



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**JHONATHAN ROSA DE SOUZA**

**Estudo fotofísico e espectroscópico da Ftalocianina de Zinco(II) e  
de dois derivados empregando a Teoria do Funcional da Densidade**

**UBERLÂNDIA**

**2018**

JHONATHAN ROSA DE SOUZA

**Estudo fotofísico e espectroscópico da Ftalocianina de Zinco(II) e de dois derivados empregando a Teoria do Funcional da Densidade**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

**Orientador:** Prof. Dr. Eduardo Faria Franca

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

UBERLÂNDIA

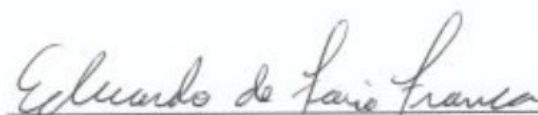
2018

JHONATHAN ROSA DE SOUZA

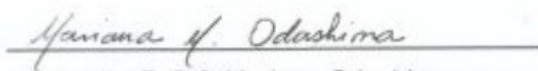
**Estudo fotofísico e espectroscópico da Ftalocianina de Zinco(II) e de dois derivados empregando a Teoria do Funcional da Densidade**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Uberlândia, 22 de Junho de 2018



Prof. Dr. Eduardo Faria Franca  
(Orientador)



Profª. Drª. Mariana Odashima  
(Examinadora 01)



Profª. Drª. Silvana Guilardi  
(Examinadora 02)

*Dedico a toda comunidade científica.*

*“Contudo, em primeiro lugar, com Schopenhauer, imagino que uma das mais fortes motivações para uma obra artística ou científica consiste na vontade de evasão do cotidiano com seu cruel rigor e monotonia desesperadora, na necessidade de escapar das cadeias dos desejos pessoais eternamente instáveis.”*

*Albert Einstein*

*“É que estamos numa lógica de simulação, que já nada tem a ver com a lógica dos fatos e uma ordem das razões. A simulação caracteriza-se por uma precessão do modelo, de todos os modelos sobre o mínimo fato – os modelos já existem antes, a sua circulação, orbital como a da bomba, constitui o verdadeiro campo magnético do acontecimento. Os fatos já não tem trajetória própria, nascem na interseção dos modelos, um único fato pode ser engendrado por todos os modelos ao mesmo tempo.”*

*Jean Baudrillard*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha querida e amada Mãe por ser uma mulher forte, batalhadora e vencedora, o maior exemplo de caráter digno, de retidão e de justiça. Por participar de tantos momentos únicos e maravilhosos da minha história, por todo apoio, conselhos sábios e, principalmente, o amor e o incentivo para chegar até aqui.

Ao meu Pai por todo apoio ético, educação, incentivo, exemplo de bondade e benevolência e ao meu Padrasto pelo apoio moral, incentivo, confiança, e também, por ter sido um grande companheiro de minha Mãe. À minha irmã Maressa e sua mãe Rosa por todo suporte, torcida, carinho e cuidados.

Aos meus caros amigos Fabrício e Felipe por partilhar o mesmo teto, pela convivência, paciência, ideias, discussões, risadas, lutas e glórias que foram prazerosamente compartilhadas. À minha querida amiga Luiza pela verdadeira amizade, pelo carinho e incentivo, pela parceria acadêmica e pelos momentos de bom humor e risadas. Ao meu grande amigo Mário tanto pelos momentos extraordinários compartilhados, como também pela agradável e inteligente companhia. Aos meus queridos amigos Mateus, Victor, Yasmim, Caio, Augusto, Carolina, Brenda e Leonardo que não só fizeram parte da minha carreira universitária, mas também do meu cotidiano e me agregaram muito conhecimento, descontração e momentos eternizados. Aos meus amigos estrangeiros Max e Clément pela cultura compartilhada e por todo aprendizado que me proporcionaram.

Ao prof. Dr. Eduardo Faria Franca pela excelente orientação deste trabalho de conclusão de curso e também por toda orientação acadêmica fornecida em disciplinas e em monitorias. Ao prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pela impecável orientação durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa que foi a base deste trabalho, e também pela co-orientação deste trabalho. Não menos importante, aos professores Drs. Edson Nossol (IQ), Renata Cristina de Lima (IQ) e Lígia Laís Fêmina (FAMAT) pela orientação nos projetos de pesquisa que antecederam este trabalho. Aos professores Silvana Guilardi, Guimes Rodrigues, Sheila Canobre, Jader Cabral, Camila Hermida e Carlos Gonzales que performaram como genialidades em disciplinas que contribuíram demasiadamente para minha formação.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química.

Ao CNPq e FAPEMIG pelas bolsas concedidas durante a graduação, e pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A fim de elucidar e compreender os processos fotofísicos de potenciais fotossensibilizadores baseados em metal-ftalocianinas de  $Zn^{2+}$  um estudo teórico foi realizado empregando-se metodologias baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (*DFT*). Após a obtenção das estruturas de mínima energia, efetuaram-se cálculos de estados excitados singletos e tripletos empregando-se a abordagem dependente do tempo desta teoria (*TD-DFT*). Os resultados evidenciaram as bandas B e Q, típicas dos compostos em estudo, e ainda a ocorrência de deslocamentos da banda Q concomitante com a mudança dos substituintes periféricos, os quais causaram o surgimento de uma nova banda intermediária no espectro. O estudo dos orbitais moleculares permitiu elucidar como a densidade de carga se comporta nestes compostos e como o sistema *push-pull* a influenciou nos estados excitados. A partir da análise das transições eletrônicas e dos níveis de energia, verificou-se que o cruzamento entre sistemas (*ISC*) acontece para todos os derivados estudados. A elucidação do fenômeno de desexcitação permitiu inferir que as moléculas em estudo apresentam potencial ação fotocatalítica e fotodinâmica e que sua associação com óxidos semicondutores é uma aplicação promissora.

**Palavras-chave:** Metal-Ftalocianinas, *DFT* & *TD-DFT*, Orbitais Moleculares, *Intersystem Crossing*, fotocatalise.



## ABSTRACT

In order to elucidate and understand the photophysical processes of potential photosensitizers based on metal-phthalocyanines of  $Zn^{2+}$  a theoretical study was carried out using methodologies based on the Density Functional Theory (DFT). After obtaining the minimum energy structures, we calculated the singlet and triplet excited states using the time-dependent approach of this theory (TD-DFT). The results showed B and Q bands, typical of the compounds under study, as well as the occurrence of Q-band displacements concomitant with the change of the peripheral substituents, which caused the appearance of a new intermediate band in the spectrum. The study of the molecular orbitals allowed to elucidate how the charge density behaves in these compounds and how the push-pull system influenced it in the excited states. From the analysis of the electronic transitions and the energy levels, it was verified that the intersection between systems (ISC) happens for all the derivatives studied. The elucidation of the deexcitation phenomenon allowed us to infer that the molecules under study have a potential photocatalytic and photodynamic action and that their association with semiconducting oxides is a promising application.

**Key-words:** Metal-Phthalocyanines, DFT & TD-DFT, Molecular Orbitals, Intersystem Crossing, photocatalysis.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Fotofísica molecular</b>	<b>16</b>
1.1.1. Processos fotofísicos	16
1.1.2. Espectro de absorção e transições eletrônicas	19
<b>1.2. Ftalocianinas e derivados organometálicos</b>	<b>22</b>
<b>1.3. Sistemas moleculares <i>push-pull</i></b>	<b>24</b>
<b>1.4. Teoria do Funcional da Densidade (<i>DFT</i>) (BECKE, 2014)</b>	<b>24</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Primeiros princípios da <i>DFT</i> (LEVINE, 2000)</b>	<b>26</b>
2.1.1. Aproximação Born-Oppenheimer e Princípio de Franck-Condon	27
2.1.2. O teorema de Hohenberg-Kohn	28
2.1.2. O teorema Variacional de Hohenberg-Kohn	31
2.1.3. O método de Kohn-Sham (KS)	31
<b>2.2. O Funcional híbrido M06 (ZHAO e TRUHLAR, 2008)</b>	<b>36</b>
<b>2.3. Efeito do Solvente</b>	<b>40</b>
2.3.1. O método <i>PCM (Polarizable-Continuum Model)</i>	40
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>43</b>
<b>4. JUSTIFICATIVA</b>	<b>44</b>
<b>5. METODOLOGIAS</b>	<b>46</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>47</b>
<b>6.1. Otimização das estruturas moleculares</b>	<b>47</b>
<b>6.2. Ftalocianina de Zinco(II)</b>	<b>48</b>
<b>6.3. Ftalocianina de Zn(II) <i>push-pull</i> 1</b>	<b>56</b>
<b>6.4. Ftalocianina de Zn(II) <i>push-pull</i> 2</b>	<b>65</b>
<b>7. CONCLUSÃO</b>	<b>77</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b>	Diagrama de Jablonski: (A) Absorção de luz, (B) Conversão Interna ( <i>IC</i> ), (C) Fluorescência ( <i>F</i> ), (D) Cruzamento entre Sistemas ( <i>ISC</i> ) e (E) Fosforescência ( <i>P</i> ).	18
<b>FIGURA 2</b>	Diagramas de energia potencial para os processos de (a) absorção e (b) emissão e (c) seus respectivos espectros.	20
<b>FIGURA 3</b>	Estrutura molecular (a) da Ftalocianina de base livre e (b) do derivado complexo metálico, em que M é um metal de transição.	22
<b>FIGURA 4</b>	Representação das estruturas das moléculas estudadas: (a) FtZn(II), (b) FtZn(II) <i>push-pull</i> 1, (c) FtZn(II) <i>push-pull</i> 2.	43
<b>FIGURA 5</b>	Representação das estruturas otimizadas das moléculas estudadas: (a) FtZn(II), (b) FtZn(II) <i>push-pull</i> 1, (c) FtZn(II) <i>push-pull</i> 2.	47
<b>FIGURA 6</b>	Espectro de absorção na região UV-vis e as transições eletrônicas correspondentes obtidos teoricamente para a Ftalocianina de Zinco(II) solvatada em DMSO.	48
<b>FIGURA 7</b>	Orbitais moleculares <i>HOMO</i> (OM 147), <i>LUMO</i> (OM 148) e <i>LUMO</i> +1 (OM 149), participantes das transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ presentes na banda Q. Simulações teóricas referentes à Ftalocianina de Zinco (II) solvatada em DMSO.	50
<b>FIGURA 8</b>	Orbitais moleculares 136 ( <i>HOMO</i> -11), 138 ( <i>HOMO</i> -9), 139 ( <i>HOMO</i> -8), 142 ( <i>HOMO</i> -5), 145 ( <i>HOMO</i> -2), 152 ( <i>LUMO</i> +5), e 153 ( <i>LUMO</i> +6), banda B. Simulações teóricas referentes à Ftalocianina de Zinco (II) solvatada em DMSO.	53
<b>FIGURA 9</b>	Diagrama de estados apresentando os estados excitados singleto e tripleto mais relevantes na FtZn(II) em DMSO.	54
<b>FIGURA 10</b>	Espectro de absorção UV-vis obtido por simulação empregando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo, para o composto FtZn(II) <i>push-pull</i> 1, em DMSO.	57

<b>FIGURA 11</b>	Orbitais moleculares <i>HOMO</i> (OM 178), <i>LUMO</i> (OM 179), e <i>LUMO+1</i> (OM 180), associados às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ , calculados para a FtZn(II) <i>push-pull</i> 1 em DMSO.	58
<b>FIGURA 12</b>	Orbitais moleculares <i>HOMO-1</i> (OM 177) e <i>LUMO+1</i> (OM 180), associados às transições $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$ , obtidos por simulação, para a FtZn(II) <i>push-pull</i> 1 em DMSO.	60
<b>FIGURA 13</b>	Representação do orbital molecular <i>HOMO-1</i> (OM 146), da Ftalocianina de Zinco (II).	61
<b>FIGURA 14</b>	Orbitais moleculares relacionados às transições da banda B (Tabela 2). Simulações teóricas referentes à FtZn(II) <i>push-pull</i> 1 solvatada em DMSO.	63
<b>FIGURA 15</b>	Diagrama de energias contendo os estados excitados mais relevantes da FtZn(II) <i>push-pull</i> 1 em DMSO obtido por simulação.	65
<b>FIGURA 16</b>	Espectro de absorção UV-vis obtido por simulação empregando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo ( <i>TD-DFT</i> ), para o composto FtZn(II) <i>push-pull</i> 2, em DMSO.	66
<b>FIGURA 17</b>	Orbitais moleculares <i>HOMO</i> (OM 182), <i>LUMO</i> (OM 183) e <i>LUMO+1</i> (OM 184), associados às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ , obtidos por simulação, para a FtZn(II) <i>push-pull</i> 2 em DMSO.	68
<b>FIGURA 18</b>	Orbitais moleculares <i>HOMO-1</i> (181), <i>LUMO</i> (183) e <i>LUMO+1</i> (184), transições $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$ . Simulação para a FtZn(II) <i>push-pull</i> 2 em DMSO.	70
<b>FIGURA 19</b>	Orbitais moleculares relacionados às transições da banda B (Tabela 2). Simulações teóricas referentes à FtZn(II) <i>push-pull</i> 2 solvatada em DMSO.	73
<b>FIGURA 20</b>	Diagrama de energias contendo os estados excitados mais relevantes da FtZn(II) <i>push-pull</i> 2 em DMSO obtido por simulação.	74

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b>	Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda B do espectro da Ftalocianina de Zinco (II). Resultados teóricos obtidos empregando metodologia <i>TD-DFT</i> .	52
<b>TABELA 2</b>	Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda X do espectro da FtZn(II) <i>push-pull</i> 1. Resultados obtidos usando cálculos <i>TD-DFT</i> .	60
<b>TABELA 3</b>	Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda B do espectro da FtZn(II) <i>push-pull</i> 1. Resultados obtidos usando cálculos <i>TD-DFT</i> .	62
<b>TABELA 4</b>	Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda X do espectro da FtZn(II) <i>push-pull</i> 2. Resultados obtidos usando cálculos <i>TD-DFT</i> .	69
<b>TABELA 5</b>	Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda B do espectro da FtZn(II) <i>push-pull</i> 2 em DMSO. Resultados obtidos empregando metodologia <i>TD-DFT</i> .	72
<b>TABELA 6</b>	Resumo dos principais resultados e parâmetros obtidos neste estudo.	76

## LISTA DE ABREVIações

**ASC** – *Apparent Surface Charge*

**DFT** – *Density Functional Theory*

**DMSO** – Dimetilsulfóxido

**F** – *Flourescence* (Flourescência)

**Ft** – Ftalocianina(s)

**FtZn(II)** – Ftalocianina de Zinco(II)

**HOMO** – *Highest Occupied Molecular Orbital*

**IC** – *Internal Conversion* (Conversão Interna)

**IEF-PCM** – *Integral Equations Formalism – Polarizable Continuum Model*

**ISC** – *Intersystem Crossing* (Conversão entre sistemas)

**KS** – Kohn-Sham

**LUMO** – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

**MO** – *Molecular Orbital*

**OM** – Orbital Molecular

**P** – *Phosphorescence* (Fosforescência)

**PCM** – *Polarizable Continuum Model*

**SCRf** – *Self-Consistent Reaction-Field*

**TD-DFT** – *Time Dependent - Density Functional Theory*

**UV** – Ultravioleta

## 1. INTRODUÇÃO

A partir do início do século XX, com o advento da chamada mecânica quântica, houve uma grande evolução dos estudos a respeito do comportamento de entidades atômicas, tais como os elétrons e os prótons, que culminou na descoberta, dentre outros fenômenos, do comportamento dual (partícula-onda) apresentado tanto pela matéria como pela radiação (energia). Até então, parecia claro, sobretudo pelas contribuições de James C. Maxwell, que a luz, era um fenômeno de caráter eletromagnético e ondulatório. No entanto, os trabalhos do Físico Albert Einstein, sobre o efeito fotoelétrico e a natureza da luz, mostraram que a luz é constituída por partículas, os fótons. Posteriormente, ao estudar essa natureza dual, Louis De Broglie postulou que a matéria não possuía apenas caráter corpuscular, mas também ondulatório, as chamadas ondas de matéria de De Broglie, posteriormente verificadas nos experimentos de difração de elétrons de Davisson-Germer. Essas foram duas das grandes revoluções científicas do início daquele século (EISBERG e RESNICK, 1974).

Ao considerar tais ideias na escala quântica, infere-se a possibilidade de haver interações entre a matéria, isto é, partículas subatômicas, e a energia transportada através dos fótons, ou seja, radiação eletromagnética, isso por meio de fenômenos quânticos como a absorção e a emissão de luz, e suas respectivas probabilidades. A partir disso, surgiu um novo campo de estudos científicos – a fotofísica. O objeto de estudo dessa nova vertente consiste em avaliar as possíveis maneiras de ocorrência da interação entre luz e matéria, bem como no comportamento e nos efeitos oriundos dessa interação (PORTER e SUPPAN, 1965). A fotofísica é de grande importância para as ciências naturais, porque boa parte da natureza perceptível da matéria se apresenta harmonicamente como um conjunto de processos que envolvem variadas interações fotofísicas e fotoquímicas (como por exemplo, a fotossíntese, a conversão de energia solar em elétrica e a fotocatalise).

## **1.1. Fotofísica molecular**

A incidência de radiação eletromagnética sobre a estrutura eletrônica de uma molécula origina diversos processos fotofísicos, de modo que todos eles culminam em determinadas mudanças de configuração eletrônica dos compostos, isto é, estados eletronicamente excitados. Esses são considerados relativamente instáveis e podem ser alcançados por meio de transições eletrônicas. Portanto, as propriedades fotofísicas de substâncias moleculares são determinadas não só pela natureza e pela energia dos estados excitados, mas também pelo tipo de transição eletrônica que acontece entre os níveis de energia moleculares, os orbitais moleculares.

Dependendo da configuração do sistema físico, a absorção de fótons por uma molécula, na região UV-visível do espectro eletromagnético, pode ser tanto um efeito secundário como a causa principal de transições eletrônicas, as quais podem ser estudadas por espectroscopia eletrônica. Por definição, uma transição eletrônica é a transferência de um elétron em um mesmo sistema, do estado fundamental para outro mais energético (estado excitado), ocasionada pela absorção de um fóton. Em uma molécula genérica, ao retornar ao estado fundamental, parte da energia absorvida é emitida na forma de um fóton menos energético, já que parte tende a se dissipar devido à acomodação da estrutura no estado excitado (TURRO, 1991).

### **1.1.1. Processos fotofísicos**

Uma molécula excitada é energeticamente instável em relação ao seu estado fundamental. Por isso, a molécula pode sofrer rearranjo estrutural ou se fragmentar, o que representa um processo fotoquímico (TURRO, 1991). Além disso, pode também perder energia para retornar ao estado fundamental por meio de relaxação vibracional ou acomodação em estados rotacionais. A desexcitação pode acontecer de várias maneiras, as quais são classificadas como: processos radiativos, não radiativos e de supressão (BRACKMANN, 2000; TURRO, 1991).

Os processos radiativos são fenômenos de luminescência, nos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental através emissão de fótons. A luminescência é dividida em fosforescência e fluorescência (TURRO, 1991; BOS, 1981; EWING, 1972).



### Fluorescência (F)

O processo de fluorescência consiste em uma transição eletrônica entre o estado fundamental e o estado excitado que acontece sem mudança da multiplicidade de spin dos elétrons. Isso permite que o seu retorno ao estado fundamental ocorra rapidamente juntamente com a emissão de um fóton. Geralmente, a taxa de emissão da fluorescência é da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , com tempos de vida variando entre 1 e  $10^{-7} \text{ s}$ .

### Fosforescência (P)

Em contrapartida, a fosforescência é a emissão de luz a partir do estado excitado tripleto, o que quer dizer uma transição eletrônica na qual se procede a partir da mudança da multiplicidade de spin dos elétrons envolvidos. Por causa disso, as transições por fosforescência acontecem a taxas mais lentas ( $10^3$  a  $10^0 \text{ s}^{-1}$ ), com tempos de vida que podem variar de milissegundos ( $10^{-3} \text{ s}$ ) a segundos ( $10^0 \text{ s}$ ).

Diferentemente desses dois processos, as transições não radiativas consistem em uma conversão de um estado eletrônico para outro, de menor energia, sem a emissão de fótons. Neste caso, boa parte da energia é liberada na forma de calor. Existem dois processos para essas transições, que são classificados de acordo com a multiplicidade do spin dos sistemas participantes.

### Conversão interna (IC)

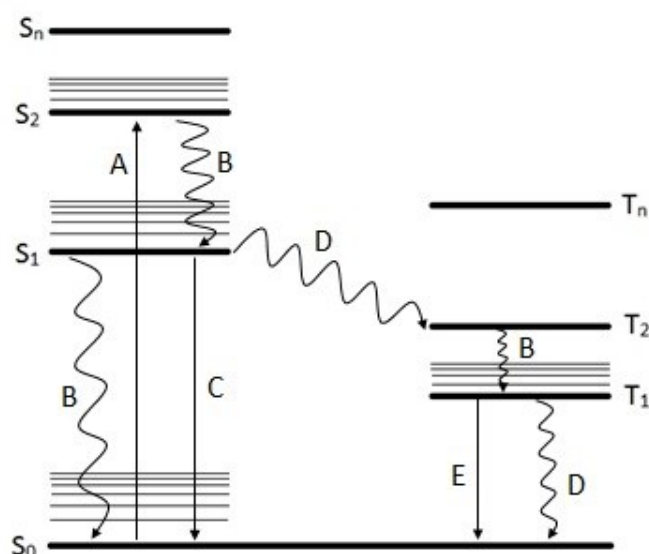
A conversão interna é um processo que consiste na desexcitação da espécie excitada para estados de mesma multiplicidade de spin com a emissão de calor. Isto significa que o elétron excitado dissipa energia exclusivamente através da mudança de seu estado vibracional.

### Cruzamento entre sistemas (ISC)

Processo de desativação vibracional que envolve a mudança de multiplicidade de spin entre os estados envolvidos, como por exemplo, a transição entre estados excitados singleto e tripleto ( $^1S_n \rightarrow ^3T_n$ ).

Os processos fotofísicos descritos acima podem ser ilustrados através do diagrama de Jablonski, fundamental para a compreensão e visualização das transições eletrônicas envolvidas na absorção e emissão de luz.

**Figura 1.** Diagrama de Jablonski: (A) Absorção de luz, (B) Conversão Interna (IC), (C) Fluorescência (F), (D) Cruzamento entre Sistemas (ISC) e (E) Fosforescência (P).



Fonte: O autor.

Na figura acima, o estado singlete fundamental, o primeiro estado excitado e os demais estão representados por S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>n</sub>, respectivamente. No diagrama, também são mostrados alguns subníveis de energia genéricos, os quais correspondem aos estados vibracionais e rotacionais, os quais participam das desativações por relaxação vibracional. Os estados excitados tripleto estão representados por T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>n</sub>. As transições eletrônicas entre os estados são indicadas tanto por linhas verticais, ilustrando a natureza quase instantânea da absorção (aproximadamente 10<sup>-18</sup> s) e emissão de luz, como por linhas onduladas, que representam desativações em velocidades mais lentas.

Uma vez que a molécula é excitada até um estado singlete superior (n>1), geralmente a desexcitação ocorre por IC (B) até o primeiro estado singlete excitado. Todavia, há a possibilidade de população do estado tripleto (T<sub>n</sub>) (D), desde que E(T<sub>n</sub>) ≤ E(S<sub>1</sub>) e que algumas restrições de simetria de orbital sejam obedecidas (GILBERT e BAGGOTT, 1991; TURRO, 1991). A população do estado tripleto ocorre por meio de cruzamento entre sistemas (ISC), a partir do estado S<sub>1</sub>. Já a desativação desse estado pode acontecer por ISC (D) ou P (E).

Dependendo do tempo de vida dos estados  $S_1$  e  $T_1$ , outros processos tais como, transferência de energia, transferência de elétron, etc., podem levar à desativação da molécula ao estado fundamental ou a transformações químicas, resultando em novas moléculas. Esses são os chamados processos de supressão (BRACKMANN, 2000; TURRO, 1991).

### **1.1.2. Espectro de absorção e transições eletrônicas**

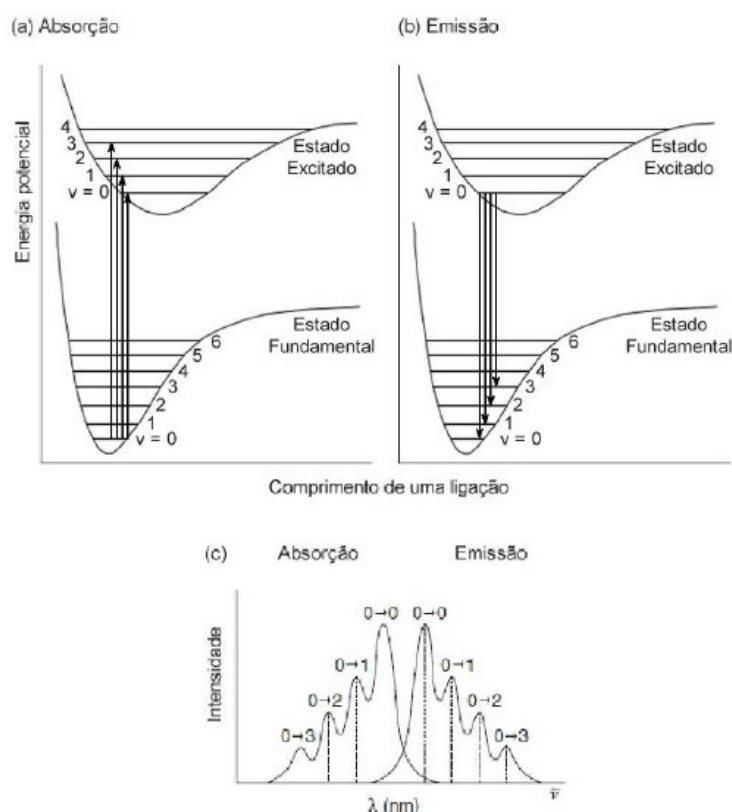
Admitindo que os fenômenos fotofísicos possam ocasionar diferentes alterações em um sistema molecular ou atômico, é possível segregar o espectro de absorção estabelecendo-se como critério de categorização a natureza da mudança que ocorre no estado do sistema em estudo, e que tais mudanças apresentam caráter quântico. A parte do espectro relacionada às mudanças de caráter rotacional em uma molécula se encontra normalmente na região das micro-ondas, correspondendo a baixas frequências espectrais. Já as mudanças nos estados vibracionais se localizam tipicamente na região do infravermelho. Por outro lado, as transições eletrônicas estão associadas à região do visível e ultravioleta próximo. Além dessas, a absorção de raios X está diretamente associada com a excitação dos elétrons que ocupam camadas (orbitais) mais internas dos átomos ou moléculas, envolvendo transições de maior energia, a partir do ultravioleta distante. Do ponto de vista prático, essas alterações acontecem de modo combinado e geram novas absorções, por exemplo, aquelas que originam transições roto-vibracionais (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989). No estudo de pigmentos fotorreceptores como Porfirinas e Ftalocianinas, a região de maior interesse é aquela relacionada a excitações eletrônicas, isto é UV-visível.

Quando uma molécula alcança o estado excitado através da absorção de um fóton ou quando ela retorna a um estado de menor excitação através da emissão de um fóton, há uma redistribuição dos elétrons de maneira quase que instantânea (TURRO, 1991; BLANKENSHIP, 2002). Com isso, uma nova função de onda representando o novo estado é definida com base na nova disposição espaço-temporal dos elétrons. É válido ressaltar que o fato do movimento dos núcleos ser relativamente muito mais lento do que o dos elétrons causa uma diferença nas escalas de tempo desses movimentos. Por isso, os núcleos atômicos não se realocam tão rapidamente a esse novo estado. Portanto, as transições eletrônicas são ditas

verticais, ou de Franck-Condon (TURRO, 1991) - isto é, a reconfiguração eletrônica acontece enquanto os núcleos permanecem praticamente “congelados” (KOSOWER, 1968; McRAE, 1957; SUPPAN, 1990).

Na Figura 2 estão ilustradas funções de potencial do estado fundamental e de um estado excitado, ambas genéricas, e também alguns níveis vibracionais associados a cada estado. Em (a) está representado um processo de absorção, em (b) um processo de emissão, e em (c) os espectros decorrentes dessas transições de estado (TURRO, 1991; GILBERT e BAGGOTT, 1991). Nota-se que o espectro de emissão está deslocado para maiores comprimentos de onda (menores energias) em relação ao de absorção, pois parte da energia é consumida na acomodação eletrônica, que envolve a população de estados roto-vibracionais adjacentes (TURRO, 1991; HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).

**Figura 2.** Diagramas de energia potencial para os processos de (a) absorção e (b) emissão e (c) seus respectivos espectros.



Fonte: Adaptado de BLANKENSHIP, 2002.

A espectroscopia eletrônica instrumental permite a obtenção do espectro de foto-absorção, e seus resultados referem-se às características e propriedades fotofísicas dos sistemas estudados. Nesses espectros, a posição e a intensidade dos picos de absorção são suas principais características, de modo que a posição corresponde ao comprimento de onda da radiação que é adequado para ocorrer a transição, e a intensidade está diretamente relacionada à probabilidade de a transição eletrônica ocorrer. A probabilidade e a intensidade de absorção são relacionadas por meio do coeficiente força de oscilador (TURRO, 1991; JAFFÈ e ORCHIN, 1996). De acordo com a equação (1) – onde  $n$  é o índice de refração do solvente,  $d\bar{\nu}$  é o diferencial do número de onda e  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar –, a força de oscilador pode ser tomada como uma medida da probabilidade de transição (GILBERT e BAGGOTT, 1991; HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).

$$f = \frac{4,315 \times 10^{-9}}{n} \int \epsilon d\bar{\nu} \quad \text{Equação (1)}$$

A lei empírica de Beer-Lambert estabelece uma relação para valores experimentais entre a quantidade de radiação absorvida por uma espécie, sua concentração e o percurso percorrido pela radiação (GILBERT, et al, 1991). A equação (2) expressa essa relação, onde  $k$  representa uma constante característica do soluto,  $[C]$  é a concentração do soluto,  $b$  é o caminho percorrido pela radiação através da amostra e  $A$  é a absorvância da solução, em um determinado comprimento de onda.

$$A = kb[C] \quad \text{Equação (2)}$$

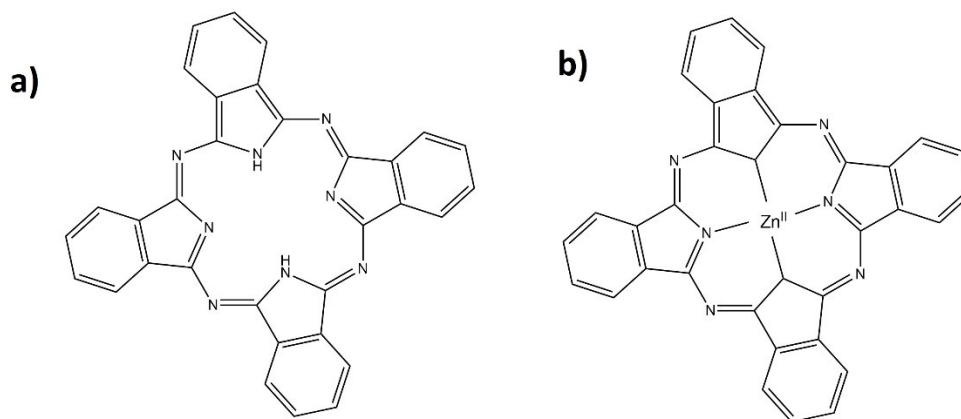
Quando a concentração do soluto é expressa em mol.L<sup>-1</sup> e  $b$  em centímetros, a constante  $k$  é igual à absorvidade molar ( $\epsilon$ ), também conhecida por coeficiente de extinção molar (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

## 1.2. Ftalocianinas e derivados organometálicos

As Ftalocianinas (Ft) são moléculas sintéticas de massa molecular relativamente elevada, constituídas por um macrociclo tetrapirrólico planar, onde seus átomos apresentam hibridização  $sp^2$ , possuindo, por isso, uma grande extensão de conjugação, o que lhe confere uma elevada deslocalização eletrônica e, por conseguinte, uma alta estabilidade química (KADISH et al., 2003). Além disso, esses compostos não são tóxicos e apresentam boa seletividade e penetrabilidade em membranas celulares (YU et al., 2018; HUANG et al., 2017).

De acordo com a estrutura da ftalocianina (Figura 3), os quatro átomos de nitrogênio presentes no macrociclo são capazes de acomodar um íon metálico, formando um complexo, ou dois átomos de hidrogênio, formando uma espécie de base livre.

**Figura 3.** Estrutura molecular (a) da Ftalocianina de base livre e (b) do derivado complexo metálico, em que M é um metal de transição.



Fonte: O autor.

Este extenso sistema  $\pi$  tende a causar, também, um efeito muito intenso de agregação reticular dessas moléculas (empilhamento  $\pi$ ), resultando em baixíssima solubilidade. Isto dificulta a purificação e a caracterização de algumas propriedades físicas e químicas desses compostos (SCHLETTWEIN et al., 2003). A forte agregação também tende a diminuir o tempo de vida da espécie no estado tripleto, reduzindo seu rendimento quântico. Estudos recentes mostraram que a introdução de substituintes volumosos na periferia da molécula pode minimizar a tendência de agregação (ZIMCIK et al., 2007).

A principal característica óptica das ftalocianinas é o espectro de absorção na região do UV-visível, no qual são evidenciadas duas principais bandas: a banda Q (entre 650 e 750 nm), que possui um elevado coeficiente de extinção molar, e a banda B (conhecida como banda *Soret*) (entre 350 e 450 nm), usualmente com menor coeficiente de extinção molar. O espectro de absorção dessas espécies corresponde, em geral, a uma cor azul-verde, comum às ftalocianinas de base livre. Os complexos contendo íon metálico no centro do macrociclo podem apresentar coloração variada, dependendo da natureza do metal complexado (KADISH et al., 2003). Além disso, alguns trabalhos sugerem que a inserção de substituintes na periferia desses compostos causa não só um deslocamento das bandas comuns, mas também o surgimento de novas bandas (CHIN, 2014; OBADAS 2012; MACHADO et al., 2011).

As ftalocianinas são consideradas pigmentos fotossintéticos ou fotorreceptores, os quais são utilizados para captar e absorver luz em processos fotoquímicos. A estrutura altamente simétrica destes compostos proporciona propriedades eletrônicas, fotoquímicas (SCHLETTWEIN et al., 2003), fotofísicas (ISHII e KOBAYASHI, 2003), de coordenação (BEREZIN, 1981; HANACK et al., 1998) e redox (L'HER e PONDAVEM, 2003) que os tornam eficazes para diversas aplicações em sistemas fotossensíveis. A partir disso, as ftalocianinas têm sido cada vez mais vinculadas à tecnologia contemporânea, como por exemplo, em *displays* eletrocromáticos (NICHOLSON, 1993), fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica (NYOKONG, 2007; MIRANDA et al., 2002; OLIVEIRA, 2010), agentes fotocondutores em máquinas xerográficas (ODA et al., 1990) e conversores de energia em células solares (MACHADO et al., 2015).

Corantes fotossensibilizadores quando associados a óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica, podem possibilitar a transferência de elétrons daqueles para a banda de condução do óxido e ainda elevar a tendência da disponibilidade de elétrons na banda de condução do semicondutor (MACHADO et al., 2008; MACHADO et al., 2012; FRANÇA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2011). Esse fenômeno pode favorecer processos fotocatalíticos, sobretudo processos determinados pela redução de uma espécie química, como o que envolve a produção de hidrogênio gasoso por via fotocatalítica (OLIVEIRA, 2015; SILVA, 2015; MACHADO, 2016).

Trabalhos recentes têm focado não só na aplicação de derivados de ftalocianinas em células solares, como também no *design* das estruturas e previsão das propriedades de interesse por meio de cálculos quânticos (UENO et al., 2012;

ARAÚJO et al., 2015; ARAÚJO, 2017). As teorias e métodos utilizados nesses cálculos garantem boa aproximação frente aos sistemas reais. Por isto, uma vez que esses cálculos são realizados, é possível conhecer, verificar e inferir várias características e propriedades de interesse e com isso poupar trabalhos experimentais dispendiosos.

### **1.3. Sistemas moleculares *push-pull***

Um sistema denominado *push-pull* consiste em uma configuração química que é caracterizada fundamentalmente por moléculas que possuem tanto um grupo doador, como um grupo aceptor de carga. Tais grupos são usualmente conectados via um sistema  $\pi$  deslocalizado que funciona como “ponte” para a movimentação da densidade eletrônica entre esses substituintes periféricos. Nesses sistemas moleculares, observa-se não só a polarização induzida pela diferença de afinidade eletrônica entre esses substituintes, mas também um aumento na extensão da conjugação entre os substituintes. Esses efeitos tendem a alterar e, em alguns casos, ampliar as propriedades fotofísicas de interesse (MENDES et al., 2005; FRANZEN et al., 2008; MACHADO et al., 2008). Estudos recentes têm mostrado que, no caso das ftalocianinas, os grupos periféricos alteram também as propriedades de agregação e de solubilidade (ZIMCIK et al., 2007). Visando o posterior desenvolvimento de compósitos a partir da associação entre metal-ftalocianinas e óxidos cristalinos, o estudo de algumas espécies com potencial capacidade de apresentar um bom desempenho como sistema *push-pull* e capazes de gerar maior rendimento possível numa reação fotocatalisada, é muito importante.

### **1.4. Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) (BECKE, 2014)**

A equação de Schrödinger possui solução exata apenas para átomos hidrogenóides, isto é, átomos monoelétrônicos, por exemplo, H, He<sup>+</sup> e Li<sup>2+</sup>. Entretanto, para sistemas poli-elétrônicos, a solução dessa equação torna-se praticamente impossível quando não são estabelecidas previamente algumas condições de contorno ou quando não se admite algumas aproximações, como a aproximação de Born e Oppenheimer (McWEENY, 1969). A partir de certas aproximações é possível



resolver a equação de Schrödinger segregando o movimento nuclear do movimento dos elétrons, transformando assim, o problema de muitas partículas em muitos problemas de uma única partícula. Mesmo assim, a solução exata dessa equação ainda é inviável para estruturas moleculares multieletrônicas.

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory - DFT*) e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (*Time Dependent Density Functional Theory – TD-DFT*) são ferramentas bastante eficientes tanto para o estudo teórico da estrutura eletrônica, como para a investigação de algumas propriedades físico-químicas de sólidos e moléculas. Isto porque tal metodologia é baseada na densidade eletrônica dos sistemas  $\rho(\mathbf{r})$ , não sendo necessário conhecer as funções de onda correspondentes às partículas. Além disso, essa teoria assume que as propriedades eletrônicas dos sistemas reais sejam similares às dos gases de *férmions*, ou seja, um *ensemble* clássico de partículas que não interagem entre si. Por isso, a solução da equação de Schrödinger para sistemas macromoleculares se torna muito mais simples, uma vez que a *DFT* é baseada em uma grandeza de menor complexidade e custo computacional

A *DFT* é considerada uma metodologia semi-empírica devido à associação de funcionais de troca e de correlação, que agregam alguns parâmetros experimentais, de modo a tornar os cálculos mais precisos para um conjunto de sistemas. Por isso, uma vantagem muito grande desta teoria são os métodos derivados, de baixo custo computacional em relação a abordagens do tipo *ab initio*, por exemplo, os métodos de Hartree-Fock e de Møller-Plesset. O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação novos e alternativos, mais precisos e específicos torna essa teoria bastante versátil, além de alavancar a sua evolução.

Essa teoria também possibilita o estudo de espectros eletrônicos de sistemas macromoleculares com propriedades semicondutoras, apresentando boa aproximação aos resultados experimentais, os quais são foco de estudo neste trabalho e de um grande número de pesquisadores ao redor do mundo.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Primeiros princípios da *DFT* (LEVINE, 2000)

A Teoria do Funcional da Densidade é considerada uma metodologia semi-empírica e tem a equação de Schrodinger como fundamento para seu desenvolvimento, nesta equação  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\hat{E}$  é a energia do sistema e  $\Psi$  é a função de onda do sistema:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Equação (4)}$$

Para moléculas poliatômicas, o operador Hamiltoniano total pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e'^2}{R_{AB}} - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A e'^2}{r_{iA}} + \sum_j^n \sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad \text{Equação (5)}$$

Os índices  $i$  e  $j$  representam os elétrons, sendo  $n$  o número total desses, já os índices  $A$  e  $B$  representam os núcleos atômicos, sendo  $N$  o número total de núcleos.  $r_{ij}$ ,  $r_{iA}$ , e  $R_{AB}$  indicam os vetores de distância entre elétron-elétron, núcleo-elétron e núcleo-núcleo respectivamente. Não menos importante,  $m_A$  é a massa do núcleo  $A$ ,  $m_e$  é a massa do elétron,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $e'$  é a carga fundamental do elétron e  $Z_A$  é a carga unitária do núcleo  $A$ . O primeiro termo representa a energia cinética dos núcleos, o segundo a energia cinética dos elétrons, o terceiro a energia potencial de repulsão entre os núcleos, o quarto a energia potencial de atração elétron-núcleo e o último a energia potencial repulsão elétron-elétron. De maneira reduzida, a equação (6) mostra que para um sistema poliatômico, a equação de Schrodinger depende tanto das posições dos elétrons, como das posições dos núcleos. Nessa,  $q_A$  são as coordenadas do núcleo  $A$  e  $q_i$  são as coordenadas do elétron  $i$ .

$$\hat{H}\psi(q_i, q_A) = E\psi(q_i, q_A) \quad \text{Equação (6)}$$

### 2.1.1. Aproximação Born-Oppenheimer e Princípio de Franck-Condon

Admitindo que os núcleos atômicos sejam demasiadamente mais pesados do que os elétrons,  $m_A \gg m_e$ , infere-se que os elétrons se movem muito mais rápido do que os núcleos. Portanto, a aproximação de Born-Oppenheimer constitui uma excelente aproximação com alta precisão, pois admite os núcleos como fixos em suas posições enquanto os elétrons executam seus movimentos. Esta consideração, a qual resulta num valor constante para potencial de repulsão internuclear é também conhecida como princípio de Franck-Condon. De um ponto de vista clássico, durante o tempo de um ciclo do movimento eletrônico, a mudança da configuração nuclear é insignificante, isto é, a contribuição da energia cinética nuclear é muito pequena, podendo ser desprezada. A partir disso, é possível omitir os termos da energia cinética nuclear a fim de obter a equação de Schroedinger para o movimento eletrônico:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad \text{Equação (7)}$$

Então, o Hamiltoniano eletrônico e o potencial nuclear são:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A e'^2}{r_{iA}} + \sum_j^n \sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad \text{Equação (8)}$$

$$V_{NN} = \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e'^2}{R_{AB}} \quad \text{Equação (9)}$$

O termo  $U$  é a energia eletrônica incluindo a repulsão internuclear. As distâncias  $R_{AB}$  em (9) não são variáveis, porém possuem valores fixos. A partir disso, o cálculo de  $V_{NN}$  se torna mais fácil, pois a função de onda e a energia dependem apenas de parâmetros da configuração nuclear:

$$\psi_{el} = \psi_{el,\eta}(q_i; q_A) \quad \text{e} \quad U = U_n(q_A)$$

Onde  $\eta$  simboliza os números quânticos eletrônicos.

Então, as variáveis da equação (7) são apenas as coordenadas dos elétrons. Considerando que  $V_{NN}$  é independente das coordenadas eletrônicas e é constante para uma dada configuração nuclear, pode-se reescrever a equação de Schroedinger da seguinte forma:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad \text{Equação (10)}$$

Sendo que:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad \text{Equação (11)}$$

Uma vez que  $E_{el}$  é determinada para uma configuração nuclear específica por meio da equação (10), pode-se determinar  $U$  usando (11) em que a constante  $V_{NN}$  é facilmente calculada em (9).

### 2.1.2. O teorema de Hohenberg-Kohn

Como o próprio nome diz, na Teoria do Funcional da Densidade utiliza-se o conceito de funcional, isto é, uma função de uma função, como princípio fundamental para determinar seus resultados. Por isso, o teorema de Hohenberg-Kohn é um dos pilares desta teoria, porque prova que é possível determinar a energia de um estado fundamental ( $E_0$ ), a função de onda e todas outras propriedades eletrônicas de uma molécula a partir da densidade de probabilidade eletrônica do seu estado fundamental,  $\rho_0(x, y, z)$ . Diz-se que a energia do estado fundamental é um funcional de sua densidade, de modo que:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad \text{Equação (12)}$$

Neste teorema, admite-se o Hamiltoniano eletrônico, equação (13), onde  $v(\mathbf{r}_i)$  é a energia potencial da interação entre o elétron  $i$  e o núcleo. Uma vez que a equação de Schroedinger seja resolvida para posições nucleares fixas,  $v(\mathbf{r}_i)$  é uma função que depende apenas da posição do elétron  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$  e é chamada de potencial externo

que age sobre o elétron  $i$ , desde que seja originado por cargas externas ao sistema de elétrons.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j^n \sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad \text{Equação (13)}$$

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_A^N \frac{Z_A e'^2}{r_{iA}} \quad \text{Equação (14)}$$

O teorema de Hohenberg-Kohn, em sua primeira parte, demonstra que não há dois potenciais externos associados a mesma densidade do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Isto significa que essa densidade determina o potencial externo, portanto o hamiltoniano:

$$V_{Ne} = \langle \psi | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = V_{Ne}[\rho_0] \quad \text{Equação (15)}$$

Considerando que a função de onda  $\psi$  seja um produto antissimétrico das funções de onda espaciais dos elétrons, equação (16), a última igualdade da equação (17) é válida. A prova deste teorema não será demonstrada aqui, apenas suas conclusões.

$$\psi = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\mathbf{r}_i) = |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_n| \quad \text{Equação (16)}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle &= \int \psi^* \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \psi d\mathbf{r} = \\ \int |\psi|^2 \sum_i^n v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i &= \sum_{i=1}^n \int \rho(r) \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad \text{Equação (17)}$$

Considerando que os elétrons são indistinguíveis, cada termo do último somatório da relação anterior possui o mesmo valor, logo:

$$\sum_{i=1}^n \int |\psi|^2 v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \int n |\psi|^2 v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Então:

$$\int \psi^* \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \psi d\mathbf{r} = n \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{Equação (18)}$$

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad \text{Equação (19)}$$

Portanto, para um dado potencial externo, a energia  $E_0$  pode ser expressa por um funcional  $E_v$  da função  $\rho_0(\mathbf{r})$ :

$$E_0 = E_v[\rho_0]$$

Tirando a média de cada termo da equação (13) é possível obter uma relação entre a energia do estado fundamental e os operadores das energias envolvidas,  $E = \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ . Neste caso, a média também é um funcional da densidade de probabilidade, logo:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad \text{Equação (20)}$$

Cada valor médio da equação anterior é uma propriedade molecular determinada por meio da função de onda do estado fundamental, que por sua vez, é determinada por  $\rho_0$ . Além disso, considerando as equações (5), (13), (17) e (18), tem-se que:

$$\bar{V}_{Ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{Equação (21)}$$

Então,  $\bar{V}_{Ne}$  é conhecido, mas os funcionais  $\bar{T}$  e  $\bar{V}_{ee}$  ainda são desconhecidos. Definindo-se  $F \equiv \bar{T} + \bar{V}_{ee}$  é possível reescrever a equação (18):

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad \text{Equação (22)}$$

### 2.1.2. O teorema Variacional de Hohenberg-Kohn

Para tornar a equação (22) uma ferramenta prática é necessário utilizar o segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Neste teorema foi provado que a inequação expressa em (23) se mantém válida para cada função densidade genérica  $\rho_{tr}(\mathbf{r}) \geq 0$  que satisfaça a equação (19). A prova deste teorema também não será demonstrada neste trabalho.

$$E_0 \leq E_v[\rho_{tr}] \quad \text{Equação (23)}$$

Portanto, considerando (19), a verdadeira densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional  $E_v[\rho_{tr}]$  a um valor muito próximo de  $E_0$ . Então, admitindo a função de onda  $\psi_{tr}$ , correspondente à  $\rho_{tr}$ , como função variacional genérica para a molécula com  $\hat{H}$ , o teorema variacional é expresso pelas equações (24) e (25).

$$\langle \psi_{tr} | \hat{H} | \psi_{tr} \rangle = \langle \psi_{tr} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi_{tr} \rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0] \quad \text{Equação (24)}$$

$$\bar{T}[\rho_{tr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{tr}] + \int \rho_{tr}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0] \quad \text{Equação (25)}$$

Isto prova que qualquer densidade eletrônica genérica resulta sempre em uma energia do estado fundamental maior do que a energia que resulta da verdadeira densidade eletrônica desse estado, e nunca menor.

### 2.1.3. O método de Kohn-Sham (KS)

Um método para encontrar a  $E_0$  através de  $\rho_0$  foi proposto por Kohn-Sham (KS) em 1965 (KOHN e SHAM, 1965). Em princípio, esse método é capaz de reproduzir

resultados exatos, contudo devido ao funcional das equações do teorema de *KS* não ser conhecido, ele apresenta resultados aproximados.

Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício (subscrito *s*) de *n* elétrons que não interagem entre si e estão submetidos ao mesmo potencial externo  $v_s(\mathbf{r}_i)$ , tal que esse faz com que a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_s$  do sistema de referência seja igual à exata densidade eletrônica do estado fundamental da molécula  $\rho_0$  ( $\rho_0 = \rho_s$ ). Como os elétrons não interagem um com o outros, então o Hamiltoniano do sistema de referência é dado por:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad \text{Equação (26)}$$

No qual  $\hat{h}_i^{KS}$  é o Hamiltoniano *KS* de um elétron. Como se trata de um sistema de elétrons que não interagem entre si, pode-se relacionar o sistema de referência *KS* com uma molécula real escrevendo o Hamiltoniano como:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_i^n v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee} \quad \text{Equação (27)}$$

Em que o parâmetro  $\lambda$  varia de 0 (para sistema de referência, sem repulsões intereletrônicas) a 1 (para moléculas reais). Além disso,  $v_\lambda$  é definido como o potencial externo que fará a densidade eletrônica do sistema com  $\hat{H}_\lambda$  igual àquela do estado fundamental da molécula real. Desde que o sistema de referência *s* consiste em partículas que não interagem entre si, a função de onda  $\psi_{s,0}$  é o produto antissimétrico das funções *spin-orbitals* de Kohn-Sham de menor energia  $u_i^{KS}$  do sistema de referência, em que a parte espacial de cada função *spin-orbital*,  $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ , é uma autofunção do operador  $\hat{h}_i^{KS}$ , logo:

$$\psi_{s,0} = |u_1 u_2 u_3 \dots u_n| \quad u_i = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad \text{Equação (28)}$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad \text{Equação (29)}$$



Sendo  $\sigma_i$  a função de spin e  $\varepsilon_i^{KS}$  a energia do orbital Kohn-Sham.

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn (equação (22)) como descrito a seguir. Definindo o funcional  $\Delta\bar{T}$ :

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad \text{Equação (30)}$$

Em que  $\Delta\bar{T}$  é a diferença entre a média da energia cinética eletrônica do sistema de referência (de elétrons que não interagem)  $\bar{T}_s$  e a da molécula real. Define-se também:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{Equação (31)}$$

Em que  $r_{12}$  é a distância entre os dois elétrons, o segundo termo do lado direito é a expressão clássica (em unidades atômicas) para a repulsão eletrostática inter eletrônica, uma vez que os elétrons estejam espalhados em uma distribuição contínua de carga com densidade eletrônica  $\rho$ . O fator meio é para evitar contar cada repulsão duas vezes.

Das equações (22), (30) e (31) tem-se:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad \text{Equação (32)}$$

Os funcionais  $\Delta\bar{T}$  e  $\Delta\bar{V}_{ee}$  não são conhecidos. Definindo-os como um funcional da energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ :

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad \text{Equação (33)}$$

Tem-se:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad \text{Equação (34)}$$

Os três primeiros termos da equação (34) são facilmente calculados através de  $\rho$  e esses termos fornecem a maior porção da energia do estado fundamental. O quarto termo,  $E_{xc}$ , não é facilmente calculado com precisão. O sucesso para a precisão da *DFT KS* é uma boa aproximação para  $E_{xc}$ .

Lembrando que o sistema fictício de elétrons que interagem entre si foi definido para ter a mesma densidade eletrônica da molécula real,  $\rho_o = \rho_s$ . Com isso, a densidade eletrônica de probabilidade de um sistema de  $n$  partículas cuja função de onda é um determinante de Slater de funções *spin-orbitals*  $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)\sigma_i$  é dada por:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad \text{Equação (35)}$$

Retomando a equação (34), considerando que  $\bar{T}_s$  é a energia cinética definida em (36) e que o potencial externo está de acordo com (37), pode-se reescrevê-la da seguinte maneira:

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_i^n \nabla_i^2 | \psi_s \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle \quad \text{Equação (36)}$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \sum_A^N Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 \quad \text{Equação (37)}$$

$$E_o = - \sum_A^N Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_i^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad \text{Equação (38)}$$

Agora, é possível determinar  $E_o$  a partir de  $\rho$ , uma vez que os orbitais de *KS* ( $\theta_i^{KS}$ ) e também o funcional  $E_{xc}$  sejam conhecidos. O símbolo (1) significa que as funções de onda *KS*, bem como os operadores e funcionais são referentes ao primeiro elétron (um elétron).

Todavia, o teorema variacional de Hohenberg-Kohn diz que é possível encontrar a energia do estado fundamental variando-se  $\rho$ , assim como minimizar o

funcional  $E_v[\rho]$ . Equivalente a isto, ao invés de variar  $\rho$ , pode-se variar os orbitais  $\theta_i^{KS}$  que determinam  $\rho$  (equação (35)), de modo que os orbitais KS que minimizam a energia satisfaçam a equação (39).

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad \text{Equação (39)}$$

De modo alternativo:

$$\hat{h}_1^{KS}(1) \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

Na equação (39), a função do potencial de troca  $v_{xc}$  é definida segundo a expressão em (40), na qual se verifica que esta propriedade é encontrada como um funcional derivativo da energia de troca-correlação  $E_{xc}$ .

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{Equação (40)}$$

Então, se essa energia é conhecida, o funcional derivativo é encontrado pela equação anterior. Porém, ainda não se sabe qual é o funcional correto (ou “exato”) para  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . A fim de melhorar os resultados obtidos por simulações que empregam estas operações, várias aproximações foram e ainda são desenvolvidas para este funcional, sendo que cada uma tem um foco em alguma propriedade específica. O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação cada vez mais precisos é um dos motores que estimulam o estudo e a aplicação da teoria do funcional da densidade. Além disso, como se trata de uma metodologia semi-empírica, ou seja, utiliza parâmetros experimentais, por exemplo, ajustando  $E_{xc}[\rho]$  para átomos e moléculas, o tempo de cálculo e consumo do processamento dos computadores que executam estes cálculos é menor, sendo mais vantajoso para determinadas aplicações.

A energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , contém os seguintes componentes: a energia cinética de correlação (o  $\Delta\bar{T}$  que é a diferença em  $\bar{T}$  entre a molécula real e o sistema de referência de elétrons que não interagem, equação (30)), a energia de troca (que surge do princípio da antissimetria e não possui análogo clássico), a energia

de correlação coulômbica (que está associada às repulsões intereletrônicas) e, algumas vezes, a correção de auto-interação.

A correção da auto-interação surge do fato de que muitos funcionais  $E_{xc}$  não anulam a repulsão eletrostática clássica da nuvem eletrônica, o termo da integral dupla na equação (38), e erroneamente permitem que uma porção da  $\rho$  em  $d\mathbf{r}_1$  de um determinado elétron interaja com sua própria contribuição na densidade de carga no espaço. Porém, um elétron não pode interagir com ele mesmo.

## 2.2. O Funcional híbrido M06 (ZHAO e TRUHLAR, 2008)

De uma maneira geral, os funcionais híbridos para a energia de troca e de correlação podem ser escritos de acordo com a equação (41).

$$E_{xc} = \frac{P}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{P}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad \text{Equação (41)}$$

Onde  $E_X^{HF}$  é a energia de troca não local Hartree-Fock (equação (42)),  $E_X^{DFT}$  é a energia de troca local DFT,  $E_C^{DFT}$  é a energia de correlação local DFT e, por fim,  $P$  é o percentual da troca Hartree-Fock no funcional híbrido, valor que é considerando parâmetro de otimização e pode ser definido dependendo da aplicação.

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_{i,1}^{KS} \theta_{j,2}^{KS} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_{j,1}^{KS} \theta_{i,2}^{KS} \right\rangle \quad \text{Equação (42)}$$

Segundo trabalhos anteriores, este funcional é adequado para a descrição de estruturas moleculares que contêm metais de transição e não metais. Os termos locais (BECKE, 1998) deste funcional dependem de três variáveis: densidade de spin ( $\rho_\sigma$ ), gradiente de densidade de spin reduzida ( $x_\sigma$ ) e da densidade da energia cinética de spin ( $\tau_\sigma$ ), sendo que as duas últimas são funções da primeira e são definidas segundo as equações (43) e (44). O índice  $\sigma$  representa uma componente arbitrária de um eixo cartesiano referencial para o momento angular de spin.

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad \sigma = \alpha, \beta \quad \text{Equação (43)}$$

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^n |\nabla\psi_{i\sigma}|^2 \quad \text{Equação (44)}$$

O M06 é um funcional híbrido que inclui termos baseados no funcional VSXC (VOORHIS e SCUSERIA, 1998), esses por sua vez dependem da variável  $z_\sigma$ , equação (44), e empregam duas funções de trabalho  $\gamma$  e  $\omega$ , que são definidas de acordo com as equações (46) e (47).

$$z_\sigma = \frac{2\tau_\sigma}{\rho_\sigma^{5/3}} - C_F \quad \text{e} \quad C_F = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \quad \text{Equação (45)}$$

$$\gamma(x_\sigma, z_\sigma) = 1 + \alpha(x_\sigma^2 + z_\sigma) \quad \text{Equação (46)}$$

$$\omega(x_\sigma, z_\sigma) = \left( \frac{d_0}{\gamma(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_1 x_\sigma^2 + d_2 z_\sigma}{\gamma_\sigma^2(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_3 x_\sigma^4 + d_4 x_\sigma^2 z_\sigma + d_5 z_\sigma^2}{\gamma_\sigma^3(x_\sigma, z_\sigma)} \right) \quad \text{Equação (47)}$$

Na definição da função  $\gamma$  o símbolo  $\alpha$  é um parâmetro arbitrário e na definição de  $\omega$  os coeficientes  $d_n$  são constantes.

### Funcional M06 para energia de troca

O funcional M06 que descreve a energia de troca é uma combinação linear dos funcionais M05 (ZHAO et al., 2006) e VSXC (VOORHIS e SCUSERIA, 1998) e é definido segundo a equação (48).

$$E_X^{M06} = \sum_\sigma \int [F_{X_\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma) f(w_\sigma) + \epsilon_{X_\sigma}^{LSDA} \omega(x_\sigma, z_\sigma)] dr \quad \text{Equação (48)}$$

onde  $\omega(x_\sigma, z_\sigma)$  é definido na equação (47),  $F_{X_\sigma}^{PBE}$  é densidade de energia de troca do método PBE (PERDEW, 1996),  $\epsilon_{X_\sigma}^{LSDA}$  é uma aproximação para densidade local de troca de spin (equação (49)),  $f(w_\sigma)$  é o fator de acoplamento da densidade

de spin cinético (equação (50)) e  $w_\sigma$  é função de  $(t_\sigma)$  que é função da densidade de spin da energia cinética  $(\tau_\sigma)$  e da densidade de spin  $(\rho_\sigma)$  (equação (51)).

$$\epsilon_{X_\sigma}^{LSDA} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_\sigma^{4/3} \quad \text{Equação (49)}$$

$$f(w_\sigma) = \sum_{i=0}^m a_i w_\sigma^i \quad \text{Equação (50)}$$

$$w_\sigma = \frac{(t_\sigma - 1)}{(t_\sigma + 1)} = \frac{\left( \frac{\tau_\sigma^{LSDA}}{\tau_\sigma} - 1 \right)}{\left( \frac{\tau_\sigma^{LSDA}}{\tau_\sigma} + 1 \right)} \quad \text{Equação (51)}$$

Em que:

$$\tau_\sigma^{LSDA} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} \quad \text{Equação (52)}$$

#### Funcional M06 para energia de correlação eletrônica

O funcional M06 para energia de correlação também é baseado nos funcionais M05 e VSXC e é definido segundo as equações a seguir, sendo que a correlação entre spins paralelos e antiparalelos são tratadas de maneiras diferentes.

A energia de correlação entre spins oposto é expressa como:

$$E_C^{\alpha\beta} = \int e_{\alpha\beta}^{UEG} [g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) + \omega_{\alpha\beta}(x_{\alpha\beta}, z_{\alpha\beta})] dr \quad \text{Equação (53)}$$

Em que  $\omega_{\alpha\beta}$  é definido pela equação (47) e  $g_{\alpha\beta}$  é:

$$g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) = \sum_{i=0}^n C_{\alpha\beta,i} \left( \frac{\gamma_{C_{\alpha\beta}}(x_\alpha^2 + x_\beta^2)}{1 + \gamma_{C_{\alpha\beta}}(x_\alpha^2 + x_\beta^2)} \right)^i \quad \text{Equação (54)}$$

Sendo que:

$$x_{\alpha\beta}^2 \equiv x_\alpha^2 + x_\beta^2 \quad \text{e} \quad z_{\alpha\beta} \equiv z_\alpha + z_\beta$$

Já a energia de correlação entre spins paralelos é expressa por:

$$E_C^{\sigma\sigma} = \int e_{\sigma\sigma}^{UEG} [g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) + \omega_{\sigma\sigma}(x_\sigma, z_\sigma)] D_\sigma d\mathbf{r} \quad \text{Equação (55)}$$

Em que  $\omega_{\sigma\sigma}$  é dado pela equação (47),  $g_{\sigma\sigma}$  é definida de acordo com a equação (56),  $D_\sigma$  é definido como fator de correção de auto-interação (equação (57)) e  $e_{\alpha\beta}^{UEG}$  e  $e_{\sigma\sigma}^{UEG}$  (equações (53) e (55)) são a parâmetros da densidade da energia de correlação UEG para spins anti-paralelos e paralelos respectivamente (STOLL et al., 1978).

$$g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) = \sum_{i=0}^N C_{\sigma\sigma,i} \left( \frac{\gamma_{C_{\sigma\sigma}} x_\sigma^2}{1 + \gamma_{C_{\sigma\sigma}} x_\sigma^2} \right)^i \quad \text{Equação (56)}$$

$$D_\sigma = 1 - \frac{x_\sigma^2}{4(z_\sigma + C_F)} \quad \text{Equação (57)}$$

Os valores dos parâmetros não lineares nas equações (54) e (56) são:  $\gamma_{C_{\alpha\beta}} = 0,0031$  e  $\gamma_{C_{\sigma\sigma}} = 0,06$  (ZHAO et al., 2005; ZHAO et al., 2006) e ao parâmetro  $\alpha$  (equação (46)) é atribuído um valor já estabelecido dependendo da aplicação (VOORHIS e SCUSERIA, 1998). Os coeficientes  $C_{\alpha\beta,i}$  e  $C_{\sigma\sigma,i}$  dos somatórios anteriores são constantes e podem ser determinados por métodos computacionais de cálculo. Então, o funcional M06 completo para a energia de correlação eletrônica entre dois elétrons é dado por:

$$E_C^{M06} = E_C^{\alpha\beta} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta} \quad \text{Equação (58)}$$

Por fim, uma vez que todos os parâmetros e constantes foram determinadas e substituindo as equações (53) e (55) na equação (56), então, substituindo as equações (58) e (48) na equação (41), o funcional M06 completo para energia de troca e de correlação pode ser descrito aplicando esses termos na relação inicial do funcional híbrido.

## 2.3. Efeito do Solvente

A metodologia mais comum para calcular o efeito do solvente é o modelo do contínuo dielétrico (*continuum solvent model*). Esse não leva em consideração a estrutura molecular do solvente, mas estabelece o solvente como um dielétrico contínuo que circunda um ponto de singularidade que contém a molécula do soluto. Sabe-se que ao utilizar os fundamentos da mecânica quântica no modelo do contínuo dielétrico, a função de onda e a densidade de probabilidade eletrônica da molécula do soluto mudam em relação à fase gasosa.

O soluto possui um momento dielétrico permanente, chamado de campo interno, por isso a distribuição eletrônica do soluto polariza o contínuo, que por sua vez, gera um campo elétrico dentro da região de singularidade. Deste modo o soluto recebe o mesmo efeito do solvente, “campo de reação”, proporcionando a estabilidade do soluto. Esse tratamento é chamado de Campo de Reação Auto-consistente (*Self-consistent Reaction-field, SCRF*). Há muitas versões do método *SCRF*, as quais diferem pelo tamanho e forma da cavidade contendo a molécula do soluto e de como calculam o potencial de interação entre o soluto e o solvente ( $V_{int}$ ). Uma consequência importante dos métodos *SCRF* é o aumento do momento de dipolo de uma molécula polar por causa do momento de dipolo induzido pelo campo de reação do solvente.

### 2.3.1. O método *PCM (Polarizable-Continuum Model)*

No método do polarizável contínuo de Mietus, Scrocco e Tomasi (MIERTUS, et al., 1981) cada núcleo atômico na molécula de soluto é envolvido por uma esfera de raio 1,2 vezes o raio de van der Waals de um átomo. O volume ocupado pela cavidade é dado pela sobreposição dessas esferas.

Nos modelos mais simples, a cavidade do *PCM* que acomoda a molécula do soluto é considerada uma esfera ou um elipsoide, entretanto, as moléculas solubilizadas apresentam formas mais complexas, por isso as expressões analíticas para a expansão dos coeficientes na expressão do multipolo não podem ser encontradas. Todavia, para encontrar a energia potencial da interação soluto-solvente ( $V_{int}$ ) utiliza-se o método numérico, por meio do qual se demonstra que a energia eletrostática clássica e o potencial elétrico gerado pelo dielétrico contínuo polarizado ( $\phi_\sigma$ ) são iguais ao potencial elétrico produzido por uma superfície de carga aparente



(*apparent surface charge*, ASC) distribuída na superfície da cavidade molecular. A ASC é uma distribuição contínua de cargas caracterizada por uma densidade de carga em uma superfície (carga por unidade superficial) que varia de ponto a ponto na superfície da cavidade. A superfície da cavidade é dividida em múltiplas sub-regiões e uma carga aparente  $Q_k$  estará localizada na  $k$ -ésima região desta superfície. Se  $\mathbf{r}_k$  é o ponto em que  $Q_k$  está localizado, então o potencial elétrico  $\phi_\sigma(\mathbf{r})$  devido à polarização do dielétrico é (em unidades atômicas):

$$\phi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{Q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \quad \text{Equação (59)}$$

A carga eletrostática aparente é então:

$$Q_k = \left[ \frac{(\epsilon_r - 1)}{4\pi\epsilon_r} \right] A_k \nabla \phi_{in}(\mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}_k \quad \text{Equação (60)}$$

Onde  $A_k$  é a área da  $k$ -ésima região,  $\mathbf{r}_k$  é o ponto em que  $Q_k$  está localizado,  $\nabla \phi_{in}(\mathbf{r}_k)$ , sendo a função gradiente do potencial elétrico dentro da cavidade calculado no limite de  $\mathbf{r}_k$  e  $\mathbf{n}_k$  é o vetor unitário perpendicular à superfície da cavidade em  $\mathbf{r}_k$ . O potencial elétrico dentro da cavidade expressa a soma da contribuição do potencial elétrico gerado pela distribuição de cargas da molécula de soluto ( $\phi_{M,in}$ ) e a contribuição do dielétrico polarizado ( $\phi_{\sigma,in}$ ).

$$\phi_{in} = \phi_{M,in} + \phi_{\sigma,in} \quad \text{Equação (61)}$$

Caso  $\phi_{in}$  e  $Q_k$  não sejam inicialmente conhecidas, para encontrar a carga superficial aparente deve-se aplicar métodos de interação. Inicialmente, despreza-se o valor de  $\phi_{\sigma,in}$ , então se tem  $\phi_{in} = \phi_{M,in}$  e  $\phi_{M,in}$  é calculado através da densidade eletrônica da molécula no vácuo. Então, por meio da equação (59) e da equação (60) é possível estimar  $\phi_{\sigma,in}$  e  $Q_k$  respectivamente. O novo potencial é aplicado na equação (61) para encontrar o novo valor de  $Q_k$ , que novamente é inserido na equação (59), e assim por diante até que as cargas estejam convergidas para valores de  $Q_k$ . As cargas convergidas são empregadas na estimativa inicial do potencial de interação entre solvente e soluto:

$$\hat{V}_{int} = - \sum_i \phi_\sigma(\mathbf{r}_i) + \sum_A Z_A \phi_\sigma(\mathbf{r}_A) \quad \text{Equação (62)}$$

Na qual as somas envolvem todos os elétrons e núcleos e  $\phi_\sigma$  é encontrado na equação (59), aplicando-se os valores de  $Q_k$ . Então,  $\hat{V}_{int}$  é adicionado ao Hamiltoniano molecular, sendo usado para gerar um novo valor de densidade eletrônica da molécula, o que resulta em um novo  $\phi_{M,in}$ . Que é inserido na equação (61) e recomeça um novo ciclo de interações. O formalismo de equações integrais do método *PCM* (*Integral Equations Formalism – Polarizable Continuum Model, IEF-PCM*) é uma generalização do método *PCM*, que permite trabalhar com solventes anisotrópicos tão bem quanto solventes isotrópicos (TOMASI et al., 1999).

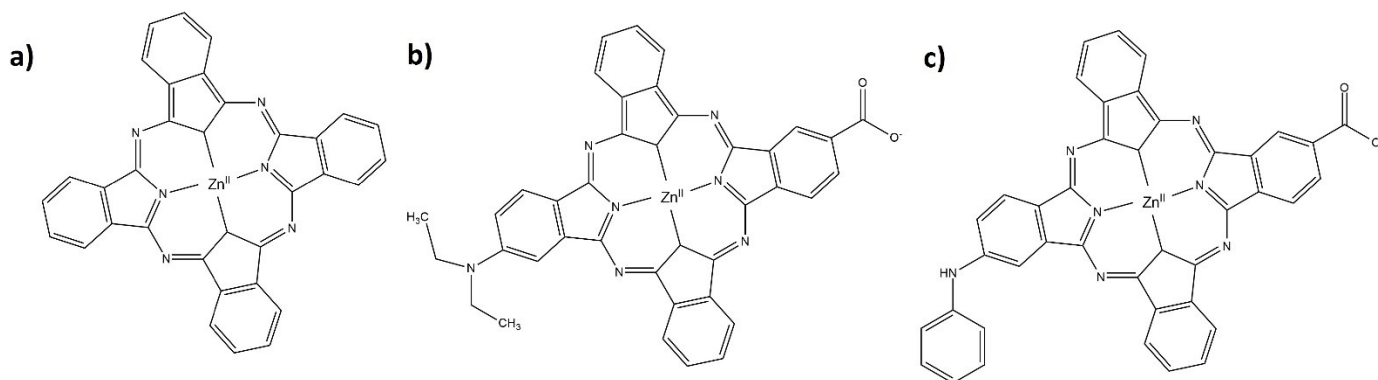
### 3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem em, primeiramente, o *design* de alguns derivados da ftalocianina de zinco, através da otimização da estrutura por meio de cálculos mecânicos quânticos, e o estudo da influência dos substituintes periféricos sobre as propriedades fotofísicas e fotoquímicas desses materiais. Além disso, os objetivos tangenciam a verificação da compatibilidade e da correspondência dos modelos teóricos utilizados e suas configurações em relação a resultados experimentais. A relevância desses estudos se insere na possibilidade de aplicações posteriores de alguns dos materiais que serão estudados, em conversão de energia, células solares, assim como em Terapia Fotodinâmica.

As ftalocianinas e seus derivados estudados foram: 29,31-zinco(II)-ftalocianina (FtZn(II)), 2-dietilamina-16-carboxilato-29,31-zinco(II)-ftalocianina (FtZn(II) *push-pull* 1) e 2-anilina-16-carboxilato-29,31-zinco(II)-ftalocianina (FtZn(II) *push-pull* 2).

A Figura 4 contém as representações das estruturas dessas moléculas.

**Figura 4.** Representação das estruturas das moléculas estudadas: (a) FtZn(II), (b) FtZn(II) *push-pull* 1, (c) FtZn(II) *push-pull* 2.



Fonte: O autor.

## 4. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de alguns aspectos fundamentais para a humanidade, como alimentação, saúde e tecnologia, teve sua ascendência e ampliação a partir do momento em que houve uma crescente disponibilidade de energia em suas variadas formas, por exemplo, energia térmica e elétrica. Com o passar dos anos, essas formas de energia se tornaram indispensáveis para a sobrevivência e manutenção da nossa sociedade, uma vez que permitiu a nossa espécie enxergar no escuro, iluminando-o com lâmpadas, conservar alimentos a longo prazo, armazenando-os em refrigeradores, prevenir e tratar doenças com fármacos, e, se aquecer em estações frias, usando aquecedores. Esses aspectos, que fazem parte do nosso cotidiano, tornam o consumo de energia algo crucial para nossa espécie e são os cientistas que se ocupam em buscar novas tecnologias capazes de proporcionar mais conforto e evolução destes aspectos para a humanidade.

A crescente demanda por energia juntamente com o futuro esgotamento de algumas fontes não renováveis de energia, por exemplo, o petróleo e o gás natural, desperta na comunidade científica um grande interesse em investigar a produção de energia por vias alternativas e desenvolver novos materiais e métodos capazes de aumentar o rendimento e a efetividade da produção de energia por vias renováveis, por exemplo, energia fotovoltaica produzida através da incidência de luz do sol em painéis fotovoltaicos.

O Brasil, um país tropical que possui uma grande e intensa incidência solar durante todo o ano devido à sua localização geográfica que é favorável a isso. Portanto, apresenta grande potencial e perspectivas promissoras para implementação em massa de painéis fotovoltaicos para produção e disponibilização de energia elétrica para a população. Inclusive, é possível construir usinas capazes de gerarem grandes quantidades de energia elétrica a fim de abastecer, também, o setor industrial.

A produção de energia fotoelétrica, ou seja, a geração de corrente elétrica a partir da incidência de radiação eletromagnética é possível por várias rotas, entretanto, uma maneira já consolidada é aquela que associa um composto foto sensibilizador (derivados de Ftalocianinas) com um óxido semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) capaz de realizar a quebra da molécula de água, culminando não só na geração de energia térmica e na transferência de carga, mas também em grandes quantidades de  $\text{H}_2$

gasoso. Alguns estudos mostraram que essa associação pode aumentar a eficiência dos painéis solares que utilizam deste princípio (ARAÚJO et al., 2015; ARAÚJO et al., 2017; MACHADO et al., 2012, MACHADO et al., 2015).

Neste trabalho, o estudo de propriedades fotofísicas e espectroscópicas da Ftalocianina de Zinco(II) e alguns derivados, bem como a verificação de metodologias teóricas confiáveis se dá como uma etapa inicial de uma longa jornada na investigação das propriedades destes compostos. Este foco de estudo faz parte de um amplo projeto de pesquisa, o qual busca tanto aprimorar alguns sistemas fotodinâmicos que empregam a associação derivados de Ftalocianinas com óxido de titânio, quanto elucidar o comportamento desta associação. A partir do teste de novos derivados de Ftalocianinas e também novas estruturas cristalinas do oxido de titânio através de simulações teóricas, é possível não só poupar tempo e recursos nas pesquisas, mas também propor associações que alcancem elevados índices de rendimentos para a conversão de energia luminosa em energia elétrica (painéis solares) e assim tornar a geração de energia alternativa a partir de luz solar mais eficiente e mais barata.

## 5. METODOLOGIAS

Primeiramente foram realizados cálculos de otimização e das frequências vibracionais para as moléculas em questão, por meio de metodologia baseada na Teoria do Funcional da Densidade, empregando o funcional híbrido M06 (ZHAO e TRUHLAR, 2006), em modo restrito, e o conjunto de funções de bases atômicas 6-311G(d,p) (SCHUCHARDT et al., 2007). Uma vez concluída a otimização das estruturas, foram executados cálculos para estimar as energias dos estados singletos e tripletos de cada composto estudado. Esses cálculos foram realizados através da variante dependente do tempo da *DFT*, a *TD-DFT*, empregando os mesmos parâmetros descritos anteriormente.

Para todas as moléculas foram calculados 30 e 20 estados excitados singletos e tripletos, respectivamente. O cálculo dos estados excitados singlete permitiu estimar o espectro eletrônico de excitação e as principais transições eletrônicas para todas as moléculas em estudo. Os espectros de absorção foram obtidos por meio do software GaussSum empregando os parâmetros: número de pontos: 1000 e largura meia-altura de 2500.

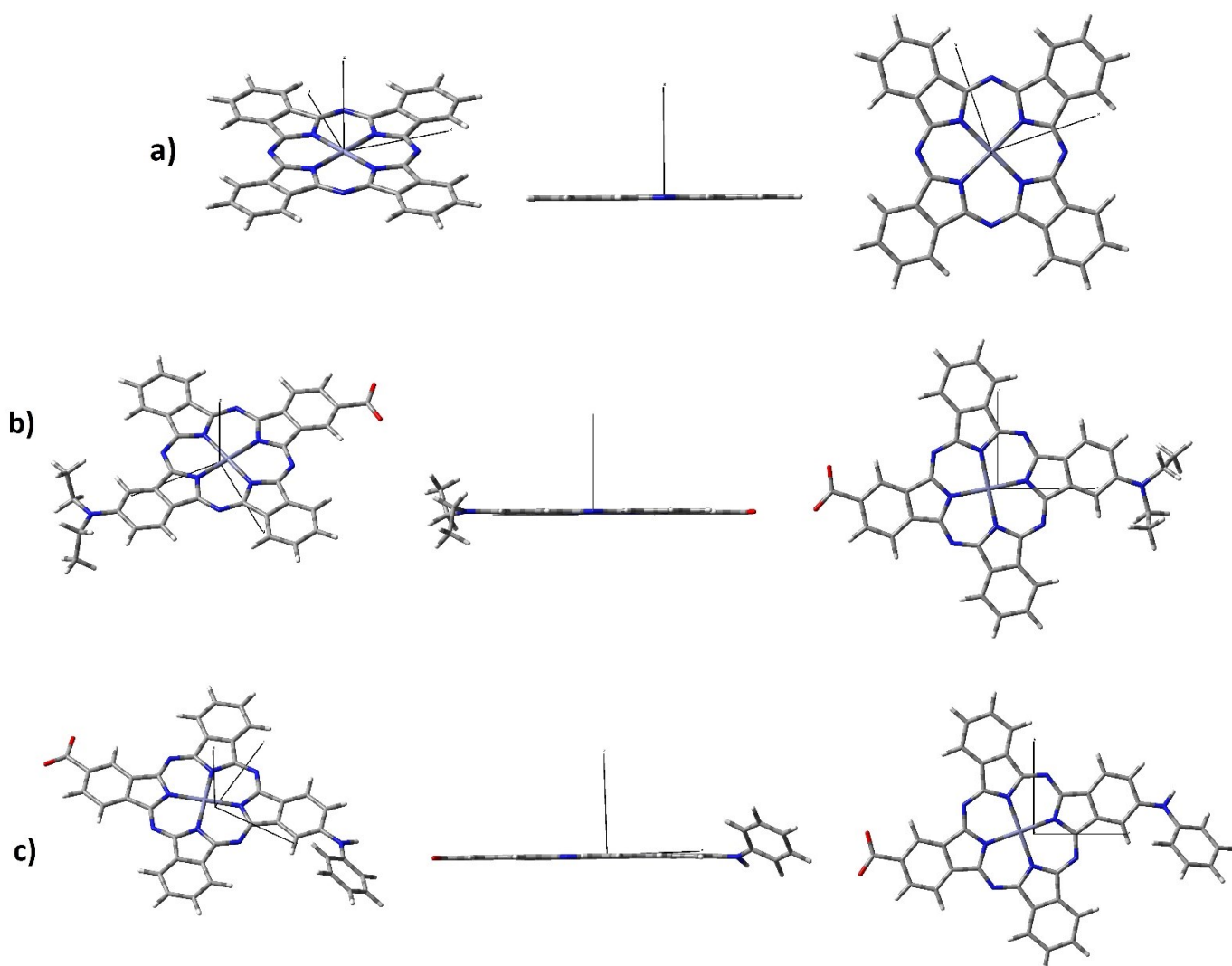
Os cálculos foram realizados empregando o programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2015) com as moléculas solvatadas em dimetilsulfóxido (DMSO), por meio da aplicação do modelo de contínuo dielétrico *IEF-PCM* (TOMASI et al., 1999). As representações dos orbitais moleculares apresentados também foram gerados pelo programa Gaussian 09 juntamente com o software GaussView, responsável pela interface gráfica das estruturas moleculares.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Otimização das estruturas moleculares

Por meio dos cálculos de otimização de estrutura e frequência, as estruturas e mínima energia foram obtidas e estão representadas na Figura 5.

**Figura 5.** Representação das estruturas otimizadas das moléculas estudadas: (a) FtZn(II), (b) FtZn(II) *push-pull* 1, (c) FtZn(II) *push-pull* 2.



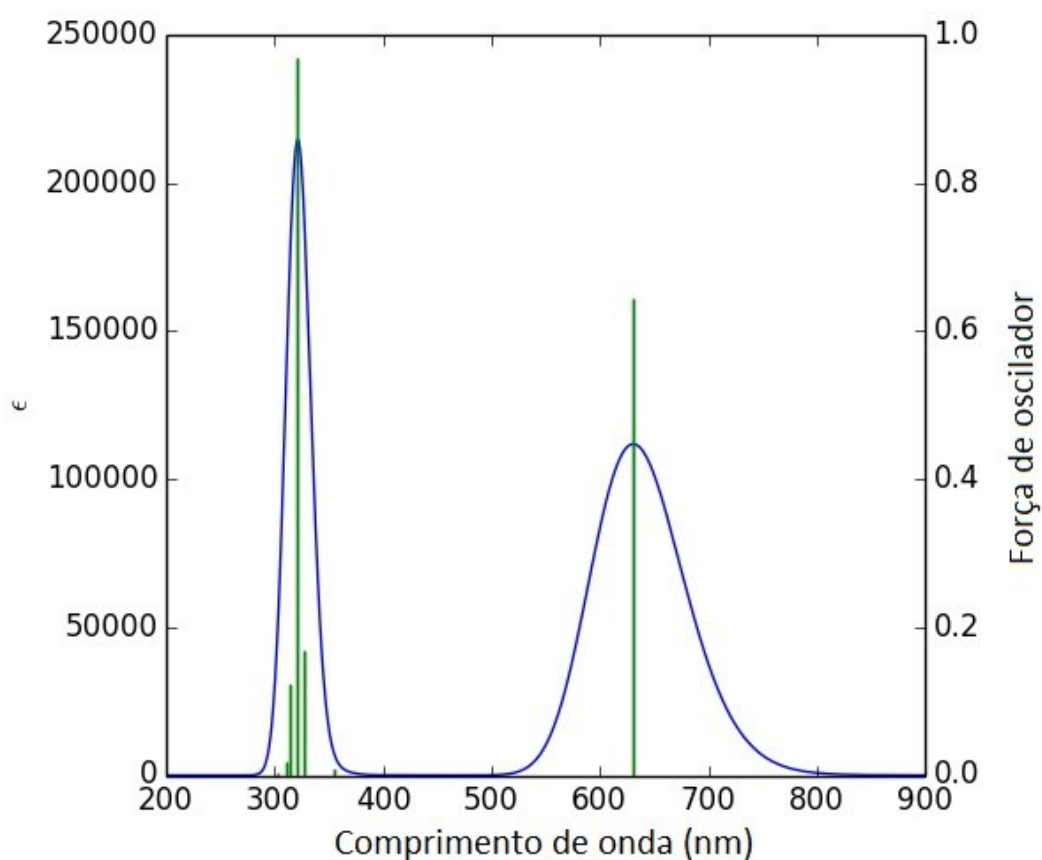
Fonte: O autor.

Os resultados evidenciaram que o composto a), b) e c) fazem parte dos grupos pontuais de simetria  $D_{4h}$ ,  $C_1$  e  $C_1$  respectivamente.

## 6.2. Ftalocianina de Zinco(II)

A partir de cálculos com a abordagem *TD-DFT*, obteve-se o espectro de absorção UV-vis para a FtZn(II) em dimetilsulfóxido, bem como as transições eletrônicas associadas ao espectro (linhas verticais), conforme representado na Figura 6.

**Figura 6.** Espectro de absorção na região UV-vis e as transições eletrônicas correspondentes obtidos teoricamente para a Ftalocianina de Zinco(II) solvatada em DMSO.



Fonte: O autor.

Ao analisar a Figura 6, observa-se a existência das duas principais bandas de absorção já descritas experimentalmente para ftalocianinas nesta região espectral (bandas B e Q) (OGUNSIPE et al., 2004). Segundo os cálculos, a FtZn(II) apresenta duas bandas de absorção características, identificadas como sendo as bandas B e Q, de modo que a banda B - localizada em um intervalo de menores valores de



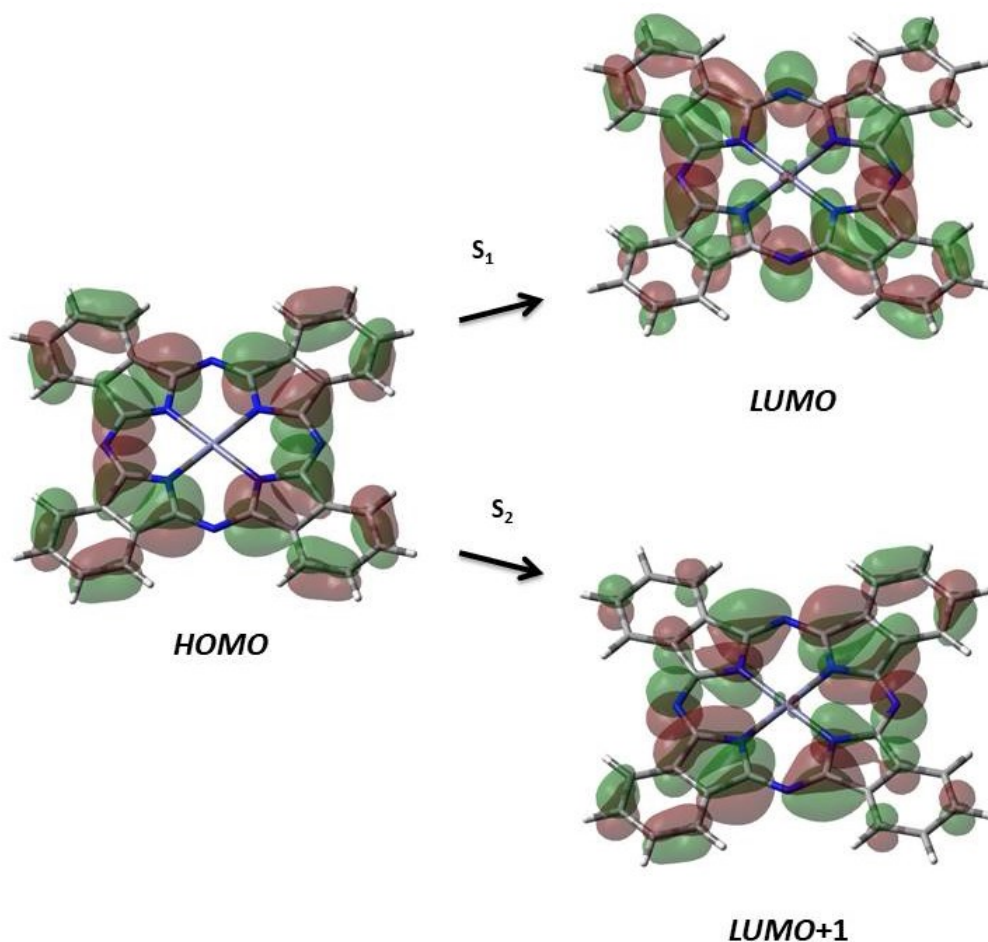
comprimento de onda (região do azul) em relação a banda Q (região do vermelho) - apresenta maior coeficiente de extinção molar ( $\epsilon$ ), e consequentemente maior força de oscilador, ao contrário do observado experimentalmente (SHARMA et al., 2013; OGUNSIPE et al., 2004). Todavia, esta discrepância entre os valores teóricos e experimentais apresentados para  $\epsilon$  é devido às limitações da metodologia empregada, por exemplo, o método de solvatação *IEF-PCM* que não considera moléculas discretas do solvente, resultando em dificuldades para descrever este parâmetro em particular em regiões espectrais de energia elevada, como foi observado em estudos prévios a esse trabalho. Tal aspecto será alvo de investigações futuras para melhoria dos resultados e maior correspondência dos mesmos. Além disso, a banda Q obtida teoricamente aparece mais larga, muito provavelmente devido ao encobrimento de estados eletrônico-vibracionais, associados a esta banda, deslocados para o azul (SHARMA et al., 2013).

De acordo com Ogunsipe e colaboradores, a banda Q no espectro de absorção experimental da FtZn(II) solvatada em DMSO apresenta máximo de absorção em 672 nm (OGUNSIPE et al., 2004). O valor estimado a partir do espectro teórico, 630 nm ( $\log \epsilon = 4,717$ ), encontra-se deslocado para energias maiores (deslocamento hipsocrômico), correspondendo a um desvio na energia de transição de 42 nm (0,12 eV), aproximadamente 6,5%, ou seja, um valor de desvio, pequeno e dentro do aceitável. Esse desvio pode ser atribuído principalmente a limitações do modelo usado. Isto fica evidente quando o resultado apresentado nesta seção é comparado com aquele obtido usando o funcional CAM-B3LYP e um conjunto de bases relativísticas ( $\lambda = 641$  nm) (ARAÚJO, 2017).

Os resultados teóricos evidenciam que a banda Q é constituída por duas transições eletrônicas ( $Q_x, S_0 \rightarrow S_1$ ;  $Q_y, S_0 \rightarrow S_2$ ), correspondendo a um par de estados degenerados ( $Q_x = Q_y$ ), com energia igual a 1,965 eV (189,59 kJ/mol) e força de oscilador de 0,643. A magnitude dessas transições é típica de transições  $\pi, \pi^*$  de alta probabilidade, Figura 7, como também sugere o valor do coeficiente de extinção molar. Sugere-se que isto pode ser justificado pela elevada simetria ( $D_{4h}$ ) apresentada por esta molécula, que tende a favorecer a existência de estados com mesma energia (CLAESSENS et al., 2008; OGUNSIPE et al., 2004). As configurações *HOMO*→*LUMO* (OM 147, *HOMO* – *Highest Occupied Molecular Orbital*; OM 148, *LUMO* – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e *HOMO*→*LUMO*+1 (OM 147 e OM 149), presentes

respectivamente nas transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ , são majoritárias, com 97% do peso. Estes orbitais estão representados na Figura 7.

**Figura 7.** Orbitais moleculares *HOMO* (OM 147), *LUMO* (OM 148) e *LUMO+1* (OM 149), participantes das transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$  presentes na banda Q. Simulações teóricas referentes à Ftalocianina de Zinco (II) solvatada em DMSO.



Fonte: O autor.

Na Figura 7 é possível perceber, também, a ocorrência da redistribuição da carga sobre o macrociclo, de modo que a partir da excitação eletrônica, a densidade de carga se acomoda predominantemente sobre um dos eixos da molécula, juntamente com uma ligeira participação do centro metálico (orbitais atômicos  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ). Ademais, como os estados citados envolvem orbitais antiligantes, pode-se notar nos OM *LUMO* e *LUMO+1* um maior número de planos nodais. Além disso, a degenerescência dos níveis de energia está associada às operações de simetria

efetuadas sobre eixos perpendiculares nas quais as transições se procedem, genericamente,  $\overline{Ox}$  e  $\overline{Oy}$ .

Quanto à banda B, esta apresenta máximo em 320 nm ( $\log \epsilon = 5,012$ ), estendendo-se na faixa entre 254 e 431 nm. O valor experimental para a FtZn(II) em DMSO ocorre a 345 nm (SHARMA et al., 2013). Logo, o desvio entre a estimativa teórica e o valor experimental é da ordem de 7,2%, ou 0,28 eV – valor plenamente aceitável. É válido ressaltar que tal diferença é causada pelas mesmas razões citadas na análise da banda Q.

A banda B é constituída por um número maior de transições. Apresentando duas de maior intensidade, também duplamente degeneradas ( $S_0 \rightarrow S_{17}$  e  $S_0 \rightarrow S_{18}$ ), com energia igual a 3,854 eV (371,82 kJ/mol) e força de oscilador 0,969. Ambas as transições são constituídas por seis diferentes configurações de orbitais moleculares, sendo quatro delas com maior peso, soma de aproximadamente 93%:

**Transição  $S_0 \rightarrow S_{17}$ :** *HOMO-9*→*LUMO* (9,6%), *HOMO-9*→*LUMO+1* (28,3%), *HOMO-8*→*LUMO+1* (20,6%), e *HOMO-5*→*LUMO+1* (34,2%);

**Transição  $S_0 \rightarrow S_{18}$ :** *HOMO-9*→*LUMO* (28,3%), *HOMO-9*→*LUMO+1* (9,6%), *HOMO-8*→*LUMO* (20,6%), e *HOMO-5*→*LUMO* (34,2%).

Além dessas transições, há outros dois pares de transições degeneradas de menor intensidade, mas não menos importantes:  $S_0 \rightarrow S_{15}$ ,  $S_0 \rightarrow S_{16}$ , e  $S_0 \rightarrow S_{23}$   $S_0 \rightarrow S_{24}$ , os quais também são constituintes da banda B. Uma vez que essa banda se encontra na região do azul (energia relativamente elevada), essas transições com menores contribuições não será o foco da análise detalhada neste trabalho. Entretanto, seu estudo conciso será alvo de investigações futuras. A Tabela 1 contém os parâmetros importantes referentes à banda B e suas transições eletrônicas. Já a Figura 8 contém os orbitais moleculares participantes das transições eletrônicas da banda B, exceto OM 147, 148 e 149, já representados na Figura 7.

**Tabela 1.** Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda B do espectro da Ftalocianina de Zinco (II). Resultados teóricos obtidos empregando metodologia *TD-DFT*.

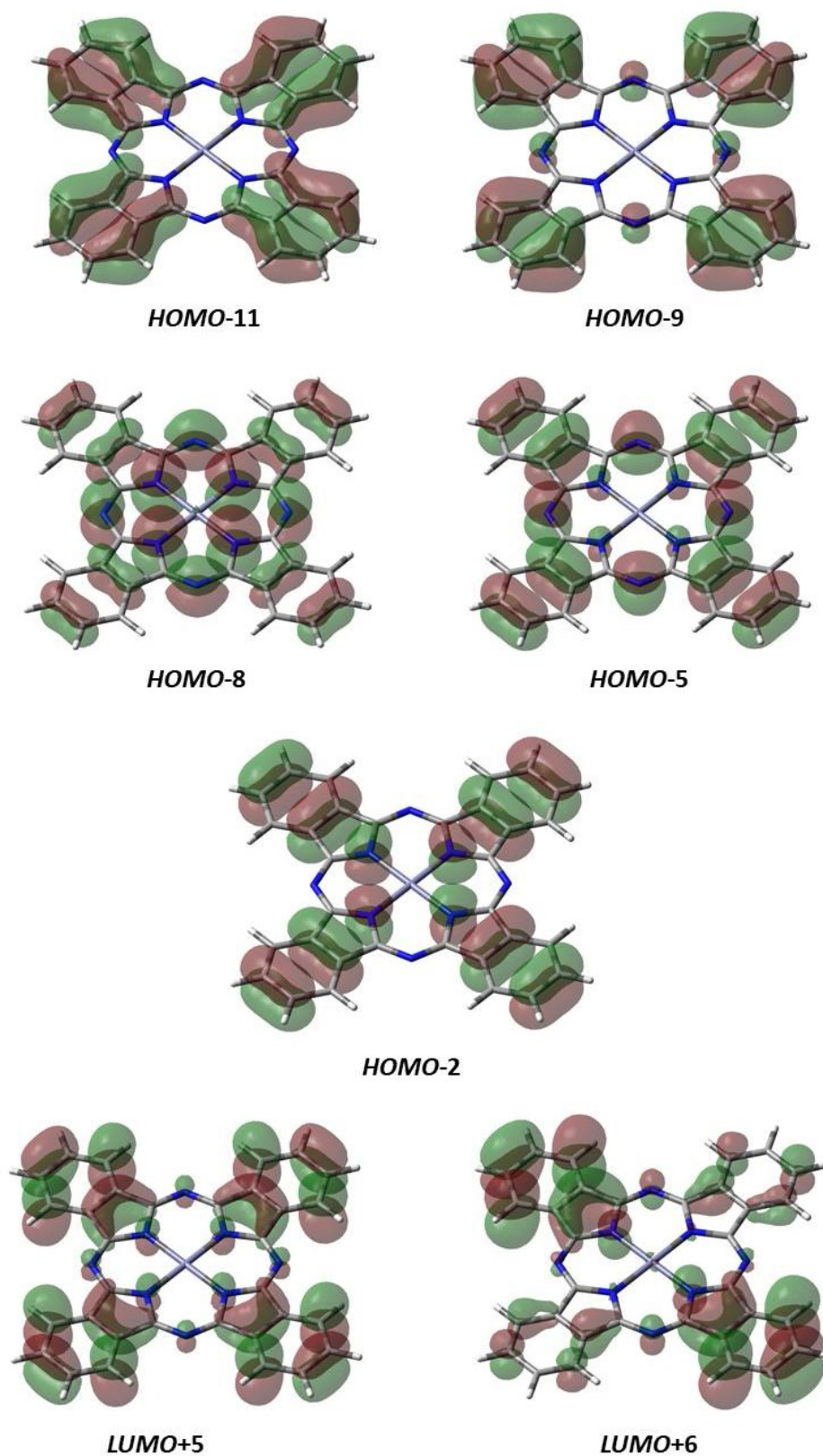
Estado excitado <sup>#</sup>	Força de oscilador	$\lambda^*$ (nm)	Configurações	Peso (%)
<b>S<sub>15</sub></b> (06)	0,1696	327	<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	14,4
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>23,5</b>
			<b><i>HOMO-5</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>18,2</b>
			<b><i>HOMO-5</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>29,9</b>
			<i>HOMO-2</i> → <i>LUMO+1</i>	11,9
			<i>HOMO-2</i> → <i>LUMO</i>	2,1
<b>S<sub>16</sub></b> (06)	0,1696	327	<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>23,5</b>
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	14,4
			<b><i>HOMO-5</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>29,9</b>
			<b><i>HOMO-5</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>18,2</b>
			<i>HOMO-2</i> → <i>LUMO+1</i>	2,1
			<i>HOMO-2</i> → <i>LUMO</i>	11,9
<b>S<sub>17</sub></b> (06)	0,9688	322	<i>HOMO-11</i> → <i>LUMO</i>	4,6
			<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO</i>	9,6
			<b><i>HOMO-9</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>28,3</b>
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>20,6</b>
			<b><i>HOMO-5</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>34,2</b>
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO</i>	2,7
<b>S<sub>18</sub></b> (06)	0,9688	322	<i>HOMO-11</i> → <i>LUMO+1</i>	4,6
			<b><i>HOMO-9</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>28,3</b>
			<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO+1</i>	9,6
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>20,6</b>
			<b><i>HOMO-5</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>34,2</b>
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+1</i>	2,7
<b>S<sub>23</sub></b> (05)	0,1232	315	<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO+1</i>	3,5
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	7,0
			<i>HOMO-5</i> → <i>LUMO+1</i>	2,2
			<b><i>HOMO</i>→<i>LUMO+5</i></b>	<b>81,7</b>
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+6</i>	5,6
<b>S<sub>24</sub></b> (05)	0,1232	315	<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO</i>	2,7
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	7,0
			<i>HOMO-5</i> → <i>LUMO</i>	2,2
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+5</i>	5,6
			<b><i>HOMO</i>→<i>LUMO+6</i></b>	<b>81,7</b>

<sup>#</sup> Em parêntesis está o número total de configurações de cada estado.

\* Valores aproximados.

Fonte: O autor.

**Figura 8.** Orbitais moleculares 136 (*HOMO-11*), 138 (*HOMO-9*), 139 (*HOMO-8*), 142 (*HOMO-5*), 145 (*HOMO-2*), 152 (*LUMO+5*), e 153 (*LUMO+6*), banda B. Simulações teóricas referentes à Ftalocianina de Zinco (II) solvatada em DMSO.



Fonte: O autor.



Nota-se que o primeiro e o segundo estados excitados tripletos ( $T_1$  e  $T_2$ ) também são degenerados, ambos com energia 1,01 eV (97,45 kJ/mol), e são constituídos majoritariamente pelas transições  $HOMO \rightarrow LUMO$  ( $T_1$ ), e  $HOMO \rightarrow LUMO+1$  ( $T_2$ ). Com base nisto, considerando a aparente similaridade entre as transições que geram  $S_1$  e  $T_1$ , e  $S_2$  e  $T_2$ , e tomando por base a regra de El Sayed (EL-SAYED, 1963), a população desses estados tripleto degenerados seria um processo impossível de ocorrer. No entanto, evidências experimentais mostram que a população desses estados tripleto é um processo eficiente (OGUNSIPE et al., 2004; KUZNETSOVA et al., 2000; MIRANDA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2011). Um fator importante até então negligenciado na análise dos orbitais moleculares envolvidos nas transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$  explica o favorecimento do cruzamento entre sistemas (*ISC*, do Inglês *intersystem crossing*) entre os estados singleto e tripleto nesta molécula: anteriormente, afirmou-se que “as configurações  $HOMO \rightarrow LUMO$  e  $HOMO \rightarrow LUMO+1$ , presentes respectivamente nas transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ , são majoritárias, com 97% do peso”. Os 3% remanescentes correspondem à configuração  $HOMO-5 \rightarrow LUMO+1$ , na população do  $S_1$ , e à  $HOMO-5 \rightarrow LUMO$ , na população do  $S_2$ . O grau de “contaminação” das transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$  com essas configurações é suficiente para alterar a simetria orbital dos estados  $S_1$  e  $S_2$ , tornando-os diferentes dos estados  $T_1$  e  $T_2$ , viabilizando a população eletrônica desses estados. Em outras palavras, a aplicação das simulações teóricas está de acordo com o fato experimental.

Outro aspecto importante na viabilização do *ISC* é a diferença de energia entre o estado  $S_1$  e o estado tripleto adjacente. A simulação teórica sugere uma diferença expressiva – 0,955 eV (92,14 kJ/mol) – suficiente para viabilizá-lo.

Os orbitais moleculares envolvidos na formação dos estados tripleto citados, são os mesmos que constituem as configurações majoritárias nas transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ . É importante ressaltar que a energia do terceiro estado excitado tripleto é igual a 2,934 eV, valor superior à do  $S_1$ , portanto a probabilidade dele ser populado é muito baixa, quase nula.

Uma vez constatada a diferença de simetria orbital entre os estados envolvidos no cruzamento intersistemas (*ISC*), pode-se inferir que a desexcitação da FtZn(II), ou seja, o processo  $S_0 \leftarrow S_1$  deve ocorrer por fluorescência, fosforescência e através da supressão do estado tripleto via reações químicas (transferência de elétron) ou

transferência de energia. De fato, a ocorrência desses processos está comprovada experimentalmente, sendo que 50% da desativação leva à formação do estado tripleto, enquanto que 67% é a fração dos processos de desativação que podem levar à transferência de elétron e/ou energia via estado tripleto, com elevada probabilidade de geração de oxigênio singleto, a partir da FtZn(II) eletronicamente excitada, em DMSO. O decaimento por fluorescência responde por cerca de 20% da desativação, enquanto que a fosforescência ocorre com rendimento residual ( $2,61 \times 10^{-5}$ ) neste solvente (OGUNSIPE et al., 2004). O restante do decaimento ocorre por conversão interna, a partir do estado  $S_1$  (SAVOLAINEN et al., 2008; SHARMA et al., 2013).

### 6.3. Ftalocianina de Zn(II) *push-pull* 1

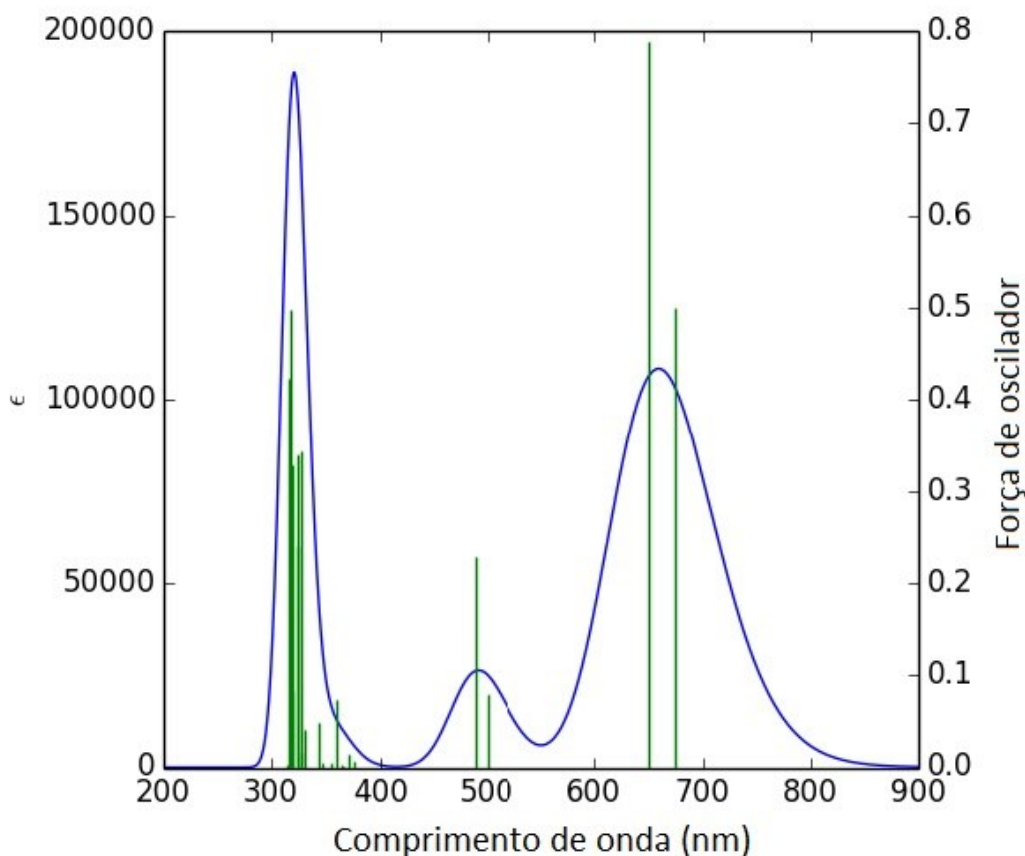
Tendo confirmado, através de estudo teórico sistemático envolvendo a Ftalocianina de Zinco (II) em DMSO, a confiabilidade da metodologia adotada, na descrição de características espectroscópicas e fotofísicas, procedeu-se a um estudo sistemático dos derivados substituídos.

O primeiro sistema *push-pull* estudado é o formado pelo grupo dietilamino como doador de carga e pelo carboxilato atuando como acceptor, Figura 4 (página 43). Estes grupos foram escolhidos com base em suas características eletrônicas e por seus comportamentos em sistemas orgânicos. Por exemplo, o dietilamino apresenta alta basicidade ( $pK_a = 18,75$ ) (NACHTIGALL et al., 2002), e, portanto, tende a doar mais facilmente uma maior densidade de carga do que outros possíveis grupos doadores de elétron. Já o carboxilato é uma espécie que possui elevada eletronegatividade devido à presença dos átomos de oxigênio, e conseqüentemente, elevada acidez ( $pK_a \sim 3,75$ ). Isto o torna um excelente grupo acceptor (BRUICE, 2006). Além disso, a carboxila é um sítio químico que tem grande tendência a se coordenar, e até mesmo formar anéis quelato com metais de transição, o que tende a favorecer sua associação a óxidos semicondutores como o  $TiO_2$  (ARAÚJO et al., 2015; ARAÚJO, 2017).

O espectro de absorção UV-vis obtido teoricamente para a FtZn(II) *push-pull* 1 está apresentado na Figura 10. Juntamente, podem ser observadas as transições verticais mais prováveis.



**Figura 10.** Espectro de absorção UV-vis obtido por simulação empregando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo, para o composto FtZn(II) *push-pull* 1, em DMSO.



Fonte: O autor.

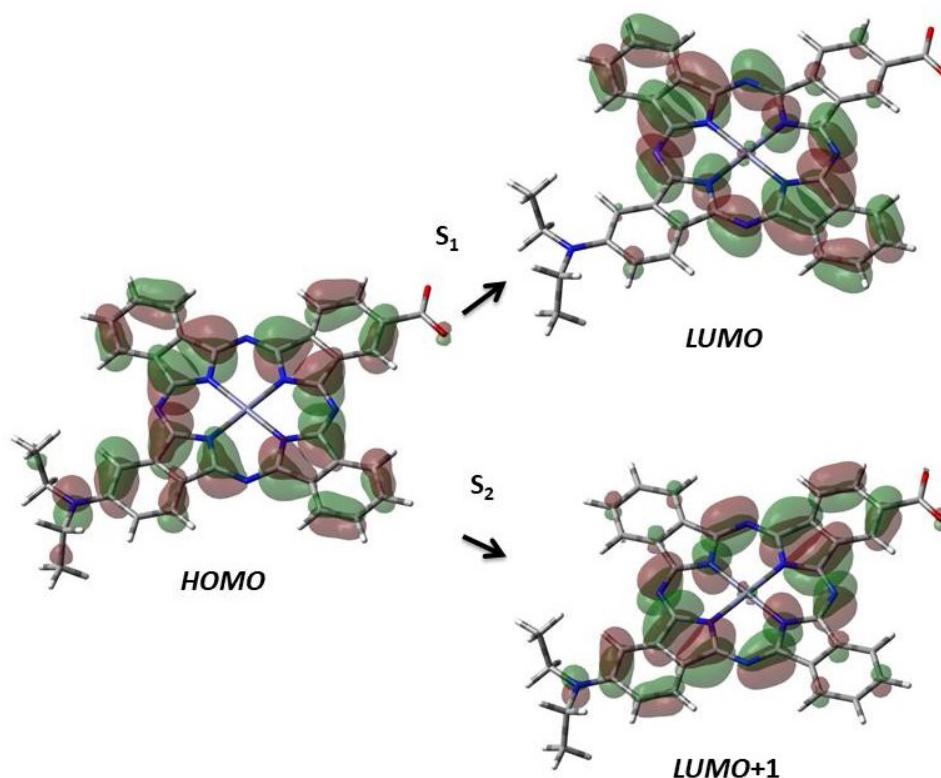
Uma vez que o solvente é o mesmo tanto para a FtZn(II) como para a FtZn(II) *push-pull* 1, verifica-se que a incorporação dos grupos substituintes doador (dietilamino) e aceptor (carboxilato) ocasiona modificações nítidas no espectro de absorção, como por exemplo, o alargamento das bandas de absorção, a remoção da degenerescência entre as transições principais que constituem a banda Q, além do aparecimento de uma nova banda, denominada banda X, entre as bandas Q e B (OGUNSIPE et al., 2004). Estas alterações são certamente decorrentes dos efeitos eletrônicos resultantes da incorporação dos grupos periféricos, os quais não só agregam novos estados eletrônicos à molécula, como também podem provocar alterações na energia e na simetria de estados eletrônicos importantes.

Inicialmente, analisando a Figura 10 observa-se, na comparação com a FtZn(II), que a banda Q sofreu um deslocamento batocrômico de 24 nm, e

desdobramento das transições  $Q_x$  e  $Q_y$ , em virtude da perda de simetria (CLAESSENS et al., 2008; OGUNSIPE et al., 2004), apresentando máximo de absorção em 654 nm ( $\log \epsilon = 4,723$ ). Esse desdobramento resulta em um *gap* de 0,069 eV (6,66 kJ/mol) entre as transições  $Q_x$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e  $Q_y$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ), sendo que elas se distinguem tanto em energia como em termos da força de oscilador. A de mais baixa energia ocorre a 675 nm (1,837 eV), sendo a que apresenta a menor força de oscilador ( $f = 0,500$ ), é exclusivamente  $HOMO \rightarrow LUMO$  (OM 178  $\rightarrow$  OM 179), enquanto que a de maior energia, a 650 nm (1,906 eV), com  $f = 0,789$ , é puramente  $HOMO \rightarrow LUMO+1$  (OM 178  $\rightarrow$  OM 180). Muito provavelmente, a diferença entre os valores das forças de oscilador, por volta de 58%, deve-se principalmente ao fato de que a indução do efeito “*push-pull*” cria um caminho preferencial para o deslocamento da densidade eletrônica, favorecendo a transição  $S_0 \rightarrow S_2$ .

Os orbitais moleculares envolvidos nas transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$  estão representados na Figura 11.

**Figura 11.** Orbitais moleculares  $HOMO$  (OM 178),  $LUMO$  (OM 179), e  $LUMO+1$  (OM 180), associados às transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ , calculados para a FtZn(II) *push-pull* 1 em DMSO.



Fonte: O autor.

A análise desses orbitais sugere que a banda Q envolve, como esperado, transições eletrônicas  $\pi, \pi^*$ , com a reorganização da densidade eletrônica sobre o macrociclo. Do mesmo modo que para a FtZn(II), observa-se, nas duas transições eletrônicas uma tendência mínima de concentração da densidade eletrônica sobre o Zn(II) (com envolvimento dos orbitais  $d_{yz}$  (no *LUMO*)  $d_{xz}$  (no *LUMO+1*)). Observa-se, na transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , a completa transferência da densidade eletrônica do orbital não ligante  $p_z$  localizado sobre o nitrogênio do grupo dietilamino, além da quase completa transferência da densidade eletrônica localizada sobre os anéis aromáticos periféricos, sobre o eixo x. Já na  $S_0 \rightarrow S_2$ , de maior probabilidade, verifica-se que uma porção da densidade eletrônica se aloca sobre o grupo aceptor, efeito que é muito importante para este estudo. Uma futura aplicação visada para este derivado, por exemplo, em painéis solares (dispositivos fotoelétricos), consiste na associação deste com óxidos semicondutores, e estudos anteriores evidenciaram que a concentração de densidade de carga sobre o sítio de coordenação ao óxido, neste caso o carboxilato, favorece a transferência de densidade de carga para a banda de condução do óxido (ARAÚJO et al., 2015; ARAÚJO, 2017).

A banda X, localizada entre 450 e 550 nm, com máximo em 491 nm ( $\log \epsilon = 4,218$ ), é caracterizada por duas transições eletrônicas do tipo  $\pi, \pi^* + \alpha_1(n, \pi^*)$  – apresentando um certo grau de “contaminação”,  $\alpha_1$ , ocasionado pela participação de orbitais não ligantes. Uma delas está localizada em 500 nm ( $S_0 \rightarrow S_3$ ) e a outra em 489 nm ( $S_0 \rightarrow S_4$ ). Ambas são constituídas pelas configurações *HOMO-1*  $\rightarrow$  *LUMO* e *HOMO-1*  $\rightarrow$  *LUMO+1* (Figura 12), mas com pesos diferentes, o que justifica as diferentes forças de oscilador: a que ocorre em 500 nm, com força de oscilador igual a 0,080, possui 61,2% da primeira configuração, enquanto que na transição que ocorre em 489 nm, com  $f = 0,228$ , esta configuração tem peso igual a 39,6%. Na configuração *HOMO-1*  $\rightarrow$  *LUMO+1*, majoritária na transição com maior força de oscilador,  $S_0 \rightarrow S_4$ , a indução do efeito “*push-pull*” cria um caminho preferencial para o deslocamento da densidade eletrônica, Figura 12. A Tabela 2 contém alguns parâmetros importantes neste estudo.

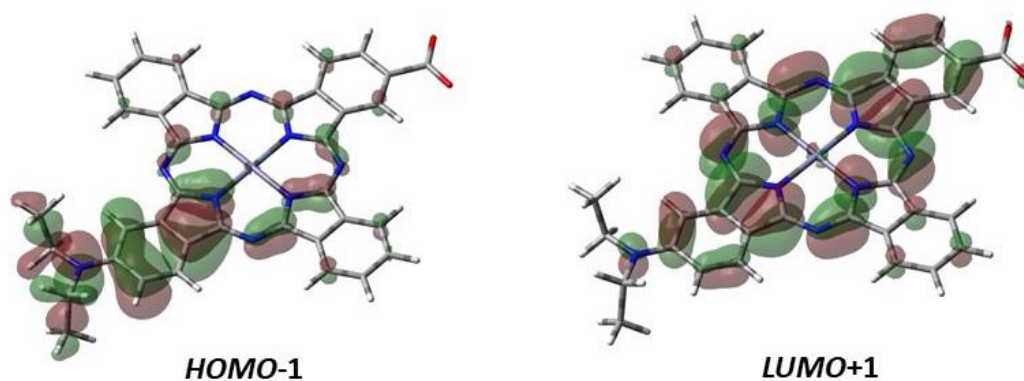
**Tabela 2.** Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda X do espectro da FtZn(II) *push-pull* 1. Resultados obtidos usando cálculos *TD-DFT*.

Estados	<i>f</i>	E (eV)	$\lambda^*$ (nm)	Configurações	Peso (%)
<b>S<sub>3</sub></b>	0,0802	2,477	500	<i>HOMO-1</i> → <i>LUMO</i>	61,2
				<i>HOMO-1</i> → <i>LUMO+1</i>	38,8
<b>S<sub>4</sub></b>	0,2282	2,537	489	<i>HOMO-1</i> → <i>LUMO</i>	39,6
				<i>HOMO-1</i> → <i>LUMO+1</i>	60,4

\* Valores aproximados.

Fonte: O autor.

**Figura 12.** Orbitais moleculares *HOMO-1* (OM 177) e *LUMO+1* (OM 180), associados às transições  $S_0 \rightarrow S_3$  e  $S_0 \rightarrow S_4$ , obtidos por simulação, para a FtZn(II) *push-pull* 1 em DMSO.

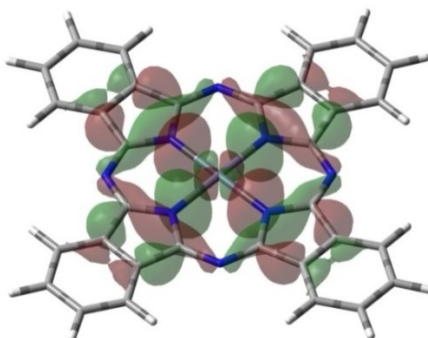


Fonte: O autor.

Observa-se ainda em ambos os casos, uma pequena participação do centro metálico, sobretudo nos estados antiligantes.

Há uma condição similar na Ftalocianina de Zinco (II), que poderia insinuar a “localização” da banda X. No entanto, muito provavelmente em razão da elevada simetria desta molécula, as duas transições correspondentes ( $S_0 \rightarrow S_3$ , exclusivamente *HOMO-1*→*LUMO*, e  $S_0 \rightarrow S_4$ , exclusivamente *HOMO-1*→*LUMO+1*), são degeneradas, ocorrendo em 400 nm com força de oscilador nula. O OM *HOMO-1* possui forte caráter não ligante, decorrente da superposição entre os orbitais dos nitrogênios pirrólicos e o orbital  $d_{x^2-y^2}$  do  $Zn^{2+}$ , Figura 12. A transição eletrônica deste orbital molecular tanto para o *LUMO* como para o *LUMO+1* é incompatível, em virtude da ortogonalidade dos orbitais envolvidos (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989; TURRO, 1991), o que justifica a força de oscilador nula prevista para ambas as transições.

**Figura 13.** Representação do orbital molecular *HOMO-1* (OM 146), da Ftalocianina de Zinco (II).



Fonte: O autor.

Por outro lado, o orbital molecular *HOMO-1* presente na banda intermediária observada na FtZn(II) *push-pull* 1, possui caráter  $\pi$  “contaminado” pelo caráter não ligante, resultado da participação do orbital atômico  $p_z$  localizado no nitrogênio do grupo dietilamino (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989; TURRO, 1991). Já o *LUMO* e o *LUMO+1* são puramente  $\pi^*$ . Isto acarreta na menor força de oscilador da transição  $S_0 \rightarrow S_3$ , já que 61,2% do seu peso provém da configuração *HOMO-1*  $\rightarrow$  *LUMO* e também verifica a influência que o sistema *push-pull* exerce sobre a fotofísica da molécula em si, possibilitando a existência de novos estados excitados com direcionamento da densidade de carga.

Quanto à banda B, com base nos dados da simulação, a inclusão do sistema “*push-pull*” não resultou em deslocamento significativo em comparação com a FtZn(II), Figura 9, já que seu máximo de absorção ocorre em 321 nm, no espectro eletrônico simulado. Por outro lado, a inclusão do sistema “*push-pull*” acarretou em um efeito hipsocrômico, constatado pelo menor valor do coeficiente de extinção molar ( $\log \epsilon = 4,978$ ). A banda B, para este derivado, compreende um conjunto bem complexo de transições eletrônicas, muitas de baixa ou nula probabilidade, que se estende até 445 nm. Na faixa de comprimentos de onda em que foi feita a simulação, constata-se a existência de oito (08) transições mais importantes (com  $f > 0,07$ ), sendo todas elas de caráter  $\pi, \pi^*$ , que envolvem números expressivos de configurações. Destas, as de maior intensidade ocorrem em 316 nm e 318 nm, Tabela 3. Seguem-se a estas duas transições, quatro outras com energias de transição muito próximas entre si.

**Tabela 3.** Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda B do espectro da FtZn(II) *push-pull* 1. Resultados obtidos usando cálculos *TD-DFT*.

Estado excitado <sup>#</sup>	<i>f</i>	$\lambda^*$ (nm)	Configurações <sup>**</sup>	Peso (%)
<b>S<sub>23</sub></b> (08)	0,3426	326	<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO</i>	8,8
			<b><i>HOMO-9</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>36,7</b>
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>10,0</b>
			<i>HOMO-7</i> → <i>LUMO</i>	7,0
			<b><i>HOMO-7</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>19,3</b>
			<b><i>HOMO</i>→<i>LUMO+4</i></b>	<b>13,3</b>
<b>S<sub>24</sub></b> (08)	0,3395	324	<i>HOMO-12</i> → <i>LUMO+1</i>	8,7
			<i>HOMO-11</i> → <i>LUMO+1</i>	7,4
			<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO</i>	9,9
			<b><i>HOMO-9</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>18,1</b>
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>11,0</b>
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>29,9</b>
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+5</i>	8,9
<b>S<sub>25</sub></b> (07)	0,2395	323	<i>HOMO-12</i> → <i>LUMO</i>	6,2
			<b><i>HOMO-11</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>16,3</b>
			<b><i>HOMO-9</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>54,3</b>
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	6,3
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+5</i>	7,8
<b>S<sub>26</sub></b> (05)	0,3271	320	<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	7,7
			<b><i>HOMO-8</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>33,8</b>
			<b><i>HOMO</i>→<i>LUMO+5</i></b>	<b>50,7</b>
<b>S<sub>27</sub></b> (09)	0,0839	319	<b><i>HOMO-12</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>13,5</b>
			<b><i>HOMO-11</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>29,0</b>
			<b><i>HOMO-11</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>26,8</b>
			<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO+1</i>	6,5
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+5</i>	8,5
<b>S<sub>28</sub></b> (10)	0,498	318	<b><i>HOMO-10</i>→<i>LUMO</i></b>	<b>25,1</b>
			<b><i>HOMO-10</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>12,9</b>
			<b><i>HOMO-9</i>→<i>LUMO+1</i></b>	<b>11,4</b>
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	7,0
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	7,6
			<b><i>HOMO</i>→<i>LUMO+5</i></b>	<b>24,6</b>
<b>S<sub>29</sub></b> (06)	0,4228	316	<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO+1</i>	6,5
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	8,1
			<b><i>HOMO</i>→<i>LUMO+6</i></b>	<b>73,8</b>

<sup>#</sup> Em parêntesis está o número total de configurações de cada estado.

<sup>\*\*</sup> Configurações com peso maior que 5%.

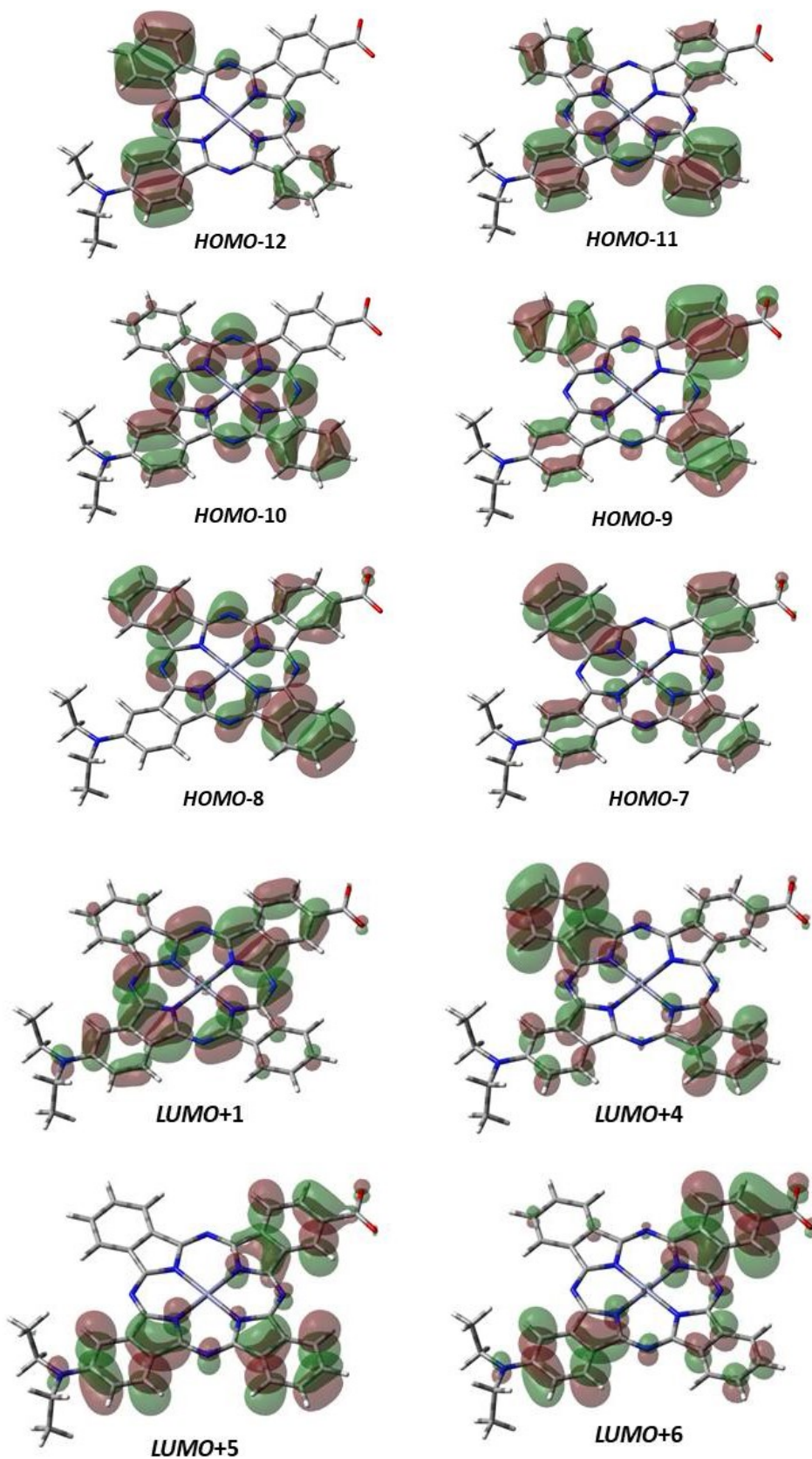
\* Valores aproximados.

Fonte: O autor.

A Figura 14 apresenta todos os orbitais moleculares envolvidos nas transições mais importantes que ocorrem na banda B, com peso maior que 10%, exceto orbitais *HOMO* e *LUMO*, que já estão representados na Figura 11. O detalhamento do papel destas transições será alvo de pesquisas futuras.



**Figura 14.** Orbitais moleculares relacionados às transições da banda B (Tabela 3). Simulações teóricas referentes à FtZn(II) *push-pull* 1 solvatada em DMSO.



Fonte: O autor.

A partir do estudo dos parâmetros da Tabela 3 e da figura anterior, observa-se que as configurações mais expressivas de cada estado excitado envolvem orbitais moleculares cada vez mais distantes entre si, por exemplo, no  $S_{23}$ :  $HOMO-9 \rightarrow LUMO$ ; no  $S_{24}$ :  $HOMO-8 \rightarrow LUMO+1$ ; no  $S_{25}$ :  $HOMO-9 \rightarrow LUMO+1$ ; no  $S_{26}$ :  $HOMO \rightarrow LUMO+5$ ; no  $S_{27}$ :  $HOMO-11 \rightarrow LUMO$ ; no  $S_{28}$ :  $HOMO \rightarrow LUMO+5$  e no  $S_{29}$ :  $HOMO \rightarrow LUMO+6$ .

Isto corrobora com os resultados elucidados por Bragg, o qual evidenciou que quanto menor é o comprimento de onda, isto é, quando mais energética é a radiação que incide sobre o corpo (substância), maior também é a distância (diferença de energia) entre os níveis de energia envolvidos no “salto” do elétron. Sendo que na medida em que o  $\lambda$  diminui, o orbital molecular de origem do “salto do elétron” é cada vez mais interno até certo ponto (EISBERG e RESNICK, 1974), por exemplo, nos estados  $S_{23}$ ,  $S_{24}$ ,  $S_{25}$  e  $S_{27}$  em que se nota uma distância crescente entre os orbitais destas configurações, não envolvendo o orbital  $HOMO$ . Uma vez que ainda há o aumento da energia e não é mais favorável (viável energeticamente) excitar elétrons de camadas internas, o “salto” do elétron passa a ser de um nível superficial, por exemplo,  $HOMO$  ou  $HOMO-1$ , para orbitais antiligantes de energia muito elevada, por exemplo,  $LUMO+5$  e  $LUMO+6$ , como se pode observar nos estados  $S_{26}$ ,  $S_{28}$  e  $S_{29}$ .

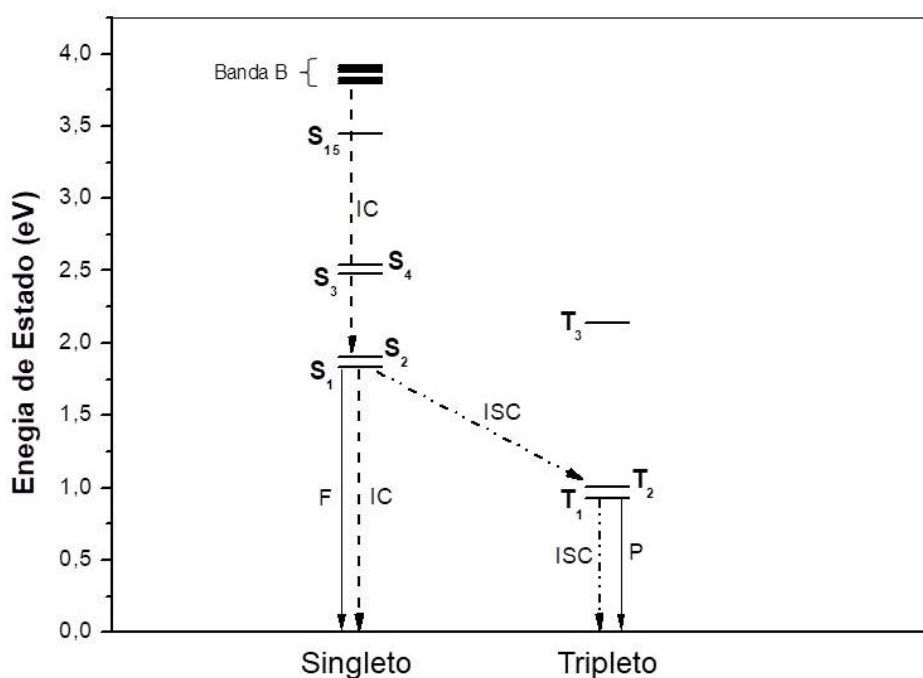
As bandas Q, X e B são constituídas por transições entre configurações do tipo singleto, isto é, não sofrem alteração do spin eletrônico. Isto permite inferir que, para este sistema, os elétrons (configuração eletrônica) decaem até o estado  $S_1$  predominantemente por meio de conversão interna ( $IC$ ).

Tendo realizado a análise do espectro de absorção UV-vis deste composto, seguindo procedimento similar ao usado no estudo da Ftalocianina de Zinco (II), procedeu-se também a uma avaliação dos processos fotofísicos associados à desexcitação FtZn(II) *push-pull* 1 em DMSO, e do papel do sistema “*push-pull*” adotado neste composto. Um diagrama de energia envolvendo os estados excitados singleto e tripleto foi então construído, e os OM envolvidos analisados.

O diagrama de energia a seguir evidencia que a população do estado  $T_1$ , por cruzamento entre sistemas, é um processo plenamente viável.



**Figura 15.** Diagrama de energias contendo os estados excitados mais relevantes da FtZn(II) *push-pull* 1 em DMSO obtido por simulação.



Fonte: O autor.

Enquanto que o estado  $S_1$  envolve uma transição  $HOMO \rightarrow LUMO$ , para o estado  $T_2$  a transição observada é  $HOMO \rightarrow LUMO+1$ , o que garante a diferença de simetria orbital necessária para viabilizar o cruzamento entre sistemas (ISC) (EL SAYED, 1963), além do fato de que a diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_2$  é de 0,829 eV (80 kJ/mol). Por conversão interna (IC), o estado  $T_1$  tende a ser eficientemente populado a partir do  $T_2$ . O estado  $T_1$  é majoritariamente (92,2%)  $HOMO \rightarrow LUMO$ . Tendo em vista a inserção do grupo dietilamino, a desativação por conversão interna a partir do  $S_1$  pode também sofrer algum incremento.

#### 6.4. Ftalocianina de Zn(II) *push-pull* 2

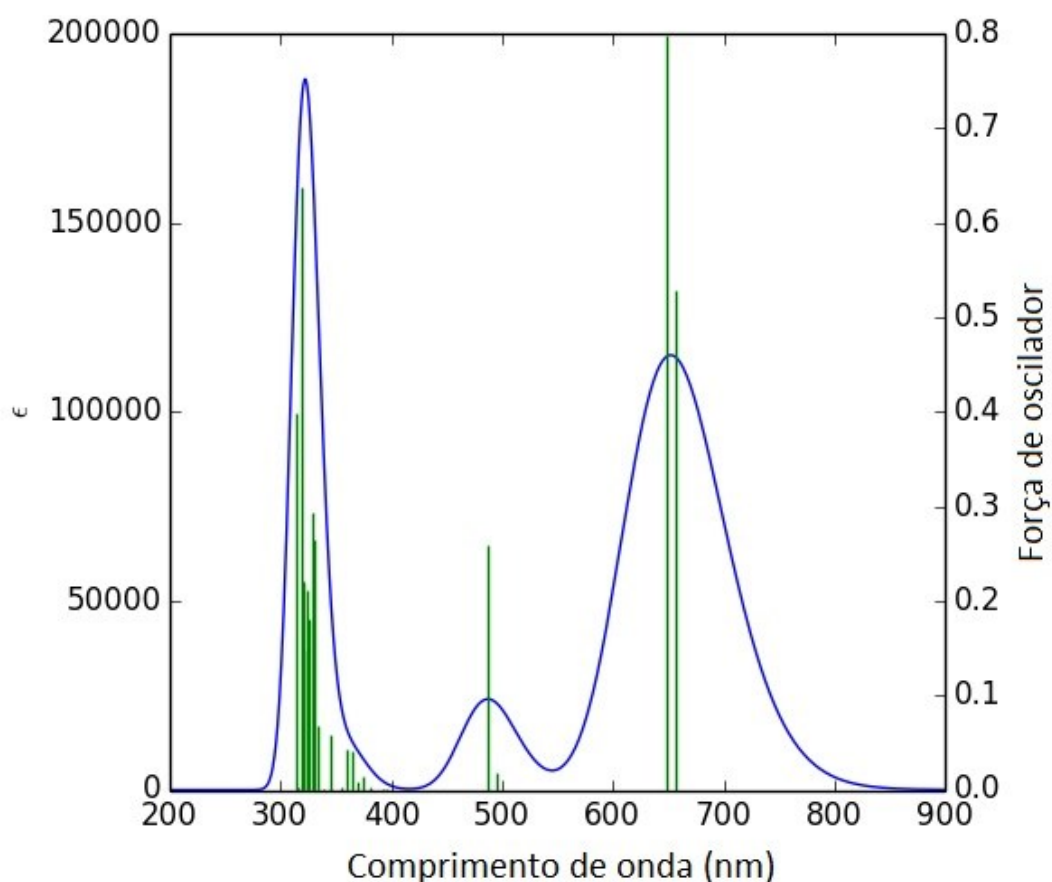
Uma vez que já foi estudado concisamente a influência de um grupo doador animo-alifático na fotofísica da FtZn(II) *push-pull* 1, o estudo da influência de um doador animo-aromático é de grande importância, não só para elucidar o comportamento de um novo derivado, mas também para comparar suas propriedades.

Por isso, os substituintes periféricos empregados no segundo derivado simulado foram o carboxilato e a anilina como acceptor e doador de carga, respectivamente.

A anilina, precursora do grupo aminobenzeno, apresenta basicidade relativamente elevada, por ser uma amina aromática, e por isto possui tendência de doação de carga (BRUICE, 2006). Um aspecto importante neste derivado é, como também observado para o *push-pull* 1, o emprego do substituinte carboxilato, o que possibilita o ancoramento do sensibilizador ao TiO<sub>2</sub> (ARAÚJO et al., 2015). O estudo comparativo entre alguns grupos aceptores de carga foi desenvolvido paralelamente, porém não será discutido neste trabalho.

Na Figura 16 está contido o espectro UV-vis simulado para a FtZn(II) *push-pull* 2 juntamente com a representação das transições eletrônicas (barras verticais).

**Figura 16.** Espectro de absorção UV-vis obtido por simulação empregando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (*TD-DFT*), para o composto FtZn(II) *push-pull* 2, em DMSO.



Fonte: O autor.

Assim como no espectro da FtZn(II) *push-pull* 1 ocorreu o surgimento de uma nova banda, devido à inserção de grupos periféricos (Figura 10), no espectro da FtZn(II) *push-pull* 2 ficou evidente a presença desta banda, a banda X. Além disso, na Figura 15 se encontram bem definidas as bandas triviais da Ftalocianina, que são a banda Q e a banda B, indicando absorção de energia na região do vermelho e do azul, respectivamente. Ainda na figura anterior, nota-se que o coeficiente de extinção molar da banda B apresenta maior valor em relação ao da banda Q, similarmente ao que foi observado para o primeiro derivado.

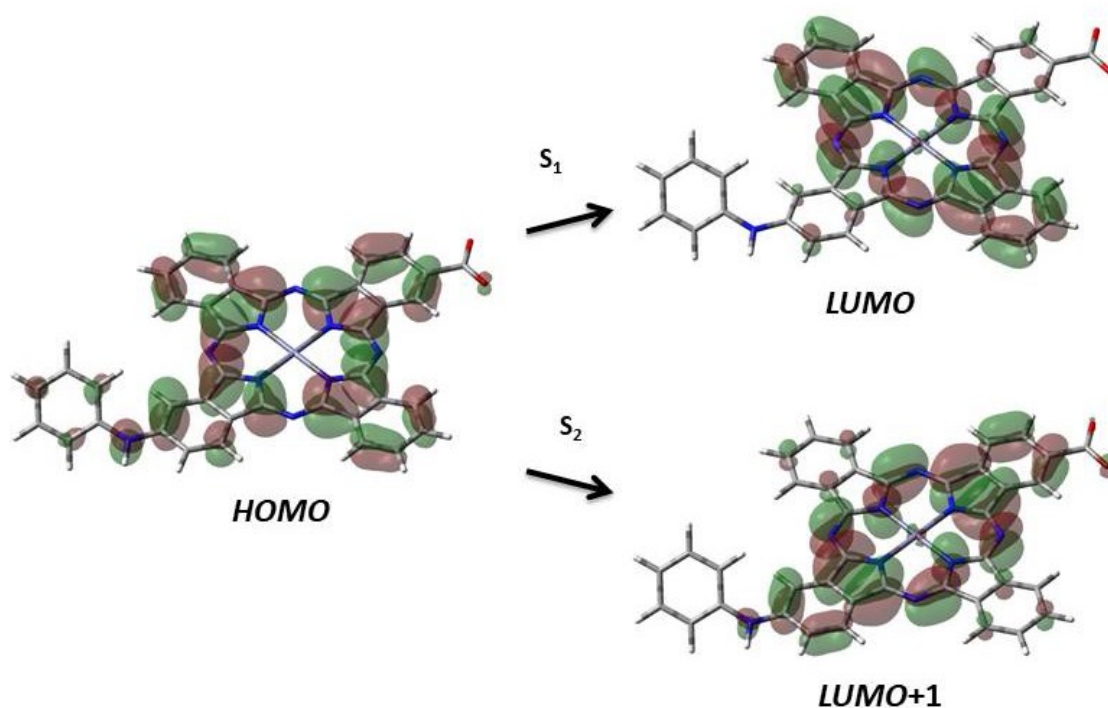
A título de comparação, nota-se que, em relação à Ftalocianina de Zinco (II), o novo sistema *push-pull* causou um deslocamento batocrômico de 21 nm na banda Q e de 3 nm na banda B. Entretanto, quando comparados com o espectro da FtZn(II) *push-pull* 1 (Figura 10), os deslocamentos são de 3 nm, 5 nm e 2 nm em relação às bandas Q, X e B, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos para este derivado, a banda Q apresenta máximo em 651 nm ( $\log \varepsilon = 4,737$ ) e nela se observa o desdobramento das transições  $Q_x$  e  $Q_y$ , similarmente ao que foi observado para a FtZn(II) *push-pull* 1, porém com uma diferença de energia de 0,0238 eV (2,28 kJ/mol). Esse deslocamento espectral observado, de natureza batocrômica, e a menor diferença entre  $S_1$  e  $S_2$ , em comparação com a FtZn(II) *push-pull* 1 é facilmente explicado pelo aumento da deslocalização eletrônica do sistema  $\pi$ , em virtude da inclusão dos grupos aminobenzênio. Este fenômeno tende a reduzir a diferença de energia entre os estados excitados, pois o maior número de orbitais  $p_z$  oriundos dos átomos de carbono e nitrogênio, combinados na geração dos orbitais moleculares, tende a causar o surgimento de níveis de energia intermediários.

O primeiro estado excitado que constitui essa banda é o  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) com força de oscilador  $f = 0,529$  e energia de 1,886 eV (185,05 kJ/mol), sendo que a transição  $HOMO \rightarrow LUMO$  (OM 182  $\rightarrow$  OM 183) é a única componente do  $S_1$ . Já o segundo estado excitado,  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ :  $HOMO \rightarrow LUMO+1$ ), apresenta um valor para energia de 1,910 eV (183,36 kJ/mol) e para a força de oscilador de  $f = 0,798$ , ou seja, 51% maior em relação ao valor da  $Q_x$ , o que também foi observado de maneira análoga para o derivado anterior (FtZn(II) *push-pull* 1). Uma vez que os valores de  $f$  são considerados como estimativa da probabilidade da ocorrência de um determinado estado excitado, essa discrepância fornece indícios de que a população do estado  $S_2$  é mais provável

do que a do  $S_1$ , devido, principalmente, ao eixo formado pelo sistema *push-pull* que estabelece uma direção preferencial para o deslocamento da carga. Para melhor visualização dos resultados, na Figura 17 estão as representações dos orbitais moleculares associados à banda Q.

**Figura 17.** Orbitais moleculares *HOMO* (OM 182), *LUMO* (OM 183) e *LUMO+1* (OM 184), associados às transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ , obtidos por simulação, para a FtZn(II) *push-pull* 2 em DMSO.



Fonte: O autor.

Analisando a imagem anterior, verifica-se que a banda Q é constituída de transições eletrônica do tipo  $\pi, \pi^*$ , nas quais há não só um rearranjo da densidade de carga sobre o macrociclo, mas também uma ligeira participação dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do  $Zn^{2+}$  nos orbitais antiligantes. Isto também foi observado para o primeiro derivado. Observa-se ainda que, na transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , ocorre completa transferência de carga do orbital não ligante  $p_z$  localizado sobre o nitrogênio do grupo aminobenzeno e que parte da carga que está sobre os anéis aromáticos do eixo x sofre um deslocamento para a região central do macrociclo. Diferentemente do  $S_1$ , no  $S_2$  a carga se deposita sobre o eixo *push-pull*, de modo que o sítio acceptor acomoda parte da densidade de carga, restando pouca densidade de carga sobre os anéis aromáticos do eixo y.

Todavia, a banda X apresenta máximo de absorção em  $\lambda = 487$  nm ( $\log \varepsilon = 4,192$ ) e é predominantemente constituída por um único estado excitado, o  $S_0 \rightarrow S_4$  (487 nm), com força de oscilador de 0,259 e energia de 2,546 eV (244,42 kJ/mol). O outro estado excitado que também faz parte desta banda,  $S_0 \rightarrow S_3$  (495 nm), apresenta baixíssima força de oscilador  $f = 0,0177$ , o que sugere baixa probabilidade de ocorrência, portanto, este estado pouco influencia na configuração eletrônica desta banda. Ambos estados englobam transições do tipo  $\pi, \pi^* + \alpha_2(n, \pi^*)$ , tais são:  $HOMO-1 \rightarrow LUMO$  e  $HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$ , porém com pesos diferentes para cada estado, similarmente ao que foi observado para a FtZn(II) *push-pull* 1. A Tabela 4 contém os resultados obtidos teoricamente e a Figura 18 contém as representações dos orbitais citados.

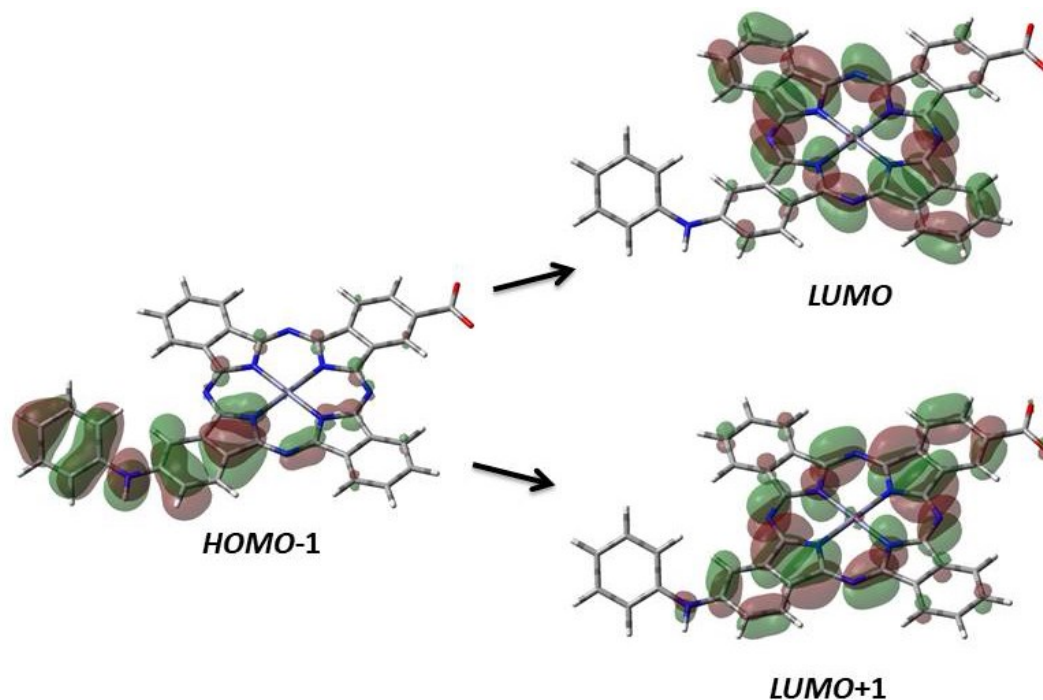
**Tabela 4.** Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda X do espectro da FtZn(II) *push-pull* 2. Resultados obtidos usando cálculos *TD-DFT*.

Estado Excitado	$f$	E (eV)	$\lambda^*$ (nm)	Configurações	Pesos (%)
<b>S<sub>3</sub></b>	0,0177	2,505	495	$HOMO-1 \rightarrow LUMO$	36,5
				$HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$	63,5
<b>S<sub>4</sub></b>	0,2593	2,546	487	$HOMO-1 \rightarrow LUMO$	64,5
				$HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$	35,5

\*Valores aproximados.

Fonte: O autor.

**Figura 18.** Orbitais moleculares *HOMO-1* (181), *LUMO* (183) e *LUMO+1* (184), transições  $S_0 \rightarrow S_3$  e  $S_0 \rightarrow S_4$ . Simulação para a FtZn(II) *push-pull* 2 em DMSO.



Fonte: O autor.

Esse resultado, inverso do que foi observado para o primeiro derivado, ou seja, um maior peso para  $HOMO-1 \rightarrow LUMO$  ( $S_4$ ), pode ser justificado pelo fato de que o anel aromático, tendo maior número de orbitais atômicos  $p_z$  disponíveis para superposição, proporciona um caráter  $\pi$  predominante em relação ao caráter não ligante do orbital  $p_z$  sobre o nitrogênio para estas transições, conseqüentemente  $\alpha_1 > \alpha_2$ . A compatibilidade da simetria orbital é um aspecto fundamental para favorecer a ocorrência de uma transição eletrônica e, neste caso, orbitais com caráter  $\pi$  majoritário sofrerão superposição mais facilmente com outros  $\pi$  ou  $\pi^*$ ; já orbitais moleculares contaminados por orbitais atômicos não ligantes ( $\pi + \alpha n$ ) tendem a sofrer superposição com orbitais de maior energia ou de simetria semelhante. Por isso, a transição  $HOMO-1 \rightarrow LUMO$  apresenta maior peso no  $S_4$  da FtZn(II) *push-pull* 2 e aquela  $HOMO-1 \rightarrow LUMO+1$  tem maior peso no  $S_4$  da FtZn(II) *push-pull* 1.

Ainda de acordo com os resultados, verifica-se que a banda B desse derivado apresenta alto grau de complexidade uma vez que é constituída por oito (08) principais estados excitados bem próximos em energia, esses possuem  $f > 0,07$ . É válido ressaltar que os níveis desta banda não são degenerados, bem como foi verificado

para a FtZn(II) *push-pull* 1. As transições mais significativas desta banda estão localizadas em 315 nm e 318 nm. O seu máximo de absorção se localiza em 323 nm ( $\log \varepsilon = 4,993$ ), portanto, um deslocamento e efeito batocrômico, e um deslocamento batocrômico e efeito hipsocrômico em relação à mesma banda da FtZn(II) e da FtZn(II) *push-pull* 1, respectivamente.

Ao considerar que os parâmetros empregados nos cálculos foram os mesmos, infere-se que os deslocamentos dos máximos de absorção, não só da banda B, mas também da Q e da X é consequência direta da presença destes grupos periféricos. A Tabela 5 contém os parâmetros pertinentes à essa banda, por exemplo, comprimento de onda, energia e configurações de orbitais. Na Figura 19 estão as representações dos orbitais moleculares participantes destes estados.

**Tabela 5.** Parâmetros associados aos estados excitados que constituem a banda B do espectro da FtZn(II) *push-pull* 2 em DMSO. Resultados obtidos empregando metodologia *TD-DFT*.

<b>Estado<sup>#</sup></b>	<b><i>f</i></b>	<b><math>\lambda^{**}</math> (nm)</b>	<b>Configurações*</b>	<b>Peso (%)</b>
<b>S<sub>22</sub> (05)</b>	0,265	330	<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO</i>	10,2
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>36,7</b>
			<i>HOMO-7</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>42,9</b>
<b>S<sub>23</sub> (08)</b>	0,292	329	<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO</i>	<b>40,0</b>
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	6,5
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+4</i>	<b>36,8</b>
<b>S<sub>24</sub> (08)</b>	0,180	326	<i>HOMO-12</i> → <i>LUMO</i>	9,8
			<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO</i>	<b>18,6</b>
			<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>49,9</b>
			<i>HOMO-7</i> → <i>LUMO+1</i>	7,4
<b>S<sub>25</sub> (04)</b>	0,211	324	<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO</i>	<b>30,7</b>
			<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO+1</i>	21,2
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	8,2
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+4</i>	39,9
<b>S<sub>26</sub> (02)</b>	0,148	323	<i>HOMO</i> → <i>LUMO+5</i>	<b>96,5</b>
<b>S<sub>27</sub> (07)</b>	0,221	320	<i>HOMO-14</i> → <i>LUMO+1</i>	8,1
			<i>HOMO-12</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>40,5</b>
			<i>HOMO-12</i> → <i>LUMO</i>	8,7
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	11,1
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>24,0</b>
<b>S<sub>28</sub> (07)</b>	0,6374	318	<i>HOMO-14</i> → <i>LUMO</i>	<b>19,8</b>
			<i>HOMO-12</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>21,5</b>
			<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO</i>	<b>20,8</b>
			<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>23,3</b>
<b>S<sub>30</sub> (11)</b>	0,398	315	<i>HOMO-13</i> → <i>LUMO</i>	6,9
			<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO</i>	6,3
			<i>HOMO-10</i> → <i>LUMO+1</i>	<b>28,5</b>
			<i>HOMO-9</i> → <i>LUMO+1</i>	8,6
			<i>HOMO-8</i> → <i>LUMO</i>	7,4
			<i>HOMO</i> → <i>LUMO+6</i>	<b>27,5</b>

# Em parêntesis está o número total de configurações de cada estado.

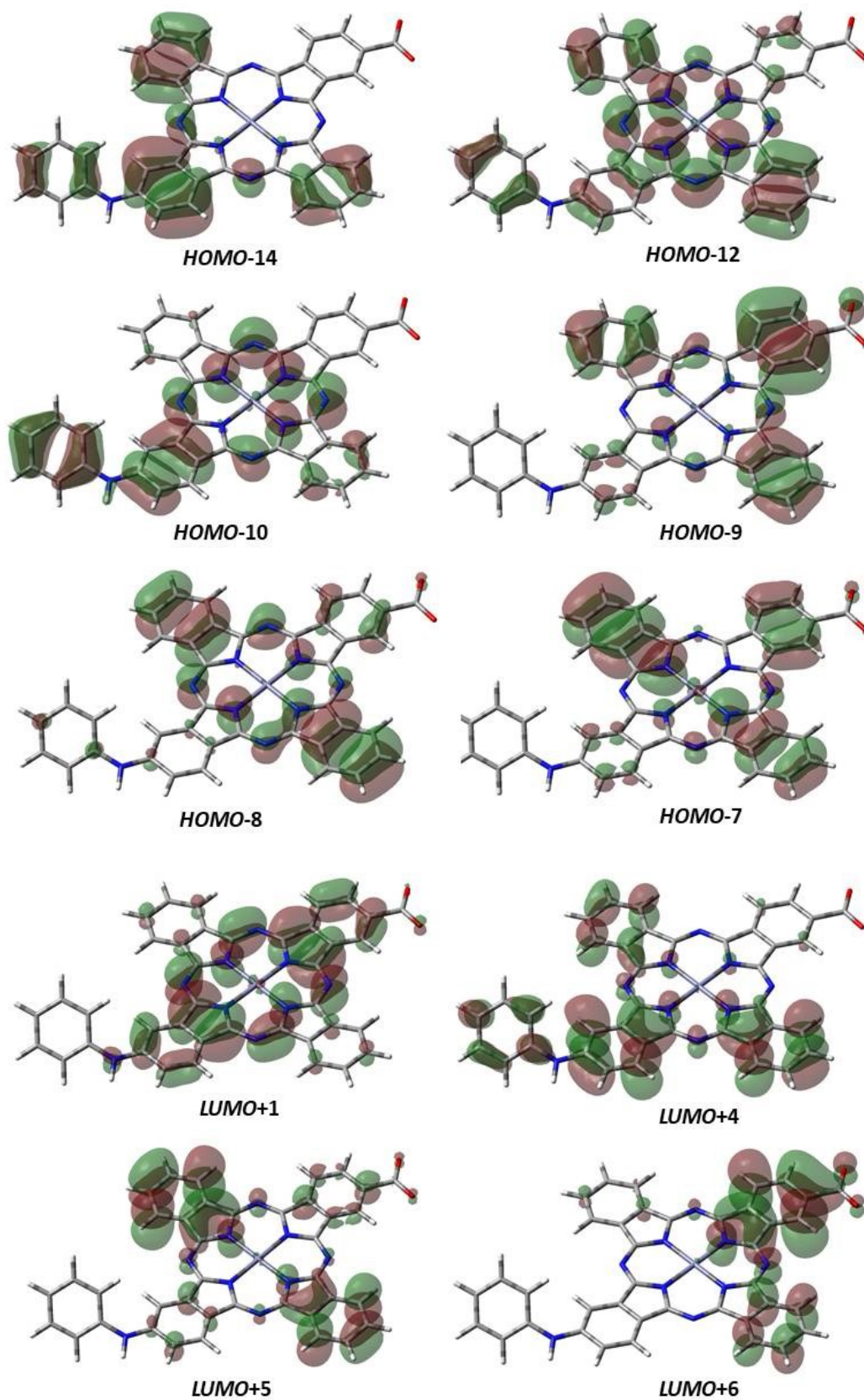
\* Transições eletrônicas com peso maior do que 5%.

\*\* Valores aproximados.

Fonte: O autor.



**Figura 19.** Orbitais moleculares relacionados às transições da banda B (Tabela 2). Simulações teóricas referentes à FtZn(II) *push-pull* 2 solvatada em DMSO.

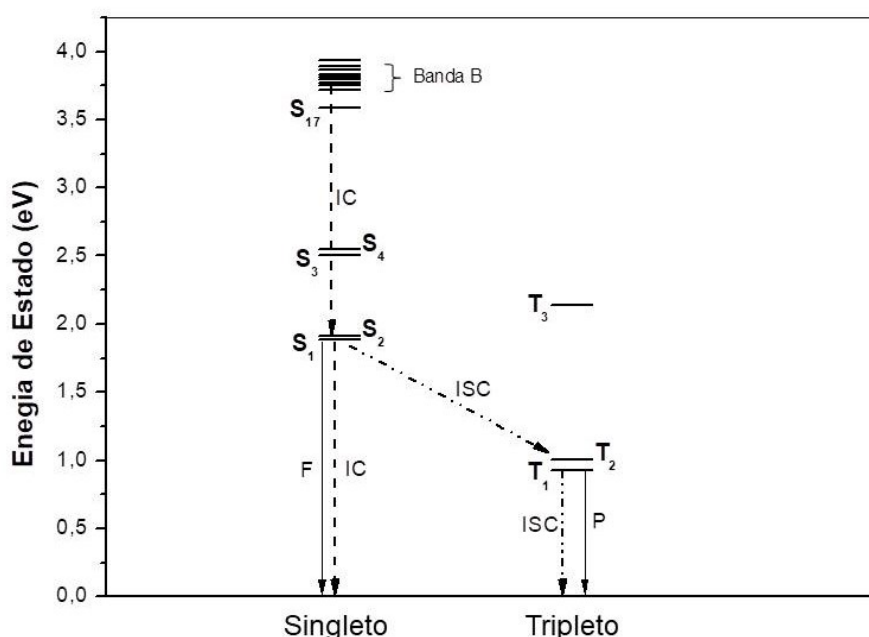


Fonte: O autor.

Analisando a Figura 19, é possível verificar que, devido às suas configurações de orbitais, as transições de maior relevância associadas à banda B são típicas  $\pi, \pi^*$  e ocorrem mediante a reorganização da densidade eletrônica sobre o macrociclo. Verifica-se também que há uma ligeira participação dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do centro metálico na superposição que origina alguns dos orbitais moleculares presentes na figura anterior, por exemplo, *HOMO-7* e *LUMO+1*. Similarmente ao que foi verificado para a banda B do primeiro derivado. Ainda estudando os dados das Tabelas 3 (página 62) e 5, têm-se indícios de que na região espectral da banda B ocorre um maior número de transições eletrônicas e configurações de orbitais, muito provavelmente, devido à energia elevada desta banda que é capaz de excitar elétrons de níveis mais internos e, também, à compatibilidade entre a simetria orbital desses com aqueles mais externos, por exemplo, *LUMO* e *LUMO+1*, que permitem a ocorrência dessas transições eletrônicas.

Para compreender melhor sobre a desexcitação deste derivado, o diagrama de energias, Figura 20, foi elaborado a partir dos resultados obtidos teoricamente. O diagrama contém os estados excitados mais significativos para o estudo em questão.

**Figura 20.** Diagrama de energias contendo os estados excitados mais relevantes da FtZn(II) *push-pull* 2 em DMSO obtido por simulação.



Fonte: O autor.

De acordo com o diagrama anterior, verifica-se que o estado adjacente ao  $S_1$  é o  $T_2$  apresentando energia de 1,009 eV (96,89 kJ/mol), ou seja, uma diferença de 0,877 eV (84,19 kJ/mol). Essa diferença de energia considerável é um dos fatores que favorece a população dos estados tripleto, pois quanto maior é a diferença de energia, menos provável é o sistema retornar (permanecer) ao estado excitado anterior, principalmente devido à instabilidade dos estados excitados. Outro fator que dá indícios do fenômeno de *ISC* é a diferença de simetria que existe entre as configurações que compõem esses estados, porque no  $S_1$  a configuração predominante é *HOMO*→*LUMO* (100%), já no  $T_2$  a transição *HOMO*→*LUMO*+1 é a principal componente com um peso de 95,4%. Além disso, uma vez que o  $T_2$  é populado, o  $T_1$  é atingido por conversão interna e em seguida retorna ao estado fundamental singleto por fosforescência, sendo que uma pequena porcentagem da desexcitação pode também ocorrer por *ISC* (sem emissão de fótons) ao retornar ao  $S_0$ . É válido mencionar que a configuração majoritária no  $T_1$  é *HOMO*→*LUMO* (92,7%) e que apresenta pequeno grau de contaminação pela configuração *HOMO*-1→*LUMO* (2,3%).

Ao comparar o diagrama da Figura 20 com aquele da Figura 15, nota-se que a diferença de energia entre  $S_1$  e  $S_2$  é menor para a FtZn(II) *push-pull* 2, o que pode ser consequência do maior número de orbitais atômicos disponíveis que são compatíveis para originar esses estados, gerando assim níveis intermediários, como explicado na análise da banda Q deste derivado.

Por fim, para melhor visualização de alguns parâmetros discutidos neste trabalho, a Tabela 6 sintetiza a maior parte dos resultados obtidos, ao menos os mais significativos para a continuidade deste estudo.

**Tabela 6.** Resumo dos principais resultados e parâmetros obtidos neste estudo

Composto	Máximos de absorção (nm), força de oscilador $f$ e $\log \epsilon$							ISC
	$Q_{\max}$ /nm ( $\log \epsilon$ )	$Q_{\max}^1$ /nm	Banda Q		$\Delta E_{(Q_y-Q_x)}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Banda X /nm ( $\log \epsilon$ )	Banda B /nm ( $\log \epsilon$ )	
			$Q_x$ /nm ( $f$ )	$Q_y$ /nm ( $f$ )				
FtZn(II)	630 (4,717)	672	630 (0,643)	630 (0,643)	0,00	-----	320 (5,012)	Sim
<i>Push-pull 1</i>	654 (4,723)	697	675 (0,500)	650 (0,789)	6,62	492 (4,344)	321 (4,978)	Sim
<i>Push-pull 2</i>	651 (4,737)	694	657 (0,530)	649 (0,798)	2,28	487 (4,192)	323 (4,993)	Sim

<sup>1</sup> Estimativa do máximo de absorção experimental da banda Q, com base no desvio teórico-experimental calculado para a Ftalocianina de Zinco (II);

## 7. CONCLUSÃO

Na simulação da Ftalocianina de Zinco(II), a estrutura de menor energia foi simulada de maneira satisfatória. A pequena discrepância observada entre os resultados teóricos obtidos para  $\lambda_{m\acute{a}x}$  e os dados experimentais, demonstra a confiabilidade da metodologia *DFT* para simular a posição espectral das bandas de absorção B e Q, sendo o erro relativo de 6,5% e 7,2% respectivamente. Considerando que este erro relativo se propague de forma idêntica para os derivados estudados, torna-se assim possível estimar o valor aproximado a ser esperado em medidas experimentais.

A respeito dos valores calculados para os coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ) relativos à banda B, verifica-se que são muito maiores do que o valor experimental descrito para a FtZn(II). Todavia, o erro para o  $\epsilon$  da banda Q está dentro do aceitável. Por outro lado, a existência da banda X, sua posição e sua magnitude foram descritas de forma bastante aceitável. Com isso, essa metodologia é limitada para a descrição deste parâmetro especificamente em baixos comprimentos de onda do espectro.

A partir da metodologia empregada e do estudo dos orbitais moleculares foi possível também justificar a ocorrência do processo de cruzamento entre sistemas na Ftalocianina de Zinco (II) e, por extensão, estimar a ocorrência deste processo fotofísico nos derivados estudados.

Além disso, o estudo dos sistemas *push-pull* foi de grande importância, pois a partir dele verificou-se que os grupos dietilamino e aminobenzênio são bons doadores de carga e que para a futura aplicação visada para estes compostos os sistemas *push-pull* podem melhorar o desempenho das Ftalocianinas como corantes fotorreceptores e fotossensibilizadores.

Desta forma, pode-se afirmar que a metodologia *DFT* juntamente com o protocolo utilizado apresenta bom desempenho em simular e otimizar macroestruturas orgânicas com elevado grau de instauração, bem como estimar a posição das bandas do espectro de absorção eletrônico correspondente aos derivados estudados.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, D. M. S., UENO L. T., PATROCINIO, A. O. T., MACHADO, A. E. H. Evaluation of the Photophysics of Four Ru(II) Phthalocyanine/TiO<sub>2</sub> (Anatase) Complexes Using DFT Methods. *Revista Processos Químicos*, v. 9, p. 73-76, 2015.

ARAÚJO, D. M. S. Transferência de carga fotoinduzida entre derivados de ftalocianina e um fragmento da anatase. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química, 2017.

BECKE, A. D., A new inhomogeneity parameter in density-functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 6, 1998.

BECKE, A. D., Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, 18A301, 2014.

BEREZIN, B. D., *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, Chichester, Ed. John Wiley & Sons, 1981.

BERG, J. M., TYMOCZKO, J. L., STRYER, L., *Bioquímica*, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 2008.

BLANKENSHIP, R. E., *Molecular Mechanism of Photosynthesis*, Tempe, Ed. Wiley Blackwell, 1ª ed, 2002.

BOS, F., Optimization of spectral coverage in an eight-cell oscillator–amplifier dye laser pumped at 308 nm, *Applied Optics*, França, v. 20, n. 20, p. 3553-3556, 1981.

BRACKMANN, U., *Lambdachrome® Laser Dyes*, Goettingen, Ed. Lambda Physik GmbH, 3ª ed., 2000.

BRUICE, P. Y., *Química Orgânica vol.1 e 2*, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 4ª Ed., 2006.

CAI, Z.-L., SENDT, K., REIMERSA, J. R., Failure of density-functional theory and time-dependent density-functional theory for large extended  $\pi$  systems, *J. Chem. Phys.*, v. 117, n° 12, p. 5543 – 5549, 2002.

CHIN, Y., LIM, S. H., ZORLU, Y., AHSEN, V., KIEW, L. V., DUMOULIN, F., LEE, H. B., Improved Photodynamic Efficacy of Zn(II) Phthalocyanines via Glycerol Substitution, *PLoS ONE*, v. 9, n. 5, p. 1-11, 2014.

CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D., *Análise Instrumental*, Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2000.

CLAESSENS, C. G., HAHN, U., TORRES, T., Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. *The Chemical Record*, v. 8, p. 75–97, 2008.

DAVIS, K. C. M., *Molecular Association*, vol. 1, New York, Ed. Academic Press, p. 157, 1975.

EISBERG, R., RESNICK, R., *Física Quântica*, Santa Bárbara – Califórnia, Ed. El Sevier (Campus), 1974.

EL-SAYED, M. A., The Triplet state: Its radiative e nonradiative properties, *Acc. Chem. Res.*, v. 1, n° 1, p. 8-16, 1968.

EL-SAYED, M. A. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n° 12, p. 2834-2838, 1963.

EWING G. W., *Métodos Instrumentais de Análise Química*, vol. 1, São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1972.

FRANCA, M. D. et al., Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Zn(II) Phthalocyanine as Photocatalyst, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, p. 1094-1102, 2016.

FRANZEN, P. et al., Experimental and theoretical investigation of first hyperpolarizability in aminophenols, *Journal of Molecular Structure*, v. 892, p. 254-260, 2008.

FRISCH, M. J., et al., *Gaussian 09, Revision E.01*, Wallingford CT, Ed. Gaussian Inc, 2015.

GILBERT, A., BAGGOTT, J., *Essentials of Molecular Photochemistry*, Oxford, Ed. Blackwell Scientific Publications, 1991.

GLASER, M., et al., Electronic structure at transition metal phthalocyanine-transition metal oxide interfaces: Cobalt phthalocyanine on epitaxial MnO films, *The Journal of Chemical Physics*, v. 142, n. 10, 2015.

HANACK, M., HECKMANN, H., POLLEY, R., *Methods in Organic Chemistry*, Stuttgart, Ed. Thieme, 1998.

HARRIS, D. C. & BERTOLUCCI, M. D., *Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications: New York, 1989.

HUANG, J. D., KE, M. R., CHEN, S. F., PENG, X. H., ZHENG, Q. F., ZHENG, B. Y., YE, C. K., A tumor-targeted activatable phthalocyanine-tetrapeptide-doxorubicin conjugate for synergistic chemo-photodynamic therapy, *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 127, p. 200-209, 2017.

ISHII, K., KOBAYASHI, N., *The Porphyrin Handbook*, Amsterdam, Ed. Elsevier Science, 2003.

JACQUEMIN, D., WATHELET, V., PERPÈTE, E. A., ADAMO, C., Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules, *J. Chem. Theory Comput.*, v. 5, p. 2420–2435, 2009.

JAFFÉ, H. H., ORCHIN, M., *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, New York, Ed. John Wiley & Sons, 4<sup>a</sup> ed., 1996.



JONES, J. C., *A química dos elementos dos blocos d e f*, Porto Alegre, Ed. Bookman, 2002.

KADISH, K. M., SMITH, K. M. e GUILARD, R., *The Porphyrin Handbook*, San Diego, Ed. Academic Press, 2003.

KOHN, W., SHAM, L. J., Self-Consistent Equations including Exchange and correlation effects, *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.

KOSOWER, E. M., *An Introduction to Physical Organic Chemistry*, New York, Ed. Wiley, 1968.

KUZNETSOVA et al., Relationship between the Photochemical Properties and Structure of Porphyrins and Related Compounds. *Russ. J. Gen. Chem.*, v. 70, p. 133-140, 2000;

L'HER, M., PONDAVEM, A., *The Porphyrin Handbook*, Amsterdam, Ed. Elsevier Science, 2003.

LEVINE, I. N., *Quantum Chemistry*, New Jersey, Ed. Prentice Hall, 5<sup>a</sup> ed., 2000.

LINDER, S., TRESKE, U., KNUPFER, M., The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces, *Applied Surface Science*, v. 267, p. 62 – 65, 2013.

LOWER, S. K., EL-SAYED, M. A., The triplet state and molecular electronic processes in organic molecular, *Chem. Rev.*, v. 66, p. 199-241, 1966.

MACHADO, A. E. H., et al., Characterization and evaluation of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation, *International Journal of Photoenergy*, v. 2008, n. 2008, 12 p., 2008.

MACHADO, A. E. H., et al., Study of the spectroscopic properties and first hyperpolarizabilities of disperse azo dyes derived from 2-amino-5-nitrothiazole, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 199, p. 23-33, 2008.

MACHADO, A. E. H. et al., Synthesis and Spectroscopic Characterization of Two Tetrasubstituted Cationic Porphyrin Derivatives. *Molecules (Basel. Online)*, v. 16, p. 5807-5821, 2011.

MACHADO, A. E. H., et al., Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion, em: *Solar Radiation*, BABATUNDE, E. B. (edição), Rijeka, Ed. Intech, 2012.

MACHADO, A. E. H. et al., Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials; Case Study of TiO<sub>2</sub>. In: Segun Raphael Bello (Organizer). *Solar Radiation Applications*. 1<sup>st</sup> Ed, Rijeka: InTech Open, 2015, p. 87-118.

MACHADO, W. A., Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO<sub>2</sub>, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. 2016.

McRAE, E. G., Theory of solvent effects on molecular electronic spectra. Frequency shifts, *J. Phys. Chem.*, v. 61, n. 5, p. 562-572, 1957.

McWEENY, R; SUTCLIFFE, B. T., *Methods of molecular quantum mechanics*, London, Ed. Academic Press, 690 p., 1969.

MENDES, P. J., et al., Density Functional Theory Calculations on Monocyclopentadienylcobalt Complexes Concerning Their Second-order Nonlinear Optical Properties, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, v. 729, p. 109-113, 2005.

MIERTUS, S., SCROCCO, E., TOMASI, J., Electrostatic interaction of a solute with a continuum – a direct utilization of Ab Initio Molecular Properties for prevision of Solvent Effects, *Chemical Physics*, v. 55, n. 1, p. 117-129, 1981.

MIRANDA, J. A., MACHADO, A. E. H., OLIVEIRA, C. A., Comparison of the photodynamic action of methylene blue and zinc phthalocyanine on TG-180 tumoral cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, França, v. 6(1), p. 43-49, 2002.

MOORE II, B., AUTSCHBACH, J., Density Functional Study of Tetraphenylporphyrin Long-Range Exciton Coupling, *ChemistryOpen.*, v. 1, n° 4, p. 184–194, 2012.

NACHTIGALL, F., LAZZAROTTO, M., NOME, F., Interaction of Calix(4)aprene and aliphatic amines: a combined NMR, Spectrophotometric and Conductimetric investigations, *J. Braz. Chem.*, São Paulo, v. 13, n. 3, 2002.

NICHOLSON, M. M., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Weinheim, Ed. Wiley-VCH, 1993.

NYOKONG, T., Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, n. 13-14, p. 1707-1722, 2007.

ODA, Y., HOMMA, T., FUJIMAKI, Y., Near-Infrared sensitive photoreceptors incorporating a new Polymorph of Oxotitanium phthalocyanine, *Denshi Shashin Gakkaishi (Electrography)*, v. 29, p. 250-258, 1990.

ODABAS, Z., et al., Novel alpha-7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Co(II) and Zn(II) phthalocyanines: Photochemistry, photophysics, conductance and electrochemistry, *Dyes and Pigments*, v. 95, p. 540-552, 2012.

OGUNSIPE, A., CHEN, J-Y., NYOKONG, T., Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives—effects of substituents and solvents. *New J. Chem.*, v. 28, p. 822-827, 2004.

OLIVEIRA, C. A. et al., Photoinactivation of different human tumor cell lines and sheep red blood cells in vitro by liposome-bound Zn(II) Phthalocyanine: effects of cholesterol. *J. Photochem. Photobiol. B*, v. 100, p. 92-99, 2010

OLIVEIRA, D. F. M. et al., Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*, v. 92, p. 563-572, 2011.

OLIVEIRA, S. M. Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. 2015.

PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalization Grandiet Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 18, 1996.

PORTER, G. e SUPPAN, P., Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part. 12 - Excited states of benzophenone derivatives, *Trans. Faraday Soc.*, v. 65, p. 1664-1673, 1965.

SALA, F. D., GÖRLING, A., The asymptotic behavior of the Kohn-Sham exchange potential, *Physical Review Letters*, v. 89, n. 3, 2002.

SAVOLAINEN, D. et al., Characterizing the functional dynamics of zinc phthalocyanine from femtoseconds to nanoseconds, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, v. 196, p. 99-105, 2008

SCHLETTWEIN, D., JAEGER, N. I., OEKERMANN, T., *The Porphyrin Handbook*, Amsterdam, Ed. Elsevier Science, 2003.

SCHUCHARDT, K. L., DIDIER, B. T., ELSETHAGEN, T., SUN, L., GURUMOORTHY, V., CHASE, J., LI, J., WINDUS, T. L., Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Science, *J. Chem. Inf. Model.*, v. 47, p. 1045-1052, 2007.

SHARMA, D., HUIJSER, A., SAVOLAINEN, J., STEEN, G., HEREK, J. L., Active and passive control of zinc phthalocyanine photodynamics, *Faraday Discuss.*, v. 163, p. 433-445, 2013.

SILVA, T. A., Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> modificado com nitrogênio e prata. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química. 2015.

STAIKU, A., PASCU, A., NUTA, A., SORESCU, A., RADITOIU, V., PASCU, M. L., Studies about phthalocyanine photosensitizers to be used in photodynamic therapy, *Romanian Reports in Physics*, v. 65, n. 3, p. 1032-1051, 2013.

STOLL, H., PAVIDOU, C. M. E., PREUSS, H., On the Calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism, *Theor Chim Acta*, v. 49, n. 2, p. 143-149, 1978.

SUPPAN, P., Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states, *J. Photochem. Photobiol., Chem.*, v. 50, n. 3, p. 293-330, 1990.

TOADER, M., et al., Site-Dependent Donation/Back donation Charge Transfer at the CoPc/Ag(111) Interface, *Langmuir*, v. 28, p. 13325-13330. 2012.

TOMASI, J., MENNUCCI, B., CANCES, E., The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level, *J. of Molec. Structure-Theochem*, v. 464, n. 1-3, p. 211-226, 1999.

TRSIC, M., SIQUEIRA, M. F., *Química Quântica: fundamentos e aplicações*, São Paulo, Ed. Manole Ltda, 1ª ed, 2009.

TURRO N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, Sausalito, Ed. University Science Books, Columbia University, 1991.

UENO, L. T, JAYME, C. C., SILVA, L. R., PEREIRA, E. B, OLIVEIRA, S. M., MACHADO, A. E. H., Photophysics and Spectroscopic Properties of Zinc Phthalocyanine Revisited using Quantum Chemistry, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, n. 12, p. 2237-2247, 2012.

VOORHIS, T. V., SCUSERIA, G. E., A novel form for the exchange-correlation energy functional, *J. Chem. Phys.*, v. 109, n. 2, p. 400-410, 1998.

YU, W., YE, M., ZHU, J., WANG, Y., LIANG, C., TANG, J., TAO, H., SHEN, Y., Zinc phthalocyanine encapsulated in polymer micelles as a potent photosensitizer for the photodynamic therapy of osteosarcoma, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. 14, p. 1099-1110, 2018.

ZHAO, Y., SCHULTZ, N. E., TRUHLAR, D. G., Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Phys.*, v. 123, n. 16, 2005.

ZHAO, Y., SCHULTZ, N. E., TRUHLAR, D. G., Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *Journal Chem. Theory Comput.*, v. 2, n. 2, p. 364-382, 2006.

ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G., Comparative assessment of density functional methods for 3d transition-metal chemistry, *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, 2006.

ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.*, v. 120, p. 215–241, 2008.

ZIMCIK, P., et al., Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 186, n. 2-3, p. 316-322, 2007.

ZIMINOV, V., et al., Correlation dependences in infrared spectra of metal phthalocyanines, *Semiconductors*, v. 40, p. 1131-1136, 2006.