

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

João Pedro Osório Certeau

**Estudo de caracterização de orbitais das
perovskitas NaTaO_3 e NaNbO_3**

Santo André
Setembro – 2022

João Pedro Osório Cerceau

**Estudo de caracterização de orbitais das
perovskitas NaTaO_3 e NaNbO_3**

Monografia de Trabalho de Conclusão
de Curso, apresentado ao
Bacharelado em Química da UFABC
para obtenção do título de Bacharel
em Química
Orientador: Jeverson Teodoro Arantes
Junior

Assinatura do(a) Discente

Assinatura do(a) Orientador(a)

BQ

Bacharelado
em Química

Universidade Federal do ABC

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Osório Cerceau, João Pedro
Estudo de caracterização de orbitais das perovskitas tantalato e niobato de sódio / João Pedro
Osório Cerceau. — 2022.

1 fls.

Orientador: Jeverson Teodoro Arantes Junior

Trabalho de Conclusão de Curso — Universidade Federal do ABC, Bacharelado em Química,
São Paulo, 2022.

1. orbitais. 2. química. 3. materiais. 4. semicondutores. 5. perovskitas. I. Arantes Junior, Jeverson
Teodoro. II. Bacharelado em Química, 2022. III. Título.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Fotocatálise.....	2
2.2. Tantalato de Sódio (NaTaO ₃) e Niobato de Sódio (NaNbO ₃).....	5
2.10. Teorias de Orbitais.....	7
3. Metodologia.....	12
3.1 DFT.....	12
3.2. Kohn-Sham.....	14
3.3. Solução das equações de Kohn-Sham.....	15
3.4. Funcionais de troca e correlação.....	16
3.5. Funcionais.....	17
3.6. Pseudopotenciais.....	18
3.7. Simulação.....	19
4. Resultados e Discussões.....	20
5. Conclusão e Expectativas.....	25

As necessidades energéticas do século XXI, unidas à urgência do aquecimento global tornam a transição verde uma necessidade para as próximas décadas. Uma das alternativas promissoras, o hidrogênio verde, demanda entre outras tecnologias, o desenvolvimento de materiais semicondutores mais eficientes, baratos, com processos de síntese menos poluentes e menos subprodutos tóxicos. Dentre as combinações de materiais que podem corresponder às características semicondutoras necessárias à fotocatalise da água, as perovskitas tantalato e niobato de sódio são promissoras para atingir um band gap menor. Com níveis mínimo de banda de condução próximo ao potencial de fotorredução da água (0 V), e máximo de banda de valência próximo ao potencial de foto-oxidação (1.23 V), potenciais do eletrodo de hidrogênio normal (NHE).

A fim de auxiliar na questão da fotocatalise para a questão da descarbonização da matriz energética, foi realizado estudo de caracterização de orbitais das perovskitas, em especial os orbitais 5d do Tântalo e 4d do Nióbio. Para compreender as propriedades semicondutoras do material a partir deste suporte teórico da química.

O estudo partiu de duas estruturas de bulks puros, então simuladas no software VASP, a fim de encontrar os dados de densidade de estados eletrônicos e bandas, além do band gap. De tais resultados foram plotadas as estruturas dos orbitais dos metais de transição e átomos de oxigênio. Os cálculos foram realizados baseados na técnica de Teoria do Funcional de Densidade (TFD), especialmente precisa na determinação de valores de energia, muito conveniente a estudo de níveis de energia atômicos.

Os resultados possibilitaram a medida dos band gaps dos materiais em respectivamente 2,27 eV para tantalato e 1,53 eV para niobato, e identificação de níveis de energia para orbitais híbridos d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, a partir dos quais por meio da teoria do orbital molecular é possível inferir qual material deveria possuir maior eficiência fotocatalítica.

Palavras-chave: hidrogênio verde, fotocatalise, perovskitas, dissociação da água.

Tabela de Figuras

MBV → Máximo da Banda de Valência

MBC → Mínimo da Banda de Condução

DFT → Teoria do Funcional de Densidade

NaTaO_3 → Tantalato de Sódio

NaNbO_3 → Niobato de Sódio

BQ

Bacharelado
em Química

Universidade Federal do ABC

1. Introdução

No século XXI, um dos maiores desafios será balancear as demandas de energia para manter o funcionamento da sociedade, e os impactos ambientais diretos dessa geração de energia, com ênfase nos gases de efeito estufa, e sua contribuição para o aquecimento global. Nesse contexto, surge o conceito de transição verde, e propostas e novas tecnologias para descarbonizar a rede elétrica. Enquanto fontes renováveis como eólica, hidroelétrica, geotérmica, e solar terão contribuições para rede doméstica e industrial, onde o funcionamento dos utilitários que demandam energia são abastecidos conectados diretamente à rede, para transporte, com exceção de trens e metrô, são necessários métodos de armazenar a energia, com densidade energética suficiente para sustentar o veículo.^[1]

As baterias como as de lítio se mostraram uma opção viável para automóveis, mas sua densidade ainda é muito baixa para veículos pesados, como caminhões, navios, e aviões. Como tais veículos demandam energia melhor armazenada em combustíveis, a opção ambientalmente não nociva para esse caso é o hidrogênio verde, que é o hidrogênio molecular sintetizado pela fotocatalise da água.^[2] Como um todo, ao ser comparado à eletricidade o hidrogênio possui certas vantagens, como boa eficiência na conversão de energia, possibilidade de ser produzido a partir da água com “zero” emissões (no processo, a síntese de catalisadores pode ter emissões), abundância de recursos, disponibilidade de diferentes formas de armazenagem nas formas líquida e gasosa ou absorvido em hidretos metálicos, transporte em longas distâncias, conversão em uma variedade de combustíveis por meio de diversos processos.^[1,3]

Embora exista expectativa de que a economia do hidrogênio traga vantagens significativas em termos de soluções para energia sustentável, a maior parte dos métodos de produção de hidrogênio ainda estão em fase de desenvolvimento para aplicações comerciais como os métodos termoquímico, eletro termoquímico, fotocatalítico, fotoquímico e fotoeletroquímico.^[4]

2 Revisão Bibliográfica

A geração de hidrogênio verde conta atualmente com diferentes métodos disponíveis e/ou sob desenvolvimento, entre as quais, materiais com potencial para separação da água a custo comercial, entre eles, as perovskitas, estão entre as possibilidades pesquisadas como alternativas viáveis para possibilitar a descarbonização dos meios de transporte. O método de dissociação da água em superfície de tais materiais semicondutores é chamado fotocatalise, e compreender característica chave da estrutura eletrônica de tais materiais é importante para otimizar tal técnica.

2.1 Fotocatálise

A radiação solar, abundante na superfície do planeta Terra, será essencial para os processos discutidos no trabalho. A quantidade desta que chega ao planeta por ano é de aproximadamente dez mil vezes a quantidade consumida pela humanidade.^[2] Para a produção de hidrogênio verde, entretanto, não serão todas as faixas de comprimento de ondas de radiação que cruzam a atmosfera a serem aproveitadas para o processo. A faixa de micro-ondas, enquanto pouco absorvida ao cruzar a atmosfera terrestre, não é útil para processos fotocatalíticos, a radiação ultravioleta por outro lado, é boa para a fotocatalise, mas cruza a atmosfera com baixa eficiência, sendo grande parte da incidência absorvida pelas camadas de gases de ozônio, o que implica em baixa abundância de recursos para o processo se o catalisador opera nesta faixa de comprimento de onda.^[5,6] A energia útil a fotocatalise, ou energia fotônica, é aquela que cobre as faixas de comprimento de onda mais baixas da radiação visível, e as mais altas da radiação ultravioleta, e será esta a ser convertida em energia química na fotocatalise. Como UV é altamente absorvido pelos gases atmosféricos, a energia abundante para o processo na superfície terrestre será a da radiação na faixa da luz visível.^[1,7,8]

Figura 1: Esquema do processo de fotocatalíse.

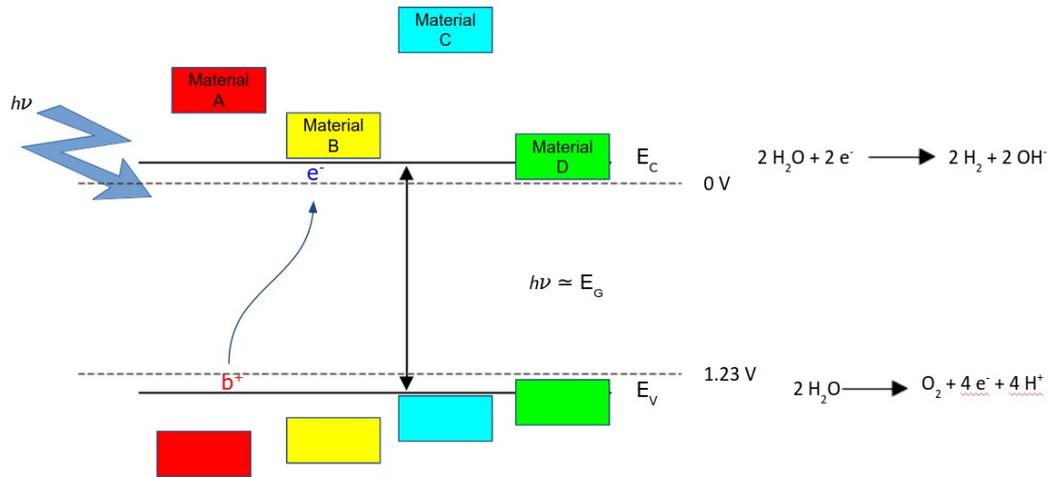


Figura do autor.

Na fotocatalíse, conforme pode ser observado na Figura 1, quando um fóton atinge o fotocatalisador, um par elétron buraco é gerado e o elétron resultante é utilizada para dissociar a água.^[9] Para que um catalisador dissocie água e gere hidrogênio, este material deverá possuir band gap em faixa adequada, com as bandas de condução e valência próximas aos potenciais de oxidação e redução da água, a fim de que o máximo da banda de valência (MBV) e mínimo da banda de condução (MBC) englobem os níveis de oxidação e redução, e também que a radiação incidente não seja desperdiçada no processo devido a um gap muito grande.^[7,8] Não apenas isto, mas a geração devidamente rápida e separação dos pares elétron buraco será essencial na escolha de um fotocatalisador.^[10] Para usar radiação solar diretamente na separação fotocatalítica da água, o material fotocatalisador deve estar imerso em água, sendo esta transparente para a radiação visível. No processo, fótons com energia superior ao band gap do material serão necessários para gerar pares elétron buraco e separar a água. Os fótons com menos energia que o band gap não poderão gerar pares elétron buraco, e portanto, não são úteis a fotocatalíse.^[1]

A fim de aproveitar o espectro de radiação visível de maneira mais eficiente, se faz necessária a modificação do espectro absorvido pelo material. Dessa forma, catalisadores baratos, ativos, e abundantes, que utilizam a faixa de luz visível, como também estáveis em solução, e com considerável eficiência de conversão hidrogênio para solar são necessário para viabilizar a utilização desse combustível. Cristalinidade e tamanho de partículas na etapa de crescimento, os quais são determinados pelo processo de síntese do catalisador, possuem impacto significativo na performance do material em dissociar a água.^[10] Os fotocatalisadores eficientes comumente possuem componentes catiônicos principais e orbitais d ou sp em suas bandas de condução. Os componentes para dopagem do material possibilitando a engenharia de band gap podem ser classificados como catiônicos e aniônicos. Os aditivos catiônicos principais podem ser cátions metálicos com configuração eletrônica d^{10} como Ga^{3+} , Ge^{4+} , In^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+} e outros, ou cátions de metais de transição com configuração eletrônica d^0 como Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , W^{6+} entre outros. O aniônico mais comum é o nitrogênio encontrado em compostos como GaN, GeN, N-TiO₂, TaON, entre outros. O potencial do orbital 2p dos nitrogênios será mais baixo que o formado pelo orbital 2p dos oxigênios, a limitação de tais composto é a instabilidade térmica, o que provoca foto corrosão no material.^[7,8,10]

Além de serem recicláveis, estáveis, baratos e não danosos ao meio ambiente, fotocatalisadores precisam de engenharia de bandas para aumentar seu desempenho em relação a absorção, foto excitação, geração de pares elétron buraco, movimento de transportadores de carga, capacidade de redução dos elétrons excitados e buracos.^[9] Fotocatalisadores com band gaps diretos e estreitos geralmente possuem melhores propriedades de absorção óptica, por esse motivo, são apropriados para coleta eficiente de fótons de baixa energia. De qualquer maneira, a possibilidade de recombinação de pares elétrons buraco foto excitados neste fotocatalisadores é alta. Suas posições nas bordas das bandas não estão inclusas geralmente nos requerimentos dos potenciais eletroquímicos para a reação de separação da água. Fotocatalisadores existentes são dopados com diferentes elementos químicos para (i) os pontos de MBV e MBC melhor englobam os potenciais de redução/oxidação da água e (ii) reduzir o tamanho total do band gap, por meio de preenchimento de níveis intermediários no band gap do material puro. Para transpor várias das limitações observadas hoje para fotocatalisadores, um grupo de materiais com propriedades promissoras são as perovskitas, uma família de materiais com qualidades ópticas e comportamentos de semicondutor.

2.2 Tantalato de Sódio (NaTaO_3) e Niobato de Sódio (NaNbO_3)

Perovskitas são uma classe ampla de materiais dotados de estrutura cristalina ABX_3 com compartilhamento de vértices entre estruturas octaédrais BX_6 , com cátions orgânicos ou inorgânicos, um metal de transição B, e um ânion X. Com devida seleção de constituintes, esses materiais exibem excelentes propriedades de semicondutores, e formam a base para uma variedade de componentes, incluindo células solares, fotodetectores, transistores, diodos emissores de luz, lasers e geradores termoelétricos. Entretanto, apesar de considerável progresso tecnológico, compreensão básica e controle de propriedades subjacentes de tais materiais permanece limitada.^[4,11,12]

Figura 2: Estrutura das perovskitas tantalato (esquerda) e niobato (direita) de sódio. Ambas estruturas de células unitárias cúbicas do material extraídas do bando de dados Materials Project.

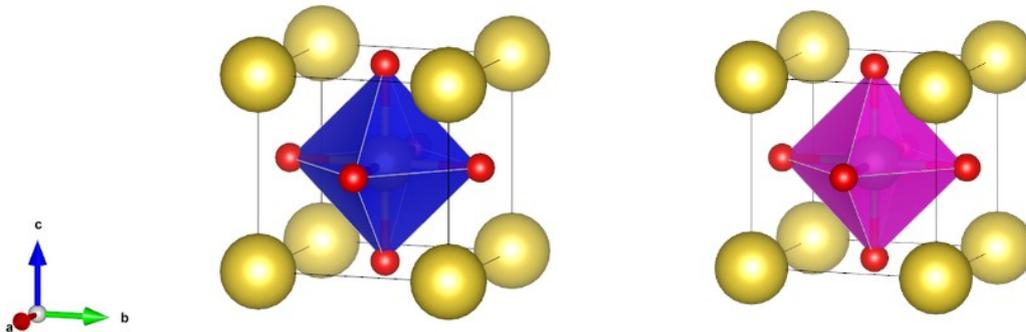


Figura do autor.

Segundo a literatura, são reportados estudos desenvolvidos com o material NaTaO_3 , o material possui como cátion o metal alcalino sódio (Na), como metal de transição o tântalo, como ânion oxigênio, o material possui forma mais estável tradicionalmente quando seus octaedros TaO_6 resfriam angulados entre si o que confere ao cristal célula unitária ortorrômbica, a estrutura cúbica do material já foi reportada estável a temperatura ambiente.^[13,14] Outro material escolhido para tratar substituição com este foi o niobato de sódio (NaNbO_3), que possui como cátion também o sódio, como metal de transição o nióbio (Nb), de especial interesse em estudos brasileiros, e como anion o oxigênio.^[15,16] Essas perovskitas já são reportadas como não tóxicas, estáveis,

ambientalmente não agressivas para síntese, e possuem boa eficiência para separação de água.^[17,18]

Conforme reportado na literatura, pensando em estabilidade de estruturas para o material as posições preferenciais a serem consideradas para dopagem, as posições substitucionais dos átomos do cátion Na^+ ou ânion O^- seriam preferenciais, entretanto, devido ao raio atômico, estados de oxidação, eletronegatividade, praticamente idênticos entre os metais de transição, o estudo foca em abordar substituições em posições dos metais de transição.^[14]

Ambos os materiais possuem grande potencial para fotocatalise, mas seus band gaps possuem o ponto máximo da banda de condução (MBC) maiores que o potencial de oxidação e o ponto mínimo da banda de valência (MBV) menos que o potencial de redução da água. Dessa forma, a dopagem de materiais poderia ser uma forma de providenciar estados de densidade eletrônica intermediários e ajustar o band gap do material aos potenciais da água.^[7,19]

Com base na literatura, a forma de síntese das perovskitas altera quais comportamentos serão apresentados pelo material.^[4,20] Muitas perovskitas são altamente resistentes à temperatura, sua síntese é feita em muitos casos por estado sólido, que emprega moagem e mistura homogêneas reagentes sólidos de óxidos e carbonatos são geralmente empregados, são misturados em proporções estequiométricas e submetidos a tratamento térmico por períodos de tempo de várias horas a dias. Mas esse método gera sedimentos e aglomerações que diminuem a formação de cristais finos, cujas superfícies e formas estruturais bem definidas são cruciais para as características desejadas. O método funciona bem para síntese de não-óxidos. Esse problema pode ser contornado de diferentes formas.^[21,22]

Os métodos de síntese de NaTaO_3 e NaNbO_3 reportados na literatura, reação no estado sólido, sólido gel, hidrotérmica, solvo térmica foram empregadas para ajustar o band gap do material.

I. NaTaO_3 : Síntese hidrotérmica, Ta_2O_5 é colocado em solução de NaOH , a mistura é agitada por 2 horas à temperatura ambiente. A mistura foi passada para autoclave de

Teflon com capacidade de 15 mL. O autoclave foi selado e agitado por 24 horas aquecido a 240°C.^[23,24]

II. NaNbO₃: Síntese hidrotérmica, Nb₂O₅ é colocado em solução de NaOH, a mistura é agitada por 2 horas à temperatura ambiente. A mistura foi passada para autoclave de Teflon com capacidade de 15 mL. O autoclave foi selado e agitado por 24 horas aquecido a 240°C.^[23,24]

Os métodos de processamento hidrotérmico descritos na literatura para ambos materiais, e vários retículos dopados destes. Sob condições hidrotérmicas, não importa se o solvente é aquoso ou não-aquoso. Os processos de cristalização de sólidos nestas condições ocorrem independentemente das condições de pressão externas do sistema, são alcançadas pela pressão de vapor de saturação do fluido na temperatura especificada e composição da solução hidrotérmica.^[4,23,24]

Embora os métodos de síntese de perovskitas demandem alto ordenamento de estrutura de superfície, e de contorno de grão de nanopartículas, filmes finos e poros formados. Isso não implica que exista elevado ordenamento atômico, do contrário, é inerente ao método pela sua natureza de solvatação que a fase formada poderia ser homogênea, portanto, com ordenamento caótico dos átomos depositados na formação do cristal. Como o estudo busca dopagem do material, foi incluído na proposta inicial se haveria estabilização da estrutura cúbica com dopagem.

2.4 Teorias de Orbitais

A fim de analisar quais as propriedades fotocatalíticas do material, foram empregadas as técnicas de DFT discutidas para coleta dos dados de energia, e também conceitos teóricos sobre ligações químicas utilizadas no estudo de complexos. Os complexos são compostos cujo preenchimento eletrônico dos níveis de energia d são incompletos, permitindo a formação de ligações moleculares com alguns ligantes mais próximos ao metal central, e atração eletrostática com outros ligantes esta parte central do complexo. A conformação espacial e tipo de ligações químicas se assemelha ao observado nas perovskitas. Nesses compostos, átomos ou moléculas se ligam a um átomo central e formam uma estrutura na qual o número de átomos ligados ao central

excede o número de oxidação. Tais compostos podem ser neutros, aniônicos ou catiônicos.

Os grupos ligados ao átomo central são chamados de ligantes, ou doadores. Os ligantes doam pares de elétrons para o átomo central, a formação desses compostos, portanto, é explicada com as reações ácido base de Brønsted-Lowry. Compostos iônicos mantêm uma individualidade dos íons, enquanto em complexos, ligantes e átomos centrais atuam como uma entidade única.^[25] A síntese dos complexos ocorre também em fase aquosa, outra similaridade com o reportado na síntese das perovskitas estudadas na literatura, por meio de um método chamado hexaquo-íon.^[26] Em compostos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, as ligações com água são fracas do tipo íon dipolo, o cátion é atraído eletronegativamente para a parte mais densamente negativa da molécula. Entretanto, com cátions trivalentes (possuem três ligantes) e metais de transição, as moléculas são mantidas com muito mais atração, formando uma estrutura octaedral ao redor do átomo central.

Com tantas características físico-químicas semelhantes entre complexos e as perovskitas do estudo, os conceitos teóricos de análise das ligações químicas utilizados para complexos foram escolhidos para análise das ligações.

I. Teoria de repulsão de pares eletrônicos da camada de valência (TRPECV)

A base de compreensão estrutural e que será utilizada nas teorias de ligação de complexos é a teoria de repulsão de pares eletrônicos da camada de valência. Bem sucedida na descrição de elementos tradicionais, a TRPECV assume que os elétrons mais externos na eletrosfera do átomo central existem em pares, que ocupam orbitais localizados. Cada par de elétrons ocupa uma área do espaço bem definida e atuam para repelir uns aos outros para uma conformação o mais afastada o quanto possível. Logo, se houverem dois pares eletrônicos, eles ficarão a 180° um do outro e a estrutura será linear.

Se houverem três, ficarão a 120° e a estrutura será trigonal plana, com quatro pares será tetraédrica, e com seis será octaédrica.

Assim como as ligações de pares eletrônicos, devemos considerar a não ligação de pares desocupados, assume-se que estão em orbitais duplamente preenchidos. As angulações dessas ligações esperadas variam um pouco entre orbitais ocupados e não ocupados, serão mensuradas na estrutura das perovskitas com o cálculo de ângulos O-Me-O. Para elementos com configurações d^0 , d^5 e d^{10} , a configuração dos metais tântalo e nióbio, essa descrição funciona bem.

Especificamente para o número de coordenação $NC = 6$, o encontrado nos octaedros importantes para a discussão da estrutura das perovskitas, TaO_6 e NbO_6 . Há possibilidade de deformação da simetria quando observados os movimentos axiais C_n . As deformações podem ser tetraedrais, produzindo formas de classe simétrica D_{4h} , ou com compressão e tração no eixo C_3 , criando a forma D_{3d} .

III. Teoria da Ligação de Valência

Linus Pauling estendeu o conceito de reações acceptor doador para ligações da teoria de ligação de valência. A ideia básica é que pares de elétron dos átomos doadores são doados a orbitais vazios do átomo de metal. Afim de receber os pares eletrônicos, os orbitais do metal são hibridizados gerando orbitais que correspondam as propriedades das operações de simetria. Para complexos octaédricos, é esperada a hibridização $d^2 sp^3$. Tal hibridização gerará os orbitais s , p_x , p_y , p_z , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, os orbitais d_{xy} , d_{yz} , e d_{xz} não apontam para os vértices do octaedro e não participam da formação de ligações sigma, apenas ligações pi.

Figura 5: Orbitais p esperados para hibridização $d^2 sp^3$.

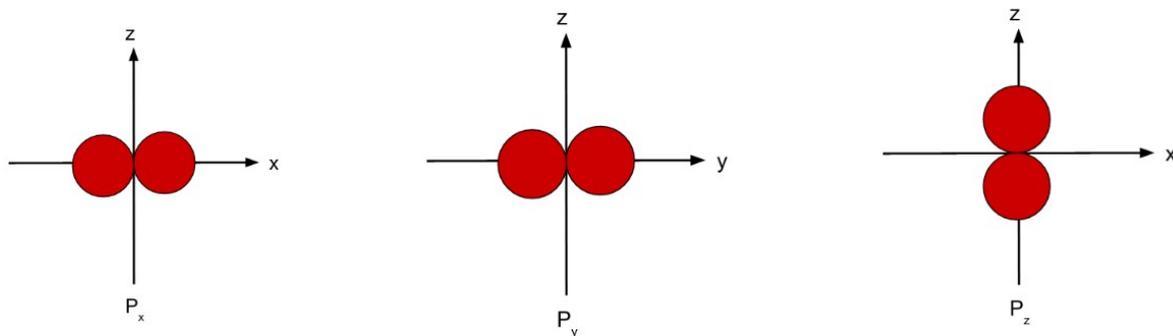


Figura do autor.

Figura 6: Orbitais d esperados para hibridização $d^2 sp^3$.

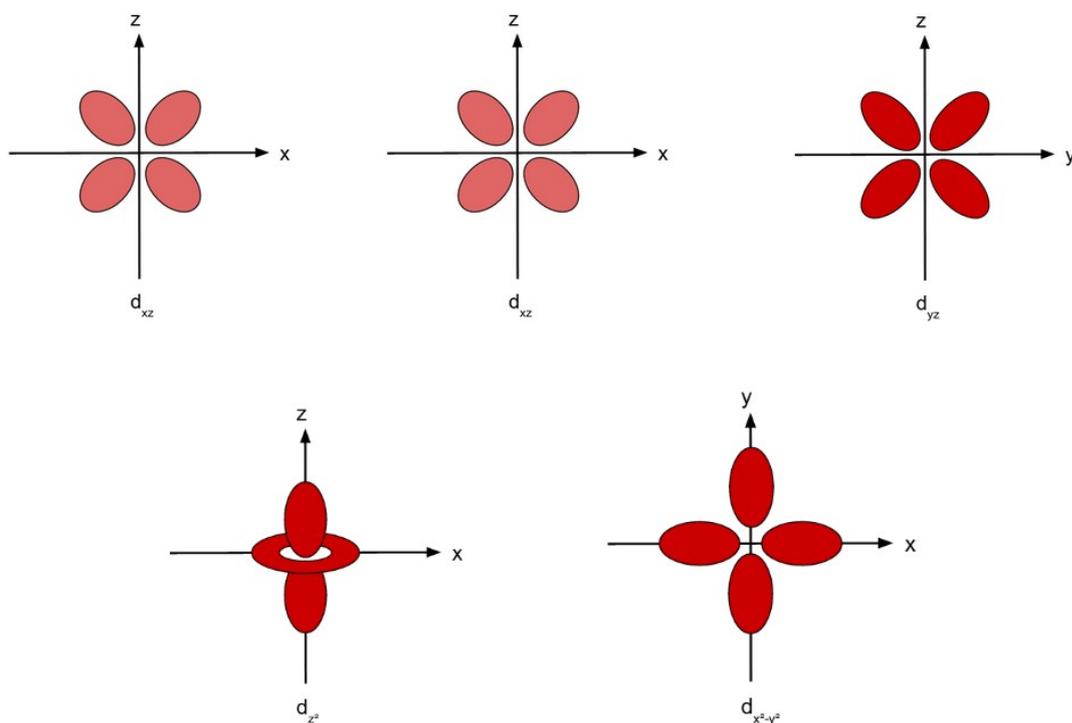


Figura do autor.

IV. Teoria do Orbital Molecular

Neste modelo, são construídos uma série de orbitais moleculares a partir dos orbitais do íon metálico e do ligante. Quando houver então um diagrama dos níveis de energia do orbital molecular, começando o preenchimento pelos níveis mais baixos de energia. O método de combinação de orbitais é linear, a sobreposição de orbitais moleculares, portanto, ocorre quando os orbitais possuem a mesma simetria.

Considerando um octaedro complexo BX_6 , no qual assume-se que apenas ligações sigma serão importantes, primeiro serão utilizados orbitais de valência dos átomos trabalhados. Portanto os orbitais hibridizados que apontarem para os vértices do octaedro, s, p_x , p_y , p_z , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Nas classes de simetria, os orbitais d sigma receberão a nomenclatura E_G , enquanto orbitais p sigma receberão o nome T_{1U} .

Considerando os orbitais das camadas de valência dos ligantes. Os orbitais de valência sigma variarão de ligante a ligante mas serão predominantemente s e p. Quanto as combinações de ligantes sigma de metais que poderão hibridizar com orbitais metálicos A_{1G} (s), E_G e T_{1U} , isso pode ser realizado com combinações de orbitais sigma que terão mesmas propriedades de simetria que orbitais metálicos individuais.^[47,49]

Para cada combinação entre orbitais de metais e ligantes, ocorrerá um orbital ligante de maior energia e um antiligante de maior energia. Para a ligação sigma, os orbitais da classe de simetria T_{2G} , que são d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} não terão energia alterada. Os orbitais T_{2G} não possuem energia alterada, e portanto, os orbitais com energia mais próxima a do metal serão os orbitais E_G .^[1]

V. Teoria do Campo Ligante

Teoria que começa a partir da eletrostática, assume-se que a ligação entre complexos é resultado entre da interação entre núcleo positivo do metal e os elétrons do ligante. Elétrons do metal exercerão repulsão sobre o ligante. Analisando complexos octaedrais com teoria do campo ligante além de orbitais moleculares são consideradas não apenas as posições entre orbitais ligantes e antiligantes, mas também as como orbitais serão afetados pelos campos positivos do núcleo, e negativos dos ligantes. Dessa forma, elétrons de orbitais que apontam para os vértices do octaedro, E_G , T_{1U} , e A_{1G} serão repelidos pelos elétrons do ligante. Portanto, terão níveis de energia mais elevados que os orbitais T_{2G} . Dessa forma, pode-se observar com eletrostática que o campo octaedral divide os orbitais d em dois grupos. Um grupo d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} de mais baixa energia, e outros com orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ de mais alta energia.

3. Metodologia

Afim de inferir qual dos materiais niobato e tantalato de sódio deveria apresentar maior eficiência fotocatalítica, foram desenhadas simulações computacionais com uso da técnica de teoria do funcional de densidade, para coleta de dados das estruturas eletrônicas do material. Esses dados foram discutidos luz das teorias sobre orbitais discutidas em 2.4.

3.1 DFT

As propriedades da matéria podem ser determinadas pelos estados fundamentais e excitados que possui. As propriedades dos elétrons podem ser calculadas a partir das funções de onda, separadas segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, em partes descritivas eletrônica e nuclear, como a massa dos núcleos é muito superior à dos elétrons, seus movimentos são desconsiderados para cálculo de informações energéticas sobre o sistema estudado.^[19,27] As propriedades da matéria considerando comportamento

eletrônico, movimentos e transições, como propriedades elétricas e ópticas, fenômenos causados por campos externos e radiação sobre elétrons útil para semicondutores são estudados por determinação de estados excitados.^[29] Existem duas formas principais de alteração eletrônica do material, adição de elétrons por meio de redução ou subtração de elétrons por meio de oxidação, esse número pode também permanecer constante. O modelo de Kohn-Sham para a DFT não resolve problemas de excitações, mas análise eletrônica e estrutural, com informação adquirida do estado fundamental pode providenciar informação suficiente para entender a estrutura de bandas eletrônicas e características energéticas do material, podendo ser desenvolvido estudo acerca de seu potencial como material fotocatalítico.^[11,12,28]

A DFT é uma teoria que providencia modelo para cálculo da densidade exata e energia total de um sistema interagente.^[28] Baseada no teorema de Hohenberg-Kohn, o qual demonstra a aproximação de um sistema interagente a um não interagente por meio da densidade eletrônica.^[19] Por fim, com essa base, Kohn e Sham formulam um modelo para retirar de informação do sistema apenas um conjunto mais seletivo e bem calculado de propriedades, ao invés de todas.^[27]

Começando pelas interações entre elétron e núcleos, as quais podem ser expressas pela seguinte equação:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \right) - \left(\sum_{i,l} \frac{Z_i Z_l e^2}{|r_i - R_l|} \right) + \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \right) - \left(\sum_I \left(\frac{\hbar^2}{2m_I} \right) (\nabla_I^2) \right) + \left(\sum_{I \neq J} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{R_I - R_J} \right) \right) \quad (\text{eq. 3})$$

com variáveis eletrônicas notadas com letras minúsculas e variáveis nucleares notadas com letras maiúsculas. Ignorando a energia nuclear cinética, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = (\hat{V}) + (\hat{V}_{ext}) + (\hat{V}_{interno}) + E_{II} \quad (\text{eq. 4})$$

O princípio básico da DFT demonstrado por Hohenberg e Kohn é de que qualquer propriedade do sistema pode ser entendida como funcional do estado fundamental. A

própria densidade eletrônica seria considerada uma variável, formulada para sistemas interagentes de muitos corpos.^[29,30] Baseado em dois postulados, que dado potencial externo aplicado sobre sistema de partículas interagentes, o dito potencial seria determinado unicamente (exceto por uma constante), pela densidade do estado fundamental, e esse funcional universal para a energia poderia ser definido, e a energia do estado fundamental seria o mínimo global desse funcional.^[27,30]

O primeiro postulado implica que qualquer função de onda de algum certo estado é determinada pela solução da equação de Schrödinger com seu Hamiltoniano específico, de todas as soluções consistentes com a densidade usada, a energia mais baixa define a função de onda do estado fundamental.^[27] O segundo postulado implica que o problema de muitos corpos pode ser realmente resolvido, se a função for conhecida, então minimizando a energia total do sistema conforme a função de densidade, é possível então encontrar a energia do estado fundamental exata e a densidade específica do sistema estudado.^[30]

3.2 Kohn-Sham

A abordagem de Kohn-Sham visa substituir o problema de muitos corpos, no qual os Hamiltonianos são muito difíceis de serem resolvidos, por muitos sistemas mais simples aproximados.^[19] O ansatz é tratar a densidade do estado fundamental do sistema original interagente como de um sistema não interagente, dessa forma seria possível encontrar equações referentes ao sistema não interagente que são práticas de solucionar. Os termos complexos das soluções da equação para sistema de muitos corpos seriam realocados para o funcional de troca e correlação da densidade.^[27,30,31] Resolvendo tais equações é possível encontrar soluções para o sistema de muitos corpos com precisão dependendo da precisão da aproximação utilizada no funcional de troca e correlação da densidade. Apesar de limitações, considerando que a base da DFT explicita que a densidade de energia deveria providenciar todas as propriedades do sistema, e existe uma clara limitação a que tipos e quão precisa a informação poderá ser extraída dependendo da precisão do funcional, esse método, no geral, providencia soluções confiáveis e custo computacional manejável.^[32,33]

3.3 Solução das equações de Kohn-Sham

Sob a condição de que o potencial efetivo $V_{\text{eff}}(r)$ e a densidade $d(r)$ sejam consistentes, várias equações do tipo Schrödinger deverão ser resolvidas. Para abordar a solução auto consistente, um procedimento que altera $V_{\text{eff}}(r)$ e $d(r)$ é realizado.

Primeiro, um potencial de entrada V^{in} é computado, o potencial efetivo $V_{\text{eff}}(r)$ é o sistema simplificado a ser resolvido para entender o problema de muitos corpos. Com esse potencial encontrado, seus valores são utilizados para encontrar equações do tipo Schrödinger, as quais geram uma nova densidade total. A partir desta densidade a densidade eletrônica é calculada, se a densidade calculada for menor a um certo limiar de energia definido quando comparada a outra determinada pelo Princípio de Aufbau, o ciclo termina, a energia e outras propriedades podem ser calculadas derivando-se a densidade, se for maior que a limiar, um novo potencial efetivo será calculado a partir da densidade e o ciclo recomeça.^[19,32,33]

Figura 3: diagrama das soluções das equações auto-consistentes de Kohn-Sham.

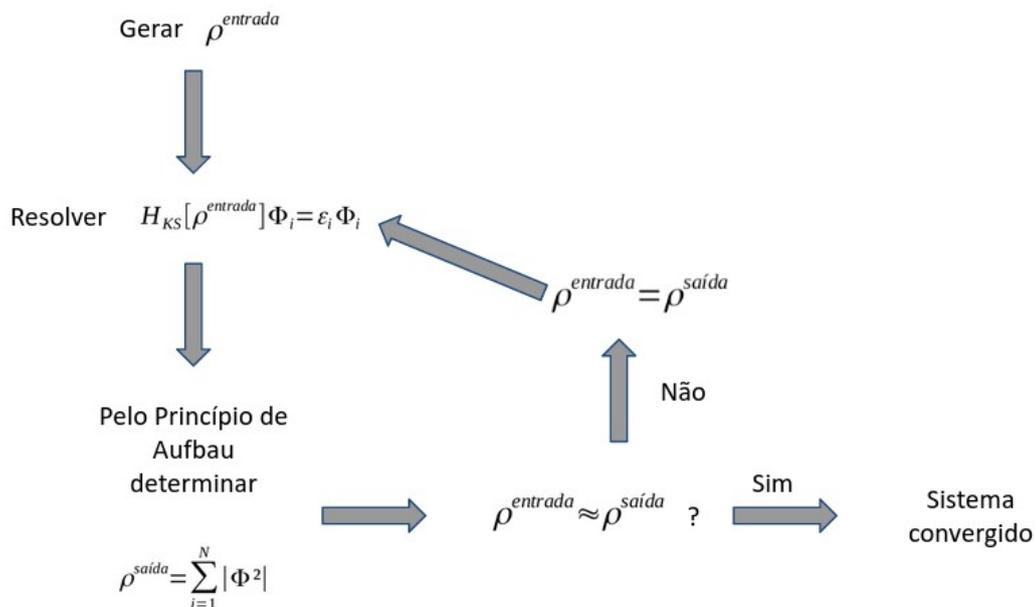


Figura do autor.

3.4 Funcionais de troca e correlação

Kohn e Sham escreveram os termos da equação de Hohenberg-Kohn de tal forma que o potencial externo a energia de Hartree e a energia para interação entre os núcleos fosse nula. Comparando Hohenberg-Kohn a Kohn-Sham é possível observar que E_{XC} pode ser escrita nos termos do funcional de Hohenberg-Kohn:

$$E_{XC}[g] = F_{HF}[g] - (T_S[g] + E_{Hartree}[g]) \quad (\text{eq. 5})$$

$$E_{XC}[g] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[g] + \langle \hat{V}_{interno} \rangle - E_{Hartree}[g] \quad (\text{eq. 6})$$

A equação descreve explicitamente que E_{XC} é simplesmente a diferença entre a energia cinética e as energias de interação internas do verdadeiro problema de muitos corpos interagentes daquela dos modelos não interagentes e com interação elétron elétron substituída pela energia de Hartree.^[34] A quantidade central nesta definição é chamada de buraco de troca e correlação. Esse buraco denomina a diminuição na probabilidade de encontrar um elétron no entorno de outro elétron, por causa do princípio de exclusão de Pauli e repulsão de Coulomb.^[19]

Para entender o funcional, é necessário abrir a estrutura de seu funcional como demonstrado a seguir:

$$E_{XC}[g] = \int E_{XC}([g], r) g[r] dr \quad (\text{eq. 7})$$

onde $E_{XC}([n], r)$ é a energia por elétron no ponto r que depende da densidade $d(r)$ na vizinhança do ponto r . Como a energia de Hartree inclui a média das interações de Coulomb, a energia potencial de interação por elétron $E_{XC}([n], r)$ inclui a função de probabilidade conjunta para cada par de elétrons menos o termo de Hartree. O termo de troca poderá ser definido como:

$$E_{troca} = (\langle \hat{V}_{interno} \rangle) - (E_{Hartree}(n)) \quad (\text{eq. 8})$$

Os buracos são somas de termos de troca, mas não a energia de troca e correlação em sua totalidade, a qual também sofre alteração devido a energia cinética. Tais correções implicam que o buraco definirá diferentes tipos de funcionais utilizados em DFT.^[36]

3.5 Funcionais

I. Aproximação da densidade local (LDA)

Na aproximação de partícula independente não existe correlação, o buraco é puramente um buraco de troca envolvendo um elétron com mesmo spin dado. Kohn e Sham apontam que no limite sólidos podem ser considerados como gás homogêneo de elétrons.^[19] Dessa forma, os efeitos de troca e correlação seriam de natureza local, e propuseram assim a aproximação local da densidade, na qual a energia de troca e correlação é simplesmente uma integral sobre todo o espaço com a densidade da energia de troca e correlação em cada ponto considerada como de um gás homogêneo eletrônico com mesma densidade.^[35]

$$E_{XC}^{LSDA}(n^{up}, n^{down}) = \int (d^3 r n(r) E_{XC}^{GEH}(n^{up}(r), n^{down}(r))) = \int (d^3 r n(r)) [E_{troca}^{GEH}(n^{up}(r), n^{down}(r)) + E_{correlação}^{GEH}(n^{up}(r), n^{down}(r))] \quad (\text{eq. 9})$$

A LDA é a forma mais simples de cálculo de energia a partir da densidade eletrônica, a única informação necessária é a energia de troca e correlação do gás homogêneo como função da densidade. Mas poderia realmente algo que não é um gás homogêneo ser bem simulado por um modelo de gás homogêneo? Os buracos satisfazem restrições das regras de soma, o que é difícil de satisfazer se houverem aproximações arbitrárias. Além disso, apenas a média esférica do buraco de troca e correlação entra na energia, então não há problema se a descrição detalhada da forma do buraco não for correta. Entretanto, em sistemas onde os buracos diferem consideravelmente de um gás homogêneo, LDA será insuficiente.^[37]

A grande vantagem do ansatz de Kohn-Sham na DFT é que a energia cinética é expressa explicitamente como funcional do orbital de partícula independente ψ_i . É implicitado um funcional de densidade, como os orbitais são determinados pelo potencial $V_{KS}(r)$ o qual por sua vez é funcional da densidade $d(r)$, entretanto, os resultados das derivadas são funções descontínuas. Outros métodos como aproximação de gradiente generalizado abordarão a energia de troca e correlação para melhor preencher as descontinuidades.^[34,35]

II. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O próximo passo da escada de Jacob, é um funcional da magnitude do gradiente de densidade $|\nabla d|$ assim como o valor de d para cada ponto. Apenas expandir o gradiente ampliando as energias de troca e correlação não melhora os resultados em relação a LDA. Isso viola a regra de some e outras condições, os gradientes para materiais reais são tão grandes que a expansão fica caótica. O termo aproximação do gradiente generalizado descreve um conjunto de vários métodos propostos para funções que modificam o comportamento de gradientes grandes de tal forma que preserve as propriedades desejadas.^[25]

O funcional do tipo GGA utilizado no estudo, PBE para Perdew, Burke e Erherhof pode ser dividido em duas regiões, uma para raios pequenos menores que 3 Å, e uma grande para os demais. Diferentes tipos de gradientes do tipo GGA são praticamente idênticos na região pequena, providenciando valores de energia menores que LDA corrigindo assim o overbiding para essa região. Em PBE, a força é parametrizada como constante:

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = \text{constante}; \text{ (eq. 10)}$$

Isso pode ser considerado uma progressão natural da LDA, a energia cinética dependente de orbital localmente introduzida, o próximo passo seria melhorar os funcionais de troca e correlação por meio da expressão de E_{xc} explícita em orbitais de partículas independentes ψ_i . Por exemplo, o verdadeiro funcional E_{xc} deve possuir descontinuidades em camadas preenchidas, as quais serão essenciais para correta descrição de lacunas de energia.^[34]

3.6 Pseudopotenciais (PAW – Projected Argumented Wave)

Conforme revisado até este ponto, a DFT pode descrever características de um sistema, principalmente energias com grande precisão. Porém, embora as equações da DFT sejam muito mais simples de serem resolvidas que as equações do problema de

muitos corpos, várias aproximações numéricas são usualmente necessárias.^[36,37] Uma dessas situações é referente ao tratamento de elétrons de caroço, e a região próxima ao núcleo atômico e/ou a discretização de equações. Próximo aos núcleos atômicos, o potencial de Coulomb do núcleo provoca nos elétrons mais internos dos átomos funções de onda com muitas oscilações. A fim de resolver tal questão, é introduzido um potencial efetivo que trata com aproximação adequada para os elétrons de valência mas considera os elétrons de caroço como se estivessem “congelados”.^[38,39] Nessa abordagem portanto, os elétrons de caroço não são considerados para cálculo de propriedades e interações atômicas e moleculares, os valores para os elétrons próximos ao núcleo são aproximados a um potencial único, as equações de Kohn-Sham serão resolvidas apenas para elétrons de valência, de interesse do escopo do estudo, economizando custo computacional.^[40] O método PAW é uma transformação linear entre pseudo funções de onda e funções de onda de todos os elétrons, é um método disponível no software VASP conveniente para o estudo.^[41]

3.7 Simulação

O estudo começou adquirindo arquivos no banco de dados MaterialsProject.com, os dados foram obtidos no formato .VASP, os arquivos de entrada POSCAR extraídos deste, as estruturas cúbicas de perovskitas NaTaO_3 (Pm3m) e NaNbO_3 (Pm3m). Os cálculos de primeiros princípios do estudo foram feitos com DFT, realizado com o software Vienna Ab Initio Package (VASP), as interações elétron íon foram calculadas com pseudopotenciais PAW (projector augmented wave). A energia de troca e correlação entre elétrons foi determinada pelo funcional de aproximação de gradiente generalizado (GGA), modelo PBE. As malhas de pontos k foram definidas como Monkhorst-Pack como parâmetros de amostragem para a zona de Brillouin. A energia de corte e energia de convergência eletrônica escolhida para a interação auto consistente foram de, respectivamente 520 eV e 10^{-7} eV. As energias foram determinadas por meio de convergências iniciais do sistema realizada sob auxílio e supervisão no começo do estudo. A malha de pontos k definida para as simulações foi de 11 x 11 x 11.

Após as simulação tanto para tantalato quanto para niobato, foram realizados cálculos de relaxação eletrônica nas estruturas relaxadas dos materiais, obtidos arquivos CHGCAR contendo densidade eletrônica total do sistema, o que permitiu inferir forma e sobreposição dos orbitais a luz do arcabouço teórico das teoria tanto do orbital molecular quando campo ligante. Por fim, foi realizado calculo para gerar as bandas eletrônicas do material, em materiais como perovskitas os orbitais de átomos que formam uma rede de repetição, segundo a célula unitária do material, formam uma estrutura em bandas ao invés de orbitais. Os dados acerca das bandas eletrônicas junto a densidade de estados eletrônicos permitiu visualizar os conceitos esperados pela teoria, relacionados ao band gap do material, e a sua decorrente capacidade como fotocatalisador.

4. Resultados e Discussões

Após as minimizações, os arquivos de saída CONTCAR foram visualizados no software VESTA. Os parâmetros de rede do bulk foram mensurados de 3,980 Å para o tantalato, condizente com os valores de referência de 3,945 Å, com erro de apenas 0,9%, a estrutura cúbica da caixa é mantida. Para o niobato os parâmetros de rede foram calculados em 4,009Å, o que também demonstra manutenção da estrutura cúbica da caixa. O ângulo Me-O foi mensurado em 90°, dado que corrobora com o esperado para a estrutura dos octaedros TaO₆ e NbO₆ para ambas os materiais. Os valores para o band gap do material foram calculados em 2,27 eV para o tantalato e 1,53 eV para o niobato, ambos subestimados em aproximadamente 60% dos valores experimentais conforme relatado na literatura. As energias de Fermi foram calculadas em 1,88 eV para o tantalato e 1,7 eV para o niobato. As distância de ligação metal-oxigênio foram mensuradas diretamente no software VESTA e podem ser visualizadas na Tabela 1:

Tabela 1: distâncias de ligação Me-O mensuradas para NaTaO₃ e NaNbO₃.

	NaTaO₃	NaNbO₃
Distância Me-O	1,990 Å	2,004 Å

A análise da densidade de estados eletrônicos dos materiais como pode ser observado na Figura 7, o topo da banda de valência é ocupado pelos orbitais p do oxigênio, enquanto o fundo da banda de condução é ocupado por orbitais 4d do nióbio ou 5d do tântalo. O gap do niobato é menor devido aos níveis mais baixos de energia ocupados por elétrons do nióbio. Para materiais fotocatalisadores, tal fator é importante pois evita perda de energia que não seria utilizada na excitação dos pares elétron-buraco.

Figura 7: densidade de estados eletrônicos total das perovskitas NaTaO_3 (acima) e NaNbO_3 (abaixo).

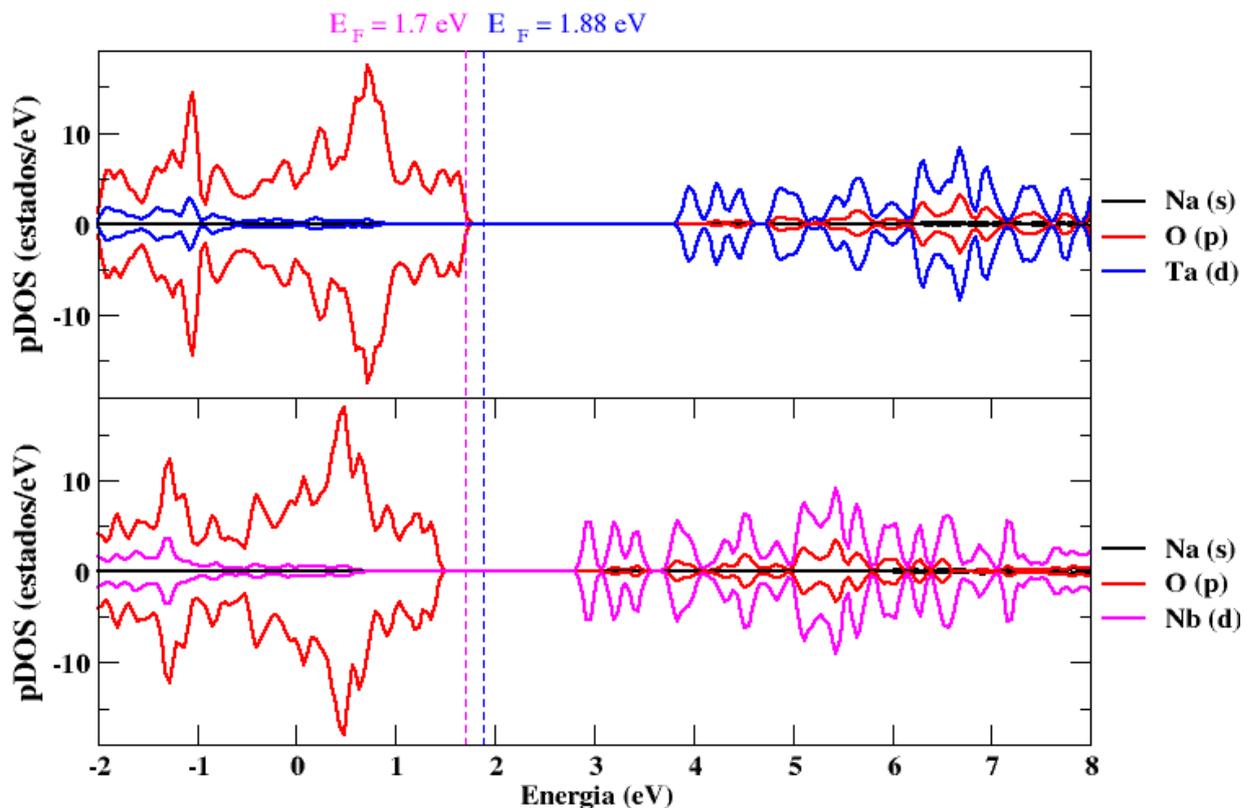


Figura do autor.

Observando os orbitais hibridizados esperados para a estrutura octaédrica encontrada em TaO_6 e NbO_6 dos materiais, demonstrados na Figura 8, há um caráter de ocupação muito baixa da banda de condução, conforme se espera, os elétrons deste são predominantemente os do metal.

Figura 8: densidade de estado eletrônicos dos orbitais p em hibridização $d^2 sp^3$ esperada para octaedros, para NaTaO_3 (acima) e NaNbO_3 (abaixo).

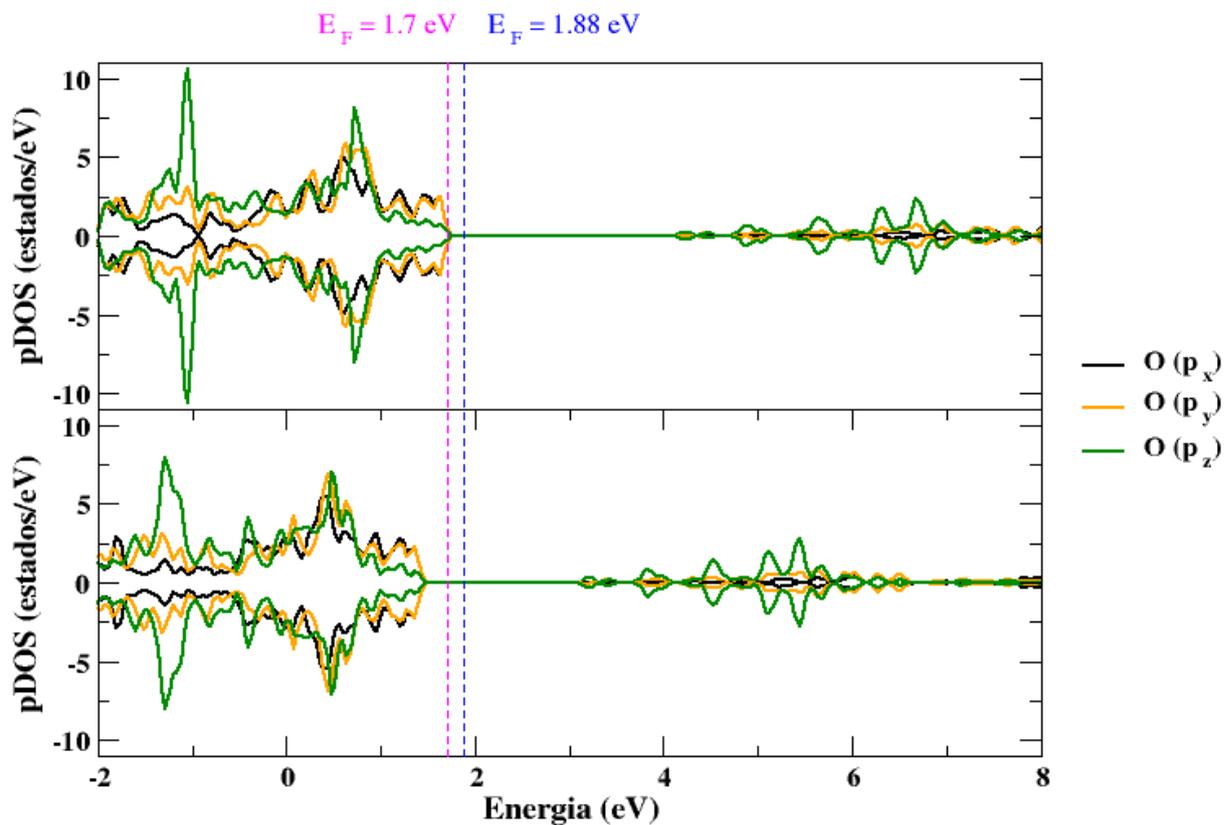


Figura do autor.

A análise sobre orbitais d hibridizados pode ser visualizada na Figura 9, revela maior ocupação das bandas de valência pelos elétrons dos orbitais do metal, conforme esperado. Também é possível observar o caráter previsto na teoria de orbitais moleculares para os orbitais hibridizados das classes de simetria T_{2g} , com os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} com níveis de energia mais baixos das bandas de condução, enquanto os orbitais

T_{1U} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ tem seus valores ocupados mais de mais baixa energia mensurados respectivamente em 6,48 eV e 8,36 eV para nióbio e tântalo, devido a repulsão eletrostática entre orbitais não ligantes. A repulsão maior para o tantalato, que portanto resulta em maior band gap, e seria de se esperar uma eficiência fotocatalítica mais baixa, é provocada pela menor distância de ligação entre o metal e átomo de oxigênio na estrutura TaO_6 . Como pode ser visualizado na Tabela 1.

Figura 9: densidade de estados eletrônicos para orbitais d esperados na hibridização $d^2 sp^3$, para $NaTaO_3$ (acima) e $NaNbO_3$ (abaixo).

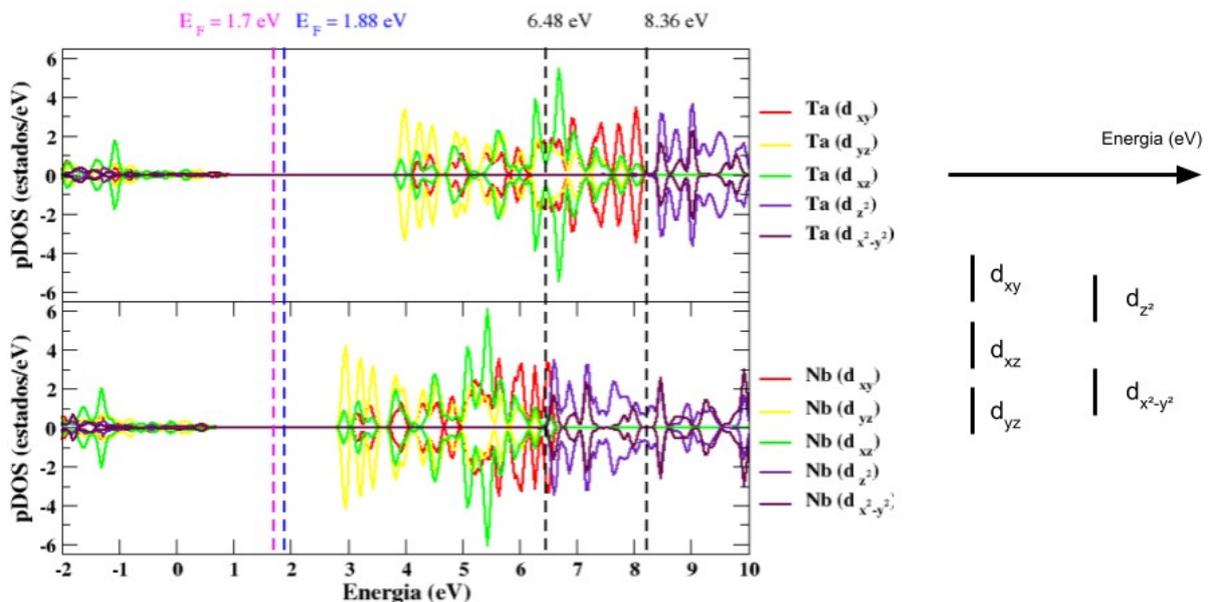


Figura do autor.

Ao observar as bandas eletrônicas do material, na Figura 10, é possível observar o caráter de band gap indireto. Esse tipo caráter de band gap é relevante mas sua contribuição ainda não é totalmente compreendida, por um lado deveria ocorrer formação de pares elétron buraco com menor frequência, entretanto, deveria também haver maior recombinação entre tais pares. Portanto, ainda não é totalmente compreendido se contribui para eficiência fotocatalítica ou não. Com transição eletrônica entre os pontos $k \Gamma$ da MBV para Γ da MBC. Não foi mensurada magnetização relevante para o sistema, não ocorreu metalização segundo o resultado do gráfico de bandas eletrônicas.

Figura 10: estrutura de bandas eletrônicas para as perovskitas NaTaO₃ (esquerda) e NaNbO₃ (direita).

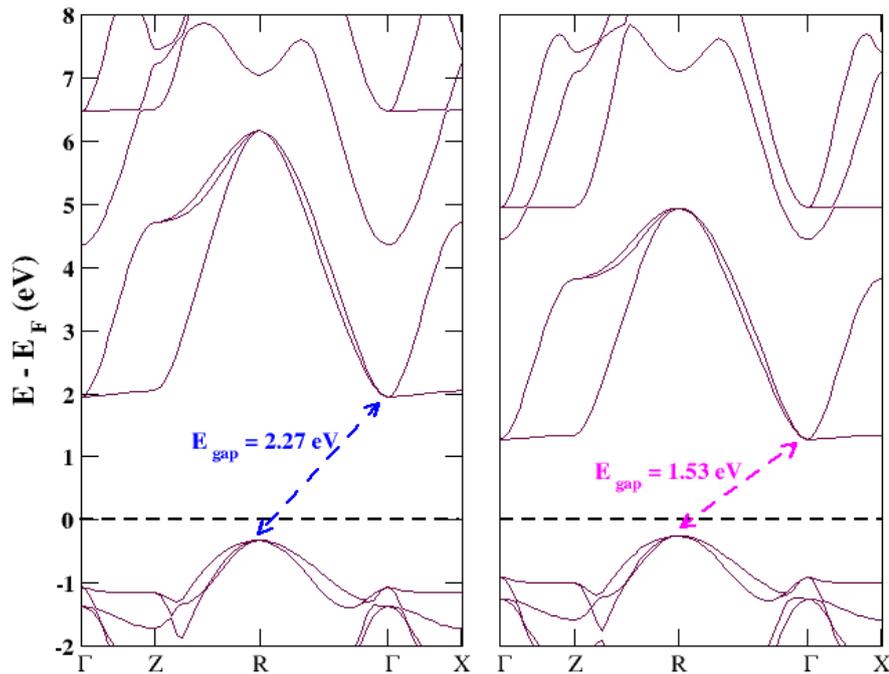


Figura do autor.

A última análise do estudo foi feita sobre a densidade de carga das estruturas do material, a partir do arquivo de PARCHG, foram plotadas as estruturas das regiões de carga no software VESTA, então foi definido um plano pelo meio da região do átomo central onde havia mais carga concentrada para estudo do formato da carga. O gráfico foi gerado com os mesmos parâmetros de isosuperfície. O resultado, como pode ser observado nas Figura 12, é a visualização da forma dos orbitais d hibridizados esperados para octaedros, tanto os orbitais d de classe de simetria T_{2g} do metal de transição, quanto os orbitais de classe E_g dos ligantes oxigênio. É possível ver a aproximação lateral esperada as ligações pi em uma estrutura octaédrica.

Figura 12: densidade eletrônica do tantalato de sódio (esquerda) e niobato de sódio (direita).

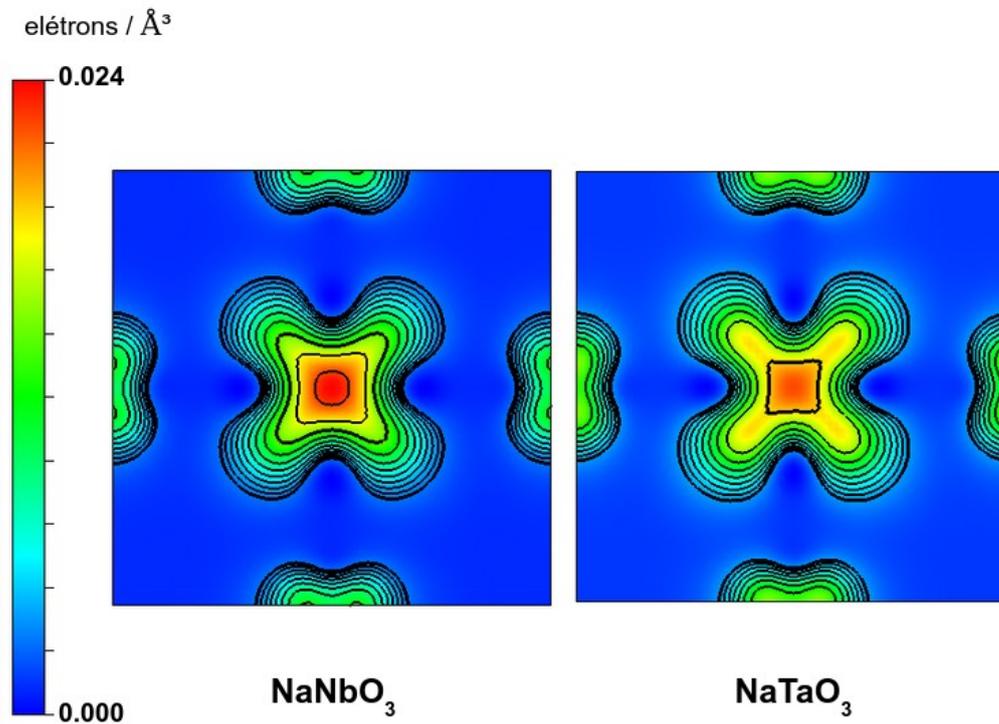


Figura do autor.

5. Conclusões e Expectativas

A partir do estudo de caracterização foi possível notar a estrutura de um dos materiais com MBC e MBV próximos aos valores desejados de serem englobados pelos potenciais de redução e oxidação da água. O band gap do material também é menor, seria então de se esperar possível atividade fotocatalisadora significativamente superior do niobato em relação ao tantalato. Entretanto, o tantalato é um material fotocatalisador com capacidade fotocatalítica superior ao niobato em determinadas circunstâncias. As razões para tal ainda não são completamente compreendidas.

O escopo do estudo pode ser estendido de diversas formas, buscando compreensão acerca da relação entre o fenômeno da fotocatalise e outras características

físico-químicas dos materiais. A partir dos orbitais, estudos com funcionais híbridos para considerar mais tipos de interações na metodologia da DFT seriam uma boa possibilidade de expansão do escopo do estudo.

6. Referencias

[1] Acar, C.; Dincer, I.; Naterer, G. F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, v. 40, 2016.

[2] Sanguesa, J.; A.; Torres-Sanz, V.; Garrido, P.; Martinez, F.; J.; Marquez-Barja, J.; M. A review on electric vehicles: Technologies and challenges. *Smart Cities*, v. 4, p. 372-404, 2021.

[3] Dincer, I.; Acar, C. A review on clean energy sources for better sustainability. *International Journal of Energy Research*, v. 39, 2015.

[4] Pan, L.; Zhu, G. Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties and Applications. Feb, 2016.

[5] Rosenkranz P. W. Absorption of microwaves by atmospheric gases, 1993.

[6] Bergstrom R. W.; Pilewskie P.; Russell P. B.; Redemann J.; Bond T. C.; Quinn P. K.; Sierau B. Spectral absorption properties of atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemical Physics*, vol 7, 2007.

[7] Ismail A. A.; Bahnemann D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol 128, págs 85-101, 2014.

[8] Lau, L.; C.; Lee, K. The effect of band engineering of semiconductors on photocatalytic water splitting: A review. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, v. 2, 2013.

- [9] Ullah, A. First Principles Calculations for Point Defects in Solids. *Reviews of modern physics*, v. 86, p. 253, 2014.
- [10] Wenderich K.; Mul G. Methods, mechanism and applications of photodepositions in photocatalysis: A review. *Chemical Reviews*, v. 116, p. 23, 2016.
- [11] Portugal, G. R.; Arantes, J. T. Structural and electronic properties of NaTaO₃ cubic nanowires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, 2020.
- [12] Portugal, G. R.; Arantes, J. T.; Santos, S. F. NaTaO₃ cubic and orthorhombic surfaces: An intrinsic improvement of photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, v. 502, 2020.
- [13] Knight, K.; S.; Kennedy, B.; J. Phase coexistence of NaTaO₃ at room temperature ; a high resolution neutron powder diffraction study. *Solid State Sciences*, v. 43, p. 15-21, 2015.
- [14] Shigemi, A.; Wada, T. First-principles studies of phase stability and the neutral atomic vacancies of LiNbO₃, NaNbO₃ and KNbO₃. *MRS Online Proceedings Library*, v. 902, 2006.
- [15] Portugal, G. R.; Arantes, J. T.; Santos, S. F. NaTaO₃ cubic and orthorhombic surfaces: An intrinsic improvement of photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, v. 502, 2020.
- [16] Portugal, G. R.; Arantes, J. T.; Barbosa, G. G. NaNbO₃/NaTaO₃ Superlattices: Cation-Ordering Improved Band Edge Alignment for Water Splitting and CO₂ Photocatalysis. *Langmuir*, v. 37, p. 15, 2021.
- [17] Darlington, C. N. W.; Knight, K. S. High-Temperature phases of NaNbO₃ and NaTaO₃. *Acta Crystallographica Section B*, v. 55, p. 24-30, 1999.
- [18] Mehta, A.; Navrotsky, A. Structural Transitions in LiNbO₃ and NaNbO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 102, p. 213-225, 1993.

- [19] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, 2^a ed. Cambridge, 2020.
- [20] Fernandes, D.; Raubach, C. W.; Jardim, P. L. G.; Moreira M. L.; Cava, S. S. Synthesis of NaNbO_3 nanowires and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, v. 106, p. 399-409, 2021.
- [21] Yeh, M. Y.; Li, J. H.; Chang, S. H.; Lee, S. Y.; Huang, H. Facile hydrothermal synthesis of NaTaO_3 with high photocatalytic activity. *Modern Physics Letters B*, v. 33, 2019.
- [22] Yang, W.; Tan G.; Ren, H.; Xia A.; Luo, Y.; Yin, L. Enhanced photocatalytic of N/F-doped- NaTaO_3 synthesized by hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 9, 2014.
- [23] Li, G.; Kako, T.; Wang, D.; Zou, Z.; Ye, J. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of NaNbO_3 prepared by hydrothermal and polymerized complex methods. *Journal of Chemistry and Physics of Solids*, v. 69, 2008.
- [24] Liu, J. W.; Chen. G.; Li, Z. H.; Zhang, Z. G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO_3 and ANbO_3 (A = Na and K). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, 2006.
- [25] Nicholls, D. *Complexes and First-Row Transition Elements*. The Macmillan Press LTD, 1974.
- [26] Rim, Y. S.; Chen, H.; Song T.; Bae, S.; Yang, Y. Hexaaqua metal complexes for low-temperature formation of fully metal oxide thin-film transistor. *Chemistry of Materials*, v. 27, p. 16, 2015.
- [27] Burke K.; Wagner L. O. DFT in a Nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, p. 96-101, 2012.

- [28] Jones R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, v. 87, 2015.
- [29] Kapil J.; Shukla P.; Pathak A. Review article on density functional theory. *Recent Trends in Materials and Devices*, v. 256, p. 211-220, 2020.
- [30] Koch W.; Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. Second Edition, 2001.
- [31] Harrison N. M. An introduction to density functional theory. *Computational Materials Science*, 2003.
- [32] Kohn W.; Hohenberg P. Inhomogenous electrons gas. *Physics Reviews*, v. 136, 1964.
- [33] Kohn W.; Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physics Reviews*, v. 140, 1965.
- [34] Mardirossian N.; Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview an extensive assesment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, v. 115, p. 2315-2372, 2017.
- [35] Cohen A. J.; Mori-Sanchez P.; Yang W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 289-320, 2012.
- [36] Enkovaara J.; Roostgaard C.; Mortensen J. J.; Chen J.; Dulak M.; Ferrighi L.; Gahnholt J.; Glinsvad C.; Haikola V.; Hansen H. A.; Kristoffersen H. H.; Kuisma M.; Larsen A. H.; Lehtovaara L.; Ljungberg M.; Lopez-Acevedo O.; Moses P. G.; Ojanen J.; Olsen T.; Petzold V.; Romero N. A.; Stausholm-Moller J.; Strange M.; Tristsaris G. A.; Vanin M.; Walter M.; Hammer B.; Häkkinen H.; Madsen G. K. H.; Nieminen R. M.; Norskov J. K.; Puska M.; Rantala T. T.; Schiötz J.; Thygesen K. S.; Jacobsen K. W. Electronic structure calculationswith GPAW: a real-space implamentation of the projector augumented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, 2010.
- [37] Blöchl P. E. Projector augumented-wave method. *Physics Reviews B*, v. 50, 1994.

[38] Blöchl P. E.; Först C. J.; Schimpl J. The projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wavefunctions. *Bulletin of Materials Science*, v. 26, p. 33-41, 2003.

[39] Rostgaard, C. The projector augmented-wave method. *Materials Science*, v.150, 2019.

[40] Kresse G.; Furthmüller J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals of somiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, v. 6, p. 15-50, 1996.

[41] Modak, B.; Modak, P.; Ghosh, S. K. Improving Visible Light Photocatalytic Activity of NaNbO_3 : A DFT investigation. *RSC Advances*, v. 6, 2016.