. **Electronic Materials Letters**, Springer, v. 11, n. 2, p. 193–197, 2015. 16, 21
- [20] LI, X.; LI, P.; WEI, F.; WANG, X.; HAN, W.; YUE, J. Effect of oxygen vacancies on the electronic structure and electrochemical performance of mnmoo 4: computational simulation and experimental verification. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 4, p. 1665–1676, 2022. 16

- [21] XING, Y.; XI, Z.; XUE, Z.; ZHANG, X.; SONG, J.; WANG, R.; XU, J.; SONG, Y.; ZHANG, S.-L.; YU, D. Optical properties of the zno nanotubes synthesized via vapor phase growth. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 83, n. 9, p. 1689–1691, 2003. 19
- [22] MIKHAILIK, V.; KRAUS, H.; ITOH, M.; IRI, D.; UCHIDA, M. Radiative decay of self-trapped excitons in camoo4 and mgmoo4 crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 17, n. 46, p. 7209, 2005. 19, 21, 22
- [23] ZHOU, L.-Y.; WEI, J.-S.; YI, L.-H.; GONG, F.-Z.; HUANG, J.-L.; WANG, W. A promising red phosphor mgmoo4: Eu<sup>3+</sup> for white light emitting diodes. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 44, n. 6, p. 1411–1414, 2009. 19, 21
- [24] JACOBSON, M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 2, p. 148–173, 2009. 19
- [25] GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. **Progress in Photovoltaics: Research and applications**, Wiley Online Library, v. 13, n. 5, p. 447–455, 2005. 19
- [26] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia solar fotovoltaica: uma breve revisão. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 1, p. 126–143, 2015. 19
- [27] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 145–153, 2003. 19
- [28] DOVESI, R.; SAUNDERS, V.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N.; BUSH, I. et al. Crystal17. Gruppo di Chimica Teorica, Dipartimento di Chimica, 2017. 20, 23, 37
- [29] HIDALGO, M. A. F.; JIMÉNEZ, D. B.; GLOSSMAN-MITNIK, D. Excited states analysis of sulfur substitutional impurities on (zno) 6 clusters using dft and td-dft. **Journal of molecular structure: Theochem**, Elsevier, v. 957, n. 1-3, p. 100–107, 2010. 20
- [30] ZHANG, X.-H.; LI, C.; WANG, W.-B.; CHENG, X.-X.; WANG, X.-S.; ZHANG, B.-W. Photophysical, electrochemical, and photoelectrochemical properties of new azulene-based dye molecules. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 7, p. 642–649, 2007. 20

- [31] RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; CHATURVEDI, S.; MAITI, A.; BRITO, J. L. Phase transformations and electronic properties in mixed-metal oxides: Experimental and theoretical studies on the behavior of nimoo 4 and mgmoo 4. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 112, n. 2, p. 935–945, 2000. 20, 23
- [32] LOVISA, L. X.; OLIVEIRA, M. C. d.; ANDRÉS, J.; GRACIA, L.; LI, M. S.; LONGO, E.; TRANQUILIN, R. L.; PASKOCIMAS, C. A.; BOMIO, M.; MOTTA, F. V. d. Structure, morphology and photoluminescence emissions of znmoo4: Re 3+=tb3+-tm3+-x eu3+ (x= 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 mol%) particles obtained by the sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 750, p. 55–70, 2018. 20
- [33] KHOSROVANI, N.; KORTHUIS, V.; SLEIGHT, A.; VOGT, T. Unusual 180 p- o- p bond angles in zrp2o7. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 35, n. 2, p. 485–489, 1996. 20
- [34] WITHERS, R.; TABIRA, Y.; EVANS, J. S.; KING, I.; SLEIGHT, A. A new three-dimensional incommensurately modulated cubic phase (in zrp2o7) and its symmetry characterization via temperature-dependent electron diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 157, n. 1, p. 186–192, 2001. 20
- [35] MITTAL, R.; CHAPLOT, S.; SCHOBBER, H.; KOLESNIKOV, A.; LOONG, C.-K.; LIND, C.; WILKINSON, A. Negative thermal expansion in cubic zrmo 2 o 8: inelastic neutron scattering and lattice dynamical studies. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 21, p. 214303, 2004. 20
- [36] KENNEDY, C. A.; WHITE, M. A.; WILKINSON, A. P.; VARGA, T. Low thermal conductivity of the negative thermal expansion material, hf mo 2 o 8. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 90, n. 15, p. 151906, 2007. 20
- [37] GUZMÁN-AFONSO, C.; GONZÁLEZ-SILGO, C.; GONZÁLEZ-PLATAS, J.; TORRES, M. E.; LOZANO-GORRÍN, A. D.; SABALISCK, N.; SÁNCHEZ-FAJARDO, V.; CAMPO, J.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Structural investigation of the negative thermal expansion in yttrium and rare earth molybdates. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 23, n. 32, p. 325402, 2011. 20
- [38] SUMITHRA, S.; UMARJI, A. Negative thermal expansion in rare earth molybdates. **Solid state sciences**, Elsevier, v. 8, n. 12, p. 1453–1458, 2006. 20
- [39] PINTO, R. C. d. F. Caracterização das propriedades estruturais de molibdatos e óxidos nanoestruturados através de espectroscopia raman. 2013. 20

- [40] OBREGÓN, S.; HERNÁNDEZ-URESTI, D.; VÁZQUEZ, A.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D. Electrophoretic deposition of pbmoo4 nanoparticles for photocatalytic degradation of tetracycline. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 457, p. 501–507, 2018. 21
- [41] MIKHAILIK, V.; KRAUS, H.; KAPUSTYANYK, V.; PANASYUK, M.; PROTS, Y.; TSYBULSKYI, V.; VASYLECHKO, L. Structure, luminescence and scintillation properties of the mgwo4–mgmoo4 system. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 20, n. 36, p. 365219, 2008. 21
- [42] TYNER, C.; DRICKAMER, H. Studies of the luminescence efficiency of tungstate and molybdate phosphors as a function of temperature and high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 67, n. 9, p. 4103–4115, 1977. 21
- [43] RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; CHATURVEDI, S.; MAITI, A.; BRITO, J. L. Phase transformations and electronic properties in mixed-metal oxides: Experimental and theoretical studies on the behavior of nimoo 4 and mgmoo 4. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 112, n. 2, p. 935–945, 2000. 21
- [44] PINNOW, D.; UITERT, L. V.; WARNER, A.; BONNER, W. Lead molybdate: A melt-grown crystal with a high figure of merit for acousto-optic device applications. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 15, n. 3, p. 83–86, 1969. 21
- [45] INAGAKI, M.; NISHIKAWA, Y.; SAKAI, M. Synthesis and phase transitions of k2moo4. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 3, p. 323–325, 1992. 21
- [46] LI, L.; HUANG, Y.; ZHANG, L.; LIN, Z.; WANG, G. Growth, mechanical, thermal and spectral properties of cr 3+ mgmoo 4 crystal. **PLoS One**, Public Library of Science, v. 7, n. 1, p. e30327, 2012. 21, 23
- [47] MIKHAILIK, V.; KRAUS, H.; WAHL, D.; EHRENBERG, H.; MYKHAYLYK, M. Optical and luminescence studies of znmoo4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Elsevier, v. 562, n. 1, p. 513–516, 2006. 21
- [48] GROENINK, J.; BLASSE, G. Some new observations on the luminescence of pbmoo4 and pbwo4. **Journal of solid state chemistry**, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 9–20, 1980. 21

- [49] BAKAKIN, V.; RF, K.; LA, G. Structure cristalline du molybdate de magnesium  $\text{mgmoo}_4$ , exemple d'un empilement compact modifié à deux types de tétraèdres. 1982. 22, 38
- [50] AMBERG, M.; GUENTER, J. R.; SCHMALLE, H.; BLASSE, G. Preparation, crystal structure, and luminescence of magnesium molybdate and tungstate monohydrates,  $\text{mgmoo}_4 \cdot \text{h}_2\text{o}$  and  $\text{mgwo}_4 \cdot \text{h}_2\text{o}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 77, n. 1, p. 162–169, 1988. 22, 38
- [51] MINAKSHI, M.; MITCHELL, D. R.; MUNNANGI, A. R.; BARLOW, A. J.; FICHTNER, M. New insights into the electrochemistry of magnesium molybdate hierarchical architectures for high performance sodium devices. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 27, p. 13277–13288, 2018. 22
- [52] ABOUDI, M.; MESSALI, M.; KADIRI, N.; ALI, A. B.; MORAN, E. Synthesis of  $\text{CuO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  by the thermal-decomposition of oxalates precursors using a new method. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, Taylor & Francis, v. 41, n. 6, p. 683–688, 2011. 22
- [53] ALWADAANI, F. Nano-structured  $\beta$ - $\text{mgmoo}_4$ : Synthesis, characterization and catalytic efficiency in the 3-nitrophenol reduction. **Moroccan Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 4–2, 2016. 22
- [54] HAETGE, J.; SUCHOMSKI, C.; BREZESINSKI, T. Ordered mesoporous  $\beta$ - $\text{mgmoo}_4$  thin films for lithium-ion battery applications. **Small**, Wiley Online Library, v. 9, n. 15, p. 2541–2544, 2013. 22
- [55] YOON, Y.; SUZUKI, K.; HAYAKAWA, T.; HAMAKAWA, S.; SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K. Structures and catalytic properties of magnesium molybdate in the oxidative dehydrogenation of alkanes. **Catalysis letters**, Springer, v. 59, n. 2-4, p. 165–172, 1999. 23
- [56] WARD, M. D.; BRAZDIL, J. F.; MEHANDRU, S.; ANDERSON, A. B. Methane photoactivation on copper molybdate an experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 91, n. 26, p. 6515–6521, 1987. 23
- [57] SONG, Y.; JANJUA, M. R. S. A.; JAMIL, S.; HAROON, M.; NASIR, S.; NISAR, Z.; ZAFAR, A.; NAWAZ, N.; BATOOL, A. et al. The nlo properties of hybrid materials based on molybdate/hexamolybdate derivatives a theoretical perspective for electro-optic modulation. **Synthetic metals**, Elsevier, v. 198, p. 277–284, 2014. 23



- [58] YANG, W.-Q.; LIU, H.-G.; LIU, G.-K.; LIN, Y.; GAO, M.; ZHAO, X.-Y.; ZHENG, W.-C.; CHEN, Y.; XU, J.; LI, L.-Z. Trivalent europium-doped strontium molybdate red phosphors in white light-emitting diodes: Synthesis, photophysical properties and theoretical calculations. **Acta materialia**, Elsevier, v. 60, n. 15, p. 5399–5407, 2012. 23
- [59] FABBRO, M. T.; FOGGI, C. C.; SANTOS, L. P.; GRACIA, L.; PERRIN, A.; PERRIN, C.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; ANDRÉS, J.; CORDONCILLO, E. et al. Synthesis, antifungal evaluation and optical properties of silver molybdate microcrystals in different solvents: a combined experimental and theoretical study. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 26, p. 10736–10743, 2016. 23
- [60] CLARK, S. J.; SEGALL, M. D.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; PROBERT, M. I.; REFSON, K.; PAYNE, M. C. First principles methods using castep. **Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials**, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005. 23
- [61] DELLEY, B. Time dependent density functional theory with dmol3. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 22, n. 38, p. 384208, 2010. 23
- [62] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 23
- [63] LEWARS, E. **Semiempirical calculations**. [S.l.]: Springer, 2016. 421–482 p. 23
- [64] LEWARS, E. G. **Ab initio Calculations**. [S.l.]: Springer, 2011. 175–390 p. 23
- [65] LEWARS, E. **Density functional calculations**. [S.l.]: Springer, 2016. 483–563 p. 23
- [66] GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. 23, 35, 37, 58
- [67] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 24
- [68] SOMMERFELD, A. Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 47, n. 1, p. 1–32, 1928. 26

- [69] HARTRE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 111–132. 26
- [70] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110. 26
- [71] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548. 26, 29
- [72] FERMI, E. Zur quantelung des idealen einatomigen gases. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 36, n. 11, p. 902–912, 1926. 26
- [73] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 26
- [74] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 29
- [75] PERDEW, J. Electronic structure of solids 91, edited by ziesche, p. and eschrig, h.(berlin: Akademie-verlag) p. 11; perdew, jp and wang, y., 1992. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 13, p. 244, 1991. 32
- [76] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 32, 34, 35, 37
- [77] HAN, Y. An evaluation for geometries, formation enthalpies, and dissociation energies of diatomic and triatomic (c, h, n, o), no<sub>3</sub>, and hno<sub>3</sub> molecules from the paw dft method with pbe and optb88-vdw functionals. **AIP Advances**, AIP Publishing LLC, v. 12, n. 12, p. 125009, 2022. 34
- [78] FLORES, E. M.; MOREIRA, M. L.; PIOTROWSKI, M. J. Structural and electronic properties of bulk zn<sub>x</sub> (x= o, s, se, te), znf<sub>2</sub>, and zno/znf<sub>2</sub>: A dft investigation within pbe, pbe+ u, and hybrid hse functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 124, n. 19, p. 3778–3785, 2020. 34, 45, 47
- [79] MATVEEV, A.; STAUFER, M.; MAYER, M.; RÖSCH, N. Density functional study of small molecules and transition-metal carbonyls using revised pbe functionals.

- International journal of quantum chemistry**, Wiley Online Library, v. 75, n. 4-5, p. 863–873, 1999. 34
- [80] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical review B**, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 34
- [81] ENGEL, E. Orbital-dependent functionals for the exchange-correlation energy: A third generation of density functionals. In: **A primer in density functional theory**. [S.l.]: Springer, 2003. p. 56–122. 34, 60
- [82] HARRIS, J. Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory. **Physical Review A**, APS, v. 29, n. 4, p. 1648, 1984. 34
- [83] KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 80, n. 1, p. 3, 2008. 34
- [84] BECKE, A. D. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993. 34
- [85] HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. 34, 35, 37
- [86] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. 35, 37
- [87] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. 35
- [88] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. 37
- [89] PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 34, n. 6, p. 451–459, 2013. 38
- [90] LAUN, J.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. 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**, Wiley Online Library, v. 39, n. 19, p. 1285–1290, 2018. 38
- [91] HEIFETS, E.; KOTOMIN, E.; BAGATURYANTS, A.; MAIER, J. Ab initio study of bifeo<sub>3</sub>: thermodynamic stability conditions. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 6, n. 14, p. 2847–2851, 2015. 38
- [92] PULAY, P.; FOGARASI, G.; PANG, F.; BOGGS, J. E. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 101, n. 10, p. 2550–2560, 1979. 39
- [93] PENG, C.; AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B.; FRISCH, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 17, n. 1, p. 49–56, 1996. 39
- [94] PULAY, P.; FOGARASI, G. Geometry optimization in redundant internal coordinates. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 96, n. 4, p. 2856–2860, 1992. 39
- [95] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. 39
- [96] MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S. do; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural and optical properties of catio<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 57, n. 17, p. 5174–5185, 2009. 45, 47
- [97] RIZWAN, M.; ALI, A.; USMAN, Z.; KHALID, N.; JIN, H.; CAO, C. Structural, electronic and optical properties of copper-doped sr<sub>2</sub>ti<sub>2</sub>o<sub>7</sub> perovskite: a dft study. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 552, p. 52–57, 2019. 48, 62
- [98] PISKUNOV, S.; KOTOMIN, E.; HEIFETS, E.; MAIER, J.; EGLITIS, R.; BORSTEL, G. Hybrid dft calculations of the atomic and electronic structure for abo<sub>3</sub> perovskite (0 0 1) surfaces. **Surface Science**, Elsevier, v. 575, n. 1-2, p. 75–88, 2005. 48, 62
- [99] BOUZIDI, C.; HORCHANI-NAIFER, K.; KHADRAOUI, Z.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Synthesis, characterization and dft calculations of electronic and optical properties of camoo<sub>4</sub>. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 497, p. 34–38, 2016. 48, 62

- [100] GUEFFAF, H.; LAGOUN, B.; GUIBADJ, A.; MAABED, S.; GUEDDOUH, A. Dft investigation of structural, electronic, elastic and optical properties of srmo4 (m= mo and w). **Communications in Theoretical Physics**, IOP Publishing, v. 68, n. 4, p. 536, 2017. 48, 62
- [101] OLIVEIRA, D. V.; LAUN, J.; PEINTINGER, M. F.; BREDOW, T. Bsse-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double-and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 40, n. 27, p. 2364–2376, 2019. 48, 66
- [102] LAUN, J.; BREDOW, T. Bsse-corrected consistent gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 43, n. 12, p. 839–846, 2022. 48
- [103] SUTHERLAND, B. R. Solar materials find their band gap. **Joule**, Elsevier, v. 4, n. 5, p. 984–985, 2020. 67

