

ASPECTOS ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS DO TiO_2 SOB A PERSPECTIVA DA MODELAGEM COMPUTACIONAL

Data de submissão: 31/05/2023

Data de aceite: 02/06/2024

Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior

Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Maranhão
Campus São Luís-Maracanã
São Luís-MA, Brasil.
<https://orcid.org/0000-0001-6015-4149>

Adegilson Costa Linhares

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão
Programa de Pós-Graduação em Química
Campus São Luís-Monte Castelo
São Luís-MA, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3574744634864652>

André Luiz Duarte Abreu

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão
Programa de Pós-Graduação em Química
Campus São Luís-Monte Castelo
São Luís-MA, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5098877479969103>

José Hilton Gomes Rangel

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão
Departamento Acadêmico de Química
Campus São Luís-Monte Castelo
São Luís-MA, Brasil
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

RESUMO: O dióxido de titânio é um óxido metálico com várias aplicações tecnológicas e propriedades físico-químicas singulares. Tem sido objeto de muitos estudos relacionados com o progresso científico e tecnológico e atenção especial tem sido dada às investigações no campo da química teórica e da modelagem computacional. Este artigo fornece uma visão geral dos estudos de interesse da comunidade de química computacional sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do dióxido de titânio usando metodologias de primeiros princípios. As relações entre essas propriedades e medidas experimentais são discutidas, bem como as possíveis implicações para a melhoria e desenvolvimento de produtos e processos. O texto revisa os resultados computacionais para diferentes polimorfos de dióxido de titânio, incluindo energia *bandgap*, natureza dos defeitos e dopantes e a compreensão dos aspectos químicos envolvidos. O objetivo principal é descrever os desafios enfrentados em algumas dessas pesquisas e as contribuições que o uso do dióxido de titânio pode trazer sob o ponto de vista de sua estrutura eletrônica.

PALAVRAS-CHAVE: dióxido de titânio; modelagem computacional; primeiros princípios; estrutura eletrônica.

STRUCTURAL AND ELECTRONIC ASPECTS OF TiO₂ FROM THE PERSPECTIVE OF COMPUTATIONAL MODELING

ABSTRACT: Titanium dioxide is a metallic oxide with a wide range of technological applications and unique physical-chemical properties. It has been the subject of many studies related to scientific and technological progress, with particular attention given to research in the field of theoretical chemistry and computational modeling. This paper provides an overview of studies that are of interest to the computational chemistry community on the structural and electronic properties of titanium dioxide using first-principles methodologies. The relationships between these properties and experimental measurements are discussed, as well as the possible implications for the improvement and development of products and processes. The text reviews computational results for different titanium dioxide polymorphs, including bandgap energy, defect and dopant nature, and the understanding of chemical aspects involved. The main objective is to describe the challenges faced in some of these research projects and the contributions that the use of titanium dioxide can make from the perspective of its electronic structure.

KEYWORDS: titanium dioxide; computational modeling; first-principles; electronic structure.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um óxido de metal de transição de grande relevância e que tem atraído muito interesse em pesquisas científicas nas últimas décadas devido, entre outras, às suas propriedades físico-químicas como absorção de luz ultravioleta, elevado índice de refração e semicondutância fotossensível, além do seu baixo custo, natureza atóxica e boa estabilidade química e térmica (ABBAD et al., 2020; LU et al., 2019; PARANGI; MISHRA, 2019; ROY, 2022; WANG et al., 2022a).

Essas características do TiO₂ são exploradas em diversas aplicações, tais como pigmento em tintas, corantes alimentícios e em produtos de higiene pessoal, em células solares, remediação ambiental, sensores, revestimentos e atividade fotocatalítica diversas. No campo da medicina, já demonstrou ser um bom carreador de fármaco; apresenta a capacidade de mediar a fotodegradação de produtos farmacêuticos, inativação de bactérias e efeito foto-oxidativo de morte em células cancerígenas (ADELANTADO; RÍOS; ZOUGAGH, 2020; ALI et al., 2018; ALIZADEH SANI et al., 2022; ARAÚJO et al., 2022; BALACHANDRAN; MAGESWARI; PREETHI, 2021; CERRATO et al., 2022; EHTESABI et al., 2023; LIU et al., 2022; MUSIAL et al., 2020; PIĄTKOWSKA et al., 2021; TORRES-RAMOS et al., 2022; ZIENTAL et al., 2020).

As formas mais comuns do dióxido de titânio, encontradas na natureza, bem como em sínteses, são anatase, rutilo e broquita, cujas estruturas cristalinas são mostradas nas figuras 1, 2 e 3 (HAIDER; JAMEEL; AL- HUSSAINI, 2019; WANG et al., 2022b).

Figura 1. Estrutura cristalina tetragonal do TiO_2 (anatase), grupo espacial $I41/amd$ (#141-1). Adaptada do *American Mineralogist Crystal Structure Database*, com base no arquivo de informação cristalográfica (HOWARD; SABINE; DICKSON, 1991). (a) visão ao longo do eixo a. (b) visão ao longo do eixo b. (c) visão ao longo do eixo c.

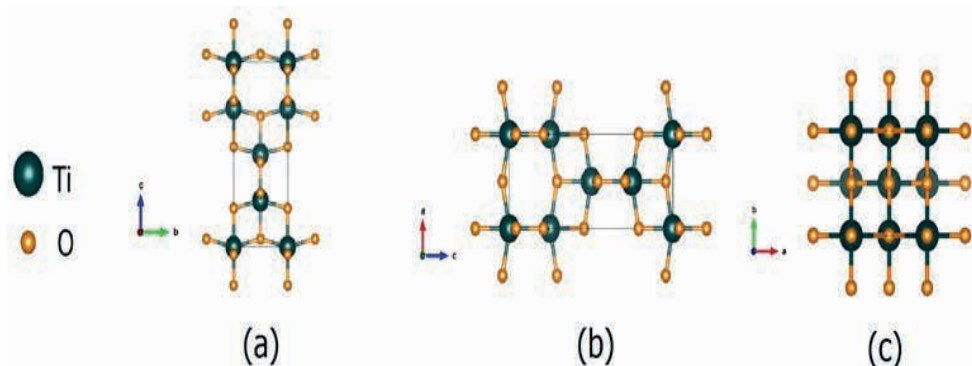


Figura 2. Estrutura cristalina tetragonal do TiO_2 (rutilo), grupo espacial $P42/mnm$ (#136-1). Adaptada do *American Mineralogist Crystal Structure Database*, com base no arquivo de informação cristalográfica (SWOPE; SMYTH; LARSON, 1995). (a) visão ao longo do eixo a. (b) visão ao longo do eixo b. (c) visão ao longo do eixo c.

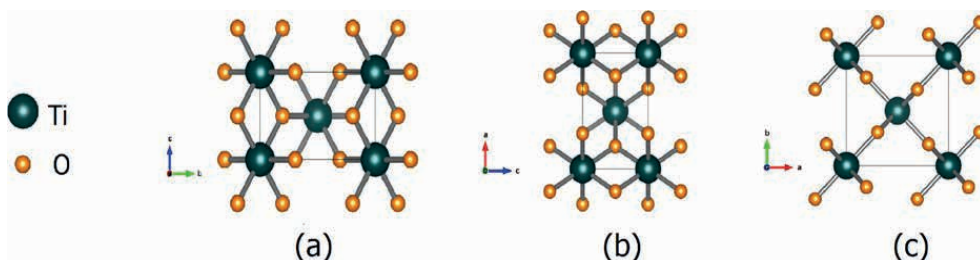
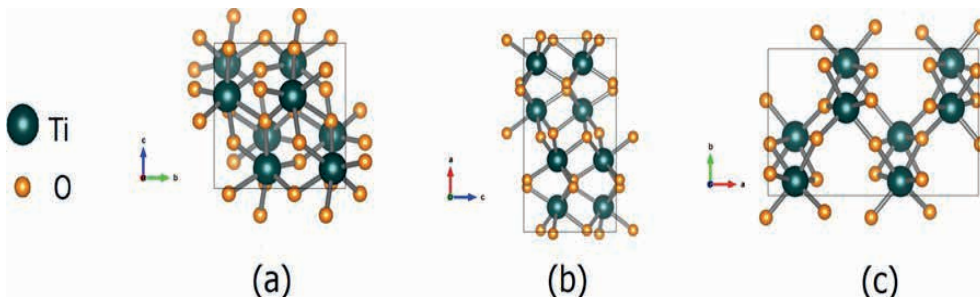


Figura 3. Estrutura cristalina ortorrômbica do TiO_2 (broquita), grupo espacial $Pbca$ (#61-1). Adaptada do *American Mineralogist Crystal Structure Database*, com base no arquivo de informação cristalográfica (MEAGHER; LARGER, 1979). (a) visão ao longo do eixo a. (b) visão ao longo do eixo b. (c) visão ao longo do eixo c.



Por ser um material de múltiplas funcionalidades, várias pesquisas têm despendido esforços à obtenção de TiO_2 sob diferentes rotas e empregando metodologias analíticas com vista a baixo custo, alto rendimento, com propriedades e desempenho satisfatórios. Dentre os principais processos de síntese do dióxido de titânio podemos citar a deposição química a vapor, síntese eletroquímica, método hidrotermal (solvotermal), precipitação, oxidação direta, eletrodeposição, evaporação térmica, síntese por combustão, síntese verde e o sol-gel (ABISHARANI et al., 2019; ARAVIND; AMALANATHAN; MARY, 2021; HORTI et al., 2019; KAMALUDIN et al., 2018; LUO; TALEB, 2021; MIRONYUK et al., 2020; MOBEEN AMANULLA; SUNDARAM, 2019; NABI; RAZA; TAHIR, 2020; NASIRIAN; MEHRVAR, 2018; NYAMUKAMBA et al., 2018; RAMAKRISHNAN et al., 2018; SHARMA et al., 2020; WANG et al., 2020).

Nesse contexto, em razão de sua referida importância, o TiO_2 tem despertado muito interesse na química teórica e na comunidade de química computacional (AHMED et al., 2022; CADMEN et al., 2022; CHOU; YA-HSUAN LIOU; CALATAYUD, 2020; DAWSON; ROBERTSON, 2016; DIAZ-URIBE et al., 2020; HMOUDAH et al., 2022; JAFARI; SHAYANFAR, 2019; LI et al., 2015; MALIK; FREDIN, 2022; PANTALEONE et al., 2021; PASTORE; DE ANGELIS, 2015; PHAM; DESKINS, 2020; SCHMITT et al., 2022; SELLI et al., 2019; SELLSCHOPP et al., 2020; SONG et al., 2021; XAVIER et al., 2022; YAN et al., 2015; ZHILTSOVA et al., 2020). A modelagem computacional de óxidos nos fornece subsídios para elucidar a espectroscopia complexa, os fenômenos de superfície e a reatividade química. Estudos *in silico* constituem um importante instrumento de trabalho atualmente, em projetos cada vez mais desafiadores. Em particular, no caso das nanopartículas de TiO_2 , cálculos computacionais mostraram serem extremamente úteis para entender como a morfologia, tamanho e estrutura desses materiais e como isso afetam as propriedades eletrônicas e uso em aplicações específicas, tal como a fotocatalise (MACIÀ ESCATLLAR et al., 2019; MALUTA et al., 2019).

Deveras, as simulações computacionais envolvendo a estrutura eletrônica do dióxido de titânio, apesar de sua manifesta simplicidade química, ainda representam um desafio, demandando acurácia, precisão e eficiência na correta descrição de propriedades químicas do sistema óxido. Outrossim, as investigações entre a espécie química de interesse em diferentes sistemas interagentes evidenciam incontáveis possibilidades de simulações computacionais, fornecendo informações que podem ser usadas para entender e prever o comportamento dos materiais em diversas aplicações, tais como em dispositivos eletrônicos, área ambiental, serviços de saúde, entre outros, podendo acelerar o desenvolvimento de novos materiais e processos, além de reduzir os impactos causados pela geração de emissões e resíduos. O objetivo deste trabalho é evidenciar os aspectos metodológicos utilizados em modelagem computacional do dióxido de titânio, na literatura especializada recente e as perspectivas e potenciais contribuições da modelagem computacional do TiO_2 para o avanço da ciência e tecnologia.

1. MÉTODOS *ab initio* APLICADOS À ESTRUTURA ELETRÔNICA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

1.1 A banda proibida

Nos últimos anos, a estrutura eletrônica do dióxido de titânio tem sido estudada experimentalmente principalmente por uso de técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de absorção de raios X, espectroscopia de emissão de raios X, espectroscopia de perda de energia de elétrons, espectroscopia de impedância, espectroscopia de fotoemissão ressonante e espectroscopia de elétrons Auger (BRYDSON et al., 1992; DE GROOT et al., 1993; FINKELSTEIN et al., 1999; GÖPEL et al., 1984; HÜFNER; WERTHEIM, 1973; THOMAS et al., 2007; WEIBEL; BOUCHET; KNAUTH, 2006; WOICIK et al., 2002).

O TiO_2 é considerado um semicondutor de *bandgap* largo, quando comparado a outros semicondutores, o que significa que a energia de banda proibida é relativamente alta, variando de 3,0 a 3,4 eV, dependendo da fase, fator que limita, por exemplo, à absorção de luz solar pelo material à uma pequena porção do espectro, algo em torno de 5% (CHEN; TAKATA; DOMEN, 2017; TANG et al., 1994; TAO; LUTTRELL; BATZILL, 2011; YAGHOUBI et al., 2015).

Além das investigações experimentais, tem crescido estudos computacionais voltados à investigação das propriedades eletrônicas e ópticas do TiO_2 utilizando diferentes metodologias e estratégias para a obtenção e ajuste dos valores de *gap* de energia (BASERA et al., 2019; HUANG; ZHANG; CHENG, 2021; JARAMILLO-FIERRO et al., 2021; KENMOE et al., 2019; TANG et al., 1995a; WANG; LEWIS, 2005).

Cálculos de primeiros princípios, utilizando o método Hartree-Fock (HF), foram empregados no estudo da estrutura eletrônica da fase anatase TiO_2 , encontrando valores de *gap* acima de 10 eV, consideravelmente superior e destoante dos obtidos experimentalmente, denotando a limitação do método proposto que negligencia o efeito da correlação eletrônica, que é importante no tratamento de sistemas sólidos ou moleculares complexos (FAHMI et al., 1993). Para além da metodologia HF, um dos métodos de cálculo da estrutura eletrônica com grande êxito atualmente é o que utiliza Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory - DFT*). Desenvolvida para calcular os estados eletrônicos de sólidos (estrutura de bandas e outras propriedades) contendo um grande número de elétrons, tornou-se o método predominante, respondendo por mais de 80% de todos os cálculos de química quântica (TSUNEDA, 2014).

As bases da *DFT* devem-se, principalmente, aos pesquisadores Hohenberg e Kohn que em 1964 propuseram um estudo em que afirmavam que a energia exata de um sistema de muitos corpos podia ser determinada por meio de sua densidade eletrônica. A ideia central dessa pesquisa é sintetizada em dois teoremas, que apresentam um esquema para resolução do problema eletrônico (HOHENBERG; KOHN, 1964). O primeiro

teorema demonstra que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(r)$. Assim, a energia pode ser descrita como um funcional único da densidade eletrônica. O segundo teorema se refere ao princípio variacional exato para este funcional universal, isto é, a energia no estado fundamental E_0 é mínima para a densidade eletrônica $[\rho(r)]$ exata. Contudo, os cálculos utilizando a DFT só começaram a ser implementados após a proposição das equações Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965).

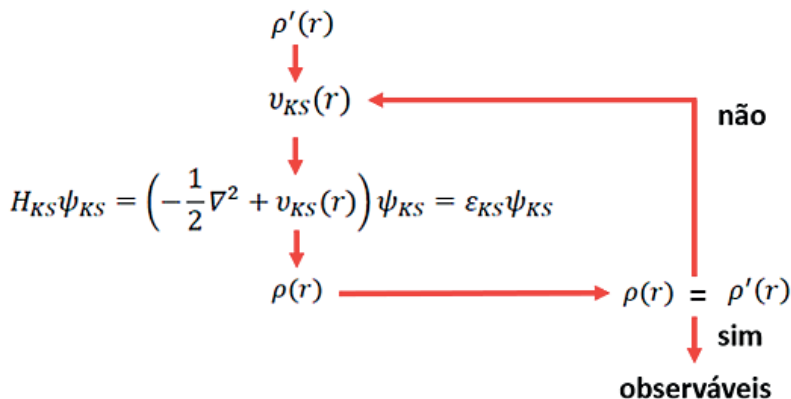
No teorema de Kohn-Sham o funcional de energia é descrito como um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial arbitrário, que reproduz as condições do sistema interagente, como expresso na Equação 1, onde E é a energia total do sistema, ϵ_{ks} corresponde às energias dos orbitais Kohn-Sham. O termo $Exc[\rho(r)]$ inclui a troca e a correlação mais a energia cinética residual.

$$E = \sum \epsilon_{ks} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + Exc[\rho(r)] - \int v(r)\rho(r)dr \quad (1)$$

A solução das equações de Kohn-Sham é obtida por meio de um procedimento auto-consistente e a qualidade dos resultados depende da escolha do funcional de troca e correlação $Exc[\rho(r)]$, bem como das funções de base adequada para a descrição dos orbitais Kohn-Sham (PARR; YANG, 1989).

A Figura 4 mostra o procedimento auto-consistente de Kohn-Sham em que o processo iterativo começa com densidade eletrônica tentativa $\rho'(r)$, em seguida obtêm-se o $v_{KS}(r)$ e encontra-se uma nova densidade $\rho(r)$ aplicando-se os formalismos até que $\rho(r) = \rho'(r)$ para uma dada tolerância previamente estabelecida. Quando essa condição for atingida temos que, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica minimiza a energia e conseqüentemente o problema está resolvido (KOHN; SHAM, 1965; PARR; YANG, 1989).

Figura 4. Procedimento auto-consistente de resolução das equações Kohn-Sham.



Fonte: autoral, adaptado de Oliveira et al. (2009).

Uma das principais ferramentas utilizadas com a DFT são os métodos de aproximação funcional, tais como a Aproximação da Densidade Local (*LDA- Local Density Approximation*) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (*GGA-Gradient Generalized Approximation*) (HAFNER, 2008). A primeira das aproximações consiste na aplicação local da energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo, representado por ε_{xc}^h , com densidade equivalente ao valor de $\rho(r)$, no ponto r . O operador por ε_{xc}^h pode ser descrito como único termo ou na forma decomposta, separando-se o termo de troca e de correlação $\varepsilon_c(\rho)$. A Equação 2 evidencia o formalismo do funcional *LDA* (GUNNARSSON; LUNDQVIST, 1976; PERDEW; ZUNGER, 1981).

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (2)$$

A *LDA* baseia-se no cálculo da energia do sistema a partir da densidade eletrônica em cada ponto do espaço, sem levar em consideração a variação da densidade eletrônica ao longo desse espaço, enquanto que a *GGA* utiliza uma função que utiliza tanto a densidade eletrônica local, quanto o seu gradiente, representado por $\nabla\rho(r)$, levando em consideração as interações de curto e longo alcance entre os elétrons, o que a torna mais precisa que a *LDA* (KOHN; SHAM, 1965; PERDEW; YUE, 1986). O funcional *GGA* pode ser representado por um conjunto das Equações 3, 4 e 5, onde o termo $F(s)$ denota os diversos funcionais *GGA*.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int F(s) \rho^{4/3} d\vec{r} \quad (3)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{(2k_F\rho)} \quad (4)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (5)$$

A metodologia baseada em *DFT* foi utilizada em cálculos de descrição de *bandgap* de diferentes formas polimórficas do TiO_2 . Labat et al. (2007) utilizando a *DFT-LDA* determinaram o *gap* de energia de 1,85 eV (direto) para a fase rutilo e 1,88 eV (indireto) para a fase anatase, ambos subestimados em relação aos valores experimentais, consubstancialmente ao encontro de outros estudos que utilizaram a mesma aproximação (ASAHI et al., 2000; MO; CHING, 1995). Mesmo o uso da *GGA* não exibiu resultados satisfatórios, como no estudo de Islam et al. que calculou o *gap* direto de energia de 1,90 eV para o rutilo- TiO_2 (ISLAM; BREDOW; GERSON, 2007).

Desta feita, alguns pesquisadores empreenderam trabalhos com a aproximação de gradiente generalizado parametrizado por *Perdew-Burke-Ernzerhof*, o conhecido funcional

PBE. (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) Estudos teóricos utilizando *DFT-PBE* para a fase anatase do TiO_2 encontraram resultados mais promissores em relação aos trabalhos com *GGA* puro ou *LDA*, obtendo valor do *gap* direto de energia próximo de 2,20 eV, mas ainda significativamente inferior ao valor experimental (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2004; LABAT et al., 2007).

As divergências nos valores de *gap* de energia outrora apontadas podem ser justificadas como consequência do erro de auto interação verificadas nos funcionais padrões da *DFT* (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2012; VERMA; TRUHLAR, 2020).

Como tentativa de minimizar os erros sistemáticos até então encontrados, alguns estudos voltaram a atenção à correção da subestimação da energia eletrônica, ao se descrever sistemas fortemente correlacionados, principalmente nos elétrons dos orbitais d, lançando-se mão da inclusão do potencial de interação de Coulomb entre os elétrons - termo de correção de U, baseado no modelo de Hubbard (ANISIMOV; ZAAEN; ANDERSEN, 1991; LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAAEN, 1995). Como exemplo, especificamente no âmbito do espaço unidimensional, combinado à *LDA*, o termo U representa a interação local elétron-elétron que, atrelado a pré-fator empírico C resulta na expressão mostrada na Equação 6 (GUNNARSSON; SCHÖNHAMMER, 1986).

$$E_{xc}^{LDA}[n] = -UC \sum_{i=1}^L n^{4/3} |n \rightarrow ni \quad (6)$$

Nessa equação L representa o número de sítios do sistema e n_i corresponde à densidade do i -ésimo sítio. Tal formalismo é o que se passou a denominar pseudo-LDA, que prevê a análise de uma série de propriedades, entre elas o *gap* de energia.

Morgan e Watson (2007) utilizando cálculos de primeiros princípios no estudo da estrutura eletrônica do *bulk* do TiO_2 na fase rutilo, pelo método *DFT-GGA+U*, estimaram o *gap* de energia de 2,68 eV, valor muito próximo ao encontrado na pesquisa de Mattioli et al. (2010a) que, utilizando a mesma fase e metodologia semelhante, apontou o *gap* de energia de 2,69 eV. Nesse último, o valor do *bandgap* para a fase anatase foi de 3,23 eV. (MATTIOLI et al., 2010a).

Mostramos que em muitos estudos a LDA e a GGA falham em prever o *bandgap* do dióxido de titânio observado experimentalmente. A introdução do termo Hubbard U permite a localização do excesso de carga eletrônica, com a distribuição qualitativa, dependendo do valor de U aplicado. Entretanto, para se atingir resultados mais satisfatórios das propriedades eletrônicas dos óxidos metálicos outras estratégias de cálculo são implementadas, como a aproximação que utiliza o termo de troca exato do método Hartree-Fock misturado com a aproximação GGA. A forma como esta mistura das duas aproximações é realizada dá origem ao conjunto de funcionais híbridos (MORGAN; WATSON, 2007).

Dentre os funcionais híbridos, o B3LYP, com 20% de contribuição HF, é muito popular na modelagem computacional de sólidos e o seu uso vem crescendo ao longo dos anos em diferentes sistemas óxidos, tais como no dióxido de titânio (BECKE, 1997; ALBUQUERQUE et al., 2012; BELTRÁN; GRACIA; ANDRÉS, 2006; BERARDO, 2015; BERARDO et al., 2014; FLORIANO et al., 2014; MENDIZABAL et al., 2017; PAREDES-GIL et al., 2017; SHAROTRI; SHARMA; SUD, 2019; SWAMY; WILSON, 2014; ZHU et al., 2021).

Muscat et al. (2001) ao discorrerem sobre a descrição de *gap* de energia para diferentes sólidos destacam que o funcional B3LYP apresenta simplicidade de implementação. É computacionalmente eficiente e possui concordância semelhante dos resultados aos obtidos com cálculos correlacionados mais sofisticados ou de teorias de perturbação (MUSCAT; WANDER; HARRISON, 2001).

Outro funcional muito utilizado em estudos teóricos de sólidos é o PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999) que se baseia no híbrido de um parâmetro de Becke, com 25% de contribuição HF. Semelhantemente, com a mesma porcentagem HF, o funcional HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof), incorpora os efeitos de correlação de alta ordem através da mistura um termo de troca exato de HF e um termo de troca GGA ponderados por um fator de mistura empírica (HEYD; SCUSERIA, 2004). A tabela 1 mostra alguns valores de *bandgap* do TiO₂ em diferentes trabalhos teóricos.

Uma situação que precisa ser levada em consideração no uso de funcionais híbridos é que a fração de troca exata é obtida empiricamente, com base no banco de dados e em propriedades de sistemas moleculares, ou seja, a replicação desses parâmetros a sistemas sólidos não está garantida ao nível de precisão que se almeja. Isto posto, uma estratégia disponível é a utilização da DFT dependente-dielétrica, onde se utiliza a função dielétrica óptica inversamente proporcional à fração de troca exata até que a convergência seja alcançada (DAS et al., 2019).

Em complementação à DFT, uma metodologia de primeiros princípios muito utilizada para calcular as propriedades eletrônicas de materiais, em particular o dióxido de titânio, é a aproximação que estima a autoenergia, em termos das funções de Green (G) e da função dielétrica que define a interação coulombiana blindada (W), ou seja, a aproximação GW (KANG; HYBERTSEN, 2010; PATRICK; GIUSTINO, 2012). É uma aproximação de muitos corpos que se vale de uma abordagem baseada em perturbação para corrigir a função de onda Kohn-Sham obtida da DFT. Na GW, a energia de um sistema é calculada como uma soma de dois termos: a energia de um sistema de referência composto por elétrons independentes que interagem com um potencial autoconsistente, e a correção GW, que leva em consideração as interações de muitos corpos entre elétrons, corrigindo a autoenergia eletrônica e as energias de troca e correlação (ONIDA; REINING; RUBIO, 2002).

Tabela 1. Valores calculados de *bandgap* do TiO₂ por diferentes métodos.

Estrutura	Gap calculado (eV)	Nível computacional
TiO ₂ Anatase 3,18 eV (gap experimental) ^b	12,31	HF ^a
	2,36	PBE ^a
	4,50	PBE0 ^a
	2,33	LDA ^a
	3,98	B3LYP ^a
	3,54	HF-DFT ^c
	3,89	HSE ^d
	2,16	PBE-PAW ^d
	2,30	PBE-GGA ^e
TiO ₂ Rutilo 3,03 eV (gap experimental) ^g	12,14	HF ^f
	4,05	PBE0 ^f
	3,53	B3LYP ^f
	1,67	LDA ^f
	1,69	PBE ^f
	2,0	LDA ^h
	2,99	HF-DFT ^c
	3,05	BZW-LDA ⁱ
	3,39	HSE06 ^a
	3,46	PBE-G0W0 ^a
	3,43	HSE ^d
1,78	PBE-PAW ^d	
2,10	PBE-GGA ^e	
TiO ₂ Broquita 3,14 eV (gap experimental) ^k	2,34	PBE-GGA ⁱ
	3,30	HSE06 ^a
	3,11	HF-DFT ^c

a (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012); b (TANG *et al.*, 1993); c (ZHANG *et al.*, 2005); d (MATTIOLI *et al.*, 2010b); e (FACCIO *et al.*, 2011); f (LABAT *et al.*, 2007); g (TANG *et al.*, 1995b); h (POUMELLEC; DURHAM; GUO, 1991); i (EKUMA; BAGAYOKO, 2011); j (MOHAMAD *et al.*, 2015); k (GRÄTZEL; ROTZINGER, 1985).

1.2 Influência de dopantes e vacâncias de oxigênio na rede do TiO₂

Extensas pesquisas evidenciam que a dopagem de TiO₂ com íons metálicos ou combinação com outros óxidos metálicos pode influenciar uma mudança nas propriedades fotocatalíticas do material final. Além disso, um dos principais exemplos é a diminuição da taxa de recombinação do elétron-buraco e valência para tais fotocatalisadores (MONIZ *et al.*, 2014; TADA *et al.*, 2014).

A vida útil de cargas fotogeradas no caso do TiO₂ dopado com metais é frequentemente aumentada com relação ao material puro, transformando a superfície fotoinduzida em processos redox mais eficientes. Em muitos casos, essas modificações também podem causar fotossensibilização do material (CHEN *et al.*, 2002; DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013; PELAEZ *et al.*, 2012).

A dopagem do material também influencia na mudança das estruturas eletrônicas, diminuindo o *bandgap* do semicondutor. Nesse sentido, outro estudo mostra a influência da dopagem de TiO₂ com Nitrogênio, que mostra exatamente como o dopante pode alterar as propriedades eletrônicas do óxido. De acordo com a pesquisa, o Nitrogênio diminui o *bandgap* do material, reduzindo-se também o nível de Fermi para valores de potenciais mais negativos, diminuindo-se então a barreira energética de transferência eletrônica entre o nível de Fermi e a banda de condução (CHEN et al., 2002).

As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do TiO₂ podem ser modificadas através da criação diversos tipos de defeitos. Nesse sentido, a inserção de íons metálicos na rede cristalina do material, provoca o surgimento de vacâncias (espaços vazios na estrutura, quando se adiciona uma impureza à rede, substituindo-se um átomo de Titânio, por exemplo, para incluir outro átomo), que é um tipo de defeito denominado pontual. A presença de vacâncias no TiO₂, entretanto, pode estar relacionada intimamente à formação de fases secundárias (SOARES, 2013).

O aumento da eficiência da atividade fotocatalítica do TiO₂ é resultado da adição de dopantes à rede cristalina, com deposição de metal na sua superfície, que é atribuído à existência de níveis de Fermi nos metais com energia inferior à banda de condução do semicondutor, dos quais podem atuar como reservatórios para os portadores de cargas fotoinduzidos, prolongando a vida do e⁻/h⁺ (CIHLAR et al., 2015).

A dopagem do TiO₂ tem sido considerada como uma forma de aprimorar a capacidade de absorção de luz no espectro eletromagnético região do visível, que é bem limitada. Por isso, muitas técnicas, incluindo dopagem metálica e não metálica foram recentemente empregadas para aumentar a atividade de luz visível do TiO₂ como fotocatalisador (BANERJEE et al., 2015; KHAN et al., 2012; SUBRAMANIAN; WOLF; KAMAT, 2004; YANG et al., 2015).

No entanto, dopar TiO₂ com nitrogênio (N) é uma estratégia muito utilizada devido à sua capacidade de alterar a estrutura eletrônica incorporando estados localizados no intervalo de banda. Kalil *et al.* estudaram os efeitos do dopante nitrogênio nas propriedades eletrônicas do TiO₂. O estudo mostrou que o nanocristal (TiO₂) está embutido em uma matriz 15 × 15 × 24, resultando em um vácuo de 6 Å em todas as direções (KAKIL; ABDULLAH; ABDULLAH, 2021). Todas as estruturas geométricas são totalmente otimizadas e os critérios de convergência de energia e força foram definidos para 10⁻⁵Ry e 10⁻⁴Ry/a₀, respectivamente. Um programa de visualização de código aberto chamado XCrysDen é usado para visualizar as configurações de nanocristais de anatase (TiO₂) dopados com nitrogênio. Um ou dois átomos de oxigênio no local do átomo foram substituídos por átomos de nitrogênio na exploração de anatase dopado com N(TiO₂) (KAKIL; ABDULLAH; ABDULLAH, 2021; KOKALJ, 1999).

Nesse sentido, um ou dois átomos de oxigênio no local do átomo foram substituídos por átomos de nitrogênio na exploração de anatase dopado com N(TiO₂). Seis locais

de substituição diferentes foram considerados para um nitrogênio nas facetas para as baixas concentrações de nanocristais dopados com N(TiO₂). Os locais de substituição são designados da seguinte forma: a: 1L.2N(001), b: 3L.3N(001), c: 2L.2N(011), d:3L.3N(011), e: 2L.3N(101) e f: 3L.2N(101). A referida pesquisa evidenciou que em baixas e altas concentrações, as energias de formação de nanocristais dopados N(TiO₂) na superfície são bem menores em relação as energias das faces diferentes na superfície. A posição da impureza/N-dopante em diferentes faces do cristal afetou de modo significativo a energia de formação em baixas concentrações e que a variação de energia de formação em altas concentrações é mínima (KAKIL; ABDULLAH; ABDULLAH, 2021).

O método *DFT* facilita a interpretação dos estados quânticos e bandas eletrônicas da estrutura, e neste caso é possível compreender o comportamento eletrônico dos sólidos ou moléculas estudadas a partir dos cálculos computacionais. Nesse sentido, os estudos mostram também a densidade de estados eletrônicos *DOS* (*density of states*) e *PDOS* (*projected density of states*) também podem ser discutidos a partir do método *DFT* (GUO et al., 2017).

Em termos da densidade de estados e posição da banda de valência e condução, o *DOS* e o *PDOS* do TiO₂ na forma de nanocristal diferem em comparação àqueles obtidos a partir do *bulk*. Para o TiO₂ dopado com nitrogênio em diferentes faces da rede cristalina, a literatura tem mostrado que os locais intermediários (maior spin ocupado) em baixas concentrações e o estado de spin mais baixo ocupado e o estado ocupado de maior energia em altas concentrações dependem da posição e concentração das impurezas/dopantes (YAO et al., 2011).

As vacâncias de oxigênio são geradas na rede cristalina a partir da remoção de um átomo neutro da estrutura, possibilitando a inserção de um dopante metálico ou não metálico. Nesse caso, o TiO₂ onde o caráter iônico é somente parcial e a posição de energia da banda de condução é muito baixo, os dois elétrons extras na rede preenchem os orbitais 3d vazios, evidenciando a possível mudança na propriedade eletrônica do material (XU et al., 2017).

Além disso, esses dois elétrons associados com o defeito pontual (vacância) podem dar origem a singletos de camada fechada ou estados singleto ou tripleto de camada aberta do mesmo modo que podem ser deslocalizados ao longo de vários íons de titânio ou localizados em íons de titânio simples ou puros (NAIR et al., 2022; XU et al., 2017).

As vacâncias de oxigênio são defeitos pontuais intrínsecos do TiO₂ que influenciam na *bandgap* do sistema. Essas vacâncias geram elétrons desemparelhados associados ao Ti³⁺, o que resulta na criação de níveis de doadores dentro do *bandgap*. Nesse sentido, são geradas trivacâncias (três vacâncias de oxigênio na estrutura do TiO₂) que conferem uma natureza do tipo p ao TiO₂ devido ao excesso de lacunas, produzindo níveis aceitadores do *bandgap* (NAIR et al., 2022).

Cada vacância de oxigênio deixa dois elétrons de valência que ocupam parcialmente níveis vazios do Ti no subnível 3d e *bandgap*, neste caso, está em torno de 3,2 eV, que torna possível a absorção deste óxido pelo espectro UV. Porém, isso poderia ser reduzido efetivamente por tais defeitos que forem introduzidos aos níveis eletrônicos adicionais dentro do *bandgap* do TiO₂ (NAIR et al., 2022).

Entretanto, as características da estrutura eletrônica da vacância de oxigênio, de acordo com os métodos computacionais, dependem fortemente do tipo de funcional empregado. Com o funcional GGA-PBE, uma solução completamente deslocalizada é encontrada, onde os dois elétrons são compartilhados em todos os íons de titânio e os estados singleto e tripleto sendo praticamente degenerados. Além disso, os níveis de energia referentes ao excesso de elétrons na estrutura localizam-se na banda de condução, mostrando que possivelmente o *bandgap* do sistema é elevado, denotando que ele pode ser um material quase isolante (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2009). O funcional híbrido B3LYP oferece, em contrapartida ao funcional GGA-PBE, uma solução completamente diferente para o sistema TiO₂. Neste caso, o estado fundamental é um tripleto, e os elétrons extras estão localizados em íons distintos (não necessariamente entre os primeiros vizinhos do íon onde localiza-se a vacância de oxigênio). E partir desses dados, segundo o estudo, um dos elétrons está localizado em um átomo de Ti5c e o outro em duas camadas do átomo de Ti6c, e na terceira solução, ambos os elétrons são deslocalizados pelo funcional PBE e a diferença entre as energias desses elétrons, respectivamente, é de 0,01 eV menor Ti5c e Ti6c e 0,17 eV maior em energia (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi apresentado um estudo de revisão sobre o dióxido de titânio em seus aspectos estruturais e eletrônicos no campo da química computacional. A literatura sobre abordagens teóricas dos diversos polimorfos do dióxido de titânio tem crescido nos últimos anos e diferentes metodologias tem sido aprimorada no intuito de se obter resultados mais precisos e eficazes a um custo computacional razoável. Ênfase especial foi dada aos aspectos teóricos empregados no método baseado na Teoria do Funcional de Densidade (*DFT*) e os diversos protocolos de cálculos a ela correlacionados. Graças às aproximações da *DFT* foi possível, por exemplo, aumentar consideravelmente o conhecimento das propriedades fundamentais do dióxido de titânio, a natureza das superfícies de suas principais fases e o papel e as características eletrônicas dos defeitos mais comuns, como as vacâncias de oxigênio, bem como a descrição dos processos de absorção da luz e da formação elétron-buraco, com boa precisão. É importante pontuar que, embora os métodos químicos computacionais estejam em evidente expansão, algumas limitações metodológicas na descrição das vacâncias de oxigênio estão postas, a exemplo,

o tamanho do sistema. Os desafios da modelagem computacional se tornam ainda maior quando se almeja descrever modelos mais eficientes e robustos de sistemas complexos como nanopartículas de dióxido de titânio com centenas e até milhares de átomos. Outro aspecto relevante é que a DFT e outros métodos baseados em condições de contorno periódicas podem não capturar adequadamente os efeitos de superfície e as interações entre as vacâncias de oxigênio e as espécies próximas à superfície, afetando a precisão na descrição das propriedades eletrônicas. Além disso, as vacâncias de oxigênio no TiO_2 podem levar a correlações eletrônicas fortes, onde os métodos de *DFT* padrão podem não ser adequados para descrever adequadamente as propriedades eletrônicas desses sistemas. Ademais, o tamanho da célula utilizado nos cálculos pode afetar os resultados, especialmente quando as vacâncias estão próximas das bordas da célula. Portanto, é importante considerar a convergência dos resultados com relação ao tamanho da célula. A superação dessas limitações requer abordagens teóricas mais avançadas, desenvolvimento de novos métodos e consideração cuidadosa das condições do sistema em estudo. Noutro giro, as perspectivas futuras do cálculo do *bandgap* do TiO_2 envolvem o desenvolvimento de métodos mais precisos e eficientes que possam fornecer resultados mais confiáveis. Nesse contexto a implementação de funcionais híbridos tem se mostrado promissor para o cálculo de *bandgap* do TiO_2 . O desenvolvimento de métodos de *GW* mais eficientes e acessíveis é uma área de pesquisa ativa e pode proporcionar resultados mais precisos para o cálculo do *bandgap*. Além disso, o uso de funções de onda planas, correção de força total e a inclusão de efeitos de dispersão, também podem melhorar a precisão dos cálculos do *bandgap*. Ademais, o TiO_2 é frequentemente usado em aplicações fotocatalíticas e pode interagir com solventes. Portanto, a consideração dos efeitos de solvente no cálculo do *bandgap*, pode ser uma perspectiva/alternativa importante. Por fim, a partir da aplicação da dinâmica molecular aplicada aos átomos do TiO_2 , podemos obter informações valiosas que podem ser usadas para melhorar o cálculo do *bandgap*, tais como a avaliação dos estados excitados, a inclusão dos efeitos da temperatura, o estudo da influência do ambiente e os processos de relaxação eletrônica e estrutural que ocorrem após a excitação no TiO_2 . Com o avanço contínuo da teoria e dos métodos computacionais, é provável que novas abordagens e técnicas sejam desenvolvidas para melhorar a precisão e a eficiência dos cálculos, possibilitando uma compreensão mais aprofundada das propriedades eletrônicas do TiO_2 e de outros materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA) e ao Programa de Pós-Graduação em Química do IFMA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAD, S. et al. Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, 1 jun. 2020.

ABISHARANI, J. M. et al. Green synthesis of TiO₂ Nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 302–307, 2019.

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, abr. 1999.

ADELANTADO, C.; RÍOS, Á.; ZOUAGH, M. A new nanometrological strategy for titanium dioxide nanoparticles screening and confirmation in personal care products by CE-splCP-MS. **Talanta**, v. 219, p. 121385, nov. 2020.

AHMED, S. et al. Phenol degradation of waste and stormwater on a flat plate photocatalytic reactor with TiO₂ on glass slide: An experimental and modelling investigation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 2022.

ALBUQUERQUE, A. R. et al. DFT study with inclusion of the grimme potential on anatase TiO₂: Structure, electronic, and vibrational analyses. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 47, 2012.

ALI, I. et al. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30125–30147, 2018.

ALIZADEH SANI, M. et al. Titanium dioxide nanoparticles as multifunctional surface-active materials for smart/active nanocomposite packaging films. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 300, p. 102593, fev. 2022.

ANISIMOV, V. I.; ZAAENEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Physical Review B**, v. 44, n. 3, 1991.

ARAÚJO, M. J. et al. Proteomics reveals multiple effects of titanium dioxide and silver nanoparticles in the metabolism of turbot, *Scophthalmus maximus*. *Chemosphere*, v. 308, p. 136110, dez. 2022.

ARAVIND, M.; AMALANATHAN, M.; MARY, M. S. M. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 4, p. 409, 3 abr. 2021.

ASAHI, R. et al. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459–7465, 15 mar. 2000.

BALACHANDRAN, K.; MAGESWARI, S.; PREETHI, A. Photocatalytic decomposition of A549-lung cancer cells by TiO₂ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 37, p. 1071–1074, 2021.

BANERJEE, B. et al. Green synthesis of Pt-doped TiO₂ nanocrystals with exposed (001) facets and mesoscopic void space for photo-splitting of water under solar irradiation. **Nanoscale**, v. 7, n. 23, p. 10504–10512, 2015.

BASERA, P. et al. Stability of non-metal dopants to tune the photo-absorption of TiO₂ at realistic temperatures and oxygen partial pressures: A hybrid DFT study. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019.

BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 46, 2006. BERARDO, E. et al. Modeling excited states in TiO₂ nanoparticles: On the accuracy of a TD-DFT based description. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 3, 2014.

BERARDO, E. Modelling the Excited State Properties of TiO₂ Nanoparticles. University College London, 2015.

BRYDSON, R. et al. Electron energy-loss near-edge structures at the oxygen K edges of titanium(IV) oxygen compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 4, n. 13, 1992.

CADMEN, N. et al. Dopamine Adsorption on Rutile TiO₂(110): Geometry, Thermodynamics, and Core-Level Shifts from First Principles. **ACS Omega**, v. 7, n. 5, 2022.

CERRATO, E. et al. The role of Cerium, Europium and Erbium doped TiO₂ photocatalysts in water treatment: A mini-review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100268, maio 2022.

CHEN, C. et al. Effect of Transition Metal Ions on the TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes under Visible Irradiation: A Probe for the Interfacial Electron Transfer Process and Reaction Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 318–324, 1 jan. 2002.

CHEN, S.; TAKATA, T.; DOMEN, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. **Nature Reviews Materials**, v. 2, 2017.

CHOU, H. H.; YA-HSUAN LIOU, S.; CALATAYUD, M. Modelling rutile TiO₂nanorod growth preferences: A density functional theory study. *Catalysis Today*, 2020.

CIHLAR, J. et al. Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol–gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 7, p. 2950–2962, fev. 2015.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. **Challenges for density functional theory. Chemical Reviews**, 2012.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 10, p. 3581–3599, 13 mar. 2013.

DAS, T. et al. Band Gap of 3D Metal Oxides and Quasi-2D Materials from Hybrid Density Functional Theory: Are Dielectric-Dependent Functionals Superior? **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 11, p. 6294–6312, 12 nov. 2019.

DAWSON, J. A.; ROBERTSON, J. Improved Calculation of Li and Na Intercalation Properties in Anatase, Rutile, and TiO₂(B). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 40, 2016.

DE GROOT, F. M. F. et al. Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations. **Physical Review B**, v. 48, n. 4, 1993.

DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 8, 2004.

- DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Reduced and n-Type Doped TiO₂: Nature of Ti3+ Species. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 48, p. 20543–20552, 3 dez. 2009.
- DIAZ-URIBE, C. et al. TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 5, 2020.
- EHTESABI, H. et al. The application of green synthesis nanoparticles in wound healing: a review. **Materials Today Sustainability**, v. 21, p. 100272, mar. 2023.
- EKUMA, C. E.; BAGAYOKO, D. Ab-initio Electronic and Structural Properties of Rutile Titanium Dioxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 10R, p. 101103, 1 out. 2011.
- FACCIO, R. et al. Current Trends in Materials for Dye Sensitized Solar Cells. Recent Patents on Nanotechnology, v. 5, n. 1, p. 46–61, 1 jan. 2011.
- FAHMI, A. et al. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. **Physical Review B**, v. 47, n. 18, 1993.
- FINKELSTEIN, L. D. et al. Band approach to the excitation-energy dependence of x-ray fluorescence of TiO₂. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 60, n. 4, 1999.
- FLORIANO, E. A. et al. Preparation of TiO₂/SnO₂ thin films by sol-gel method and periodic B3LYP simulations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, 2014.
- GÖPEL, W. et al. Surface defects of TiO₂(110): A combined XPS, XAES AND ELS study. **Surface Science**, v. 139, n. 2–3, 1984.
- GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 5, p. 474–477, ago. 1985.
- GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. **Physical Review B**, v. 13, n. 10, p. 4274–4298, 15 maio 1976.
- GUNNARSSON, O.; SCHÖNHAMMER, K. Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 18, p. 1968–1971, 5 maio 1986.
- GUO, L. et al. Periodically Patterned Au-TiO₂ Heterostructures for Photoelectrochemical Sensor. **ACS Sensors**, v. 2, n. 5, p. 621–625, 26 maio 2017.
- HAFNER, J. **Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond**. **Journal of Computational Chemistry** John Wiley and Sons Inc., , 2008.
- HAIDER, A. J.; JAMEEL, Z. N.; AL-HUSSAINI, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. **Energy Procedia**, v. 157, p. 17–29, jan. 2019.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 15 jul. 2004.

- HMOUDAH, M. et al. Competitive adsorption of Alizarin Red S and Bromocresol Green from aqueous solutions using brookite TiO₂ nanoparticles: experimental and molecular dynamics simulation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 51, 2022.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, 1964.
- HORTI, N. C. et al. Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles: Effect of calcination temperature. **Optik**, v. 194, p. 163070, out. 2019.
- HOWARD, C. J.; SABINE, T. M.; DICKSON, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 47, n. 4, p. 462–468, 1 ago. 1991.
- HUANG, X.; ZHANG, H.; CHENG, X. L. Bandgaps in free-standing monolayer TiO₂: Ab initio diffusion quantum Monte Carlo study. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 121, n. 12, 2021.
- HÜFNER, S.; WERTHEIM, G. K. X-ray photoelectron band structure of some transition-metal compounds. **Physical Review B**, v. 8, n. 10, 1973.
- ISLAM, M. M.; BREDOW, T.; GERSON, A. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO₂ from first principles. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 4, 2007.
- JAFARI, S.; SHAYANFAR, A. Modeling to predict the cytotoxicity of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles. **Marmara Pharmaceutical Journal**, v. 23, n. 2, 2019.
- JARAMILLO-FIERRO, X. et al. Dft study of methylene blue adsorption on ZnTiO₃ and TiO₂ surfaces (101). **Molecules**, v. 26, n. 13, 2021.
- KAKIL, S. A.; ABDULLAH, H. Y.; ABDULLAH, T. G. Electronic properties of (TiO₂)₃₃ nanocrystals with nitrogen impurities at different facets: a DFT study. **Molecular Simulation**, v. 47, n. 14, p. 1185–1197, 22 set. 2021.
- KAMALUDIN, R. et al. Visible-Light-Driven Photocatalytic N-Doped TiO₂ for Degradation of Bisphenol A (BPA) and Reactive Black 5 (RB5) Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 11, p. 363, 26 nov. 2018.
- KANG, W.; HYBERTSEN, M. S. Quasiparticle and optical properties of rutile and anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 82, n. 8, p. 085203, 12 ago. 2010. KENMOE, S. et al. Electronic and optical properties of pristine, N- and S-doped water-covered TiO₂ nanotube surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 4, 2019.
- KHAN, M. M. et al. Enhancement in the Photocatalytic Activity of Au@TiO₂ Nanocomposites by Pretreatment of TiO₂ with UV Light. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 5, p. 1753–1758, 20 maio 2012.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, 1965.
- KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176–179, jun. 1999.

LABAT, F. et al. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 15, 2007.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 16 maio 2012.

LI, C. et al. Facet-dependent photoelectrochemical performance of TiO₂ nanostructures: An experimental and computational study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 4, 2015.

LIECHTENSTEIN, A. I.; ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, v. 52, n. 8, 1995.

LIU, S. et al. Applications of Titanium Dioxide Nanostructure in Stomatology. **Molecules**, v. 27, n. 12, p. 3881, 17 jun. 2022.

LU, Z. et al. A facile dopamine-assisted method for the preparation of antibacterial surfaces based on Ag/TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 481, p. 1270–1276, jul. 2019.

LUO, W.; TALEB, A. Large-Scale Synthesis Route of TiO₂ Nanomaterials with Controlled Morphologies Using Hydrothermal Method and TiO₂ Aggregates as Precursor. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 365, 1 fev. 2021.

MACIÀ ESCATLLAR, A. et al. Efficient preparation of TiO₂ nanoparticle models using interatomic potentials. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 21, 2019. MALIK, A. S.; FREDIN, L. A. Untangling product selectivity on clean low index rutile TiO₂ surfaces using first-principles calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 3, 2022.

MALUTA, N. E. et al. Computational simulation model for dye adsorption in nano TiO₂ film for the applications in dye sensitized solar cells. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 18, n. 3, 2019.

MATTIOLI, G. et al. Deep versus shallow behavior of intrinsic defects in rutile and anatase TiO₂ polymorphs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, 2010a.

MATTIOLI, G. et al. Deep versus Shallow Behavior of Intrinsic Defects in Rutile and Anatase TiO₂ Polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21694–21704, 16 dez. 2010b.

MEAGHER, E. P.; LARGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature Sample at 425 degrees C. **Canadian Mineralogist**, v. 17, p. 77–85, 1979.

MENDIZABAL, F. et al. Electronic and optical properties of metalloporphyrins of zinc on TiO₂ cluster in dye-sensitized solar-cells (DSSC). A quantum chemistry study. **RSC Advances**, v. 7, n. 68, 2017.

MIRONYUK, I. F. et al. Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review). **Physics and Chemistry of Solid State**, v. 21, n. 3, p. 462–477, 30 set. 2020. MO, S. DI; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, 1995.

MOBEEN AMANULLA, A.; SUNDARAM, R. Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 8, p. 323–331, 2019.

MOHAMAD, M. et al. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 405–414, mar. 2015.

MONIZ, S. J. A. et al. Fe₂O₃-TiO₂ Nanocomposites for Enhanced Charge Separation and Photocatalytic Activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 47, p. 15571–15579, 17 nov. 2014.

MORGAN, B. J.; WATSON, G. W. A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 21, p. 5034–5041, nov. 2007.

MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342, n. 3–4, 2001. MUSIAL, J. et al. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products—What Do We Know about Their Safety? **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1110, 4 jun. 2020.

NABI, G.; RAZA, W.; TAHIR, M. B. Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticle Using Cinnamon Powder Extract and the Study of Optical Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 4, p. 1425–1429, 1 abr. 2020.

NAIR, R. V et al. A review on optical bandgap engineering in TiO₂ nanostructures via doping and intrinsic vacancy modulation towards visible light applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 31, p. 313003, 4 ago. 2022.

NASIRIAN, M.; MEHRVAR, M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 81–93, abr. 2018.

NYAMUKAMBA, P. et al. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. Em: **Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**. [s.l.] InTech, 2018.

OLIVEIRA, A. F. et al. **Density-functional based tight-binding: An approximate DFT method**. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2009. ONIDA, G.; REINING, L.; RUBIO, A. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. **Reviews of Modern Physics**, v. 74, n. 2, p. 601–659, 7 jun. 2002.

PANTALEONE, S. et al. First-Principles Modeling of Protein/Surface Interactions. Polyglycine Secondary Structure Adsorption on the TiO₂(101) Anatase Surface Adopting a Full Periodic Approach. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 61, n. 11, 2021.

PARANGI, T.; MISHRA, M. K. Titania Nanoparticles as Modified Photocatalysts: A Review on Design and Development. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 90–126, 4 mar. 2019.

PAREDES-GIL, K. et al. Electronic structure and optical properties calculation of Zn-porphyrin with N-annulated perylene adsorbed on TiO₂ model for dye-sensitized solar cell applications: A DFT/TD-DFT study. **Computational Materials Science**, v. 126, 2017.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional theory of atoms and molecules; Oxford University Press: New York. **International Journal of Quantum Chemistry**, 1989.

- PASTORE, M.; DE ANGELIS, F. First-principles modeling of a dye-sensitized TiO₂/IrO₂ photoanode for water oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 17, 2015.
- PATRICK, C. E.; GIUSTINO, F. GW quasiparticle bandgaps of anatase TiO₂ starting from DFT + U. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 20, p. 202201, 23 maio 2012.
- PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, ago. 2012.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, 1996.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, 1986.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 15 maio 1981.
- PHAM, T. D.; DESKINS, N. A. Efficient Method for Modeling Polarons Using Electronic Structure Methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 16, n. 8, 2020.
- PIĄTKOWSKA, A. et al. C-,N- and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Review. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 144, 19 jan. 2021.
- POUMELLEC, B.; DURHAM, P. J.; GUO, G. Y. Electronic structure and X-ray absorption spectrum of rutile TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 42, p. 8195–8204, 21 out. 1991.
- RAMAKRISHNAN, V. M. et al. Size controlled synthesis of TiO₂ nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications. **Materials Research Bulletin**, v. 97, p. 351–360, jan. 2018.
- ROY, J. The synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles derived from phytochemical sources. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 106, p. 1–19, fev. 2022.
- SCHMITT, T. et al. New insights into the deterioration of TiO₂ based oil paints: the effects of illumination conditions and surface interactions. **Heritage Science**, v. 10, n. 1, 2022.
- SELLI, D. et al. Optimizing PEGylation of TiO₂ Nanocrystals through a Combined Experimental and Computational Study. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 18, p. 7531–7546, 24 set. 2019.
- SELLSCHOPP, K. et al. Shape-controlling effects of hydrohalic and carboxylic acids in TiO₂ nanoparticle synthesis. **Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 6, 2020.
- SHARMA, R. et al. Sol-gel-mediated synthesis of TiO₂ nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 17, n. 3, p. 1400–1409, 20 maio 2020.
- SHAROTRI, N.; SHARMA, D.; SUD, D. Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO₂ photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, 2019.

- SOARES, G. B. **Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO₂**. São Carlos - São Paulo: Universidade federal de São Carlos, 2013.
- SONG, W. et al. Computational Screening and Experimental Synthesis of Doped TiO₂ for Propane Dehydrogenation. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 23, 2021.
- SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 15, p. 4943–4950, 1 abr. 2004.
- SWAMY, V.; WILSON, N. C. First-principles calculations of the pressure stability and elasticity of dense TiO₂ phases using the B3LYP hybrid functional. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 16, 2014.
- SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. C. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. **American Mineralogist**, v. 80, n. 5–6, p. 448–453, 1 jun. 1995.
- TADA, H. et al. Molecular-Scale Transition Metal Oxide Nanocluster Surface- Modified Titanium Dioxide as Solar-Activated Environmental Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 23, p. 12077–12086, 12 jun. 2014.
- TANG, H. et al. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. **Solid State Communications**, v. 87, n. 9, p. 847–850, set. 1993.
- TANG, H. et al. Optical properties of anatase (TiO₂). **Solid State Communications**, v. 92, n. 3, 1994.
- TANG, H. et al. Urbach tail of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 52, n. 11, 1995a.
- TANG, H. et al. Urbach tail of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 52, n. 11, p. 7771–7774, 15 set. 1995b.
- TAO, J.; LUTTRELL, T.; BATZILL, M. A two-dimensional phase of TiO₂ with a reduced bandgap. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 4, 2011.
- THOMAS, A. G. et al. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 3, 2007.
- TORRES-RAMOS, M. I. et al. PLGA–TiO₂ as a Carrier System for Drug Release. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 18, p. 10755, 15 set. 2022.
- TSUNEDA, T. **Density Functional Theory in Quantum Chemistry**. Tokyo: Springer Japan, 2014.
- VERMA, P.; TRUHLAR, D. G. Status and Challenges of Density Functional Theory. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 302–318, abr. 2020.
- WANG, H.; LEWIS, J. P. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17, n. 21, 2005.
- WANG, Y. et al. Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, v. 5, 1 mar. 2022a.

- WANG, Y. et al. Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, v. 5, 1 mar. 2022b.
- WANG, Z. et al. Acetone sensing applications of Ag modified TiO₂ porous nanoparticles synthesized via facile hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 533, p. 147383, dez. 2020.
- WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; KNAUTH, P. Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO₂). **Solid State Ionics**, v. 177, n. 3–4, 2006.
- WOICIK, J. C. et al. Hybridization and Bond-Orbital Components in Site- Specific X-Ray Photoelectron Spectra of Rutile [Formula presented]. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 7, 2002.
- XAVIER, A. M. et al. Structural, optical and electronic properties of copper doped TiO₂: Combined experimental and DFT study. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, 2022.
- XU, J. et al. Phase separation induced rhizobia-like Ni nanoparticles and TiO₂ nanowires composite arrays for enzyme-free glucose sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 38–46, jun. 2017.
- YAGHOUBI, H. et al. Toward a Visible Light-Driven Photocatalyst: The Effect of Midgap-States-Induced Energy Gap of Undoped TiO₂ Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, 2015.
- YAN, L. et al. Computational modeling of self-trapped electrons in rutile TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 44, 2015.
- YANG, Y. et al. High photocatalytic activity of carbon doped TiO₂ prepared by fast combustion of organic capping ligands. **RSC Advances**, v. 5, n. 113, p. 93635–93643, 2015.
- YAO, H. et al. A contact lens with embedded sensor for monitoring tear glucose level. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 7, p. 3290–3296, mar. 2011.
- ZHANG, Y. et al. A Theoretical Study on the Electronic Structures of TiO₂: Effect of Hartree–Fock Exchange. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19270–19277, 1 out. 2005.
- ZHILTSOVA, T. et al. Experimental and computational analysis of nox photocatalytic abatement using carbon-modified TiO₂ materials. **Catalysts**, v. 10, n. 12, 2020.
- ZHU, Y. et al. Explaining improved photocatalytic activity of Double-walled TiO₂ Nanotube: A hybrid density functional calculation. **Applied Surface Science**, v. 570, 2021.
- ZIENTAL, D. et al. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 387, 23 fev. 2020.