

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO AB INITIO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ELETRÔNICAS DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

Arquimínio Bomfim da Silva Neto

São Carlos-SP  
2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO AB INITIO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS**  
**E ELETRÔNICAS DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO**

Arquimínio Bomfim da Silva Neto

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito para  
obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.372019/2019-00

São Carlos-SP  
2022



## **DEDICATÓRIA**

Agradeço aos meus pais, Neuza e João Carlos, e aos meus irmãos, Matheus e Fabiana, pelo apoio constante.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2019).





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Arquimínio Bomfim da Silva Neto, realizada em 04/03/2022.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Aurelio Liutheviciane Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Júlio César Sczancoski (UEPG)





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro pelo apoio, orientação e incentivo no caminhar deste trabalho.

Aos colegas do grupo de pesquisa pela ajuda, pelas dicas e trocas de informações.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC/UFSCar pelo suporte técnico-científico, recursos e equipamentos durante o início do mestrado.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFSCar, docentes e secretaria, pelo apoio e dedicação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo suporte financeiro com correspondente código de financiamento: 88887.372019/2019-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Nas últimas duas décadas, o óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) tem sido alvo de crescente interesse científico e tecnológico devido as suas propriedades óticas e magnéticas, encontrando importantes aplicações como sensores, dispositivos eletrocromicos camadas protetivas contra ataques químicos, degradação de poluentes em sistemas aquosos, fotônica, geração de hidrogênio, entre outros. Em face da necessidade de entender e aprimorar as propriedades dessa classe de material, é fundamental a descrição do comportamento eletrônico e estrutural desses materiais. Utilizando um dos mais bem sucedidos protocolos para resolução da equação de Schrödinger, a “Teoria do Funcional da Densidade”, este trabalho tem como foco o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas das fases cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrômbica, monoclinica e triclinica do óxido de tungstênio a fim de prover compreensões fundamentais no entendimento do material.

**Palavras-chave:**  $WO_3$ ; Primeiros Princípios; *Band Gap*; CASTEP



## ABSTRACT

### AB INITIO STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF TUNGSTEN OXIDES

In the last two decades, tungsten oxide ( $WO_3$ ) has been a target of the scientific and technological interest community due to its optical and magnetic properties, which finds important applications such as sensors, electrochromic devices, protective layers against chemical attacks, photonics, hydrogen generation, among others. Owing to the need to understand and improve the properties of this class of material, it is essential to describe the electronic and structural behavior of these materials. By using one of the most successful protocols for solving the Schrödinger equation, the “Density Functional Theory”, this study focuses on the study of the structural and electronic properties of the cubic, hexagonal, tetragonal, orthorhombic, monoclinic and triclinic phases of tungsten oxide in order to provide fundamental insights into the understanding of the material.

**Keywords:**  $WO_3$ ; First Principles; Band Gap; CASTEP



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

|   | Pág. |
|---|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO.....                                   | i    |
| AGRADECIMENTOS .....                                      | iii  |
| RESUMO.....   | .v   |
| ABSTRACT .....  | vii  |
| SUMÁRIO.....  | .ix  |
| ÍNDICE DE TABELAS .....                                   | xi   |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                   | xiii |
| SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....                               | xv   |
| 1 INTRODUÇÃO .....  | 1    |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA .....                             | 3    |
| 2.1 Óxido de Tungstênio .....                             | 3    |
| 2.2 Teoria do Funcional da Densidade.....                 | 6    |
| 2.2.1 A equação de Schrödinger .....                      | 7    |
| 2.2.2 Teoria do Funcional da Densidade – Fundamentos..... | 10   |
| 2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação.....               | 14   |
| 2.2.4 Limitações da Teoria do Funcional da Densidade..... | 16   |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....                                | 19   |
| 3.1CASTEP.....  | 19   |
| 3.2 Parâmetros Computacionais .....                       | 20   |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                             | 21   |
| 4.1 Estrutura Cristalina .....                            | 21   |
| 4.2 Estrutura Eletrônica .....                            | 25   |
| 4.3 Estrutura de Fônons .....                             | 28   |
| 5 CONCLUSÕES .....  | 33   |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....                   | 35   |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                        | 37   |





## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 4.1 - Parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) das fases cristalinas de $WO_3$ , volume da célula unitária ( $V_c$ ) e volume do octaedro $WO_3$ ( $V_{oc}$ ) determinados após otimização geométrica e comparativo com a literatura (*). (As fichas cristalográficas são as mesmas usadas para o início do cálculo). .... | 21 |
| Tabela 4.2 - <i>Band gap</i> e energia de coesão calculados das diversas estruturas cristalinas de $WO_3$ . ....   | 28 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 - Quantidade de artigos relatando o óxido de tungstênio por ano (Fonte: <i>Web of Science</i> ).....   | 1  |
| Figura 2.1 - Diagrama de fase W-O (Diagrama ASTM 104181, adaptado).....   | 4  |
| Figura 2.2 - Posições das bandas de valência e condução de vários semicondutores em contato com o eletrólito aquoso em pH = 0 em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio, no vácuo [40].....                         | 5  |
| Figura 4.1 - Estruturas construídas a partir da otimização geométrica. (a) cúbico; (b) hexagonal; (c) tetragonal; (d) monoclínica; (e) ortorrômbica.....  | 24 |
| Figura 4.2 - Estruturas de bandas calculadas para as diversas fases cristalinas do WO <sub>3</sub> . (a) cúbico; (b) hexagonal; (c) tetragonal; (d) ortorrômbico; (e) monoclínico; (f) triclínico.....                | 26 |
| Figura 4.3 - Densidade de estados em função da energia para as diversas fases cristalinas do WO <sub>3</sub> . (a) cúbico; (b) hexagonal; (c) tetragonal; (d) ortorrômbico; (e) monoclínico; (f) triclínico.....      | 27 |
| Figura 4.4 - Densidade de estados de fônons calculados por frequência para as diversas fases cristalinas de WO <sub>3</sub> . Ressalta-se as componentes em frequências negativas da maior parte das estruturas. .... | 29 |
| Figura 4.5 - A relação de dispersão de fônons na rede de Brillouin na fase monoclínica do WO <sub>3</sub> .....   | 30 |
| Figura 4.6 - A relação de dispersão de fônons na rede de Brillouin na fase triclínica do WO <sub>3</sub> .....  | 31 |



## SÍMBOLOS E ABREVIações

**Bi:** bismuto

**CASTEP:** acrônimo de “*Cambridge Sequential Total Energy Package*”

**DFT:** acrônimo de “*Density Functional Theory*”

**EPH:** eletrodo padrão de hidrogênio

**GGA:** acrônimo de “*Generalized Gradient Approximation*”

**H:** hamiltoniano

**ICSD:** acrônimo de “*Inorganic Crystal Structure Database*”

**LDA:** acrônimo de “*Local-Density Approximation*”

**Li:** lítio

**Na:** sódio

**NaWO<sub>4</sub>:** tungstato de sódio

**NCPP:** pseudopotenciais de Conservação por Normas

$n(r)$ : densidade de elétrons em uma posição particular no espaço

**PBE:** funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof

**PW91:** funcional de Perdew-Wang

**TiO<sub>2</sub>:** óxido de titânio

$V$ : potencial de interação entre um elétron e a coleção de núcleos atômicos

$V_H$ : potencial de Hartree

$V_{xc}$ : derivada funcional da energia de troca-correlação

**WO<sub>3</sub>:** óxido de tungstênio

$\psi_i(r)$ : função de onda do elétron



## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, o óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) tem sido alvo de crescente interesse científico e tecnológico devido as suas propriedades elétricas [1-4], óticas [5-7], magnéticas [8-10], encontrando importantes aplicações como sensores [11, 12], dispositivos eletrocromicos [13, 14], camadas protetivas contra ataques químicos [15], degradação de poluentes em sistemas aquosos [16, 17], fotônica [18], geração de hidrogênio pela fotólise da água [19, 20], dispositivos óticos e eletrônicos [21], entre outras. Esse interesse por ser visto pela quantidade de artigos publicados nas últimas duas décadas, conforme apresentado na Figura 1.1.

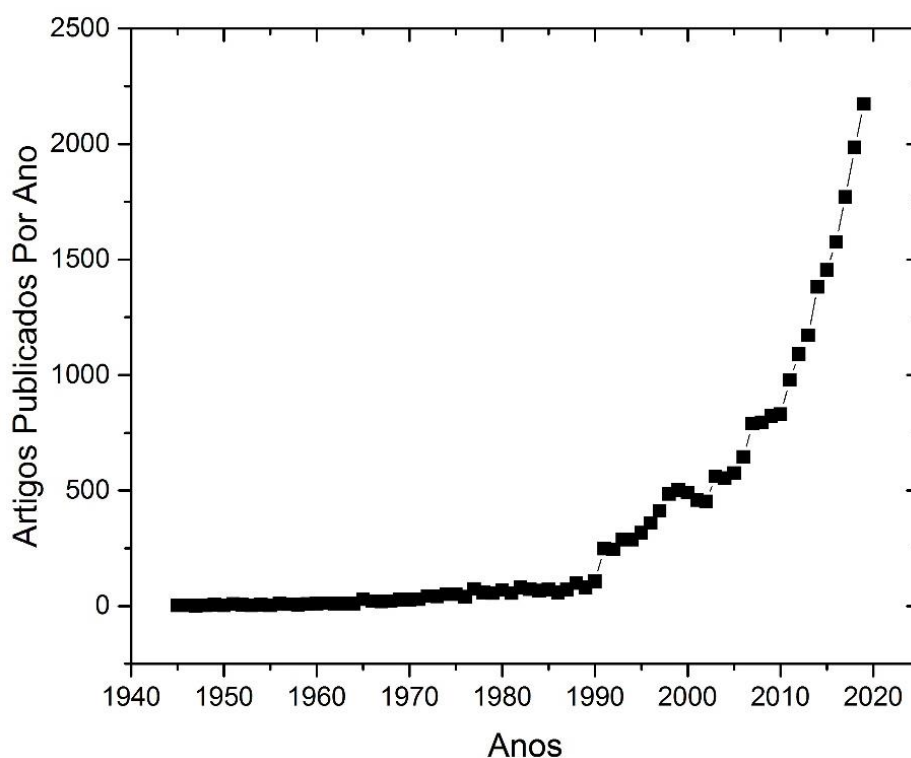


Figura 1.1 - Quantidade de artigos relatando o óxido de tungstênio por ano (Fonte: *Web of Science*).

Em geral, essas propriedades estão intimamente ligadas as suas propriedades eletrônicas e estruturais, cuja compreensão é de fundamental importância para o uso/aplicação desse material, além de eventuais *insights*

sobre possíveis modificações de sua estrutura, a fim de promover novas tecnologias. Entender e controlar as características dos materiais no nível eletrônico, atômico ou molecular não é uma das tarefas mais fáceis de ser realizada. Em face da necessidade da descrição do comportamento eletrônico dos materiais, novos protocolos baseados para a resolução da equação de Schrödinger foram desenvolvidos por diversos grupos, provendo melhor acessibilidade a um arcabouço matemático compatível com as possibilidades computacionais. Entre essas técnicas, simulações computacionais baseadas na “Teoria do Funcional da Densidade” passaram a ser um grande ativo científico no estudo dos materiais. Assim, este trabalho de mestrado visa estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de diversas fases cristalinas do óxido de tungstênio, de modo a prover entendimento e suporte para o desenvolvimento de novos materiais funcionais baseados no material em questão.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Óxido de Tungstênio

Embora os estudos envolvendo os óxidos de tungstênio sejam datados do séc. XIII com a obtenção do  $\text{WO}_3$  e o tungstato de sódio ( $\text{NaWO}_4$ ) pelo químico Robert Oxland, apenas no séc. XX seus estudos se ampliaram, notoriamente devido à demanda por materiais com alta dureza e capacidade de suportar altas temperaturas (como ligas de W). A primeira aplicação do  $\text{WO}_3$  foi como sensor de pH [22], seguido em 1960 por uma série de estudos das suas variações estequiométricas ( $\text{WO}_x$ ,  $2,62 < x < 2,92$ ) por Mangeli *et al.* [23-25], conhecidas mais tarde como fases de Mangeli ( $\text{W}_{32}\text{O}_{84}$ ,  $\text{W}_3\text{O}_8$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  e  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ ). Devido aos defeitos desses óxidos (principalmente vacâncias de oxigênio), logo foram usados para a detecção de gás hidrogênio [26], em eletrodos para células a combustível [27] e dispositivos eletrocromáticos [28]. Já em 1976, o  $\text{WO}_3$  foi apontado como um candidato para fotoanodos em células fotoeletroquímicas para a geração de hidrogênio a partir da água [29, 30]. Desde então, os óxidos de tungstênio têm sido alvo crescente de estudos (Figura 1.1), encontrando importantes aplicações tecnológicas, sobretudo em novas energias/energia limpa, remediação ambiental, dispositivos óticos e eletrônicos (e.g., células solares, geração de hidrogênio, degradação de poluentes, etc.) [13-20].

O óxido de tungstênio apresenta alguns polimorfismos estruturais cujas transições de fase ocorrem em diferentes temperaturas durante o aquecimento ou resfriamento (Figura 2.1). A fase estável à temperatura ambiente mais comumente encontrada é a monoclinica I ( $\gamma\text{-WO}_3$ ). Esta fase está presente em uma faixa de temperatura de 17 a 330 °C, sendo a maioria das aplicações tecnológicas iniciadas com esta fase cristalina [31].

Abaixo da temperatura ambiente, há outras duas fases cristalográficas: monoclinica II ( $\epsilon\text{-WO}_3$ ) para  $T < -43$  °C e triclinica ( $\delta\text{-WO}_3$ ) para  $-43$  °C  $< T < 17$  °C. Quando aquecido acima de 330 °C, o  $\gamma\text{-WO}_3$  é convertido em  $\beta\text{-WO}_3$  ortorrômbico (estável até 740 °C), e para  $T > 740$  °C,  $\alpha\text{-WO}_3$  tetragonal é

encontrado [32, 33]. As fases ortorrômbica, triclínica e monoclínica possuem certa semelhança estrutural, sendo que as distorções dos octaedros  $WO_6$  são responsáveis pelas diferenças cristalográficas.

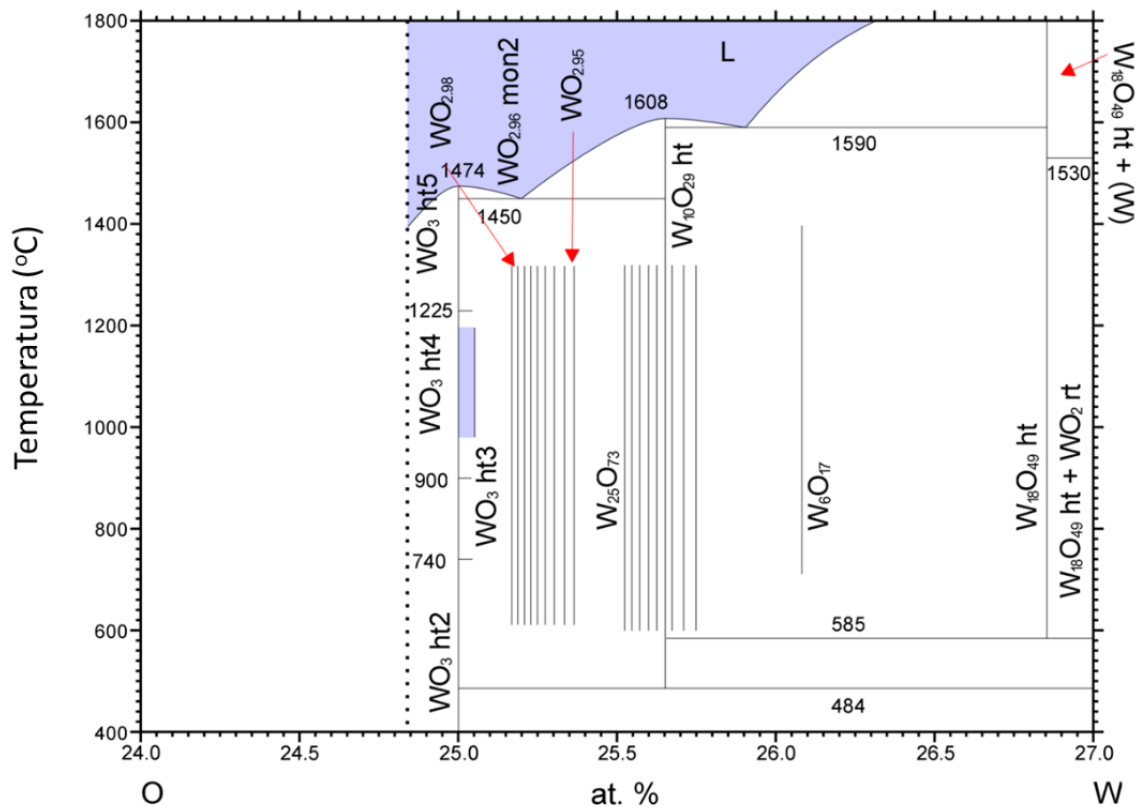


Figura 2.1 - Diagrama de fase W-O (Diagrama ASTM 104181, adaptado).

Há também a importante ocorrência da fase metaestável hexagonal ( $h-WO_3$ ) que, em geral, necessita de processos sintéticos específicos, de modo a estabilizar a fase (e.g., uso de surfactantes que dirigem a nucleação e crescimento de cristalitos) [34], possuindo propriedades fotoeletroquímicas superiores [34, 35]. Já a fase cúbica ( $c-WO_3$ ) é obtida quando filmes e partículas de  $WO_3$  são sintetizadas com pequenas adições de dopantes (e.g., disprósio (Dy), bismuto (Bi), lítio (Li), sódio (Na)) [36, 37] ou em conjunto com a fase monoclínica [38, 39].

Os óxidos de tungstênio são reconhecidos como um dos grupos de materiais fotocatalíticos mais importantes devido à sua alta estabilidade em condições ácidas e por compartilhar propriedades físico-químicas semelhantes

do  $\text{TiO}_2$ , cuja utilização também é cada vez mais proeminente, provendo melhor desempenho. Este material facilmente promove elétrons da banda de valência para a banda de condução com a incidência de luz solar, uma vez que apresenta energias de *band gap* de aproximadamente 2,8 eV, estendendo a faixa de absorção para a região visível do espectro eletromagnético, tornando-o um promissor semiconductor do tipo n na fotoconversão solar (Figura 2.2).

Sua posição da banda de valência ( $\sim 3,0$  eV em relação ao EPH) tem atraído a atenção em estudos para aplicação em processos eletroquímicos pois é capaz de formar buracos ( $\text{h}^+$ ) com alto potencial de redução, atuando como um forte agente oxidante. Entretanto, a posição da sua banda de condução ( $\sim 0,4$  eV em relação ao EPH) possui valores mais positivos que o potenciais envolvidos na redução de  $\text{CO}_2$  [33]. Portanto, isoladamente, este material não tem a habilidade de reduzir diretamente gás carbônico. Além disso, quando puro, apresenta uma taxa de recombinação elevada e os elétrons ( $\text{e}^-$ ) excitados rapidamente retornam ao estado fundamental, não sendo eficientemente aproveitados para as reações de oxirredução.

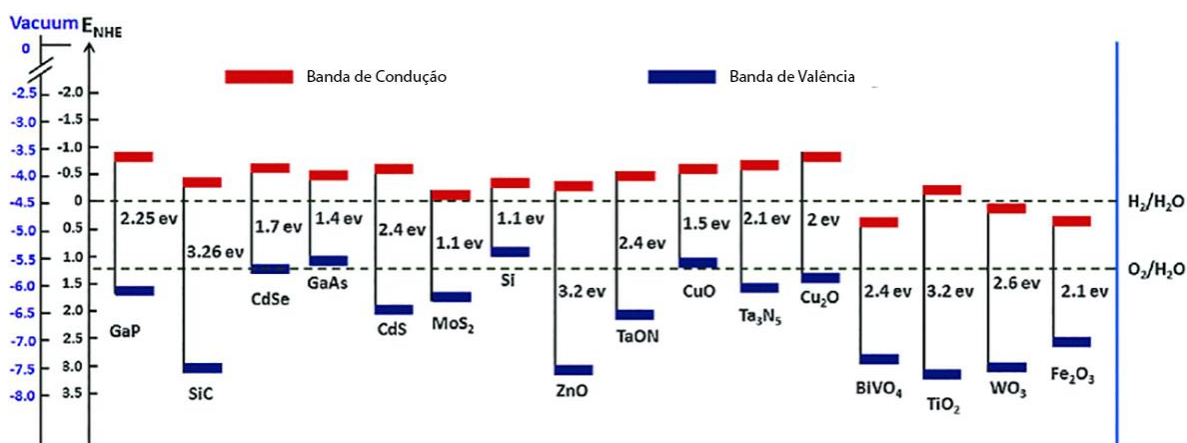


Figura 2.2 - Posições das bandas de valência e condução de vários semicondutores em contato com o eletrólito aquoso em pH = 0 em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio, no vácuo [40].

No entanto, o potencial de banda plana de  $\text{WO}_3$  tem um caráter mais positivo para a geração espontânea de  $\text{H}_2$ , na obtenção pela quebra da água sem qualquer polarização externa aplicada. Assim, o  $\text{WO}_3$  é frequentemente

utilizado como um fotoânodo em sistemas PEC para geração de H<sub>2</sub>, em que os processos de oxidação ocorrem no eletrodo de WO<sub>3</sub> e os processos de redução são realizados no cátodo, como platina ou semicondutores do tipo p. Embora uma pequena quantidade de energia externa, como polarização elétrica ou química, seja necessária para compensar a resistência no circuito e os sobrepotenciais das reações redox, o fotoânodo (WO<sub>3</sub>) e o cátodo podem ser projetados e otimizados individualmente [40]. Todas essas aplicações são correlacionadas às propriedades eletrônicas e estruturais do WO<sub>3</sub>, cujo entendimento é necessário para seu uso e aprimoramento.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Entender e controlar o comportamento e as características dos materiais no nível eletrônico, atômico ou molecular é um dos principais meios para o controle das propriedades dos materiais. Entre as técnicas para a descrição desses comportamentos, simulações computacionais ocupam importante posição, notoriamente a chamada “Teoria da Funcional da Densidade” (DFT)<sup>1</sup> [41]. DFT se baseia em uma das mais bem sucedidas teorias para encontrar soluções para a equação fundamental que descreve o comportamento quântico de átomos e moléculas, a equação de Schrödinger. Essa abordagem cresceu rapidamente de uma ferramenta limitada a um pequeno número de cientistas na vanguarda da mecânica quântica, no início do século passado, para uma ferramenta que hoje é usada regularmente por um grande número de pesquisadores. A razão de sua popularidade decorre da precisão e exatidão das previsões das propriedades dos materiais (*e.g.*, comprimentos de ligação, frequências vibracionais, constantes elásticas podem ser calculadas com erros de menos de alguns por cento e, portanto, são suficientemente precisos para muitas aplicações em física do estado sólido, química, ciência dos materiais,

---

<sup>1</sup> DFT é o acrônimo da expressão de língua inglesa “*Density Functional Theory*”

ciências biológicas, *etc.*), da velocidade de cálculo e menor custo/maior eficiência computacional [41-44].

### 2.2.1 A equação de Schrödinger

Um dos avanços mais marcantes do século XX foi o desenvolvimento da mecânica quântica e as repetidas observações experimentais que descreviam e confirmaram o universo em que vivemos, que fundamentaram o DFT e outras teorias computacionais. Tradicionalmente, a publicação sobre o princípio da incerteza de Heisenberg e da equação de Schrödinger são importantes avanços na área da mecânica quântica, representando uma nova visão da física moderna [45].

Uma das perguntas fundamentais para o entendimento dos átomos e moléculas é sobre sua energia e como esta muda com a movimentação/realocação dos átomos no sistema. Para se definir um átomo em uma estrutura, primeiramente, é necessário a definição espacial do núcleo e da nuvem eletrônica<sup>2</sup>. Como o núcleo atômico possui uma massa muito maior, elétrons são mais sensíveis a mudanças locais<sup>3</sup>, conseqüentemente, os cálculos quânticos iniciam-se com a definição das posições dos núcleos no sistema, para depois prosseguir com os cálculos sobre o conjunto eletrônico, cuja separação dos núcleos e elétrons em problemas matemáticos distintos é chamada de “aproximação de Born-Oppenheimer” [46]. Assim, em um sistema de  $N$  núcleos nas posições  $r_1, \dots, r_N$ , a energia no estado fundamental  $E$  seria em função das posições desses núcleos ( $E(r_1, \dots, r)$ ). Uma vez encontrado essa função, as mudanças energéticas do sistema ainda precisam ser descritas, de acordo com as mudanças espaciais dos núcleos, pela equação de Schroedinger. A equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo é expressa como:

---

<sup>2</sup> Ressalta-se que a “localização” da nuvem eletrônica dos átomos é de caráter probabilístico.

<sup>3</sup> Por exemplo, a massa do próton é 1836 vezes maior que a do elétron.

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Na equação acima,  $H$  é o operador hamiltoniano e  $\psi$  um conjunto de soluções ou autoestados do hamiltoniano, sendo que cada uma das possíveis soluções ( $\psi_n$ ) tem um autovalor associado ( $E_n$ )<sup>4</sup> [47,48]. A definição detalhada do Hamiltoniano depende do sistema físico descrito pela equação de Schrödinger. Há vários exemplos e modelos que são tradicionais exemplos onde o Hamiltoniano tem uma forma simples e a equação de Schrödinger pode ser resolvida com certa facilidade, como o modelo de partícula em uma caixa (também conhecida como poço de potencial infinito) [47]; porém, em geral, as situações em física do estado sólido e ciência dos materiais é mais complexa, onde há a interação entre os elétrons e vários núcleos. Assim, a interação entre os elétrons e entre elétrons e os núcleos devem ser considerados, tornando a descrição da equação de Schrödinger mais complexa, de forma que:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V(r_i) + \sum_i^N \sum_{j<i}^N U(r_i r_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.2)$$

Onde  $m$  é a massa do elétron,  $\nabla^2$  o operador Laplaciano ( $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ) e  $V(r_i)$  a função de energia potencial que depende apenas da posição da partícula. Assim, os três termos entre colchetes representam a energia cinética de cada elétron, a energia de interação entre cada elétron e os núcleos atômicos, e a energia de interação entre diferentes elétrons, respectivamente [47,48].

Embora a função de onda do elétron seja uma função de cada uma das coordenadas de todos os  $N$  elétrons, é possível aproximar  $\psi$  como um produto de funções de onda individuais do elétron ( $\psi = \psi_1(r) \cdot \psi_2(r) \cdot \dots \cdot \psi_N(r)$ ), cuja expressão é conhecida como “produto de Hartree”. Assim, para uma única

---

<sup>4</sup> O valor das funções  $\psi_n$  são números complexos, mas os autovalores da equação de Schrödinger são números reais.

molécula de água (H<sub>2</sub>O) a função de onda completa é uma função de 30 dimensões (3 dimensões para cada um dos 10 elétrons); já para um *nanocluster* de 100 átomos de Au, a função de onda completa requer mais de 23.700 dimensões. Esses números dão uma das evidências dos esforços por décadas no século XX para o desenvolvimento de meios mais práticos para a resolução da equação de Schrödinger para os materiais [49].

Adicionalmente, o produto de Hartree possui uma questão crítica quando se é analisado o hamiltoniano,  $H$ . O termo que define as interações elétron-elétron é capital do ponto de vista da resolução da equação, e o produto de Hartree se baseia na teoria de “campo-médio” (*i.e.*, assume graus de independência dos elétrons no sistema). Assim, a função de onda do elétron individual ( $\psi_i(r)$ ) não pode ser encontrada sem considerar simultaneamente as funções de onda dos elétrons individuais associadas a todos os outros elétrons (*i.e.*, o comportamento dos elétrons é de caráter interrelacional). Em outras palavras, a equação de Schrödinger é um “problema de muitos corpos” [49,50].

Embora a tarefa de descrever as propriedades dos materiais pela resolução da equação de Schrödinger possa parecer determinístico, é importante ressaltar que a função de onda para qualquer conjunto particular de coordenadas de elétrons não pode ser obtida diretamente. A quantidade que pode (em princípio) ser medida é a probabilidade de que os  $N$  elétrons estejam em um determinado conjunto de coordenadas.

Essa probabilidade é igual a  $\psi^*(r_1, \dots, r_N) \psi(r_1, \dots, r_N)$ , onde o asterisco indica um conjugado complexo. Outro importante ponto a ser observado é que, em geral, a identificação/rotulação específica dos elétrons não é de interesse (o que não seria uma tarefa fácil), ou seja, há o interesse realmente probabilístico dos elétrons.

Assim, a quantidade intimamente relacionada a este aspecto é a densidade de elétrons em uma posição particular no espaço,  $n(r)$ . Isso pode ser descrito em termos das funções de onda de elétrons individuais como:

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.3)$$

A equação (2.3) assume a soma do produto de todas as funções de onda de elétrons individuais pela probabilidade de ocupação em determinada posição  $r$  [48,51]. A multiplicidade 2 nesta equação surge porque os elétrons têm spin e o princípio de exclusão de Pauli afirma que cada função de onda pode ser ocupada por dois elétrons distintos, desde que tenham spins opostos.

O ponto desta discussão é que a densidade eletrônica,  $n(r)$ , que é uma função de apenas três coordenadas, contém uma grande quantidade de informação que é fisicamente observável na solução da função de onda completa para a equação de Schrödinger, que é uma função de coordenadas  $3N$  (*i.e.*, 3 dimensões para cada entidade no sistema de vários corpos).

## 2.2.2 Teoria do Funcional da Densidade – Fundamentos

A DFT repousa em dois teoremas matemáticos fundamentais desenvolvidos/descritos na década de 1960. O primeiro teorema, desenvolvido por Hohenberg e Kohn, expressa que a energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é um único funcional da densidade eletrônica. Este teorema afirma que existe um mapeamento “um a um” entre a função de onda do estado fundamental e a densidade eletrônica do estado fundamental.

Para apreciar a importância desse resultado é necessário expressar o conceito de “funcional”, que como o próprio nome sugere, está intimamente relacionado ao conceito mais familiar de “função”. Uma função descreve uma relação associativa entre variáveis definidas e indefinidas. Um exemplo simples de uma função dependente de uma única variável é  $f(x) = x^2 + 1$ . O funcional é semelhante, mas recebe uma função e define um único número da função [41,42,44,49]. Por exemplo:

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x)dx \quad (2.4)$$



Na equação (2.4),  $F[f]$  é um funcional da função  $f(x)$ . Se avaliarmos este funcional usando  $f(x) = x^2 + 1$ , temos que  $F[f] = 8/3$ . Assim, podemos expressar a descrição de Hohenberg e Kohn dizendo que a energia do estado fundamental  $E$  pode ser expressa como  $E[n(r)]$ , onde  $n(r)$  é a densidade eletrônica. É por isso que este campo é conhecido como Teoria do Funcional da Densidade [42].

Outra maneira de reafirmar o resultado de Hohenberg e Kohn é que a densidade eletrônica do estado fundamental determina todas as propriedades do estado fundamental, incluindo a energia e a função de onda. Isso significa encontrar a energia do estado fundamental pela equação de Schrödinger por uma função de três variáveis espaciais (*i.e.*, a densidade eletrônica), em vez de uma função de  $3N$  variáveis, a função de onda. Assim, para o *nanocluster* de 100 átomos de Au descrito anteriormente, em vez de resolver as suas 23.700 dimensões, teríamos um problema com apenas 3 dimensões. Infelizmente, embora o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn contornasse o problema de lidar com a questão de muitos corpos na resolução da equação de Schrödinger, não expressava o significado físico do funcional [42,49].

O segundo teorema desenvolvido por Hohenberg e Kohn expressa que a densidade eletrônica que minimiza a energia do funcional geral é a “densidade eletrônica verdadeira”, que corresponde a solução completa da equação de Schrödinger. Se a forma funcional “verdadeira” fosse conhecida, então poderíamos variar a densidade eletrônica até que a energia do funcional fosse minimizada, dando-nos uma receita para encontrar a densidade eletrônica relevante. De fato, este princípio variacional é usado como formas aproximadas do funcional [41,52].

Uma maneira útil de escrever o funcional descrito pelo teorema de Hohenberg-Kohn é em termos das funções de onda de um único elétron [52,53],  $\psi_i(r)$ , de forma que:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conhec.}[\{\psi_i\}] + E_{xc}[\{\psi_i\}] \quad (2.5)$$

O funcional  $E[\{\psi_i\}]$  é dividido em uma coleção de termos que podemos escrever em uma forma analítica simples (*i.e.*,  $E_{conhec.}[\{\psi_i\}]$ ), termos que podem

ser “facilmente conhecidos”), e todas as outras partes ( $E_{xc}[\{\psi_i\}]$ ) [41,52]. Os termos “conhecidos” incluem quatro contribuições:

$$E_{conhec.}[\{\psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r)n(r)d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|rr'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (2.6)$$

Os termos à direita da equação (2.6) são as energias cinéticas dos elétrons, as interações de Coulomb entre os elétrons e os núcleos, as interações de Coulomb entre pares de elétrons e as interações de Coulomb entre pares de núcleos, respectivamente. Assim, o termo  $E_{xc}[\{\psi_i\}]$  no funcional da equação (2.5) é o funcional de troca-correlação, e é definido para incluir todos os efeitos da mecânica quântica que não estão incluídos nos termos “conhecidos” [52, 53].

Por lado, além do funcional de troca-correlação ainda não ser definido, as equações de Hohenberg-Kohn não garantem possuir menor esforço matemático do que a tarefa de resolver completamente a equação de Schrödinger para a função de onda. Essa dificuldade foi resolvida por Kohn e Sham, que mostraram que a tarefa de encontrar a densidade eletrônica correta pode ser expressa de uma forma que envolve a resolução de um conjunto de equações em que cada equação envolve apenas um único elétron. A equação de Kohn-Sham tem a forma:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.7)$$

A equação (2.7) é semelhante a equação de Schrödinger anteriormente descrita (equação (2.2)), sendo a principal diferença a ausência dos somatórios na equação de Kohn-Sham. Isso ocorre porque a solução das equações de Kohn-Sham são funções de onda de um único elétron que dependem de apenas três variáveis espaciais ( $\psi_i(r)$ ). No lado esquerdo das equações de Kohn-Sham existem três potenciais,  $V$ ,  $V_H$  e  $V_{xc}$ . O primeiro destes também apareceram na

equação de Schrödinger completa (equação (2.2)) e na parte “conhecida” do funcional de energia total (equação (2.6)), e define a interação entre um elétron e a coleção de núcleos atômicos. O segundo termo ( $V_H$ ) é chamado de potencial de Hartree e é definido por:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|rr'|} d^3r' \quad (2.8)$$

Este potencial descreve a repulsão de Coulomb entre o elétron considerado nas equações de Kohn-Sham e a densidade eletrônica total definida por todos os elétrons no problema [53]. O potencial de Hartree inclui uma contribuição de auto-interação porque o elétron em descrição também faz parte da densidade eletrônica total; então parte de  $V_H$  envolve uma interação de Coulomb entre o elétron e ele mesmo. Parte da componente de auto-interação e a correção para ela são agrupados no potencial final nas equações de Kohn-Sham,  $V_{xc}$ , que define as contribuições de troca e correlação para as equações de um único elétron.  $V_{xc}$  pode ser formalmente definido como uma “derivada funcional” da energia de troca-correlação:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(r)}{\partial n(r)} \quad (2.9)$$

As equações descritas até aqui resultam em um ciclo de cálculos: para resolver as equações de Kohn-Sham é necessário definir o potencial de Hartree; e para definir o potencial de Hartree é preciso conhecer a densidade eletrônica. Mas, para encontrar a densidade eletrônica, deve-se conhecer as funções de onda de um único elétron e, por sua vez, para conhecer essas funções de onda é necessário resolver as equações de Kohn-Sham. Para quebrar esse círculo, o problema geralmente é tratado de maneira iterativa [41,49,53], conforme descrito no algoritmo a seguir:

- I. Define-se uma densidade eletrônica inicial de teste,  $n(r)$ ;

- II. Resolve-se as equações de Kohn–Sham usando a densidade eletrônica de teste para encontrar as funções de onda de partícula única ( $\psi_i(r)$ );
- III. Calcule-se a densidade eletrônica, definida pela função de onda de partícula única de Kohn-Sham a partir da etapa anterior ( $n_{KS}(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ );
- IV. Compara-se a densidade eletrônica calculada ( $n_{KS}(r)$ ) com a densidade eletrônica usada na resolução das equações de Kohn–Sham,  $n(r)$ . Se as duas densidades forem iguais, então esta é a densidade eletrônica do estado fundamental e pode ser usada para calcular a energia total. Se as duas densidades forem diferentes, então a densidade eletrônica de teste deve ser atualizada de alguma forma. Feito isso, o processo recomeça a partir da etapa 2.

### 2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação

Como descrito até o momento, a tarefa de descrever as propriedades dos materiais pela determinação da energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é extremamente difícil, notoriamente por ser um problema de muitos corpos. Os importantes trabalhos de Kohn, Hohenberg e Sham evidenciaram que o estado fundamental buscado pode ser encontrado minimizando a energia de um funcional de energia, e que isso pode ser alcançado encontrando uma solução autoconsistente para um conjunto de partículas por simples equações. Há apenas uma complicação nesta formulação: para resolver as equações de Kohn-Sham, devemos especificar a função de troca-correlação,  $E_{xc}[\{\psi_i\}]$ . Como deduzido das equações (2.5) e (2.6), definir  $E_{xc}[\{\psi_i\}]$  não é uma tarefa trivial.

De fato, a verdadeira forma do funcional de troca-correlação cuja existência é garantida pelo teorema de Hohenberg-Kohn simplesmente não é conhecida. Felizmente, há um caso em que esse funcional pode ser derivado exatamente: o caso de um gás de elétrons uniforme. Nesta situação, a densidade eletrônica é constante em todos os pontos do espaço, isto é,  $n(r) = \text{constante}$ .

Esta situação pode parecer de uso limitado em qualquer material real, uma vez que são as variações na densidade eletrônica que definem as ligações químicas e tornam os materiais interessantes. Entretanto, o gás de elétrons uniforme fornece uma maneira prática de usar as equações de Kohn-Sham e entender sua influência nos cálculos [42, 54]. Neste caso, definimos o potencial de troca-correlação em cada posição para ser o potencial de troca-correlação conhecido do gás de elétrons uniforme na densidade eletrônica observada naquela posição, de forma que:

$$V_{xc}(r) = V_{xc}^{\text{gás de elétrons}}[n(r)] \quad (2.10)$$

Essa expressão usa apenas a densidade local para definir o funcional de troca-correlação aproximado, por isso é chamada de aproximação da densidade local (LDA). O LDA nos dá uma maneira de definir completamente as equações de Kohn-Sham, mas é crucial lembrar que os resultados dessas equações não resolvem exatamente a verdadeira equação de Schrödinger porque não estamos usando o verdadeiro funcional de troca-correlação.

Não se deve surpreender que o LDA não seja o único funcional que foi testado nos cálculos de DFT. O desenvolvimento de funcionais que representem mais fielmente a natureza continua vem sendo uma das áreas mais importantes de pesquisa ativa na comunidade de química quântica.

A classe de funcional mais conhecida após o LDA utiliza informações sobre a densidade eletrônica local e o gradiente local na densidade eletrônica; esta abordagem define uma aproximação de gradiente generalizado (GGA). É tentador pensar que, como o GGA inclui mais informações físicas do que o LDA, ele deve ser mais preciso. Infelizmente, isso nem sempre é correto [54].

Como há muitas maneiras pelas quais a informação do gradiente da densidade eletrônica pode ser incluída em um funcional GGA, há um grande número de funcionais GGA distintos. Dois dos funcionais mais utilizados em cálculos envolvendo sólidos são o funcional de Perdew-Wang (PW91) e o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Cada um desses funcionais é um funcional GGA, e dezenas de outros funcionais GGA foram desenvolvidos e

usados, particularmente para cálculos com moléculas isoladas. Como diferentes funcionais darão resultados um pouco diferentes para qualquer configuração particular de átomos, é necessário especificar qual funcional foi usado em qualquer cálculo específico, em vez de simplesmente referir-se a “um cálculo DFT”.

A descrição dos funcionais GGA incluindo informações da densidade eletrônica e do gradiente dessa densidade sugere que funcionais mais sofisticados podem ser construídos usando outras informações físicas. De fato, uma hierarquia de funcionais pode ser construída, de forma que inclua gradualmente informações físicas cada vez mais detalhadas.

#### **2.2.4 Limitações da Teoria do Funcional da Densidade**

É muito importante entender o fato de que cálculos práticos de DFT não são soluções exatas da equação de Schrödinger. Essa inexatidão existe porque o funcional exato a qual o teorema de Hohenberg-Kohn se aplica não é conhecido. Assim, para todo cálculo de DFT, existe uma incerteza intrínseca entre as energias calculadas e as verdadeiras energias do estado fundamental da equação de Schrödinger. Apesar das muitas situações em que a precisão dos cálculos de DFT são boas o suficiente para fazer prover importantes previsões das propriedades de materiais complexos. Háá uma grande dificuldade de estimar diretamente a magnitude das incertezas dos resultados, sendo o meio mais comum a comparação com dados experimentais [49, 52]. Adicionalmente, outras limitações são intrínsecas dos cálculos por DFT:

- A primeira situação em que os cálculos de DFT têm precisão limitada é no cálculo de estados eletrônicos excitados, na medida em que, de modo geral, os teoremas de Hohenberg-Kohn só se aplicam à energia do estado fundamental. Entretanto é possível fazer previsões sobre estados excitados a partir de cálculos de DFT, mas é importante ressaltar que as imprecisões associadas são de magnitudes maiores comparadas às propriedades do estado fundamental;

- Uma imprecisão bem conhecida em DFT é a subestimação dos intervalos de banda calculados em materiais semicondutores e isolantes. Cálculos DFT padrão com funcionais existentes têm precisão limitada para intervalos de banda, com erros maiores que 1 eV sendo comuns quando comparados com dados experimentais. Uma característica sutil dessa questão, e que foi demonstrado, é que mesmo o funcional de correlação de troca de Kohn-Sham formalmente exato sofreria do mesmo problema subjacente. Como discutido em sessão anterior, funcionais híbridos foram desenvolvidos para diminuir tal limitação;
- Outra situação em que os cálculos de DFT proveem resultados imprecisos está associada às atrações fracas do tipo van der Waals (vdW). As interações de van der Waals são um resultado direto da correlação eletrônica de longo alcance que, junto às oscilações da interação, são de difícil cálculo pelas equações anteriormente descritas. Embora novos funcionais tenham sido desenvolvidos especificamente para lidar com esse tipo de interação, ainda é um desafio mitigar os erros associados [41, 55];
- Por final, há a limitação fundamental de grande parte dos códigos em mecânica quântica, associado à demanda computacional para a resolução do problema matemático proposto pelo DFT. É razoável dizer que cálculos que envolvem dezenas de átomos são agora rotineiros, mas materiais mais complexos (notoriamente *clusters*/partículas assimétricas) são ainda desafiadores.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CASTEP

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), pelo pacote/software *Cambridge Sequential Total Energy Package* (CASTEP) [56]. O CASTEP é uma implementação popular do método Car-Parrinello de pseudopotencial de onda plana, suportando LDA, GGA e seus equivalentes irrestritos de spin (LSDA e GGS, respectivamente). O método Car-Parrinello é uma forma computacionalmente eficiente de DFT que otimiza cálculos eletrônicos e estruturais simultaneamente, provendo uma plataforma rápida para o estudo da convergência estrutural e energética pelo uso de “k pontos” em uma malha do espaço recíproco, cujo espaçamento é controlado pelo usuário. Aumentar a quantidade de “pontos k” leva a cálculos de energia total mais precisos, porém mais custosos computacionalmente. Por esta razão, é importante demonstrar que a energia total é suficientemente convergente em relação ao número de “pontos k” escolhidos. Assim, o código torna acessíveis as otimizações de geometria totalmente relaxadas de uma ampla variedade de grandes estruturas.

O esquema Car-Parrinello para minimização das funções de onda eletrônicas envolve uma etapa de ortogonalização, cujo gasto computacional aumenta com o quadrado do número de bandas. Portanto, para aumentar a velocidade, os estados desocupados normalmente não são incluídos nesse processo. Para sistemas como isolantes e semicondutores, sua exclusão não representa um problema porque o estado fundamental eletrônico é facilmente encontrado a partir de combinações lineares de estados iniciais de menor ocupação. Na função de onda convergente, os estados desocupados não estão automaticamente disponíveis para avaliação. Por serem úteis na modelagem da banda de condução e na interpretação de imagens STM de estado vazio, os estados desocupados devem ser calculados a posteriori a partir da densidade resultante dos estados ocupados.

Ressalta-se também que no CASTEP, independentemente de serem escolhidos ou não funcionais LDA ou GGA, os pseudopotenciais são gerados usando LDA. Isso introduz uma inconsistência sistemática para cálculos GGA porque o núcleo é modelado usando LDA. No entanto, devido às semelhanças de LDA e GGA, essa aproximação acaba sendo aceitável na prática.

### 3.2 Parâmetros Computacionais

Com uma base de onda plana para as funções de onda eletrônicas, Pseudopotenciais de Conservação por Normas (NCP) foram usados para tratar a interação entre os elétrons do núcleo e os elétrons de valência. NCP minimiza o esforço computacional pela “suavização” da influência dos elétrons próximos aos núcleos. As configurações eletrônicas dos átomos de W e O foram  $5d^46s^2$  e  $2s^22p^4$ , respectivamente, e funcional GGA-PBE. A energia de corte (“*cutoff energy*”) da onda plana foi definida como 810,0 eV. Os pontos k de  $4 \times 4 \times 4$ ,  $3 \times 3 \times 4$ ,  $3 \times 3 \times 4$ ,  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 2$  e  $3 \times 3 \times 4$  foram usados para as estruturas cúbicas, hexagonais, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclinico do  $WO_3$ , respectivamente, usando o esquema Monkhorst-Pack [57]. Para alcançar os parâmetros de rede precisos, todas as forças nos átomos foram relaxadas para valores menores que  $0,01 \text{ eV/\AA}$ , com deslocamento iônico máximo e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ , e tensor de tensão total foi reduzido para a ordem de 0,02 GPa. Adicionalmente, estruturas cristalinas iniciais do banco de dados ICSD foi utilizado para os cálculos, sendo que as fichas cristalográficas ICSD#108651, ICSD#80634, ICSD#19892, ICSD#88367, ICSD#392, ICSD#80057 e ICSD#80053 foram usadas para as estruturas cúbicas, hexagonais, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclinico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estrutura Cristalina

O ponto de partida para os cálculos estruturais foi feito a partir de estruturas cristalinas determinadas experimentalmente (banco de dados ICSD), cujos componentes cristalográficos estão listados na Tabela 4.1 (identificados por asteriscos). A capacidade de descrever a estrutura teoricamente depende em grande parte do tipo de funcional de correlação de troca usado, mas localizar o mínimo é em quase todos os casos um processo demorado que geralmente requer cerca de 300 deslocamentos iônicos para chegar a uma geometria totalmente relaxada com forças interatômicas menores que  $5 \text{ meV}/\text{Å}$ . Isso provavelmente se deve a região de energia potencial muito plana próxima à estrutura de equilíbrio e para isso, vários funcionais não conseguem descrever adequadamente as fases triclinica e ortorrômbica[33,58]. Para todos os cálculos estruturais foi utilizada uma energia de corte de onda plana de 800 eV e uma malha de *k-point Monkhorst-Pack* com espaçamento de  $0,2 \text{ Å}^{-1}$ , correspondendo na maioria dos casos a uma malha de  $5 \times 5 \times 5$ . Assim, a Tabela 4.1 mostra os parâmetros de rede cristalina determinadas das fases de  $\text{WO}_3$  estudadas, após relaxamento e otimização estrutural, sendo as estruturas tridimensionais da Figura 4.1 construídas a partir desses parâmetros.

Como mostrado na Figura 4.1, as estruturas do  $\text{WO}_3$  podem ser descritas a partir de octaedros de  $\text{WO}_8$  (*i.e.*, W ao centro e vértices com O compartilhados); nessas estruturas, o número de átomos na célula unitária varia entre 8 para a fase tetragonal e 32 para as fases ortorrômbica e triclinica. As células unitárias maiores são em grande parte devido à inclinação dos octaedros de  $\text{WO}_8$ , uma vez que a inclinação de um octaedro automaticamente faz com que o octaedro vizinho se incline na direção oposta, exigindo assim uma duplicação da célula unitária.

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) das fases cristalinas de  $\text{WO}_3$ , volume da célula unitária ( $V_c$ ) e volume do octaedro  $\text{WO}_3$  ( $V_{oc}$ ) determinados após

otimização geométrica e comparativo com a literatura (\*). (As fichas cristalográficas são as mesmas usadas para o início do cálculo).

| Estrutura<br>Cristalina | $a$<br>(Å) | $b$<br>(Å) | $c$<br>(Å) | $\alpha$<br>(°) | $\beta$<br>(°) | $\gamma$<br>(°) | $V_c$<br>(Å <sup>3</sup> ) |
|-------------------------|------------|------------|------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------------------|
| Cúbico                  | 3,848      | 3,848      | 3,848      | 90              | 90             | 90              | 56,98                      |
|                         | 3,838*     | 3,838*     | 3,838*     | 90*             | 90*            | 90*             | 56,53                      |
| Hexagonal               | 7,313      | 7,313      | 3,907      | 90              | 90             | 120             | 180,2                      |
|                         | 7,298*     | 7,298*     | 3,899*     | 90*             | 90*            | 120*            | 179,84*                    |
| Tetragonal              | 5,341      | 5,341      | 3,990      | 90              | 90             | 90              | 113,8                      |
|                         | 5,301*     | 5,303*     | 3,915*     | 90*             | 90*            | 90*             | 110,66*                    |
| Ortorrômico             | 7,361      | 7,596      | 7,768      | 90              | 90             | 90              | 434,39                     |
|                         | 7,339*     | 7,574*     | 7,745*     | 90*             | 90*            | 90*             | 430,59*                    |
| Monoclínico             | 7,490      | 7,546      | 8,023      | 90              | 90,5           | 90              | 56,69                      |
|                         | 7,301*     | 7,538*     | 7,689*     | 90*             | 90,89*         | 90*             | 423,20*                    |
| Triclínico              | 7,501      | 7,603      | 7,987      | 88,5            | 90,4           | 90,41           | 55,99                      |
|                         | 7,312*     | 7,525*     | 7,689*     | 88,84*          | 90,91*         | 90,94*          | 422,94*                    |

Já antes da descrição das estruturas, a Tabela 4.1 evidencia que os parâmetros de rede determinados nos cálculos, em geral, são um pouco maiores que os experimentais, em decorrência da subestimação da energia de ligação pelo uso do funcional GGA [41, 59].

Para a fase cúbica (c-WO<sub>3</sub>, grupo espacial  $PM\bar{3}M$ ), a Figura 4.1 (a) fornece uma estrutura semelhante à perovskita, que contém um átomo de W e três átomos de O. Nessa estrutura, tem-se que  $a = b = c = 3,848$  Å com octaedros WO<sub>6</sub> ideais (*i.e.*, sem distorções) e com seis ligações W-O equidistantes com 1,932 Å de comprimento.

Para a fase hexagonal (h-WO<sub>3</sub>, grupo espacial P6/mmm), os parâmetros de rede de  $a = b = 7,313$  Å e  $c = 3,907$  Å para a estrutura cristalina (também ligeiramente maiores do que os valores experimentais), cujos octaedros de WO<sub>6</sub> possuem um volume ligeiramente maior, com comprimentos de ligação W-O de 1,931 Å no plano x-y e 1,932 Å. Assim, há uma diferença significativa entre c- e h-WO<sub>3</sub> em decorrência do empilhamento do octaedro WO<sub>6</sub>. Os octaedros adjacentes da fase hexagonal são conectados por uma inclinação de 151,9°

(representada pelo ângulo de W-O-W) no plano x-y, que introduz uma grande movimentação em cadeia ao longo da direção z na célula cristalina, resultando em uma célula unitária maior.

Para a fase tetragonal ( $\alpha$ - $\text{WO}_3$ , grupo espacial  $P4/nmm$ ), os parâmetros de rede otimizados são  $a = b = 5,341 \text{ \AA}$  e  $c = 3,990 \text{ \AA}$ . Em comparação às estruturas c- $\text{WO}_3$  (Figura 4.1(a)) e h- $\text{WO}_3$  (Figura 4.1(b)), a fase  $\alpha$ - $\text{WO}_3$  evidencia maiores distorções dos octaedros  $\text{WO}_6$  (Figura 4.1 (c)).

Essas distorções são expressas pelos tamanhos de ligações W-O distintos no plano x-y ( $1,79 \text{ \AA}$ ) e no plano z ( $1,79 \text{ \AA}$  e  $2,28 \text{ \AA}$  -alternados ao longo da estrutura). Cirilincione *et al.* sugeriram que a presença dessas distorções pode prover dipolos na estrutura que se cancelam ao longo do eixo z, caracterizando esta fase como antiferroelétrica [60].

Já a fase ortorrômbica ( $\beta$ - $\text{WO}_3$ , grupo espacial  $Pbcn$ ) (Figura 4.1 (d)) possui parâmetros de rede  $a = 7,361 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,596 \text{ \AA}$  e  $c = 7,768 \text{ \AA}$ , com octaedros  $\text{WO}_6$  distorcidos em todos os eixos (comprimentos de ligação W-O de  $1,846 \text{ \AA}$  e  $2,033 \text{ \AA}$  no eixo x,  $1,911 \text{ \AA}$  e  $1,933 \text{ \AA}$  no eixo y e  $1,788 \text{ \AA}$  e  $2,233 \text{ \AA}$  no eixo z).

Esta fase possui certa similaridade com a estrutura monoclinica ( $\gamma$ - $\text{WO}_3$ , grupo espacial  $C2/m$ ) (Figura 4.1 (e)), com parâmetros de rede de  $a = 7,490$ ,  $b = 7,546$ ,  $c = 8,023 \text{ \AA}$ . Porém, há dois tipos de átomos de W e seis tipos de átomos de O para formar dois tipos de octaedro  $\text{WO}_6$ : “tipo 1” com comprimentos de ligação W-O de  $1,866$ ,  $1,990$ ,  $1,908$ ,  $1,937$ ,  $1,785$  e  $2,245 \text{ \AA}$ ; e “tipo 2” com comprimentos de ligação W-O de  $1,858$ ,  $2,011$ ,  $1,908$ ,  $1,937$ ,  $1,785$  e  $2,244 \text{ \AA}$ .

Por fim, a estrutura cristalina triclinica ( $\delta$ - $\text{WO}_3$ , grupo espacial  $P\bar{1}$ ), cujos parâmetros de rede calculados são  $a = 7,501 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,603 \text{ \AA}$  e  $c = 7,987 \text{ \AA}$ , com ângulos  $\alpha = 88,5^\circ$ ,  $\beta = 90,4^\circ$  e  $\gamma = 90,41^\circ$ . Da mesma forma que a fase  $\beta$ - $\text{WO}_3$ , há a presença de dois tipos de octaedros de  $\text{WO}_6$  na estrutura, com distintas ligações.

A presença desses octaedros distorcidos nas fases  $\delta$ - $\text{WO}_3$  e  $\beta$ - $\text{WO}_3$  podem prover dipolos ao sistema cristalino de forma que o material resultante pode possuir características ferroelétricas [61, 62].

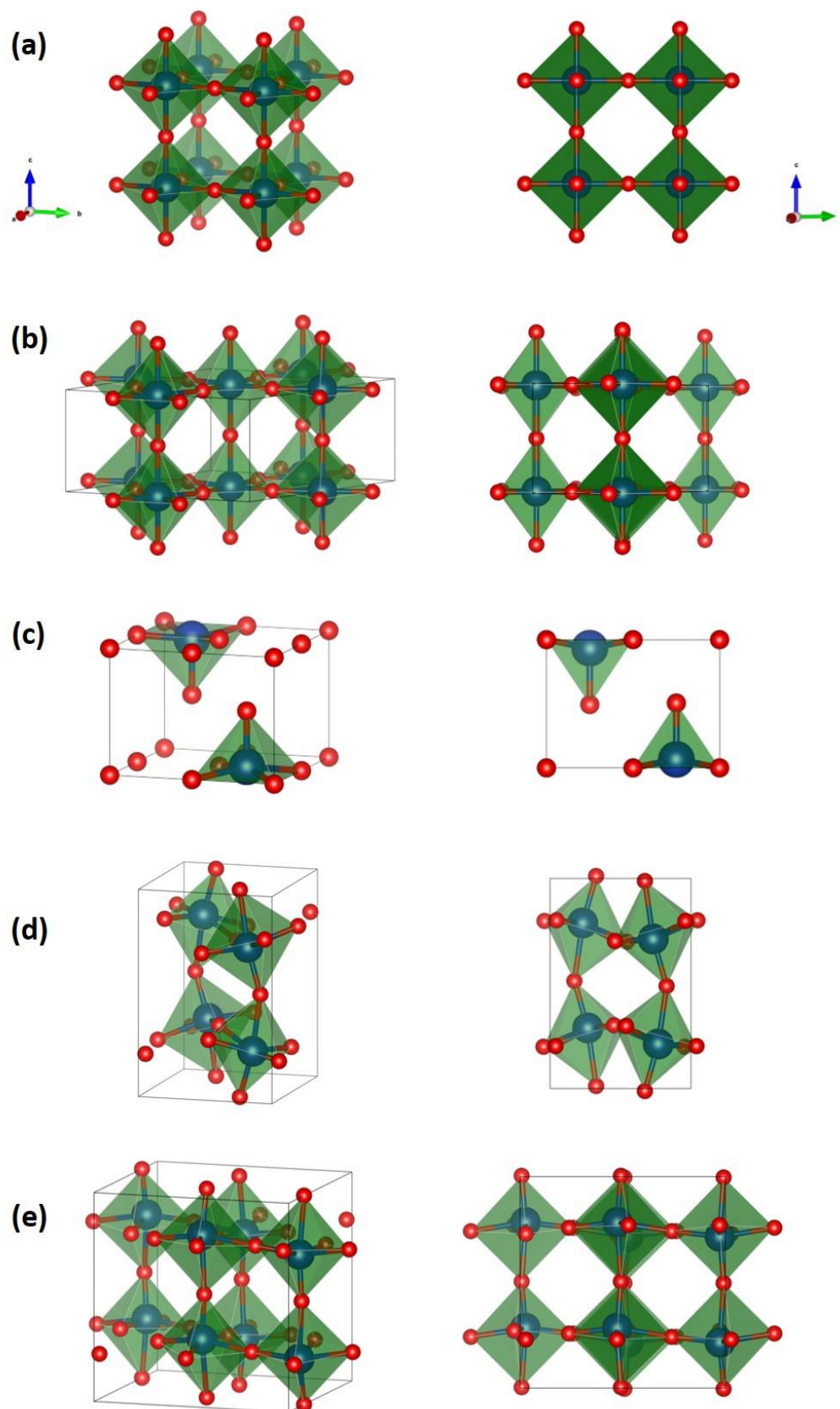


Figura 4.1 - Estruturas construídas a partir da otimização geométrica. (a) cúbico; (b) hexagonal; (c) tetragonal; (d) monoclínica; (e) ortorrômbica.

## 4.2 Estrutura Eletrônica

É bem conhecido que os *band gaps* de semicondutores podem ser subestimados pelo funcional de densidade local [41-43,54]. Consequente, vários funcionais híbridos têm sido empregados para a determinação das densidades de estados. Assim, as estruturas de bandas para as diversas fases cristalinas do  $\text{WO}_3$  estão dispostas na Figura 4.2 e a densidade de estados na Figura 4.3. Para todos os resultados obtidos do comportamento de banda das fases de  $\text{WO}_3$  é possível identificar três regiões distintas. A primeira, abaixo de -2 eV (vide Figura 4.3), estão representados o comportamento das bandas 2s do oxigênio, com alguns estados/influência das bandas 5d e 6s do tungstênio. A segunda região, acima de 2 eV, tem-se os estados híbridos 2p do oxigênio e 5d do tungstênio, indicando o caráter covalente da ligação tungstênio-oxigênio, de forma que o máximo das bandas de valência são atribuído aos estados 2p do oxigênio. Já as bandas de condução são principalmente determinadas pelos estados 5d do tungstênio (com menor influência dos estados 2p do oxigênio) e as bandas de condução mínima (CBM) é atribuída apenas pelos estados 5d do tungstênio. Consequentemente, a transição eletrônica dos estados 2p do oxigênio para os estados 5d do tungstênio é responsável pelo início da absorção óptica das fases de  $\text{WO}_3$ .

A Tabela 4.2 mostra os *band gaps* determinados para as estruturas cristalinas estudadas, obtendo-se os valores de 1,88 eV, 1,67 eV, 1,89 eV, 1,96 eV, 1,69 eV, 2,01 eV, para as estruturas cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrômbica, monoclínica e triclínica, respectivamente. Na estrutura de bandas da fase cúbica (Figura 4.2 (a)), há um *band gap* indireto do ponto  $M$  para o ponto  $\Gamma$ , tendo no CBM um ponto de degeneração, associado aos orbitais  $5d_{xy}$  e  $5d_{yz}$ , de acordo com a teoria do campo cristalino octaédrico. Já nas estruturas de bandas das fases hexagonal (Figura 4.2 (b)) e tetragonal (Figura 4.2 (c)), a degenerescência na região do CBM (ponto  $\Gamma$ ) desaparece, mas com o surgimento de outros níveis na parte inferior. A mudança pode estar associada ao octaedro de  $\text{WO}_6$  distorcido ao longo da direção  $z$ , que desenvolve uma

sobreposição  $5d_{yz}$ ,  $5d_{zx}$ ,  $5d_{xy}$  do tungstênio e  $2p_y$  e  $2p_x$  do oxigênio desse octaedro, sendo o *band gap* controlado pela banda de valência.

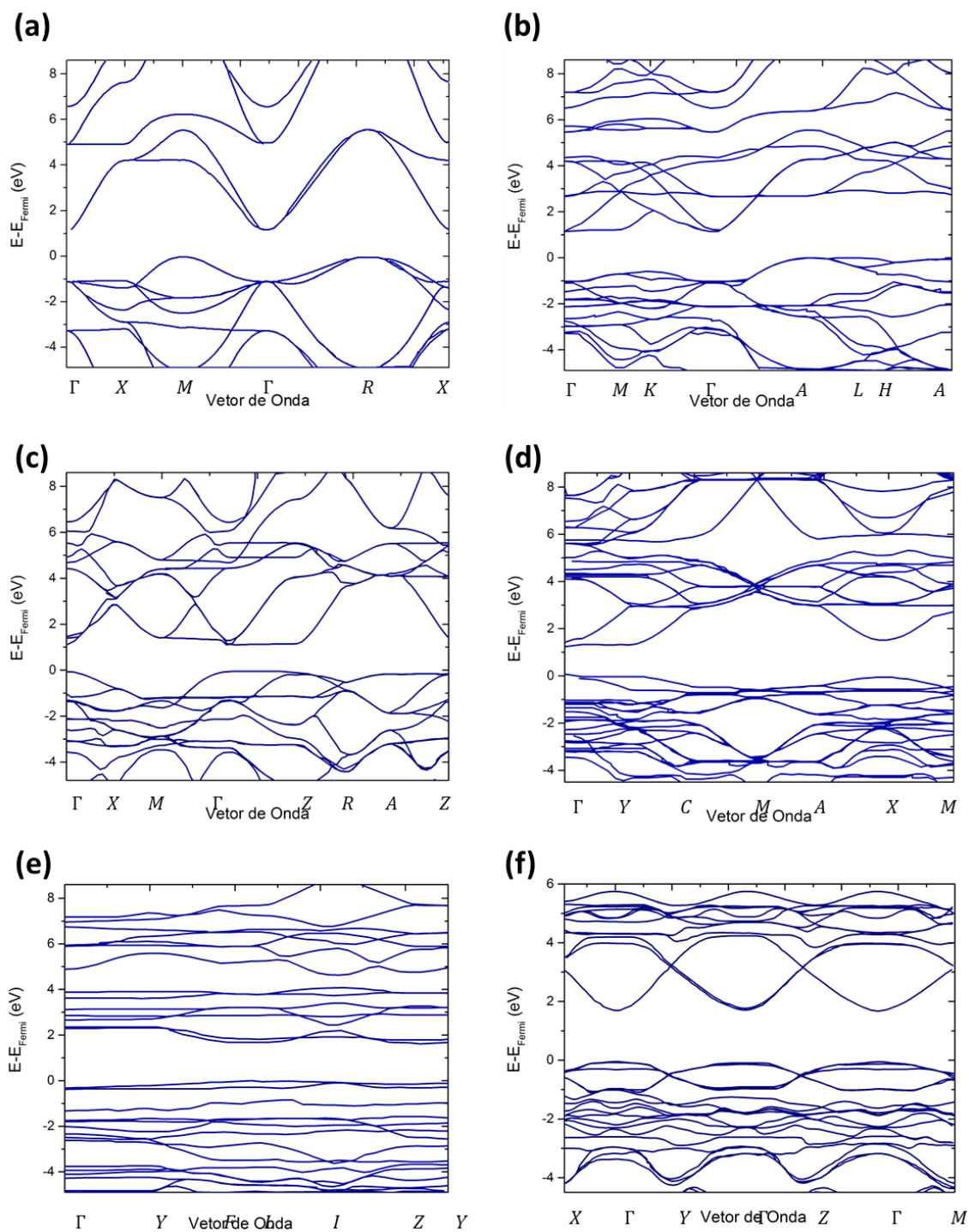


Figura 4.2 - Estruturas de bandas calculadas para as diversas fases cristalinas do  $\text{WO}_3$ . (a) cúbico; (b) hexagonal; (c) tetragonal; (d) ortorrômbico; (e) monoclinico; (f) triclinico.



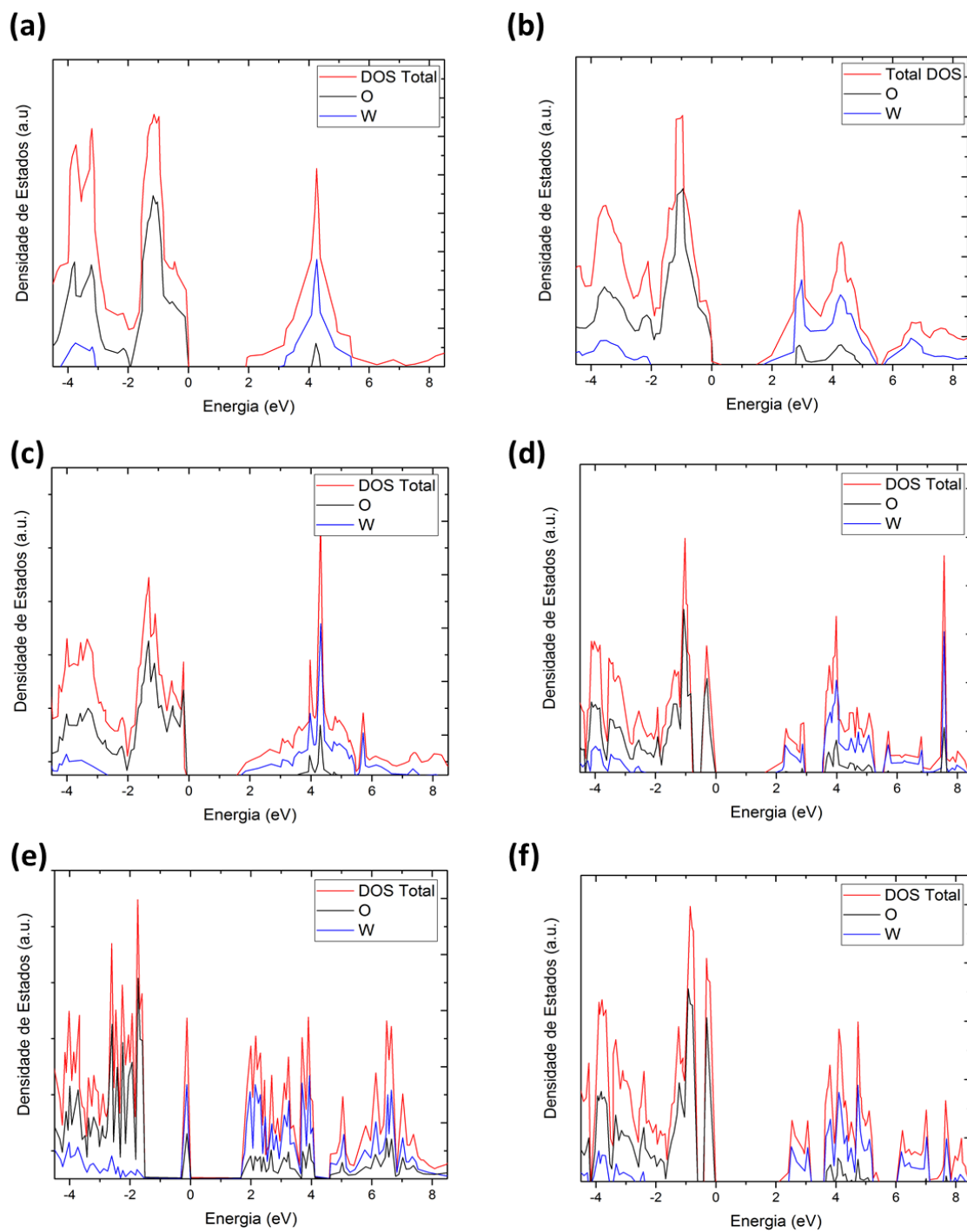


Figura 4.3 - Densidade de estados em função da energia para as diversas fases cristalinas do  $\text{WO}_3$ . (a) cúbico; (b) hexagonal; (c) tetragonal; (d) ortorrômbo; (e) monoclinico; (f) triclinico.

Tabela 4.2 - *Band gap* e energia de coesão calculados das diversas estruturas cristalinas de  $WO_3$ .

| Estrutura<br>Cristalina | Grupo Espacial<br>(Hermann Mauguin) | <i>Band gap</i> (eV) | $\Delta E$ (meV) |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------|
| Cúbico                  | $PM\bar{3}M$                        | 1,88                 | 2,7              |
| Hexagonal               | P6/mmm                              | 1,67                 | 115,2            |
| Tetragonal              | P4/nmm                              | 1,89                 | 40,3             |
| Ortorrômbico            | Pbcn                                | 1,96                 | 9,8              |
| Monoclínico             | C2/m                                | 1,69                 | 0                |
| Triclínico              | $P\bar{1}$                          | 2,01                 | 2,8              |

Para a estrutura ortorrômbica (Figura 4.2 (d)), a distorção do octaedro  $WO_6$  ocorre não apenas ao longo da direção z, mas também ao longo da direção x e y. Em decorrência dessa distorção, uma sobreposição é desenvolvida entre os estados  $5d_{xy}$  do tungstênio e  $2p$  do oxigênio, o que contribui para elevar o valor do CBM e, assim, aumentar o intervalo da banda, como mostrado na Figura 4.2 (d). Esse mesmo mecanismo se repete para as estruturas monoclinica (Figura 4.2(e)) e triclinica (Figura 4.2 (f)). Assim, conclui-se que o *band gap* do  $WO_3$  é intrinsecamente determinado pela interação dos estados  $5d$  do tungstênio e  $2p$  do oxigênio, de acordo com o volume e simetria do octaedro  $WO_6$ . Devido à correlação da resposta óptica e da estrutura eletrônica, o resultado apresenta um princípio básico e uma abordagem para regular as propriedades ópticas do  $WO_3$ .

### 4.3 Estrutura de Fônons

A dinâmica dos fônons nas estruturas de  $WO_3$  tem um caráter complexo, na medida em que seu comportamento se aproxima de uma estrutura polar e como tal espera-se que sofra interações Coulombianas de longo alcance, o que dificulta estudos baseados em deslocamentos finitos e supercélulas [63-65]. Nos cálculos efetuados, apenas as fases monoclinica e triclinica possuem

frequências reais no ponto  $\Gamma$  da rede de Brillouin, o que significa que as células unitárias são “estáveis” nos cálculos (*i.e.*, há uma significância física), sendo então escolhidas para o cálculo de dispersão total de fônons na rede de Brillouin completa [66]. De fato, as outras estruturas carecem da parte real no ponto central da rede de Brillouin, como mostrado no cálculo das densidades de estados de fônons por frequência, calculados para as diversas fases cristalinas de  $\text{WO}_3$ .

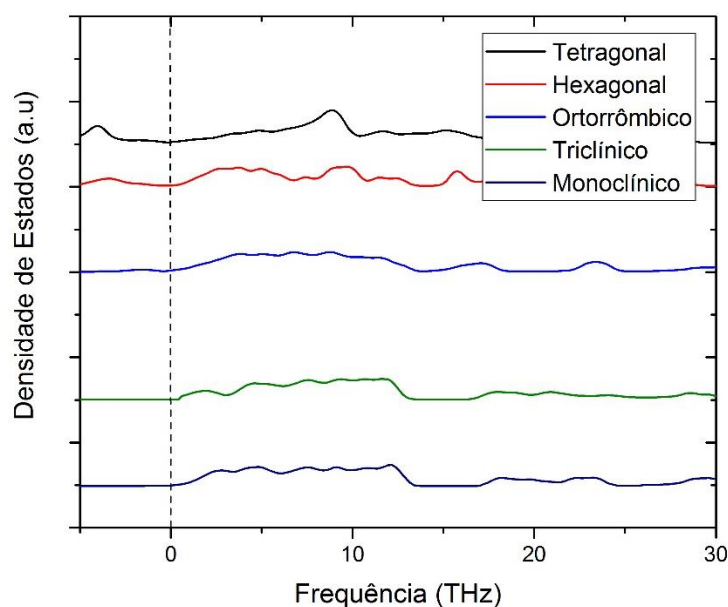


Figura 4.4 - Densidade de estados de fônons calculados por frequência para as diversas fases cristalinas de  $\text{WO}_3$ . Ressalta-se as componentes em frequências negativas da maior parte das estruturas.

Todas as fases de baixa temperatura (monoclínica, triclínica e ortorrômbica) possuem densidade de estados de fônons muito semelhante, conforme mostrado na Figura 4.4. Entretanto, apesar das estruturas de  $\text{WO}_3$  usadas nos cálculos estarem no estado fundamental, a dispersão de fônons descrita acima exhibe modos acústicos imaginários próximos ao centro da rede de Brillouin.

Enquanto muitas das fases possuem múltiplos fônons centrais de zona imaginária, o que sinaliza uma célula unitária instável, as fases monoclínicas e

triclínica possuem apenas um modo acústico imaginário próximo ao centro da zona. Estudos sobre dispersão de fônons de isolantes polares já foram realizados anteriormente como, por exemplo, o  $\text{SbS}_3$  que também experimenta interação de longo alcance entre átomos no material [67]. Para descrever adequadamente a dispersão de fônons, a supercélula indicada teria que ser relativamente grande (mais de 300 átomos), o que é significativamente maior do que as estruturas utilizadas para os cálculos de fônons no presente trabalho. Por outro lado, o  $\text{WO}_3$  é um material semicondutor, portanto, não deveria sofrer das chamadas “anomalias de Kohn”, mas o comportamento do modo acústico determinado anteriormente evidencia essa reminiscência nos cálculos [68].

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram o resultado do cálculo da relação de dispersão de fônons na rede das estruturas monoclinicas e triclinicas, respectivamente. Embora o comportamento dos fônons nessas duas estruturas tenha certa similaridade, na medida em que possuem características cristalográficas próximas, há uma evidente parte imaginária entre os pontos  $\Gamma$  e  $Y$  e entre  $\Gamma$  e  $Z$ , respectivamente, o que pode estar relacionado a uma variação do comprimento de ligação e das relações de forças conseguintes, associadas à inclinação/restauração do octaedro  $\text{WO}_6$ .

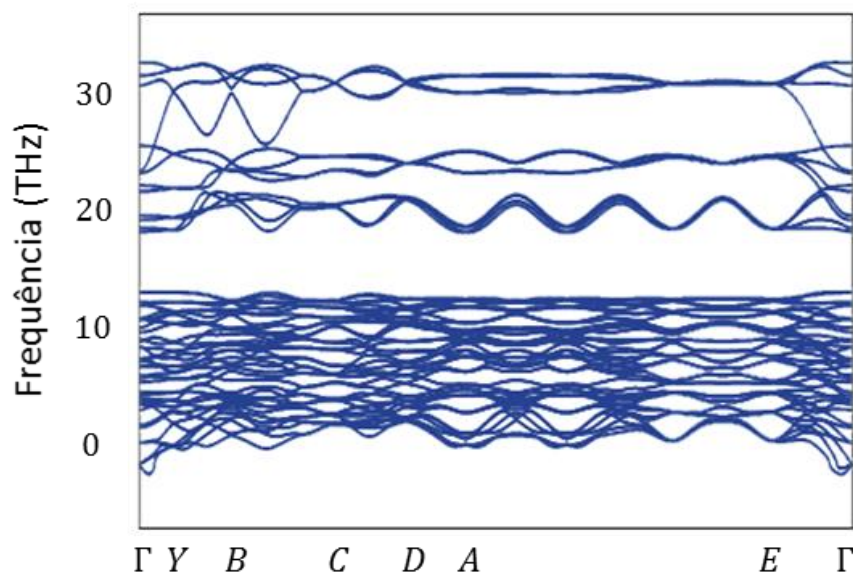


Figura 4.5 - A relação de dispersão de fônons na rede de Brillouin na fase monoclinica do  $\text{WO}_3$ .

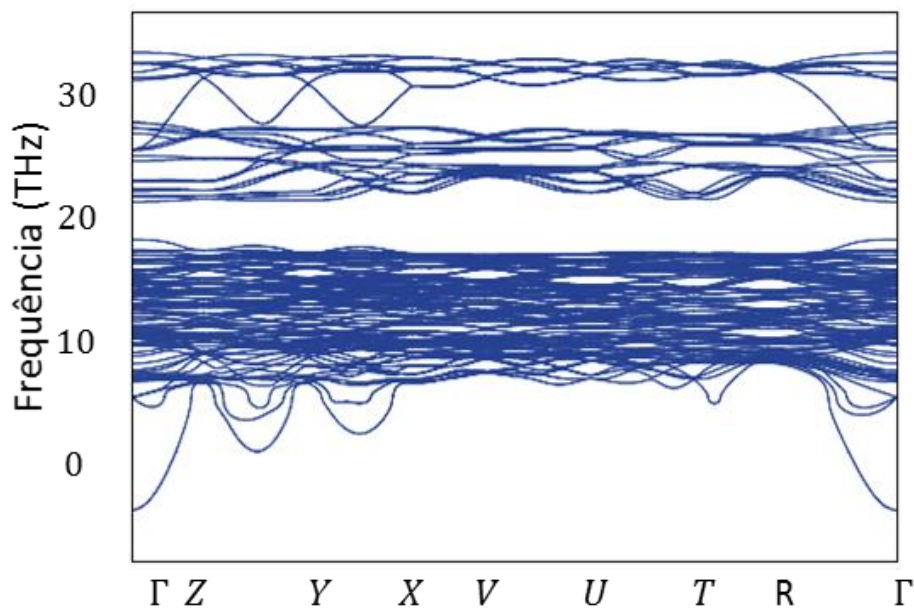


Figura 4.6 - A relação de dispersão de fônons na rede de Brillouin na fase triclínica do  $\text{WO}_3$ .

A relação de dispersão na zona de Brillouin completa mostra instabilidades ópticas no ponto  $\Gamma$  e uma instabilidade acústica semelhante à que está presente nas estruturas anteriormente descritas. Devido à combinação de grande sistema e baixa simetria, a precisão nos cálculos dos fônons não pôde ser assegurada.



## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como foco o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas das fases cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclinico do óxido de tungstênio por cálculos envolvendo a Teoria do Funcional da Densidade, a fim de prover fundamentais *insights* no entendimento do material.

A primeira tarefa de determinação das características cristalográficas dos materiais obteve considerável aproximação com os dados experimentais na literatura (banco de dados ICSD), cujas organizações estruturais espelham as simetrias dos octaedros de  $WO_8$  e dos tamanhos de ligações nessas subestruturas. Por conseguinte, os cálculos de bandas e densidade de estados foram realizados a partir das estruturas otimizadas. Novamente, as estruturas octaédricas de  $WO_8$  desempenham papel fundamental no comportamento das bandas de energia, sendo correlacionados aos diversos fenômenos energéticos dos orbitais. Embora os comportamentos das bandas de energia puderam ser entendidos, os valores de *band gap* para as estruturas foram menores que os dados experimentais comumente encontrados na literatura. Esse comportamento está intimamente relacionado ao funcional utilizado, sendo portanto, necessário cálculos adicionais com outros funcionais de modo a entender e verificar a correlação de exatidão das distintas abordagens.

Por fim, os cálculos de densidade de estados de fônons calculados por frequência das estruturas de  $WO_3$  mostraram que apenas as estruturas monoclinica e triclinica poderiam ser estudadas pelo pacote de simulação, na medida em que apenas estas estruturas apresentavam uma parte real nos pontos  $\Gamma$  na rede de Brillouin. Por conseguinte, a presença de uma componente imaginária entre os pontos  $\Gamma$  e  $Y$  e entre  $\Gamma$  e  $Z$  na dispersão de fônons na rede de Brillouin foi correlacionado a uma variação do comprimento de ligação e das relações de forças conseguintes, associadas à inclinação/restauração do octaedro  $WO_8$ .





## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho de mestrado é um primeiro passo no estudo e entendimento das estruturas de óxido de tungstênio. De fato, futuros trabalhos na descrição eletrônica do material ainda precisam ser executados para o seu aprimoramento nos mais diversos dispositivos, notoriamente:

- Descrição comparativa dos diversos funcionais e suas correlações com os dados experimentais das diversas propriedades;
- Descrição aprofundada das propriedades óticas por DFT;
- Investigação das propriedades do  $\text{WO}_3$  em face da anisotropia estrutural (*i.e.*, correlação entre direção cristalográfica e propriedades);
- Investigação das propriedades de superfície do  $\text{WO}_3$  e possibilidades de uso do material como agente catalisador diverso.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yang, X.S., Y. Wang, and L. Dong., *Microstructure and electrical properties of CeO<sub>2</sub>-doped WO<sub>3</sub> ceramics prepared by nanopowders*, in *High-Performance Ceramics Iii, Pts 1 and 2*, W. Pan, et al., Editors. 2005. p. 381-384.
2. Zheng, X.D., *The influence of ion implantation-induced oxygen vacancy on electrical conductivity of WO<sub>3</sub> thin films*. Vacuum, 2019. 165: p. 46-50.
3. Aguir, K., C. Lemire, and D.B.B. Lollman., *Electrical properties of reactively sputtered WO<sub>3</sub> thin films as ozone gas sensor*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2002. 84(1): p. 1-5.
4. Oliveira, M.M., et al., *WO<sub>3</sub>-based varistors - a review*. Materia-Rio De Janeiro, 2016. 21(1): p. 105-114.
5. Meng, L.X., et al., *Synthesis of WO<sub>3</sub> microfibers and their optical properties*. Ceramics International, 2017. 43(9): p. 7048-7056.
6. Afify, H.H., et al., *Preparation, characterization, and optical spectroscopic studies of nanocrystalline tungsten oxide WO<sub>3</sub>*. Optics and Laser Technology, 2019. 111: p. 604-611.
7. Kangkun, N., et al., *Optical properties and photoelectrocatalytic activities improvement of WO<sub>3</sub> thin film fabricated by fixed-potential deposition method*. Optik, 2019. 198.
8. Hariharan, V., et al., *Magnetic and electrochemical behaviour of cobalt doped tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) nanomaterials by microwave irradiation method*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 689: p. 41-47.
9. Jiao, T. and J.R. Jiao, *Magnetic and optical properties of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> superlattice*. Materials Chemistry and Physics, 2016. 173: p. 534-537.
10. Chen, Q.L., *WO<sub>3</sub> concentration-dependent magneto-optical properties of Faraday rotating glasses and glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019. 522.
11. Dong, C.J., et al., *A review on WO<sub>3</sub> based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties*. Journal Of Alloys And Compounds, 2020. 820.
12. Sriram, S.R., et al., *Nanostructured WO<sub>3</sub> based gas sensors: a short review*. Sensor Review, 2021. 41(4): p. 406-424.

13. Chang, G. and M. Xu, *Research Progress and Potential Application of WO<sub>3</sub> Electrochromic Films*, in *Materials Engineering And Technology*. 2014. p. 373-379.
14. Fang, C., H. Wang, and S.Q. Shi, *Research progress of electrochromic performances of WO<sub>3</sub>*. *Acta Physica Sinica*, 2016. 65(16).
15. Matthews, S., *Plasma spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> composite coatings*. *Surface & Coatings Technology*, 2012. 206(14): p. 3323-3331.
16. Tahir, M.B., S. Ali, and M. Rizwan, *A review on remediation of harmful dyes through visible light-driven WO<sub>3</sub> photocatalytic nanomaterials*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019. 16(8): p. 4975-4988.
17. Peleyeju, M.G. and E.L. Viljoen, *WO<sub>3</sub>-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water - A review*. *Journal of Water Process Engineering*, 2021. 40.
18. Dang, X.M., et al., *WO<sub>3</sub> Inverse Opal Photonic Crystals: Unique Property, Synthetic Methods and Extensive Application*. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021. 39(6): p. 1706-1715.
19. Caramori, S., et al. *Efficient Anodically Grown WO<sub>3</sub> for Photoelectrochemical Water Splitting*. in *EMRS Symposium T on Materials for Solar Hydrogen via Photo-Electrochemical Production held at the EMRS Spring Meeting*. 2011. Nice, FRANCE.
20. Kalanur, S.S., L.T. Duy, and H. Seo, *Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO<sub>3</sub> Photoanodes*. *Topics in Catalysis*, 2018. 61(9-11): p. 1043-1076.
21. Yao, Y., et al., *A Review on the Properties and Applications of WO<sub>3</sub> Nanostructure-Based Optical and Electronic Devices*. *Nanomaterials*, 2021. 11(8).
22. Baylis, J.R., *Tungsten Wire for Hydrogen-Ion Determinations*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1923. 15(8): p. 852-853.
23. Magnéli, A.J.N., *Structure of β-tungsten oxide*. 1950. 165(4192): p. 356-357.
24. Magnéli, A., *X-ray Studies on the System Molybdenum Trioxide, Tungsten Trioxide*. *Acta chemica Scandinavica*, 1949. 3(1): p. 88.
25. Magnéli, A., *Structures of the ReO<sub>3</sub>-type with recurrent dislocations of atoms: homologous series' of molybdenum and tungsten oxides*. *Acta Crystallographica*, 1953. 6(6): p. 495-500.

26. Shaver, P., *Activated WO<sub>3</sub> gas detector*. Applied Physics Letters, 1967. 11: p. 255-230.
27. Hobbs, B.S. and A.C.C. Tseung, *High Performance, Platinum Activated Tungsten Oxide Fuel Cell Electrodes*. Nature, 1969. 222(5193): p. 556-558.
28. Deb, S.K., *Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide*. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1973. 27(4): p. 801-822.
29. Hodes, G., D. Cahen, and J. Manassen, *Tungsten trioxide as a photoanode for a photoelectrochemical cell (PEC)*. Nature, 1976. 260(5549): p. 312-313.
30. Butler, M.A., R.D. Nasby, and R.K. Quinn, *Tungsten trioxide as an electrode for photoelectrolysis of water*. Solid State Communications, 1976. 19(10): p. 1011-1014.
31. Santato, C., et al., *Crystallographically oriented Mesoporous WO<sub>3</sub> films: Synthesis, characterization, and applications*. Journal of the American Chemical Society, 2001. 123(43): p. 10639-10649.
32. Gonzalez-Borrero, P.P., et al., *Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film*. Applied Physics Letters, 2010. 96(6).
33. Wang, F., C. Di Valentin, and G. Pacchioni, *Electronic and Structural Properties of WO<sub>3</sub>: A Systematic Hybrid DFT Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(16): p. 8345-8353.
34. Su, J.Z., et al., *Vertically Aligned WO<sub>3</sub> Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis and Photoelectrochemical Properties*. Nano Letters, 2011. 11(1): p. 203-208.
35. Huang, K., et al., *Ultraviolet Photoconductance of a Single Hexagonal WO<sub>3</sub> Nanowire*. Nano Research, 2010. 3(4): p. 281-287.
36. Jung, D.W., K.L. Duncan, and E.D. Wachsman, *Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of (DyO<sub>1.5</sub>)<sub>(x)</sub>-(WO<sub>3</sub>)<sub>(y)</sub>-(BiO<sub>1.5</sub>)<sub>1-x-y</sub>*. Acta Materialia, 2010. 58(2): p. 355-363.
37. Wiseman, P.J. and P.G. Dickens, *The crystal structure of cubic hydrogen tungsten bronze*. Journal of Solid State Chemistry, 1973. 6(3): p. 374-377.
38. Kollender, J.P., et al., *Photoelectrochemical water splitting in a tungsten oxide - nickel oxide thin film material library*. Electrochimica Acta, 2014. 140: p. 275-281.

39. Kollender, J.P., A.I. Mardare, and A.W. Hassel, *Effect of Different Cobalt Concentrations on Tungsten Trioxide Photoelectrodes for Use in Solar Water Oxidation*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. 162(4): p. H187-H193.
40. Tamirat, A.G., et al., *Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges*. Nanoscale Horizons, 2016. 1(4): p. 243-267.
41. Kryachko, E.S. and E.V. Ludena, *Density functional theory: Foundations reviewed*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2014. 544(2): p. 123-239.
42. Becke, A.D., *Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics*. 2014. 140(18): p. 18A301.
43. LaPointe, S.M. and D.F. Weaver, *A review of density functional theory quantum mechanics as applied to pharmaceutically relevant systems*. Current Computer-Aided Drug Design, 2007. 3(4): p. 290-296.
44. Makkar, P. and N.N. Ghosh, *A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials*. Rsc Advances, 2021. 11(45): p. 27897-27924.
45. Schrödinger, E., *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, 1926. 28(6): p. 1049-1070.
46. Karasiev, V.V., S.B. Trickey, and F.E. Harris, *Born-Oppenheimer interatomic forces from simple, local kinetic energy density functionals*. Journal of Computer-Aided Materials Design, 2006. 13(1-3): p. 111-129.
47. Serway, R.A. and J.W. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics, Technology Update*. 2015: Cengage Learning.
48. McQuarrie, D.A. and J.D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. 2011: Viva Books.
49. Tsuneda, T., *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. 2014: Springer Japan.
50. Meyer, H.D., *Studying molecular quantum dynamics with the multiconfiguration time-dependent Hartree method*. Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 2012. 2(2): p. 351-374.
51. Beisbart, C. and S. Hartmann, *Probabilities in Physics*. 2011: OUP Oxford.
52. Engel, E. and R.M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*. 2011: Springer Berlin Heidelberg.

53. Sholl, D. and J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. 2011: Wiley.
54. Matsushita, Y.-i., K. Nakamura, and A. Oshiyama, *Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators*. *Physical Review B*, 2011. 84(7): p. 075205.
55. Berland, K., et al., *van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method*. *Reports on Progress in Physics*, 2015. 78(6).
56. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 2005. 220(5-6): p. 567-570.
57. Wang, Y.Z., et al., *Rapid generation of optimal generalized Monkhorst-Pack grids*. *Computational Materials Science*, 2021. 187.
58. Mansouri, M. and T. Mahmoodi, *A DFT study on the electronic structure of tungsten trioxide polymorphs*. *Turkish Journal of Physics*, 2017. 41(3): p. 238-243.
59. Perdew, J.P., et al., *Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits*. *The Journal of Chemical Physics*, 2005. 123(6): p. 062201.
60. Cirlincione, D.V. and R.F. Berger, *Tuning the electronic structure of  $d^0$  perovskite oxides by combining distortive modes*. *Physical Review B*, 2021. 103(4): p. 045127.
61. Hirose, T. and K. Furukawa, *Dielectric anomaly of tungsten trioxide  $WO_3$  with giant dielectric constant*. *physica status solidi (a)*, 2006. 203(3): p. 608-615.
62. Woodward, P.M., A.W. Sleight, and T. Vogt, *Ferroelectric Tungsten Trioxide*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997. 131(1): p. 9-17.
63. Hassani, H., et al., *First-principles study of lattice dynamical properties of the room-temperature  $P2(1)/n$  and ground-state  $P2(1)/c$  phases of  $WO_3$* . *Physical Review B*, 2022. 105(1).
64. Saenger, M.F., et al., *Polaron and phonon properties in proton intercalated amorphous tungsten oxide thin films*. *Physical Review B*, 2008. 78(24).
65. Alfe, D., *PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method*. *Computer Physics Communications*, 2009. 180(12): p. 2622-2633.

66. Srivastava, G.P., *The Physics of Phonons*. 2019: CRC Press.
67. Liu, Y., et al., *First-principles study of the lattice dynamics of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. 16(1): p. 345-350.
68. Farhat, H., et al., *Phonon softening in individual metallic carbon nanotubes due to the Kohn anomaly*. *Physical Review Letters*, 2007. 99(14).