

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOFILMES DE TiO<sub>2</sub> ANATASE: CÁLCULOS B3LYP-D\* EM SISTEMAS PERIÓDICOS BIDIMENSIONAIS

Anderson R. Albuquerque<sup>a,b,c</sup>, Iêda M. G. Santos<sup>b</sup> e Júlio R. Sambrano<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista, 17033-360 Bauru – SP, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58059 - 900, João Pessoa – PB, Brasil

<sup>c</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, 56400-000 Floresta – PE, Brasil

Recebido em 23/01/2014; aceito em 14/05/2014; publicado na web em 15/07/2014

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ANATASE TiO<sub>2</sub> THIN FILMS: PERIODIC B3LYP-D\* CALCULATIONS IN 2D SYSTEMS. Structural and electronic properties of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin films, in anatase phase, were investigated using periodic 2D calculations at density functional theory (DFT) level with B3LYP hybrid functional. The Grimme dispersion correction (DFT/B3LYP-D\*) was included to better reproduce structural features. The electronic properties were discussed based on the band gap energy, and proved dependent on surface termination. Surface energies ranged from 0.80 to 2.07 J/m<sup>2</sup>, with the stability orders: (101) > (100) > (112) > (110) ~ (103) > (001) >> (111), and crystal shape by Wulff construction in accordance with experimental data.

Keywords: TiO<sub>2</sub>; surfaces; B3LYP-D\*; Wulff construction.

### INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material cerâmico que tem despertado um crescente interesse por apresentar inúmeras possibilidades de aplicações, dentre as quais catálise, fotocatálise, sensor químico de gás, células solares, dispositivos eletrônicos e pigmentos.<sup>1-4</sup> Uma das mais importantes propriedades do TiO<sub>2</sub> é sua atividade (foto)catalítica.

Entre os polimorfos do TiO<sub>2</sub>, as formas mais encontradas na natureza e obtidas em sínteses convencionais são: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico).

No que diz respeito à nanotecnologia, nanomateriais à base de TiO<sub>2</sub> vem sendo utilizados com sucesso para conversão catalítica de uma variedade de poluentes orgânicos (hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, fenóis, surfactantes, pesticidas e corantes orgânicos) e gases,<sup>1</sup> além de mostrar-se eficiente na destruição de microorganismos como bactérias, fungos e vírus.<sup>5-8</sup>

Para aplicações em catálise, a fase anatase do TiO<sub>2</sub> é a mais importante por ser dominante em cristais nanométricos<sup>9</sup> e possuir um maior tempo de recombinação elétron-buraco quando comparado com a fase rutilo,<sup>10</sup> permitindo melhor desempenho em processos de transferência eletrônica em reações redox nas suas superfícies. Neste sentido, fica claro que um dos aspectos importantes e primordiais nos estudos de reações sobre superfícies é o de inicialmente compreender a fundo como estas se formam e quais suas propriedades eletrônicas, estruturais e sua ordem de estabilidade. A ordem de estabilidade das superfícies depende da direção e da exposição dos átomos superficiais.

A determinação experimental das energias de formação e respectiva ordem de estabilidade de superfícies de óxidos não é um trabalho trivial. Sua estabilidade pode ser inferida medindo-se a área superficial dos monocristais por técnicas de microscopia.<sup>11</sup> Durante o processo de crescimento de monocristais sob controle termodinâmico, as faces com menor energia de formação são preferencialmente expostas de modo a diminuir a energia livre total de superfície da partícula. Tipicamente, monocristais de TiO<sub>2</sub> anatase são dominados pelas faces {101}, termodinamicamente mais estáveis.<sup>12</sup> A produção de cristais com exposição de faces de alta energia obtidas por reações sob controle cinético é um desafio, e materiais desse tipo vêm sendo obtidos, por exemplo, via

funcionalização temporária de superfícies com halogenetos.<sup>13</sup>

Do ponto de vista teórico, a modelagem e simulação computacional aplicada a modelos periódicos bidimensionais permitem compreender as propriedades estruturais e eletrônica de superfícies deste óxido, bem como determinar a energia para formação de suas facetas.<sup>14-16</sup> Esse conhecimento permite ainda modelar superfícies (limpas ou funcionalizadas/dopadas) e prever a forma microscópica do cristal segundo a regra de Wulff-Gibbs.<sup>17-19</sup>

Resultados mais recentes, segundo a teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido PBE0 aplicado a sistemas periódicos nos dão uma estimativa para a estabilidade relativa das superfícies do TiO<sub>2</sub> anatase: (110) > (103) > (001) > (112) > (100) > (101).<sup>20</sup>

Sabe-se que interações de London são um fenômeno intrínseco em todos os sistemas eletrônicos como resultado das correlações dinâmicas entre as distribuições flutuantes de cargas, e devem ser levadas em consideração na simulação de sistemas periódicos com certo grau de covalência. Em trabalhos recentes, incluímos a contribuição da energia de dispersão na descrição do cristal (*bulk*) da fase anatase do TiO<sub>2</sub>.<sup>21</sup> Neste trabalho obtivemos resultados com uma melhor aproximação com respeito aos valores experimentais de parâmetros de rede, entre outras propriedades eletrônicas e estruturais. Entretanto, até o presente momento nenhum trabalho foi encontrado incluindo a energia de dispersão para a determinação das energias superficiais e a respectiva ordem de estabilidade das superfícies da anatase.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivos determinar as energias de superfície do TiO<sub>2</sub> anatase por meio de cálculos DFT utilizando modelos periódicos bidimensionais (*slabs*) com o funcional híbrido B3LYP, acrescido com a correção de Grimme<sup>22</sup> (B3LYP-D\*) para a energia de dispersão do cristal, e descrever sua estrutura eletrônica por meio de diagramas de estrutura de bandas e densidade de estados.

### MODELOS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS

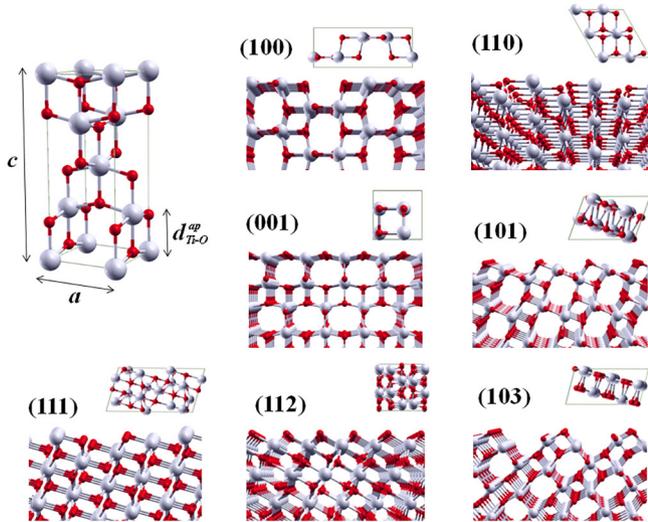
#### Modelo estrutural

O TiO<sub>2</sub> anatase possui estrutura tetragonal com grupo espacial *I4<sub>1</sub>/amd*, definida por dois parâmetros de rede ( $a = 3,7842 \text{ \AA}$  e  $c = 9,5146 \text{ \AA}$ )<sup>23</sup> e um parâmetro interno  $u = 0,2081$  ( $u = d_{Ti-O}^{ap}/c$ , onde  $d_{Ti-O}^{ap}$  é o comprimento da ligação Ti–O apical, na direção [001]). A

\*e-mail: sambrano@fc.unesp.br

célula unitária convencional do TiO<sub>2</sub> anatase é mostrada na Figura 1. Essa estrutura pode ser descrita em termos de: (i) octaedros [TiO<sub>6</sub>] dispostos por arestas compartilhadas, em um total de quatro [TiO<sub>6</sub>] por célula unitária convencional; (ii) quatro octaedros intersticiais de O<sub>6</sub>; ou (iii) 16 tetraedros vazios de O<sub>4</sub>. Os octaedros centrados no Ti são distorcidos e possuem diferentes comprimentos de ligação Ti-O apical ( $d_{Ti-O}^{ap}$ ) e equatorial ( $d_{Ti-O}^{eq}$ ), com  $d_{Ti-O}^{ap} > d_{Ti-O}^{eq}$  formando ângulos de 180° (O<sub>ap</sub>-Ti-O<sub>ap</sub>) e 2θ ~ 156° (O<sub>eq</sub>-Ti-O<sub>eq</sub>). O ângulo θ é definido em termos do parâmetro  $a$  e  $d_{Ti-O}^{eq}$  pela relação  $\theta = \arcsen [a / (2d_{Ti-O}^{eq})]$ .

Para a construção de superfícies da anatase, foram considerados nesse trabalho sete planos cristalográficos com baixos índices ( $hkl$ ) de Miller: (100), (110), (001), (101), (111), (112) e (103), como mostrado na Figura 1. Computacionalmente, o procedimento consiste em seccionar o *bulk* perpendicularmente ao vetor da direção desejada, formando uma estrutura periódica em duas dimensões ( $x$  e  $y$ ), mas com espessura finita (direção  $z$ ). As superfícies são definidas por dois vetores ortogonais à direção  $[hkl]$  escolhida. Do ponto de vista experimental, o modelo destas superfícies pode ser comparado a um filme fino. As informações decorrentes da simulação podem auxiliar na interpretação experimental ou e até mesmo ajudar a racionalizar experimentos.



**Figura 1.** Célula unitária convencional da anatase e suas superfícies não relaxadas (100), (110), (001), (101), (111), (112) e (103) do TiO<sub>2</sub> anatase. Os insets mostram a vista superior das células unitárias 2D. Os átomos de Ti e O são mostrados como esferas claras e escuras, respectivamente

Um problema de natureza química torna necessária a definição das camadas atômicas inicial e terminal do *slab*, bem como da sua espessura, uma vez que nem todas as terminações são estáveis, podendo não existir ou sofrerem rapidamente uma reconstrução (rearranjo estrutural com mudança nas coordenações dos átomos). Fisicamente, a assimetria vertical do *slab* pode gerar um momento de dipolo intrínseco não nulo perpendicular à superfície. Superfícies desse tipo, quando iônicas, geralmente são instáveis e necessitam de um campo eletromagnético externo ou um adsorbato para estabilização da energia. Outra condição a ser observada na construção de modelos de superfícies é que a espessura do *slab* seja larga o bastante para que as interações entre as terminações superior e inferior sejam desprezíveis. Esse procedimento é realizado construindo uma série de modelos com espessuras crescentes até alcançar uma convergência da energia superficial com relação à espessura do modelo, isto é, até que relação entre espessura e energia superficial seja constante.

A energia de uma superfície,  $E_s(hkl)$ , pode ser definida como sendo a energia livre de excesso da superfície ( $hkl$ ) por unidade de

área. Esta grandeza é fundamental para a compreensão da forma e direção de crescimento de cristais em equilíbrio termodinâmico. Em  $T = 0$ ,  $E_s(hkl)$  é dado pela Eq. 1:

$$E_{surf} = \lim_{N \rightarrow \infty} (E_{slab}^N - N \cdot E_{bulk}) / 2A \quad (1)$$

na qual  $E_{slab}^N$  é a energia total do *slab*,  $N$  é o número de unidades de TiO<sub>2</sub>,  $E_{bulk}$  é a energia total do *bulk* por unidades de TiO<sub>2</sub>, e  $A$  é a área da célula unitária 2D. O fator 1/2 advém da existência de duas faces limitantes no *slab*.  $E_s(hkl)$  é intrinsecamente uma grandeza positiva, e a medida que mais camadas são adicionadas ( $N \rightarrow \infty$ ), a energia converge para a energia de formação por unidade de área.

## Método computacional

A simulação computacional foi feita por meio do programa CRYSTAL versão 09.<sup>24,25</sup> O código CRYSTAL realiza cálculos *ab initio* e DFT em sistemas periódicos 3D, (*bulk*), 2D (*slabs*), 1D (polímeros, nanotubos e hélices) e 0D (átomos e moléculas) usando a aproximação da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO). Para tanto, orbitais cristalinos  $\psi_i(\vec{r}; \vec{k})$  (Eq. 2) são tratados com uma combinação linear de funções de Bloch  $\phi_\mu(\vec{r}; \vec{k})$  (Eq. 3), definidas em termos de funções de base locais do tipo Gaussianas  $\varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g})$  (Eq. 4) centradas em  $\mathbf{A}$ , com coeficientes  $d_j$  e expoentes  $\alpha_j$ ,

$$\psi_i(\vec{r}; \vec{k}) = \sum_{\mu} a_{ij}(\vec{k}) \phi_\mu(\vec{r}; \vec{k}) \quad (2)$$

$$\phi_\mu(\vec{r}; \vec{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{k}} \quad (3)$$

$$\varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) = \sum_j d_j G(\alpha_j; \vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) \quad (4)$$

Nas Equações 2-4,  $\vec{r}$  é o vetor coordenado do elétron,  $\vec{g}$  é o vetor na rede direta,  $\vec{k}$  é o vetor que define um ponto na rede recíproca e  $\vec{A}$  é o vetor coordenado do átomo na célula de referência.

Além da simetria translacional, o programa CRYSTAL explora a simetria interna da célula unitária, reduzindo proporcionalmente o custo computacional.

As funções de base *all electron* 6-21G(d31) e 6-31G(d) foram utilizadas para a descrição dos átomos de titânio e oxigênio, respectivamente. O limite de convergência considerado foi 10<sup>-7</sup> hartree para os cálculos de otimização. O funcional híbrido B3LYP<sup>26,27</sup> foi utilizado em todos os cálculos.

As superfícies do TiO<sub>2</sub> na fase anatase foram modeladas a partir dos parâmetros de rede e coordenada interna  $\mathbf{u}$  do *bulk* pré-otimizado com a correção para dispersão de Grimme<sup>22</sup> parametrizado especificamente para a anatase.<sup>21,28</sup> A forma geral da energia total com a correção na energia de dispersão ( $E_{DFT-D}$ ) pelo método DFT-D2 de Grimme é dado pela Equação 5.<sup>22</sup>

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + \left( -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \sum_{\mathbf{g}} \frac{c_6^{ij}}{R_{ij,\mathbf{g}}^6} f_{dmp}(R_{ij,\mathbf{g}}) \right) \quad (5)$$

onde  $E_{KS-DFT}$  é a energia usual de Kohn-Sham calculada para um determinado funcional e o segundo termo da equação é o potencial de dispersão, cujo somatório estende-se sobre todos os pares atômicos  $R_{ij}$  e vetores de rede  $\mathbf{g}$  (exceto para  $i = j$ ,  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ ). O fator de escala  $s_6$  é um valor pré-definido e dependente do funcional (1,05 para o funcional B3LYP),  $c_6^{ij}$  é o coeficiente de dispersão para o par  $ij$  calculado usando a média geométrica dos coeficientes individuais, e  $R_{ij,\mathbf{g}}$  é a distância interatômica entre os átomos  $i$  na célula de referência e os átomos  $j$  nas células vizinhas à uma distância de  $\|\mathbf{g}\|$ . A função de amortecimento ( $f_{dmp}$ ) é usada para evitar singularidades às pequenas

distâncias  $R_{ij,g}$  e é dada pela Equação 6, em que  $d = 20$  é uma constante que determina o decaimento da função e  $R_{vdW}$  é a soma dos raios de corte (aqui tratados como raios de van der Waals) do Ti e do O.

$$f_{dmp}(R_{ij,g}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij,g}/R_{vdW}-1)}} \quad (6)$$

Nesse trabalho, adotamos os raios  $R_{vdW}(\text{Ti}) = 1,4214 \text{ \AA}$  e  $R_{vdW}(\text{O}) = 1,3420 \text{ \AA}$ , recentemente parametrizados para o *bulk* do  $\text{TiO}_2$  anatase com o funcional B3LYP, e denominado B3LYP-D\*.<sup>21</sup>

Esse procedimento garante uma excelente descrição estrutural deste óxido ( $a = 3,7875 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,5146 \text{ \AA}$  and  $u = 0,2082$ ), com desvios menores que 0,1% com relação aos parâmetros de rede e parâmetros internos, e uma boa descrição eletrônica, com energia de *band gap* ( $E_{gap}$ ) igual a 3,55 eV contra 3,42 eV experimentalmente reportados para monocristais de anatase à 4K.<sup>29</sup>

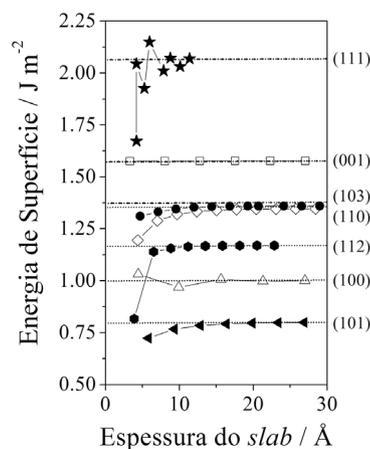
A análise da estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$  foi discutida com base nas estruturas de banda e mapas de densidade de estados, que são equivalentes aos diagramas de energias dos orbitais de Kohn-Sham para moléculas isoladas. As estruturas de bandas foram obtidas interpolando-se pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. A densidade de estados (DOS) também foi projetada sobre os átomos das camadas (PDOS) mais externas das superfícies a fim de determinar sua contribuição nas bandas de valência (VB) e banda de condução (CB).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são mostradas as energias de superfícies para as sete superfícies selecionadas em função da espessura do filme. A ordem de estabilidade das superfícies é  $(101) > (100) > (112) > (110) \sim (103) > (001) \gg (111)$ . Observa-se que para distâncias intrafaciais maiores que 10 Å as energias permanecem praticamente constantes para todos os *slabs*. Na metodologia utilizada, todas as posições atômicas são relaxadas durante o processo de otimização, mantendo-se fixos os parâmetros de rede com relação ao *bulk* otimizado. Este procedimento permite uma rápida convergência com relação à espessura do *slab*. Uma metodologia alternativa, consiste na otimização total (posições atômicas em conjunto com os parâmetros de rede) do *slab*. Esta é equivalente à primeira quando  $d_{face} - d_{face}$  é de aproximadamente 50 Å no  $\text{TiO}_2$  anatase, de modo que os parâmetros de rede do *slab* convergem para os valores do *bulk* truncado e  $E_s$  converge para os mesmos valores obtidos com a primeira metodologia.

A energia de uma determinada superfície  $[hkl]$  pode ser considerada como sendo a energia de clivagem (forma pela qual o cristal

se fragmenta em planos bem definidos) do *bulk* na direção pela qual passa o vetor  $[hkl]$  normal ao plano seccionado mais a energia de relaxamento da superfícies, cuja contribuição é dada principalmente pelos átomos da primeira e última camadas. Os átomos das camadas mais externas são os que tem maior mobilidade (relaxação) de modo a minimizar as coordenações reduzidas. Facetas com um grande número de átomos e com baixa coordenação tendem a se reconstruir, a menos que estabilizada quimicamente por algum agente de recobrimento ou mesmo eletrostaticamente pela mudança de solvente em reações *soft* como os métodos hidrotermais e solvotermiais, estrategicamente utilizados em sínteses de nanocristais de anatase.<sup>11</sup>



**Figura 2.** Energia das superfícies ( $E_s$ ) em função das espessuras dos filmes de  $\text{TiO}_2$  anatase

Na Tabela 1 são mostradas as energias de superfícies e energias de relaxamento estrutural para os *slabs* de anatase com espessura suficiente para que a interação face-face seja desprezível. O relaxamento estrutural R (%) é definido como a diferença de energia entre a superfície otimizada e a não otimizada, isto é, a superfície construída a partir dos parâmetros estruturais do *bulk*.

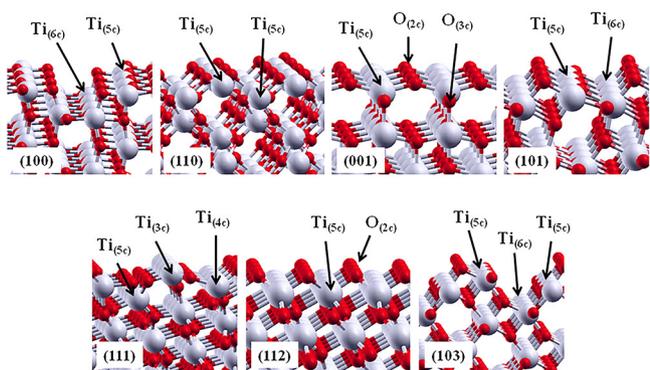
A ordem de estabilidade das superfícies pode ser melhor compreendida observando-se os átomos de baixa coordenação formados quando da clivagem no plano  $(hkl)$ . Na Figura 3 são mostradas as superfícies otimizadas. A superfície mais estável, a (101), contém ambos titânios com coordenação seis,  $\text{Ti}_{(6c)}$ , e cinco  $\text{Ti}_{(5c)}$ . Situação similar ocorre na superfície (100), segunda mais estável. Ambas as superfícies sofreram um relaxamento superior a 87%, obtido comparando-se as energias das superfícies truncadas do *bulk* e relaxadas. Xu *et al.* (2013)<sup>30</sup> obtiveram nanocristais monocristalinos de anatase

**Tabela 1.** Número de unidades de  $\text{TiO}_2$  por célula unitária (N), área por célula unitária, energia de superfície ( $E_s$ ), relaxamento estrutural (R), nível de Fermi ( $E_f$ ) e energias de band gap direto ( $E_{gap}^{(d)}$ ) nos pontos  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  e indireto ( $E_{gap}^{(i)}$ ) nos pontos  $k \rightarrow \Gamma$  para as superfícies (001), (100), (110), (101), (103), (111) e (112) da anatase

	N	A ( $\text{\AA}^2$ )	$E_s$ ( $\text{J.m}^{-2}$ )	R (%) <sup>*</sup>	$E_f$ (eV)	$E_{gap}^{(d)}$ (eV)	$E_{gap}^{(i)}$ (eV)
Bulk	-	-	-	-	-5,52	3,94	3,55
(001)	12	14,35	1,58	75,3	-6,78	3,02	2,65
(100)	36	36,04	1,00	87,1	-7,89	4,10	3,74
(110)	24	29,24	1,35	80,8	-7,46	3,55	-
(101)	18	20,68	0,80	87,8	-8,16	4,01	3,56
(103)	24	28,97	1,36	79,4	-7,84	3,38	3,24
(111)	12	54,85	2,07	67,1	-6,61	3,39	3,39
(112)	20	29,24	1,17	79,7	-8,63	3,62	3,61

\*O relaxamento estrutural R (%) é definido como a diferença de energia entre a superfície otimizada e a não otimizada, isto é, a superfície construída a partir dos parâmetros estruturais do *bulk*.

com 95% de superfícies {100} e 2 nm de espessura, apresentando elevada atividade fotocatalítica na redução de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, e H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub>.



**Figura 3.** Superfícies relaxadas do TiO<sub>2</sub> anatase. As flechas indicam a coordenação de Ti e O nas camadas mais externas

Na superfície (112), somente Ti<sub>(5c)</sub> e oxigênios com coordenação dois, O<sub>(2c)</sub>, são expostos. Nesta superfície observa-se que os octaedros [TiO<sub>6</sub>] apresentam uma pequena rotação, distinta de outras superfícies, como a (001), menos estável de todas. Com energias muito próximas, a (110) e (103) também expõem Ti<sub>(5c)</sub> e sofrem um relaxamento da ordem de 80%. Conjuntamente com a (101), a (103) é da série de planos (10*l*), com *l* = 1,2,3..., de modo que o aumento de *l* tende a expor mais titânios de baixa coordenação pela formação de *steps* mais longos, necessitando em alguns casos da utilização de supercélulas para permitir a reconstrução nas camadas mais externas.

A otimização da superfície (001) apresentou energia cerca de duas vezes maior que a superfície mais estável (101). Essa superfície é formada pela clivagem dos octaedros [TiO<sub>6</sub>] do *bulk* ao longo da ligação Ti-O apical, formando no topo do filme apenas poliedros de [TiO<sub>5</sub>] que compartilham vértices entre si por oxigênios O<sub>(3c)</sub> e O<sub>(2c)</sub>. Tal característica confere à (001) uma alta acidez e reatividade, facilmente hidroxilável ou recoberta por bases fracas como o íon fluoreto (F<sup>-</sup>).<sup>13</sup>

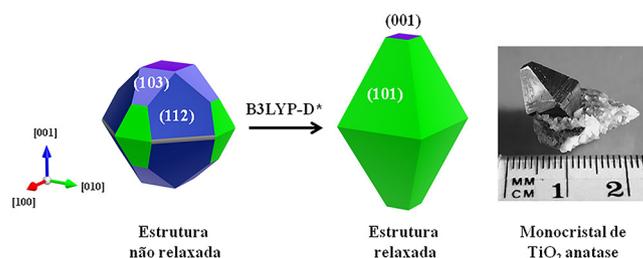
A elevada energia da superfície (111) pode ser explicada com base na baixa coordenação dos átomos de titânios expostos (Ti<sub>(5c)</sub>, Ti<sub>(4c)</sub>, Ti<sub>(3c)</sub>). Experimentalmente, essa terminação estaria fadada à reconstrução estrutural ou necessitaria de estabilização pela ligação com espécies básicas para crescer no cristal. Recentemente, Xu *et al.* (2013)<sup>31</sup> conseguiram obter monocristais com elevada exposição de superfícies {111} utilizando fluoreto e amônia como agentes capeantes e verificaram sua atividade fotocatalítica como sendo 5, 9, e 13 vezes maior que a de monocristais de anatase com as faces dominantes {010}, {101} e {001}, respectivamente.

Sob o ponto de vista termodinâmico, a morfologia teórica de um monocristal em equilíbrio é determinado pelas energias de suas superfícies e pode ser descrita seguindo a regra clássica da construção de Wulff, expressa pela Equação 7,<sup>32</sup>

$$E_{s(hkl)}(n) / r_{hkl} = cte., \forall hkl \quad (7)$$

em que a relação entre a energia da superfície (*hkl*) ( $E_{s(hkl)}$ ) e a distância ( $r_{hkl}$ ) do centro do cristal ao primeiro plano normal à superfície (*hkl*) é constante (cte.) para toda e qualquer superfície (*hkl*).

Desta forma, a partir da equação 7 foi possível construir o sólido de Wulff que está contido no sólido resultante de todas as interseções dos planos *hkl*. A Figura 4 ilustra o sólido de Wulff gerado antes e após o relaxamento estrutural das respectivas superfícies. A figura foi feita com o auxílio do programa Vesta.<sup>33</sup>



**Figura 4.** Forma dos nanocristais de TiO<sub>2</sub> anatase obtidos a partir das energias das superfícies não-relaxadas e relaxada em nível B3LYP-D\*. A bipirâmide truncada expõe ~ 3% de (001) e 97% de (101) é condizente com a forma do monocristal de anatase encontrado na natureza, retirada de Diebold *et al.*,<sup>34</sup> com permissão da Elsevier

Experimentalmente, o caminho inverso pode ser realizado e, conhecendo-se a porcentagem relativa de cada superfície exposta em um monocristal por técnicas de microscopia eletrônica, podendo-se inferir acerca das energias de superfícies.<sup>35</sup> Outros fatores como a cinética de formação do cristal e a tensão superficial nas arestas e vértices das facetas também contribuem para a morfologia cristalina, tendo sido incluídos em modelos mais estendidos.<sup>36</sup>

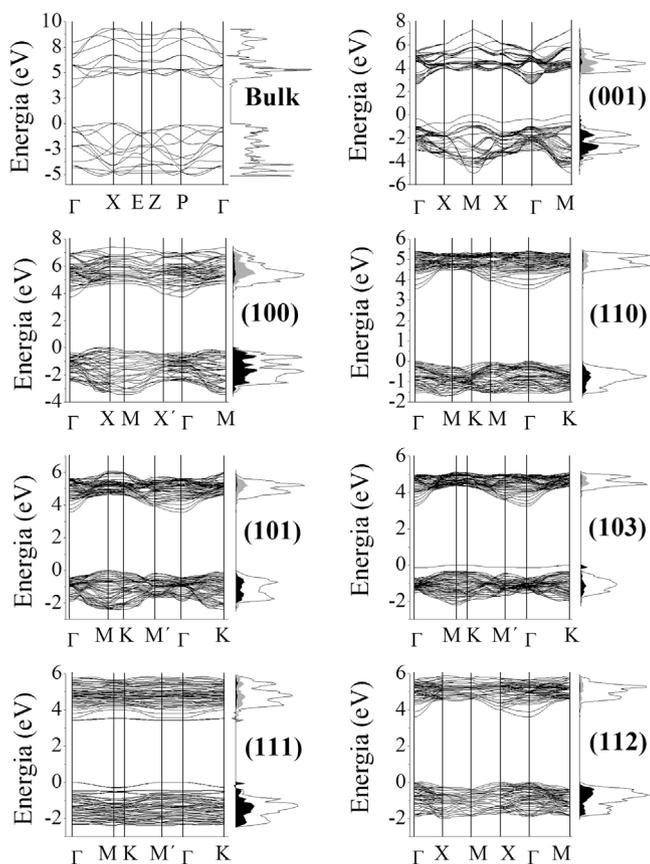
Antes da otimização, o cristal possui uma forma quase esférica, expondo em sua maior parte as superfícies (112), (101), (103) e (001), e uma pequena quantidade de (111). Após o relaxamento estrutural, o cristal toma uma forma de bipirâmide de base quadrada truncada, com ~ 3% da superfície (001) e 97% de (101), perfeitamente de acordo com a forma do monocristal de TiO<sub>2</sub> anatase encontrado na natureza, ou obtidos por sínteses convencionais sem uso de agente capeante.<sup>37</sup> Esta é mais uma evidencia de que em procedimentos teóricos para a modelagem de superfícies a otimização total é um fator determinante para uma completa descrição estrutural e eletrônica.

Nas reações de fotocatalise, a estrutura eletrônica das superfícies do catalisador é um dos fatores que determinam a faixa do espectro na qual o material pode absorver os fótons para formação do par elétron (e<sup>-</sup>) – buraco (h<sup>+</sup>), via excitação para banda de condução (TiO<sub>2</sub> + hv → h<sup>+</sup><sub>(BV)</sub> + e<sup>-</sup><sub>(BC)</sub>). Na Tabela 1 são mostradas as energias de *band gap* direto e indireto para cada superfície, e na Figura 5 são mostradas suas estruturas de banda e densidade de estados. A ordem crescente de energia do *band gap* das superfícies é (001) < (103) < (111) < (110) = *bulk* < (101) < (112) < (100).

A superfície com menor valor de  $E_{gap}$  foi a (001), o que faz com que essa face do cristal absorva mais radiação na faixa do UV-Visível que as demais superfícies, aumentando a probabilidade de excitação eletrônica, mesmo que com reduzida área de exposição nos cristais de anatase. Por outro lado, a fácil recombinação elétron-buraco na (001) pode diminuir sua atividade catalítica. Entretanto, filmes de (001) crescidos em suportes condutores podem ter sua atividade fotocatalítica aumentada pela transferência eletrônica óxido-metal, diminuindo a recombinação e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>.

Experimentalmente também atribui-se à superfície (103) uma elevada atividade catalítica.<sup>15</sup> Cristais com essa terminação são de difícil obtenção, mas podem ser sintetizados mediante utilização de agentes capeantes seletivos que reduzam sua energia de formação em detrimento de outras superfícies. Recentemente, Oropeza *et al.* (2013)<sup>38</sup> obtiveram filmes finos de anatase com elevada exposição de faces {101} e {103} quando suportados em SrTiO<sub>3</sub> [001].

Assim como no *bulk*, nas superfícies da anatase o topo da banda de valência é formada principalmente por bandas compostas de orbitais de Khon-Sham do tipo O 2p, enquanto que as bandas eletrônicas desocupadas de menor energia são compostas principalmente por orbitais Ti 3d. Como consequência, a excitação



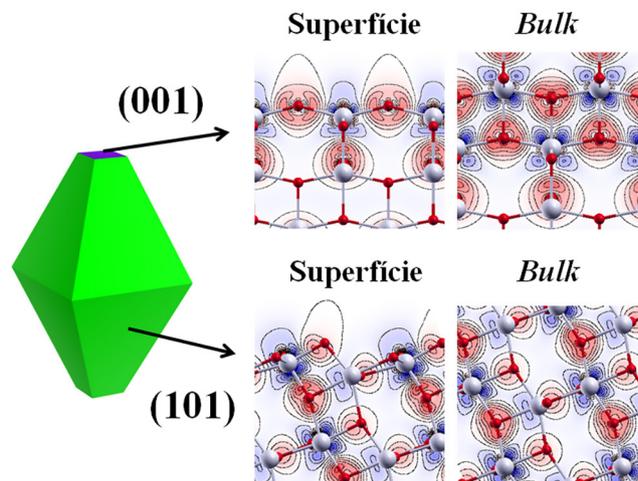
**Figura 5.** Estrutura de bandas do bulk e das superfícies do  $\text{TiO}_2$  anatase. O DOS projetado sobre os átomos de Ti e O das camadas mais externas dos slabs são representados à direita nas cores cinza e preto, respectivamente

eletrônica resulta na formação de níveis intermediários no *band gap* ocupados por elétrons trapeados nos  $\text{Ti}^{4+}$ , reduzindo-os a  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ). Analogamente, a formação de buracos na camada de valência leva à oxidação de  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{O}^\cdot$ . Geralmente, a formação desses defeitos ocorre de forma mais fácil nas superfícies com relação ao *bulk*. São nessas interfaces com Ti de baixa coordenação que ocorrem os processos de adsorção e equilíbrio para oxidação e redução do material via difusão de  $\text{O}_2$ .

Na Figura 6 são mostrados os mapas de densidade de carga obtidos pela diferença entre a densidade eletrônica do cristal relaxado e a densidade eletrônica dos átomos Ti e O isolados na matriz.

Analisando os mapas de diferença de densidade ilustrados na Figura 6, observam-se a formação dos cátions e ânions. Com relação ao *bulk*, uma baixa variação de carga ( $\Delta Q_{\text{Mulliken}} \sim 0.1|e|$ ) é observada nas superfícies, dada pelas baixas coordenações dos  $\text{Ti}_{(5c)}$  e  $\text{O}_{(2c)}$ .

Além dos defeitos nativos presentes em superfícies da anatase obtidas em condições de atmosfera redutora, como vacâncias de oxigênio e titânio intersticiais, sabe-se que a atividade (foto)catalítica de monocristais nanométricos de anatase é dependente da natureza da superfície exposta, sendo a terminação  $\{001\}$  uma das mais reativa frente à reações de fotocatalise de moléculas orgânicas.<sup>39</sup> Trabalhos recentes de Di Valentin<sup>40</sup> mostraram, por meio de cálculos computacionais em sistemas periódicos 2D, a importância da formação do exciton em processos fotocatalíticos na anatase, em que o par elétron-buraco migra em direção às camadas mais externas das superfícies, sendo trapeados por  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente, ou ocasionalmente trapeados por hidroxilas (agentes capeantes oriundos de síntese em meio básico) ou por adsorbatos, propagando o processo radicalar de fotodegradação.



**Figura 6.** Mapa diferencial da densidade de carga para as superfícies  $(101)$  e  $(001)$ , mostrando uma variação de carga superficial com relação ao bulk em ambas as direções. As cores azul e vermelho indicam as diferenças de cargas em torno dos cátions  $\text{Ti}^{4+}$  e ânions  $\text{O}^{2-}$ , respectivamente, no intervalo das isolíneas  $(-0.05$  a  $0.05|e|\text{Å}^{-3})$

## CONCLUSÕES

Estudos aplicando a modelagem e simulações computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade podem ser importantes para elucidar e reproduzir propriedades eletrônicas e estruturais de materiais na forma de bulk e/ou superfícies. O conhecimento da estrutura eletrônica para cada face de um cristal e sua estabilidade relativa está relacionada também à sua atividade catalítica e, como efeito, deve auxiliar (e estimular) na busca pela síntese de materiais mais seletivos e específicos de acordo com a exposição desejada de faces  $\{hkl\}$ .

As conclusões decorrentes deste estudo podem ser sumarizadas a seguir: (i) os modelos periódicos em conjunção com o funcional híbrido B3LYP acrescido com a correção de Grimme (B3LYP-D\*) demonstram ser importantes nos estudos teóricos onde a reprodução de parâmetros eletrônicos e estruturais apresentam certos desvios quando tratados por métodos convencionais; (ii) a análise da estrutura eletrônica do cristal de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase mostra um *band gap* indireto de 3,55 eV, em excelente concordância se comparados a resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura; (iii) o processo de otimização das superfícies demonstra uma tendência de um deslocamento ascendente dos átomos de Ti da camada mais externa enquanto que os átomos de oxigênio tendem a se deslocar para o interior do material; (iv) os átomos das três primeiras camadas são os que mais sofrem modificações estruturais enquanto que os átomos das camadas mais internas tendem a permanecer na posição original do cristal; (v) o cálculo do *band gap* apresenta a seguinte sequência crescente,  $(001) < (103) < (111) < (110) = \text{bulk} < (101) < (112) < (100)$ . As superfícies menos estáveis apresentaram *band gap* menores que o *bulk*, permitindo absorver uma maior radiação, resultando em uma maior probabilidade de excitação eletrônica se comparada às demais superfícies, o que explicaria, em parte, a atividade fotocatalítica superior de monocristais crescidos com faces expostas  $\{001\}$ ,  $\{103\}$  e  $\{111\}$ .

A análise da densidade de estados indica que o topo da Banda de Valência é formado prioritariamente por orbitais 2p dos átomos de O, enquanto que a BC é formada principalmente por orbitais Ti 3d. Os cálculos das energias de superfícies para os sete modelos selecionados em função da espessura demonstraram a seguinte ordem de estabilidade decrescente:  $(101) > (100) > (112) > (110) \sim (103) >$

(001) >> (111). A análise morfológica segundo a construção de Wulff está em perfeita concordância com resultados experimentais. Fica também evidenciada a importância do processo de otimização total dos modelos de superfícies, pois um processo com a ausência da otimização (estrutura não relaxada) nos levaria a uma análise equivocada da morfologia. Neste caso a forma do cristal seria praticamente esférica, contrariando as observações experimentais com cristais crescidos em equilíbrio termodinâmico. Esta técnica teórica permite reproduzir fielmente a forma de um cristal, confirmando os resultados obtidos com o uso de técnicas experimentais avançadas, tais como a microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas de pesquisa concedidas, à FAPESP/CEPID e ao INCTMN pelo fomento, e ao Laboratório de Modelagem e Simulação Molecular da Unesp, Centro de Computação Científica da Universidade do Estado de São Paulo (GRID-Unesp) pelo suporte computacional. Gostaríamos de agradecer ao Me. Jefferson Maul (Lacom-UFPPB; LSM-Unesp) pelo instrutivo auxílio nas construções de Wulff.

## REFERÊNCIAS

- Diebold, U.; *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Oregan, B.; Gratzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
- Saito, T.; Iwase, T.; Horie, J.; Morioka, T.; *J. Photochem. Photobiol., B* **1992**, *14*, 369.
- Wei, C.; Lin, W. Y.; Zainal, Z.; Williams, N. E.; Zhu, K.; Kruzic, A. P.; Smith, R. L.; Rajeshwar, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 934.
- Yu, J. C.; Ho, W. K.; Yu, J. G.; Yip, H.; Wong, P. K.; Zhao, J. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1175.
- Longo, V. M.; Picon, F. C.; Zamperini, C.; Albuquerque, A. R.; Sambrano, J. R.; Vergani, C. E.; Machado, A. L.; Andrés, J.; Hernandez, A. C.; Varela, J. A.; Longo, E.; *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *577*, 114.
- Chen, B.; Zhang, H.; Dunphy, K. A.; Spagnoli, D.; Kruger, M. B.; Muthu, D. V. S.; Kunz, M.; Fakra, S.; Hu, J. Z.; Guo, Q. Z.; Banfield, J. F.; *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 125406.
- Yamada, Y.; Kanemitsu, Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 133907.
- Kuang, Q.; Wang, X.; Jiang, Z.; Xie, Z.; Zheng, L.; *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 308.
- Selloni, A.; *Nature Materials* **2008**, *7*, 613.
- Liu, S. W.; Yu, J. G.; Jaroniec, M.; *Chem. Mat.* **2011**, *23*, 4085.
- Lazaro, S.; Penteado, R. F.; Tebcherani, S. M.; Berger, D.; Varela, J. A.; Kubaski, E. T.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 920.
- Sambrano, J. R.; Vasconcellos, L. A. S.; Martins, J. B. L.; Santos, M. R. C.; Longo, E.; Beltran, A.; *J. Mol. Struct.* **2003**, *629*, 307.
- Beltran, A.; Sambrano, J. R.; Calatayud, M.; Sensato, F. R.; Andres, J.; *Surf. Sci.* **2001**, *490*, 116.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Oregan, B.; Gratzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
- Simons, P. Y.; Dacheille, F.; *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 334.
- Mino, L.; Ferrari, A. M.; Laccivita, V.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7694.
- Albuquerque, A. R.; Garzim, M. L.; Santos, I. M. G.; Longo, V.; Longo, E.; Sambrano, J. R.; *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11731.
- Grimme, S.; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- Horn, M.; Schwerdt, C.; Meagher, E. P.; *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 273.
- Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M.; *CRYSTAL09 User's Manual* (University of Torino, Torino, 2009).
- Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M.; *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 571.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Albuquerque, A. R.; Maul, J.; Longo, E.; Santos, I. M. G.; Sambrano, J. R.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7050.
- Tang, H.; Levy, F.; Berger, H.; Schmid, P. E.; *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7771.
- Xu, H.; Ouyang, S.; Li, P.; Kako, T.; Ye, J.; *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1348.
- Xu, H.; Reunchan, P.; Ouyang, S.; Tong, H.; Umezawa, N.; Kako, T.; Ye, J.; *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 405.
- Wulff, G.; *Z. Kristallogr.* **1901**, *34*, 449.
- Momma, K.; Izumi, F.; *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272.
- Diebold, U.; Ruzycski, N.; Herman, G. S.; Selloni, A.; *Catal. Today* **2003**, *85*, 93.
- Zasada, F.; Piskorz, W.; Stelmachowski, P.; Kotarba, A.; Paul, J.; Pzocinski, T.; Kurzydowski, K. J.; Sojka, Z.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6423.
- Ringe, E.; Van Duyne, R. P.; Marks, L. D.; *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3399.
- Barnard, A. S.; Curtiss, L. A.; *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1261.
- Oropeza, F. E.; Zhang, K. H. L.; Regoutz, A.; Lazarov, V. K.; Wermeille, D.; Poll, C. G.; Egdell, R. G.; *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1438.
- Liu, S.; Yu, J.; Jaroniec, M.; *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4085.
- Di Valentin, C.; Selloni, A.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2223.