UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Antônio Henrique da Silva Filho

ESTUDO COMPUTACIONAL DA FOTODEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÍNDIGO-CARMIM

CUIABÁ-MT Julho - 2020 Antônio Henrique da Silva Filho

ESTUDO COMPUTACIONAL DA FOTODEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÍNDIGO-CARMIM

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso. Área de concentração: Físico-Química.

> CUIABÁ-MT Julho – 2020

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus pela vida e saúde.
- ✓ A minha família por todo apoio, em especial, aos meus pais, esposa e filhos.
- Ao Professor Dr. Gabriel L. C. Souza por toda orientação e atenção dada a este trabalho de pesquisa.
- ✓ Ao Professor Dr. Renato G. Freitas pela orientação na escrita e desenvolvimento da dissertação.
- Ao Professor Dr. Sebastião Claudino pela orientação nos cálculos e nas resoluções de dúvidas.
- ✓ A todos os colegas que ajudaram nas resoluções dos problemas, relacionados aos cálculos e sistema, em especial, Hamissés, Leonardo, Shawn, Cinthia e Yuri.
- Ao programa de Pós-Graduação em química da UFMT, por fornecer toda a estrutura necessária para realização dos trabalhos.

27/11/2020

SEI/UFMT - 2773493 - Ata de Reunião



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

ATA DE REUNIÃO

ATA DE DEFESA PÚBLICA Mestrando Antonio Henrique da Silva Filho

Aos 21 dias do mês de Agosto do ano de 2020, à 13:30 horas, por meios digitais através de uma Webconferência, organizada conforme o Art. 2ª da Portaria MEC/CAPES Nº 36, de 19 de Marco de 2020, Publicada no D.O.U. em 20/03/2020, Edição 55, Seção 1, Página 79, sob a presidência do professor Doutor Gabriel Luiz Cruz de Souza, orientador, reuniu-se em sessão pública a Banca Examinadora de defesa da Dissertação de Mestrado, o discente Antonio Henrique da Silva Filho do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, visando a obtenção de título de MESTRE EM QUIMICA. O Mestrando concluiu os créditos exigidos para obtenção do título de Mestre, na Área de Concentração Físico-Química, e foi aprovado no Exame de Qualificação no dia 12 de Maio de 2020, de acordo com os registros constantes na Secretaria do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. Esta foi a 107º sessão pública de Defesa de Dissertação do Programa. Os trabalhos foram instalados às 13:30 horas pelo presidente da Banca Examinadora, constituída pelos professores Doutores Gabriel Luiz Cruz de Souza (Presidente Banca/Orientador/30514327847), Renato Garcia de Freitas Sobrinho (Examinador Interno/03991678624) e Fernando Campanhã Vicentini (Examinador Externo/UFSCAR/31566249856). O pós-graduando procedeu à apresentação de seu trabalho, cujo título é "ESTUDO COMPUTACIONAL DA FOTODEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÍNDIGO-CARMIM" e em seguida foi arguido pelos integrantes da banca. Os trabalhos de arguição foram encerrados às 16:30 horas, e após reunião a Banca deliberou por sua aprovação. Proclamando o resultado final pelo Presidente da Banca Examinadora foram concluídos os trabalhos. O título de Mestre será conferido sob condição de apresentação, na Secretaria do Programa, da versão final corrigida na forma e no prazo estabelecido no Regimento Interno do Programa (90 dias) juntamente com o Termo de Aprovação do Orientador. Cumpridas as formalidades, às 16:45 horas, o presidente da mesa encerrou a sessão de defesa, e para constar eu, Antonio Dionísio de Souza Secretário do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA lavrei a presente ata que, após lida e aprovada, será assinada eletronicamente pelos integrantes da banca examinadora.

COMPOSIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA

- 1. Doutor Gabriel Luiz Cruz de Souza (Presidente Banca /Orientador)
- 2. Doutor Renato Garcia de Freitas Sobrinho (Examinador Interno)
- 3. Doutor Fernando Campanhã Vicentini (Examinador Externo)

Ciência do Discente é realizada eletronicamente através do SEI.

https://sei.ufmt.br/sei/controlador_externo.php?acao=usuario_externo_documento_assinar&id_acesso_externo=727825&id_documento=137726... 1/2

|--|

SEI/UFMT - 2773493 - Ata de Rei CUIABÁ, 21/08/2020.

* Este documento tem validade de 24 meses contados a partir da data de sua emissão.

Documento assinado eletronicamente por ANTONIO HENRIQUE DA SILVA FILHO, Usuário Externo, em 21/08/2020, às 09:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.
Sell aninatura berubina Documento assinado eletronicamente por RENATO GARCIA DE FREITAS SOBRINHO, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso, em 21/08/2020, às 17:19, conforme horário oficial de Brasilia, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u> .
Seli animativa animativa eletrónica Documento assinado eletronicamente por GABRIEL LUIZ CRUZ DE SOUZA, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso, em 21/08/2020, às 17:19, conforme horário oficial de Brasilia, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u> .
Documento assinado eletronicamente por Fernando Campanhã Vicentini, Usuário Externo, em 21/08/2020, às 17:25, conforme horário oficial de Brasilia, com fundamento no art. 69, § 19, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.
A autenticidade deste documento pode ser conferida no site A autenticidade deste documento pode ser conferida no site A autenticidade deste documento pode ser conferida no site acaoedocumento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2773493 e conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2773493 e conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2773493 e

Referência: Processo nº 23108.062801/2020-18

SEI nº 2773493

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

F481e Silva Filho, Antonio Henrique da.
 ESTUDO COMPUTACIONAL DA FOTODEGRADAÇÃO
 DA MOLÉCULA DE ÍNDIGO-CARMIM / Antonio Henrique da
 Silva Filho. -- 2020
 53 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Cuiabá, 2020. Inclui bibliografia.

1. Indigo Carmine. 2. DFT. 3. TD-DFT. 4. photodecomposition. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

RESUMO

FILHO, Antônio Henrique da Silva. Universidade Federal de Mato Grosso, julho de 2020. **Estudo Computacional da Fotodegradação da Molécula de Índigo-Carmim**. Orientador: Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza.

Neste trabalho, apresentamos uma investigação computacional sobre a molécula de índigo carmim (IC). Propriedades estruturais e energéticas para o estado fundamental e primeiros estados excitados do IC foram determinadas e utilizadas na investigação de possíveis mecanismos relacionados à sua fotodegradação. Para isso, foi empregada a teoria do funcional da densidade (DFT) e o seu respectivo formalismo dependente do tempo (TD-DFT), juntamente com dois funcionais: M06-2X e CAM-B3LYP. O conjunto de funções de base 6-311+G(d,p) também foi utilizado. Todos os cálculos foram realizados considerando-se água como solvente. De formal geral, os resultados obtidos (tanto para o estado fundamental como estados excitados) em M06-2X/6-311+G(d,p) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) para os apresentaram boa concordância. Por exemplo, o primeiro estado excitado singleto do IC foi encontrado em 2,28 eV (tendo força de oscilador igual a 0,4730) no nível de teoria TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e em 2,19 eV (com força de oscilador de 0,4695) no nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Ademais, excelente concordância foi observada a partir da comparação do espectro de absorção UV-Vis obtido através dos cálculos com o espectro correspondente obtido experimentalmente por pesquisadores colaboradores, fato esse que contribuiu para a validação em relação à escolha das abordagens teóricas agui utilizadas. A comparação entre as estruturas obtidas para o IC no estado fundamental e no primeiro estado diferenças mínimas, excitado apresentaram sugerindo que а molécula tem sua fotodecomposição relacionada a uma reação química que ocorre no estado excitado em detrimento do caminho via fotólise direta.

Palavras-chave: Índigo carmim, DFT, TD-DFT, fotodecomposição

ABSTRACT

FILHO, Antônio Henrique da Silva. Federal University of Mato Grosso, july 2020. **Computational Study of the Photodegradation of the Indigo-Carmine Molecule**. Advisor: Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz e Souza.

In this work, we present a computational investigation on the Indigo Carmine (IC) molecule. Structural and energetic properties for the ground and lowest-lying excited states of the IC were determined and used in the investigation of possible paths related to its photodegradation. For this purpose, the density functional theory (DFT) and its corresponding time-dependent formalism (TD-DFT) were used along with two exchange-correlation functionals: M06-2X and CAM-B3LYP. The 6-311+G(d,p) basis set was also used. All computations were performed considering water as a solvent. In general, the results obtained (for both the ground and excited states) at the M06-2X/6-311+G(d,p) and CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) presented good agreement. For example, the first singlet excited state was found at 2.28 eV (having oscillator strength of 0.4730) at the TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) level of thoery and at 2.19 eV (with an oscillator strength of 0.4669) at the TD-DFT/CAM-B3LYP/ 6-311+G(d,p) level of theory. In addition, excellent agreement was observed from the comparison between the UV-Vis absorption spectra obtained through calculations with the corresponding obtained experimentally by collaborators, a fact that contributed to the validation of the choice of the theoretical approaches used here. The comparison between the structure obtained for the IC molecule in the ground state and that for its first excited state showed minor differences, suggesting that the molecule undergoes photodecomposition through a chemical reaction occurring in its excited state rather than via direct photolysis.

Keywords: indigo carmine, DFT, TD-DFT, photodecomposition

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frequências vibracionais harmônicas para a molécula de IC determinadas em M06-
2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM)37
Tabela 2 - Frequências vibracionais harmônicas para a molécula de IC determinadas em CAM-
B3LYP/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM)
Tabela 3 - Frequências vibracionais harmônicas (dadas em cm ⁻¹) para a molécula de IC ⁻²
determinadas em M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM)41
Tabela 4 - Frequências vibracionais harmônicas (dadas em cm ⁻¹) para a molécula de IC ⁻²
determinadas em CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM)42
Tabela 5 - Energias de excitação vertical (dadas em eV) e respectivas forças de oscilador
(valores entre parênteses) dos seis primeiros estados excitados singletos para a molécula de
IC e seu diânion IC ⁻² . Todos os resultados foram obtidos utilizando-se TD-DFT e conjunto de
funções de base 6-311+G(d,p)44

LISTA DE ABREVIATURAS

- **DFT –** Density Functional Teory.
- **TD-DFT –** Time-dependent Density Functional Teory
- HK Hohenberg e Kohn.
- KS Kohn e Sham.
- SEP Superfície de energia potencial.
- IC Índigo Carmim
- GOS Gradiente Oscilator strenght
- MM Mecânica Molecular.
- **LDA** Local Density Approximation
- **GGA –** Generalized Gradient Approximation
- **GEA –** Gradient Expansion Approximation
- LSDA Aproximação de Spin-Densidade Local
- **STO –** Slater Type Orbitals
- GTO Gaussian Type Orbitals

SUMÁRIO

1	INTROD	UÇÃO	12
2	OBJETI	VOS	14
	2.1	Geral	14
	2.2	Específicos	14
3	FUNDA	MENTAÇÃO TEÓRICA	15
	3.1	Modelagem Molecular	15
	3.2	Equação de Schrödinger	16
	3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	18
	3.4	Superfície de Energia Potencial (SEP)	18
	3.5	A aproximação de Hartree-Fock (HF)	19
	3.6	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	19
		3.6.1 Teorema de Hohenberg – Kohn	20
		3.6.2 Equações de Kohn-Sham	24
		3.6.3 Funcionais de troca-correlação	27
	3.7	Teoria Funcional da Densidade Dependete do Tempo (TD-DFT)	31
	3.8	Conjunto de Funções Bases	33
4	DETALH	IES COMPUTACIONAIS	35
5	RESULT	ADOS E DISCUSSÃO	36
6	CONCL	JSÕES	48
7	REFERÉ	ÈNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
8	ANEXO.		55
	8.1	Detalhes computacionais da fotólise do IC	55

1 - Introdução

Corantes e pigmentos são utilizados pela humanidade há séculos. Por exemplo, os corantes obtidos a partir do molusco roxo, ruiva-dos-tintureiros e índigo foram detectados, muito recentemente, em tecidos egípcios do primeiro milênio pertencentes à coleção Maria Luise Fill e Robert Trevisiol (Karapanagiotis *et al.*, 2019). No entanto, desde algumas décadas atrás, sabe-se que os corantes gerados em águas residuais, especialmente nas resultantes de atividades industriais, podem causar vários problemas ambientais (Yahagi *et al.*, 1975). Diversas espécies químicas, com número total estimado em torno de 10.000 tipos diferentes (Gürses *et al.*, 2016), atualmente têm sido associadas como causadoras de graves acometimentos para a saúde, podendo desencadear efeitos cancerígenos e mutagênicos nos seres humanos (Gioia *et al.*, 2018). Dessa forma, a realização de estudos acerca do desenvolvimento, melhoria e entendimento de novos métodos de redução e/ou eliminação dos impactos ambientais causados por esses produtos químicos nocivos é de fundamental importância.

Ao longo dos anos, vários métodos físicos, químicos e biológicos foram utilizados no tratamento de águas contaminadas com corantes (Shi et al., 2019; Wang et al., 2019). Em relação ao métodos físicos, dispositivos envolvendo ultrafiltração, osmose reversa, carvão ativado. resinas adsorventes e processos induzidos por coagulação têm sido predominantemente utilizados devido às suas eficiências consideráveis (Beluci et al., 2019; Cinperi et al., 2019; Sun et al., 2019). No entanto, sabe-se que a utilização da maioria desses métodos atua apenas de maneira paliativa, pois fornecem formas de se remover produtos químicos das águas residuais, mas não atuam na decomposição/mineralização desses contaminantes. Com isso, vários problemas advindos da poluição secundária podem ocorrer (Gupta e Suhas, 2009; Özcan et al., 2009).

Diferentemente do panorama observado no emprego exclusivo dos métodos físicos, os tratamentos de resíduos através do uso de métodos químicos, especialmente aqueles que utilizam de nanomateriais, bem como processos fotoinduzidos (com o emprego de radiação UV e/ou visível, mais precisamente), têm se mostrado como bastante promissores no que se refere à obtenção do completo tratamento de águas residuais provenientes de atividades industriais (Kakavandi e AhmadI, 2019; Kusiak-Nejman e Morawski, 2019).

Nesse contexto, especicamente, os derivados de índigo têm sido amplamente utilizados como agentes corantes em diversos processos industriais, especialmente naqueles relacionados às indústrias têxteis. Dentre os inúmeros compostos pertencentes a essa família, o índigo carmim (IC) - cuja representação da fórmula estrutural pode ser vista na Figura 1 - é

um dos mais utilizados e, portanto, a comunidade científica tem empregado considerável esforço na investigação de maneiras eficientes para a remoção ou decomposição do IC em soluções aguosas (Bidarakatte Krishnappa E Badalamoole, 2019; Donneys-Victoria et al., 2019; Karim et al., 2019). Por exemplo, Vidya Lekshmi et al. (Vidya Lekshmi et al., 2018) empregaram o dióxido de manganês (MnO₂) como sonocatalisador (e sonofotocatalisador) para a remoção completa de pequenas concentrações de IC. Almoisheer et al. (Almoisheer et al., 2019) realizaram uma extensa análise cinética, termodinâmica e de processos isotérmicos envolvidos na adsorção e troca aniônica para o IC sobre uma camada de cobre e alumínio em nanotubos de carbono. Em relação ao caso particular da fotodegradação do IC, muito recentemente, Zukawa et al. (Zukawa et al., 2019) desenvolveram uma fonte de luz que apresentava maior capacidade de decomposição do IC guando comparado às fontes de luz convencionais (geralmente operando a 172 nm ou 254 nm). No entanto, sabe-se que o uso de abordagens combinadas (como fontes de luz e catalisadores) podem melhorar a taxa de decomposição de compostos orgânicos (Sugita et al., 2018). Neste sentido estão sendo realizados, constantemente, novos trabalhos experimentais com o objetivo de investigar diferentes métodos que podem servir como alternativas para a degradação do IC em águas residuais.



Figura 1 - Representação da fórmula estrutural da molécula de índigo carmim (IC).

Muito recentemente, a fotodecomposição do IC em solução aquosa foi investigada por experimentalistas colaboradores de nosso grupo de pesquisa. No trabalho desenvolvido pelos referidos pesquisadores, foram utilizadas diferentes abordagens para se investigar a degradação do referido corante, induzida por radiação eletromagnética. Mais especificamente, foram empregadas a fotólise direta (através do uso de uma fonte de luz de 254 nm) e a

fotocatálise (utilizando-se do catalisador TiO₂ P25 Degussa juntamente com a mesma radiação incidente de 254 nm). Ambas a técnicas utilizadas culminaram com a degradação do IC. Entretanto, nenhuma informação acerca dos mecanismos associados à decomposição do corante foi obtida através dos experimentos e, então, o presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de auxiliar na compreensão mecanística, particularmente, em relação à degradação observada na fotólise.

Neste trabalho, foi realizada uma investigação teórica envolvendo a molécula de IC, através da utilização de métodos de química computacional bem estabelecidos e amplamente documentados. Algumas propriedades estruturais e energéticas foram determinadas tanto para o estado fundamental como para os primeiros estados excitados do IC e, posteriormente, utilizadas para se racionalizar possíveis mecanismos relacionados à sua fotodegradação.

2 - Objetivos

2.1 - Objetivo Geral

Estabelecer os possíveis mecanismos relacionados com a degradação do IC, que foi observada na fotólise, através de um estudo computacional baseado em química quântica.

2.2 - Objetivos Específicos

* Obter informações estruturais para o estado fundamental da molécula de IC;

- * Localizar os estados excitados da molécula de IC;
- * Obter informações estruturais para os estados excitados da molécula de IC;

* Utilizar-se de dados experimentais para verificar a calibração dos resultados obtidos através dos métodos de cálculo empregados;

* Buscar estabelecer a possível rota associada à fotodegradação do IC, a partir da comparação dos resultados experimentais obtidos com os cálculos teóricos.

3 - Fundamentação Teórica

3.1 Modelagem Molecular

De uma perspectiva geral, a química computacional pode ser entendida como a área na qual é utilizada a simulação assistida por computadores como forma auxiliar na resolução de problemas práticos em química (Jensen, 1999; Cramer, 2002; Clark, 1985). Essa abordagem frequentemente faz uso de métodos avançados de química teórica (mecânica molecular, métodos semi-empíricos, métodos "*ab initio*" baseados em função de onda, métodos baseados em funcionais de densidade, métodos que levam em consideração condições de contorno periódicas, etc.) incorporados em pacotes de software eficientes, sendo aplicados para se obter informações estruturais e propriedades energéticas de uma infinidade de sistemas químicos (Rogers, 2003). Portanto, os resultados obtidos por meio da química computacional podem ser usados como informações complementares aos experimentos ou ajudar na predição de comportamentos químicos não observados para sistemas que são difíceis (ou mesmo impossíveis) de serem estudados experimentalmente devido a dificuldades intrínsecas aos experimentos.

A Mecânica Molecular é um importante método clássico teórico e está baseada na aproximação de Born-Oppenheimer que é o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares considerando os movimentos do núcleo e tratando os movimentos dos elétrons indiretamente. Nesse modelo a densidade eletrônica ajusta-se a qualquer configuração geométrica dos núcleos, dessa forma assume-se que o movimento nuclear é livre e que suas interações são aditivas. Na Mecânica Molecular (MM) a superfície de energia potencial (SEP), é multidimensional e a energia do sistema é descrita em termos das posições nucleares. A SEP possui mínimos de energia locais em relação às conformações moleculares estáveis e, considerando uma primeira aproximação, o sistema é descrito pelo mínimo global da superfície potencial. Os cálculos de MM utilizam uma série de equações derivadas empiricamente para SEP, baseando-se num modelo de mecânica clássica de estrutura molecular. O modelo da mecânica molecular considera os átomos como corpos rígidos ligando-se através de molas um ao outro na formação de moléculas considerando dessa forma forças elásticas ou harmônicas. Estas forças são descritas pelas funções de energia potencial das Propriedades da estrutura molecular, como comprimentos de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros e interações não ligadas possuem funções de energia potencial que descrevem as forças elásticas ou harmônicas. O campo de força é determinado pelo conjunto das funções de energia potencial (Cramer, C. J., 2004).

Os métodos ab-initio são os que resolvem a Equação de Schrödinger associada a um hamiltoniano e não possuem em suas equações parâmetros empíricos ou semi-empirícos sendo derivado somente dos princípios teóricos. Devido a isso a solução da Equação não é exata, sendo os resultados sempre cálculos aproximados de mecânica quântica baseada em primeiros princípios com uma margem de erro conhecida antecipadamente. O método ab-initio mais simples para o cálculo de estruturas eletrônicas é o Hartree-Fock (HF), no qual é considerada apenas a interação média da repulsão elétron-elétron no cálculo. Métodos pós-Hartree-Fock iniciam-se com um cálculo Hartree-Fock e posteriormente adicionam a correlação eletrônica. Na expansão desses métodos até limite aproximam da solução exata da Equação de Schrödinger não relativística. É necessária a inclusão do termo relativístico para se obter a solução exata da Equação de Schrödinger. São necessários definir nos métodos ab-initio um nível de teoria (o método) e um conjunto de funções-base. A função de onda Hartree-Fock é descrita por uma única configuração eletrônica ou determinante de Slater para modelos monoeletrônicos representando a natureza do estado fundamental das moléculas partindo desta premissa, os métodos ab-initio incluem os efeitos de correlação elétron-elétron através de interação de configurações e métodos perturbativos (Cramer, C. J., 2004)

Os métodos semi-empíricos de química quântica são baseados no formalismo Hartree-Fock, utilizando-se de várias aproximações e empregando parâmetros obtidos a partir de dados empíricos. Estes são adequados para tratarem sistemas de complexos, onde a aplicação de métodos pós Hartree-Fock sem aproximações é extremamente onerosa para os cálculos. O uso de parâmetros empíricos nos métodos surgiu para permitir inclusão de alguns efeitos de correlação (Cramer, C. J., 2004).

3.2 - A Equação de Schrödinger

Na mecânica quântica, a Equação de Schrödinger é uma Equação diferencial parcial que descreve como os estados quânticos de um sistema físico mudam com o tempo. Foi publicada em 1926, pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (Schrödinger, E., 1926). A Equação pode ser utilizada para se determinar a função de onda (Ψ) que descreve completamente o sistema físico em estudo, sendo esta a base fundamental para os cálculos das energias dos sistemas (Atkins P., E Paula J., 2004).

A Equação de Schrödinger independente do tempo, para uma determinada partícula de massa *m*, num sistema tridimensional é dada pela expressão:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(X, Y, Z) \Psi(X, Y, Z) = E \Psi(X, Y, Z)$$
(1)

ou ainda:

$$-\frac{-\hbar^2}{2m}\Psi\nabla^2 + V(X,Y,Z)\Psi(X,Y,Z) = E\Psi(X,Y,Z)$$
(2)

Na Equação (2), *E* é a energia total da partícula, $\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$ é a parte do operador Hamiltoniano referente à energia cinética, e *V* a energia potencial.

Desconsiderando as dimensões de espaço y e z do sistema, considerando apenas a dimensão espacial x e temporal *t* e demais propriedades da mecânica quântica, pode ser postulada a seguinte Equação de Schrödinger dependente do tempo, para uma determinada partícula de massa *m*, num sistema bidimensional é dada pela expressão:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$
(3)

sendo $\hbar = h/2\pi$, *m* a massa da partícula, V(x,t) a energia potencial, *i* a raiz de -1 e $\Psi(x,t)$ a função de onda.

A Equação de Schrödinger possui solução analítica apenas para sistemas físicos simples. Mais precisamente só é possível resolver a Equação para átomos hidrogenóides. As interações elétron-elétron dificultam a resolução exata da Equação de Schrödinger para átomos não hidrogenóides sendo preciso para resolvê-las recorrer a algumas aproximações (Payne *et al*, 1992).

3.3 - Aproximação de Born-Oppenheimer

O cálculo da energia de sistemas moleculares é complexo por exigir solução exata da Equação de Schrödinger. Para atingir esse objetivo algumas aproximações são feitas para tornar mais precisa a sua utilização. A primeira aproximação da Equação de Schrödinger é aproximação de Born-Oppenheimer (Cramer, C. J., 2004). Essa aproximação consiste em separar o movimento dos elétrons e dos núcleos do sistema molecular. Isso se justifica pela diferença de massa entre elétrons e núcleos, consequentemente a diferença de energia cinética entre ambos. Com isto podemos considerar os núcleos fixos em relação aos elétrons. Dessa forma, separa-se a Equação de Schrödinger em duas partes, uma envolvendo a energia cinética dos elétrons e outra, as interações de energia potencial de repulsão entre núcleonúcleo e elétron-elétron, e atração de núcleo-elétron. Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer para um sistema de dois elétrons obtêm-se o seguinte formalismo (Ramachandran *et al.*; 2008):

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} (\frac{1}{r_1}) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} (\frac{1}{r_2}) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} (\frac{1}{r_{12}})$$
(4)

na qual o primeiro e segundo termos representam a energia cinética dos elétrons, o terceiro a energia potencial do elétron r_1 e o núcleo, quarto a energia potencial do elétron r_2 com o núcleo e quinto a energia potencial de repulsão elétron-elétron.

3.4 - Superfície de Energia Potencial

A superfície de energia potencial (SEP) é caracterizada pela energia potencial dos átomos constituintes de uma molécula, considerando todas as geometrias moleculares possíveis. Os cálculos das SEP baseiam-se na separação entre aproximação de Born-Oppenheimer desta forma a Equação de Schrödinger eletrônica:

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \tag{5}$$

A aproximação de Born-Oppenheirmer simplifica o tratamento da Equação de Schrödinger, no entanto, ainda se trabalha com os termos das interações entre os elétrons, \hat{V}_e (Szabo E Ostlund, 1996). Sendo assim, o uso de outras aproximações ainda é necessário.

3.5 - A Aproximação de Hartree-Fock

Mesmo após a aproximação por Born-Oppenheimer, a solução da Equação de Schrödinger eletrônica para sistemas moleculares continua matematicamente onerosa, devido ao termo que representa a repulsão eletrostática elétron - elétron. No formalismo de Hartree-Fock (HF) o termo é substituído por uma função de densidade eletrônica que fornece um potencial médio experimentado por um elétron devido à presença dos demais (Szabo, A. and Ostlund, N.S., 1996).

3.6 - Teoria do Funcional de Densidade

Na mecânica quântica obtemos todas as informações das propriedades do sistema no estado fundamental através da sua função de onda ψ . Essas mesmas informações podem ser obtidas conhecendo-se a densidade eletrônica do sistema baseando-se na aproximação de Thomas-Fermi, sendo hoje conhecido como Teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg, P.; Kohn, W.; 1964).

O formalismo base da Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) foi estabelecido nas duas partes do teorema de Hohenberg-Kohn. Primeiramente, foi definido um funcional universal da densidade f[n(r)] que determina qualquer propriedade do sistema em seu estado fundamental não degenerado, qualquer que seja o potencial externo, sendo também a densidade uma variável. Depois, na segunda parte, o teorema apresenta um funcional de energia, que pelo princípio variacional, representa a energia do estado fundamental do sistema (Mendes, R. A. 2017). Mais detalhes do teorema de Hohenberg-Kohn serão apresentados na próxima seção.

Após Kohn e Hohenberg provarem através de seu teorema haver a possibilidade de se obter as propriedades observáveis de um sistema eletrônico através da sua densidade utilizando o princípio variacional, Kohn e Sham propõem uma aproximação para minimização da energia total, utilizando um método auto-consistente com equações que ficaram conhecidas com " Equações de Kohn-Sham" que são a base do DFT moderno (Kohn, W.; Sham, L. J. 1965).

O surgimento de aproximações para descrever o funcional de troca-correlação $E_{xc}[n]$ presente nas "Equações de Kohn-Sham" tornou o DFT um método robusto e com bons

resultados sendo hoje ele utilizado no estudo de diversos materiais. Existem uma variedade de aproximações para descrever o termo de troca-correlação dentre elas temos de forma geral: funcionais locais como Local Density Approximation - LDA, semilocais como o Generalized Gradient Approximation - GGA e o não locais como o meta-Generalized Gradient Approximation - meta-GGA. Os resultados obtidos no DFT dependem significativamente da aproximação escolhida para descrever o funcional $E_{xc}[n]$ (Perdew, J. P; *et al.* 2005).

O DFT como outros métodos de mecânica quântica necessita da utilização de conjunto de bases, que são a descrição matemática dos orbitais atômicos ou moleculares, para serem iniciados e garantirem a qualidade dos resultados. Como um orbital de um sistema é uma função matemática desconhecida os métodos quânticos precisam representá-lo por um conjunto de funções conhecidas. Esses conjuntos de bases conhecidos são escolhidos considerando os resultados que se quer obter, ou seja, a qualidade que o conjunto de bases descreve o sistema e o custo computacional que é relação entre valor para adquirir e manter um sistema computacional e o tempo dispendido para atingir os resultados desejados. Então é desnecessário um conjunto de bases grande o que levará a um alto custo computacional caso um conjunto pequeno descreva o sistema a um menor custo (Mendes, R. A. 2017).

3.6.1 - Teorema de Hohenberg-Kohn

O teorema de Hohenber-Kohn propõe que é possível obter a função de onda $\psi_0(r_1, r_2 \dots, r_N)$ do estado fundamental de um sistema pela densidade eletrônica $n_0(r)$ nesse estado. Formalmente, a função de onda ψ_0 é representada como um funcional da densidade eletrônica no estado fundamental n_0 . Como consequência disso todos as propriedades desse sistema no estado fundamental são funcionais da densidade n_0 neste estado, havendo também determinada equivalência, ou seja, n_0 pode ser obtida a partir da função de onda ψ_0 (Mendes, R. A. 2017). O formalismo do Teorema de Hohenberg-Koh baseia-se nesses princípios e serão abordados a seguir.

O número total de elétrons N no sistema sob investigação é determinado através da normalização da densidade eletrônica n_0 .

$$N = \int n(r)dr \tag{6}$$

20

A função de onda do estado fundamental reproduz a densidade eletrônica correspondente, porém deve também minimizar a energia do sistema. Então para uma dada $n_0(r)$, podemos escrever essa condição como:

$$E_{\nu,0} = \min_{\psi \to n_0} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle$$
(7)

 $E_{v,0}$ é a energia do estado fundamental submetido a um potencial v(r), sendo \hat{T} , $\hat{U} \in \hat{V}$ os operadores da energia cinética, do potencial de interação elétron-elétron e do potencial de interação elétron-núcleo.

Sendo assim, sabendo que a função de onda é determinada pela densidade eletrônica, para uma densidade arbitrária n é defindo o funcional:

$$E_{\nu}[n] = \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle$$
(8)

Como consequência da densidade arbitrária n, que é diferente daquela do estado fundamental (n_0) , no potencial v(r), a função de onda que produziu essa densidade será diferente da função do estado fundamental ψ_0 e seguindo o princípio variacional o mínimo de energia obtido a partir de $E_v[n]$ é maior ou igual a energia do estado fundamental $E_v[n]$, como mostra esta Equação $E_{v,0} = E_v[n_0]$. Assim, o funcional $E_v[n]$ será minimizado por n_0 , e seu valor no ponto mínimo será a energia do estado fundamental $E_{v,0}$ (Mendes, R. A. 2017).

O funcional da energia total pode ser escrito como:

$$E_{v}[n] = \min_{\psi \to n} \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{U} \right| \psi \right\rangle + \int n(r) v(r) d^{3}r = F[n] + V[n]$$
(9)

Observamos que o funcional da energia interna $F[n] = \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle$ é independente do potencial externo v(r). Esta propriedade do funcional da energia interna permite definir a função de onda do estado fundamental como aquela de *N*-partículas, antissimétrica e que nos

dá o mínimo da energia interna F[n] reproduzindo a energia do estado fundamental n_0 . Reescrevendo o funcional da energia interna obtemos a seguinte forma:

$$F_{HK}[n] = T[n] + U[n]$$
 (10)

que chamaremos de funcional de Hohenberg-Kohn.

Para os estado fundamental não-degenerado (o teorema também cabe ao degenerado) a Equação 09 determina unicamente ψ_0 em termos de $n_0(r)$, sem ser necessário de especificar o potencial externo v(r) explicitamente.

O teorema de HK pode ser resumido em 4 partes:

Parte 1 - A função de onda do estado fundamental ψ_0 , é um funcional único da densidade do estado fundamental $n_0(r)$ em um determinado potencial externo v(r)

$$\psi_0(r_1, r_2 \dots, r_N) = \psi_0[n_0(r)] \tag{11}$$

A primeira parte nos mostra que qualquer observável do estado fundamental será um funcional da densidade $n_0(r)$ visto que a função de onda ψ_0 é o seu funcional único dessa forma pode-se escrever:

$$O_0 = O[n_0] = \langle \psi[n_0] | \widehat{O} | \psi[n_0] \rangle$$
(12)

Parte 2 - Mostra o funcional que trata da energia do estado fundamental:

$$E_{\nu,0} = E_{\nu}[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{H} | \psi[n_0] \rangle$$
(13)

A densidade do estado fundamental é aquela que minimiza $E_v[n_0]$ sabendo que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, e que a energia possui a propriedade variacional obtemos $E_v[n_0] \le E_v[n']$.

Parte 3 – Na terceira parte leva-se em consideração que as energias, cinética e de interação de um sistema colômbio não-relativístico, são descritas por operadores universais. Desta forma reescrevemos a Equação 14 da seguinte forma:

$$E_{\nu} = T[n] + U[n] + V[n] = F_{HK}[n] + V[n]$$
(14)

onde T[n] e U[n] são funcionais universais independentes do potencial externo v(r), e são os valores esperados para \hat{T} e \hat{U} , definidos a partir da Equação 12. Por outro lado, a energia potencial V[n] não é universal porque depende influência do potencial externo v(r) como demonstra a seguinte Equação:

$$V[n] = \int n(r) \, v(r) \, d^3r$$
(15)

Parte 4 - Se o v(r) for constante, o funcional V[n] torna-se universal e n_0 não apenas determinará ψ_0 , como também nos fornecerá o potencial V = V[n]. Pode-se provar esta afirmação escrevendo a Equação de Schrödinger na forma:

$$\hat{V} = \sum_{i} v(r_i) = E_k - \frac{(\hat{T} + \hat{U})\psi_k}{\psi_k}$$
(16)

A Equação 16 demonstra que qualquer estado da função de onda partindo do estado fundamental ($\psi_0 = \psi[n_0]$), pode determinar o operador potencial \hat{V} , mais uma constante adicional, que corresponde ao autovalor relacionado. Como consequência, o potencial externo v(r) não aparece explicitamente no funcional $E_v[n]$ porque não é mais necessário, desta forma reescrevemos novamente a energia do estado fundamental:

$$E_0 = E[n_0] = \left\langle \psi[n_0] | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}[n_0] | \psi[n_0] \right\rangle$$

(17)

Essa Equação demonstra que a densidade n_0 pode determinar o Hamiltoniano completo, além da função de onda (Capelle, K. 2006).

3.6.2 - Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham (Kohn, W.; Sham L. J. 1965) propuseram usar um sistema com orbitais monoeletrônicos para se obter a energia do sistema em estudo de uma forma menos complexa haja visto que a aproximação de Thomas-Fermi apresentaram resultados com desvios significativos, para isto, ele adotaram a ideia de que um sistema de referência com *N* elétrons interativos pode ser escrita com a densidade eletrônica de um sistema fictício de partículas não interativas e sob influência do potencial v_s , com Hamiltoniano na forma:

$$\widehat{H}_s = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v_s(\overrightarrow{r_i})$$
(18)

Nessa Equação subscrito "s" representa o sistema de uma partícula sem interação.

Para iniciarmos a demonstração do formalismo do método proposto por Kohn e Sham para a minimização funcional da energia indiretamente, começaremos escrevendo a Equação 19:

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial U_H[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$$
(19)

Os termos v(r), $v_H(r)$, $v_{xc}(r)$ são os potenciais externo, de Hartree e troca-correlação, respectivamente. O termo $T_s[n]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e está contido em na Equação $T[n] = T_s[n] + T_c[n]$, onde o $T_c[n]$ é a o funcional de energia cinética de correlação e T[n] o funcional de energia cinética exata para um sistema de elétrons que interagem. O termo $E_{xc}[n]$ é funcional da energia de troca-correlação, o qual é 24 representado pela Equação $E_{xc} = E_x + E_c$, onde E_x é a energia de troca e E_c é a energia de correlação. A energia de troca é devido ao princípio de Pauli e a de correlação está relacionada ao fundamento de que duas funções de distribuição estão correlacionadas entre si (Mendes, R. A. 2017).

O funcional de troca e correlação pode ser descrito na forma da Equação $E_{xc} = U - U_H + T - T_s$. O potencial de troca-correlação $v_{xc}(r)$ é possui a forma $\frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)}$. Aplicando o principio do teorema, vamos submeter este sistema de partículas que interagem representado na Equação 19, aos efeitos do termo v_s que é potencial externo aplicado nas partículas não interagentes desconsiderando os potenciais de Hartree e de troca-correlação que são os que definem uma interação, sendo assim, a condição de minimização torna-se:

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_s(r)$$
(20)

A densidade obtida do resultado dessa Equação Euler-Lagrange (Eq. 20), será $n_s(r)$. Na comparação entre as equações 20 e 19, verificamos que ambas as minimizações são equivalentes, pois $n_s(r) \equiv n(r)$. Sendo assim, podemos escrever v_s como:

$$v_s = v(r) + v_H(r) + v_{xc}$$
 (21)

Com a Equação 21 podemos calcular o potencial de interação v(r), e consequentemente obter a densidade do sistema real inicialmente descrito pela Equação de Schrödinger de muitos corpos. Para isto, primeiro, vamos definir nominalmente o potencial $v_s(r)$ como potencial efetivo de Kohn-Sham $v_{KS}(r)$. A Equação de Schrödinger para o sistema sem interação será:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{KS}(r)\right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$
⁽²²⁾

O termo $\phi_i(r)$ representa os orbitais monoeletrônicos de Kohn-Sham reproduzindo a densidade do sistema real, através de:

$$n(r) \equiv n_s(r) = \sum_i^N f_i |\phi_i(r)|^2$$
(23)

Nesta Equação, f_i representa a ocupação de qualquer orbital. As equações 21, 22 e 23 ficaram conhecidas como equações de Kohn-Sham. O problema da minimização da energia do sistema é resolvida pela solução Equação de Schrödinger para sistemas não interativos, e a resolução das equações de Kohn-Sham por possuírem não-linearidade, onde os potenciais v_H e v_{xc} dependem de n, dependendo esse de ϕ_i , que esta relacionado diretamente ao potencial v_{KS} resolvem o problema de forma interativa como demonstra o fluxograma de cálculo de DFT pelo método Konh-Sham na Figura 2 (Mendes, R. A. 2017).

Figura 2 - Fluxograma com o processo de cálculo DFT pelo método de Kohn-Sham.



A obtenção do estado de menor energia começa um valor arbitrário inicial para a densidade n(r), calculando depois o potencial v_{KS} correspondente, e então resolve-se a

Equação diferencial do orbital molecular Kohn-Sham ϕ_i Equação 22, em seguida obtem-se uma nova densidade usando a Equação 23. Não ocorrendo a convergência o ciclo é reiniciado como demonstra o fluxograma até que ocorra a mesma. Este método é conhecido como ciclo autoconsistente e segue o princípio variacional (Mendes, R. A. 2017).

Com a convergência obtida no método Konh-Sham pode-se calcular a energia total que é representada de forma geral pelo funcional E[n] = T[n] + U[n] + V[n]. A energia é obtida reescrevendo T[n] de forma que $T[n] = T_s[n] + T_c[n]$, e ainda substituindo 21 em 15, teremos:

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r-r'|} - \int d^3r v_{xc}(r)n_0(r) + E_{xc}[n]$$
(24)

O teorema de HK prevê com exatidão um funcional de densidade para o sistema mesmo assim não se conhece a forma do funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$ (Capelle, K. 2006). Muitos esforços vem sendo empenhados desde os trabalhos iniciais de DFT para formular melhores aproximações do desconhecido funcional $E_{xc}[n]$ (Oliveira, A.F; *et al.* 2009) pois, o que define a qualidade dos resultados obtidos é justamente os orbitais de Kohn-Sham e a aproximação escolhida para $E_{xc}[n]$. Uma breve discussão, sobre esses dois termos, é necessária para compreensão desse trabalho é apresentada nos proximos tópicos.

3.6.3 - Funcionais de Troca-Correlação

Muitas aproximações foram desenvolvidas para determinar a forma exata da expressão do funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Dentre as aproximações mais utilizadas está a aproximação da densidade local (*"Local-Density Approximation"* - LDA) onde sistema é tratado como um gás de elétrons uniforme, com a densidade variando muito lentamente ou uma variação próxima de zero (Mendes, R. A. 2017). O modelo de Thomas-Fermi pode tratar esse sistema partindo de um sistema homogêneo e descrevendo a energia cinética da partícula não interagente como:

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}$$
⁽²⁵⁾

Onde *n* é uma constante. Em um sistema não interativo e heterogêneo, a constante *n* será igual a densidade n(r), dessa forma aproximando localmente temos:

$$t_s(r) \approx t_s^{hom} \left(n(r) \right) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3}$$
⁽²⁶⁾

Da integração da Equação 26 no espaço total do sistema obtêm-se a Equação da energia cinética total:

$$T_s^{LDA}[n] = \int t_s^{hom}(n(r)) r \, d^3 = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int (n(r))^{5/3} r \, d^3 \tag{27}$$

A grande vantagem do LDA não está na aproximação para o funcional da energia cinética que é superior no método de Kohn-Sham e sim no termo de troca-correlação, o qual é apresentado de uma forma bem simples. A energia de troca para um sistema homogêneo com interação, tem sua forma exata conhecida, por volume, como:

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}$$
(28)

Da integração da Equação 28, em todo o espaço, deixando a energia em função da densidade, obtemos a forma do funcional da energia de troca do LDA:

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \, n(r)^{4/3}$$
(29)

Existe uma complexidade maior na obtenção uma forma da energia de correlação $e_c^{hom}(n)$ por meio do LDA devido ao modelo do líquido de Fermi não prever uma forma exata para essa energia. Então foi utilizado o método de Monte Carlo para contornar o problema calculando a correlação aplicada ao problema de muitos corpos da Equação de Schrödinger

(Ceperley, D. M.; Alder, B. J. 1980). Os dados obtidos nesse experimento servem de base para parametrizações dos métodos mais modernos. Assim, o formalismo geral do funcional da energia de troca-correlação para o LDA, independentemente do método é:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^{hom}(n) \, d^3r|_{n \to n(r)} = \int e_{xc}^{hom}(n(r)) \, d^3r \tag{30}$$

O LSDA (*Local Spin Density Approximation*) é uma aproximação mais completa que a LDA. A complementação é necessária porque geralmente existem diferenças nas densidades eletrônicas dos spins onde a densidade total n(r) é a soma de $n_{\alpha} + n_{\beta}$. A forma geral do LSDA é (Capelle, K. 2006):

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int e_{xc}^{hom}(n(r)) d^{3}r$$
(31)

Pelos sistemas reais não possuírem homogeneidade da densidade e os métodos locais explorarem somente no ponto Γ, torna-se importante complementar o funcional de troca e correlação com essas informações. Por esse motivo, mesmo levando em consideração as densidades de spin, o LSDA ainda é inferior aos métodos semilocais como por exemplo os GGAs (*Generalized Gradient Approximation*) (Perdew, J. P. 1996).

O formalismo geral para os métodos GGA é:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int f(n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla_{n_{\alpha}}, \nabla_{n_{\beta}}) d^{3}r$$
(32)

A função $f(n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla_{n_{\alpha}}, \nabla_{n_{\beta}})$, é que diferencia os métodos GGAs e também o que permite que eles possuam uma maior variedade se comparadas as diferentes parametrizações das aproximações locais.

Pelos motivos expostos acima os métodos GGAs tendem a melhorar os resultados observáveis como por exemplo as energias do sistema. Para cálculos computacionais de Química Quântica, são utilizados GGAs com base em parâmetros desejados para os grupos

de moléculas a serem estudadas e em Física Quântica os que determinam uma condição exata. Os GGAs mais utilizados, basicamente, por Químicos e Físicos é o BLYP (Becke, A. D., 1992) e o PBE (Perdew, J. P. 1996), respectivamente. O BLYP possui a parte de correlação descrita por um termo GGA que é a letra B da sigla e outro LSDA que é responsável pelo LYP.

Com a inserção do termo de troca de HF, termo de troca-correlação do DFT e parâmetros baseados em dados experimentais, Becke modificou o terceiro parâmetro do funcional LYP tornando-o um funcional hibrido, o qual recebeu o nome de B3LYP (Becke, 3-parâmetro, Lee-Yang-Parr) (Becke, A. D., 1993). A forma geral energia total do termo de troca-correlação do híbrido B3LYP é:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exata} + b\Delta E_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$
(33)

Onde E_x^{LSDA} é a energia de troca do LSDA, E_c^{LSDA} é a energia de correlação do LSDA, E_c^{LYP} é a energia de correlação do LYP, E_x^{exata} é a energia de troca exata de Hartree-Fock e ΔE_x^{B88} é a correção gradiente de Becke para a energia de troca do LSDA. Os termos *a*, *b* e *c* são os coeficientes empíricos baseados em resultados experimentais e dependem também do modelo escolhido para E_x^{GGA} e E_c^{GGA} e seus valores são aproximadamente $a \sim 0.2$, $b \sim 0.7$ e $c \sim 0.8$.

Apesar de fazer uso de dados empíricos, o funcional de troca-correlação B3LYP mostrouse ser um método eficaz tornando-se um dos métodos mais aplicados em química quântica (Mendes, R. A. 2017).

O funcional B3LYP demonstrou-se ser eficiente na determinação da energia total do sistema porem com precisão reduzida para determinar a polarizabilidade de cadeias longas, energia estados excitados, excitação de transferência de carga e forças de oscilador. Yanai et al desenvolveram um funcional chamado de LC-BOP (Long-Range-Corrected / Beck – One-Parameter) que forneceu resultados bastante aprimorados para todos esses fenômenos. No entanto, em relação a energia total do sistema mostrou-se inferior ao resultado obtido com o funcional B3LYP (Yanai, T. et al. 2004).

Yanai et al mostraram que é possível combinar as ideias dos funcionais B3LYP e LC-BOP desenvolvendo um funcional que une qualidades energéticas do B3LYP e as assintóticas qualidades do LC-BOP. Esse funcional é conhecido pelo nome de CAM-B3LYP em que a sigla CAM significa Coulomb-attenuating method (Yanai, T. et al. 2004).

Outro funcional de troca correlação muito utilizado é o M06-2X que é baseado na aproximação meta-GGA, ou seja, incluem termos que dependem da densidade de energia cinética e são todos baseados em formas funcionais complicadas parametrizadas em bancos de dados de paramentos de alta qualidade. Foram desenvolvidos a partir da otimização do funcional de troca M06-HF e do funcional local M06-L

3.7 - Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

O Teorema de Runge-Gross (RG) de 1984 é a base para a Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT) que é amplamente utilizada para obter as propriedades dos estados excitados na banda do UV-Vis e demais transições eletrônicas permitidas. Aplica-se ao DFT os potenciais efetivos dependentes do tempo sendo equivalente ao teorema de HK incluindo o tempo podendo assim determinar as propriedades do sistema nos estados excitados (Runge, E.; Gross, E. K. U.; 1984).

O método de RG considera o potencial externo, em um sistema único, dependente do tempo. Dessa forma, o operador hamiltoniano do sistema formalmente é:

$$H(t) = T + V_{ex}(t) + U_{el}$$
(34)

onde *T* é o operador de energia cinética dos elétrons, $V_{ex}(t)$ é o potencial externo, U_{el} descreve a interação elétron-elétron. $V_{ex}(t)$ mais o número total de elétrons, definem o sistema e toda a informação fornecida pelo sistema está associada a esse potencial. Aplicando o Hamiltoniano na Equação de Schrödinger, temos:

$$H(t)\psi(t) = i\frac{\partial}{\partial t}\psi(t), \psi(0) = \psi_0$$
(35)

Utilizando a Equação de Schrödinger como condição inicial o teorema de RG estabelece que a densidade eletrônica determina de maneira unívoca o potencial externo em um instante qualquer. Runge e Gross demonstraram que se dois potenciais externos são diferentes eles geram diferentes densidades de corrente e que para sistemas finitos diferentes densidades de corrente estão relacionados a densidades eletrônicas diferentes como demonstra as equações 36 e 37, respectivamente:

$$\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = -div\,\vec{j}(\vec{r},t) \tag{36}$$

$$\frac{\partial \vec{j}(\vec{r},t)}{\partial t} = \vec{P}[n](\vec{r},t)$$
(37)

com condições iniciais de contorno:

$$n(\vec{r}, t_0) = \langle \psi_0 | n(\vec{r}) | \psi_0 \rangle \tag{38}$$

$$\vec{j}(\vec{r},t_0) = \langle \psi_0 | \vec{j}(\vec{r}) | \psi_0 \rangle \tag{39}$$

Descrevendo a evolução temporal da densidade de corrente pela sua Equação do movimento como:

$$\frac{i\partial \vec{j}(\vec{r},t)}{\partial t} = \langle \psi(t) | [\vec{j}(\vec{r}), H(t)] | \psi(t) \rangle$$
(40)

Substituindo a Eq. 40 na Eq. 37 podemos escrever o funcional de densidade $\vec{P}[n](\vec{r},t)$ dependente do tempo na forma inicial:

$$\vec{P}[n](\vec{r},t) = -i\langle \psi[n](t) | [\vec{j}(\vec{r}), H(t)] | \psi[n](t) \rangle$$
(41)

3.8 - Conjuntos de funções de bases

De forma geral, as funções de base que são utilizadas na química computacional podem ser classificadas em dois grupos. O primeiro deles é o grupo constituído por orbitais do tipo Slater - do inglês, *"Slater type orbitals"*, STO, (Slater, 1930), os quais descrevem um decaimento exponencial ao se distanciarem da origem. Os STOs apresentam a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$
(42)

onde *N* é uma constante de normalização e Y um determinado harmônico esférico. Analisando a Equação 42, é facilmente verificada a condição para o orbital atômico do Hidrogênio, na qual não apresenta qualquer nó na parte radial da função. Assim sendo, nodos são introduzidos única e exclusivamente através de combinações lineares dos STOs.

O outro grupo é composto por orbitais Gaussianos - do inglês, *"Gaussian type orbital"*, GTO, (Boys, 1950), que apresentam comportamento semelhante ao das funções que constituem o seu nome (Gaussianas). Os GTOs podem ser expressos da seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,l_x,l_{y,l_z}}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}$$
(Cartesiana) (43)

ou ainda, de maneira a facilitar a sua análise, podemos escrevê-los em coordenadas polares como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$
(Polar) (44)

As funções GTO apresentam dois problemas que são originários do fator r^2 presente em sua exponencial. Nas regiões próximas ao núcleo (onde o *r* tende a zero), as referidas funções não possuem qualquer inclinação, enquanto nas regiões distantes do núcleo (para *r* grandes) há um decaimento consideravelmente brusco. Esses comportamentos intrínsecos das GTOs

são pontos negativos das mesmas quando comparadas às STOs (Magalhães, 2014). Por outro lado, do ponto de vista prático, as GTOs são bem mais simples de se lidar do que as STOs. Além disso, ao lançarmos mão de artifícios como o uso de combinações lineares, as GTOs podem emular o comportamento das STOs, elevando a acurácia da descrição do sistema e não aumentando a dificuldade da resolução das suas integrais (Hehre *et al.*, 1969). Dessa maneira, é necessário se decidir o quanto dos conjuntos de funções base terá de ser empregado para que o cálculo atinja uma determinada precisão desejada.

Pode-se duplicar o número de funções através de conjuntos DZ (*Double Zeta*), ou até mesmo triplicar, usando TZ (*Triple Zeta*), ou usar número superiores como QZ (*Quadruple Zeta*) e 5Z (*Pentuple Zeta*). Por exemplo, se considerarmos um átomo pertencente ao primeiro período da tabela periódica como o sistema a ser estudado, e o conjunto de bases escolhido fosse um conjunto mínimo, isso representaria duas funções s ($1s \ e \ 2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x, 2p_y \ e \ 2p_z$). Por outro lado, se a esse mesmo sistema fosse adicionado um conjunto DZ, então haveria 4 funções s ($1s, 1s' \ e \ 2s, 2s'$) e dois conjuntos de funções p ($2p \ e \ 2p'$). Para os sistemas de interesse em química, não é de extrema importância aumentar o número de funções que representam os orbitais de caroço (mais próximos ao núcleo), pois quem participa de ligações entre átomos são os orbitais de valência, sendo assim, existem variantes dos conjuntos citados acima que aumentam apenas as funções referentes aos orbitais de maior energia, ainda no exemplo de uma DZ, teríamos para este caso a VDZ (*Valence Double Zeta*), ou conjunto de bases de valência dividida.

Como se sabe, a distribuição eletrônica em torno de uma ligação química não costuma acontecer de forma homogênea, para cálculos mais refinados há de se considerar a possibilidade de um efeito de polarização da ligação, que pode ser causado por um dos átomos ligantes. Nestes casos, utilizam-se funções que possuem momento angular superior ao do sistema em estudo, as chamadas funções de polarização (Jensen, F. 2001). Isso significa que, funções p polarizam sistemas contendo apenas orbitais s, assim como funções d polarizam sistemas d (Davidson, E. R.; Feller, D. 1986). Ademais, no caso dos ânions, é importante se adicionar um tipo especial de funções s ou p (Morgon, N. H.; Custódio, R., 2001).

Um dos conjuntos de base mais famosos e que possuem melhor convergência no programa Gaussian, são os desenvolvidos pelo grupo de Pople. Pople e colaboradores (Pople *et al.*, 1971; Pople *et al.*, 1977) determinaram esses conjuntos de base na forma de valência dividida para diversos elementos da tabela periódica, e deram o nome na forma *k-nImG*, onde o

k representa o número de funções primitivas que serão usadas para descrever os orbitais de caroço. Se possuir apenas o *nl* esse conjunto tem apenas uma divisão na valência, enquanto que com o nome *nlm* o conjunto possui uma divisão de valência tripla. Os valores antes do *G*, são referentes aos orbitais *s* e *p*, enquanto que as funções de polarização são postas após o *G*, como as funções difusas são funções *s* e *p* elas permanecem antes do *G* e são representadas por um sinal +, que significa que um conjunto de funções difusas foi adicionado em átomos de maior massa, ou então com a adição de um ++, que indica que a função difusa foi adicionada aos átomos hidrogênio assim como naqueles de maior massa. Um exemplo de um conjunto de bases de Pople é o 6-31+G(d), onde temos apenas uma divisão de valência; com os orbitais de caroço sendo representados por uma contração de 6 funções gaussianas primitivas (PGTO – *Primitive Gaussian type orbital*), a parte mais interna dos orbitais de valência é descrita por uma forma contraída de 3 PGTOs, contudo a parte mais externa da valência é representada por apenas um PGTO.

4 - Detalhes Computacionais

Primeiramente, a DFT foi empregada, sendo a estrutura do estado fundamental da molécula de IC completamente otimizada através da utilização de dois funcionais de trocacorrelação: o M06-2X (Zhao E Truhlar, 2008) e o CAM-B3LYP (Yanai *et al.*, 2004). Em ambos os casos, o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p) (Rassolov *et al.*, 2001; Binkley *et al.*, 1980) foi empregado. As otimizações foram realizadas utilizando-se de critérios de convergência padrões. As frequências vibracionais harmônicas foram calculadas e analisadas no intuito de se confirmar as estruturas obtidas como mínimos nas respectivas SEP.

A abordagem TD-DFT foi utilizada na sondagem dos estados excitados. Nesse âmbito, foram determinadas as energias de excitações verticais, forças generalizadas do oscilador e estruturas no estado excitado. As mesmas combinações de funcionais e conjunto de funções de base utilizadas previamente para o estado fundamental (M06-2X/6-311+G(d,p)) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)) foram também empregadas no caso dos estados excitados.

Todos os cálculos efetuados consideraram água como solvente (ϵ = 78.3553). O referido ambiente químico foi mimetizado através do uso do formalismo da Equação integral acoplado ao modelo do contínuo polarizável, IEF-PCM (Scalmani e Frisch, 2010). O pacote computacional GAUSSIAN 09 (Frisch *et al.*, 2009) foi utilizado nesse trabalho.

5 - Resultados e Discussão

Devido ao fato de o IC possuir uma estrutura molecular consideravelmente inflexível (isto é, com poucos graus de liberdade em termos de rotações internas - veja a Figura 1), julgou-se desnecessária a realização de qualquer análise preliminar em relação à existência de diferentes confôrmeros. Dessa forma, a otimização da geometria da molécula foi realizada a partir da estrutura inicialmente construída com o auxílio do software Gaussview, que está disponível no pacote computacional GAUSSIAN 09 (Frisch *et al.*, 2009).

Na Figura 3, a estrutura do estado fundamental da molécula de IC otimizada no nível de teoria M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM) é apresentada. Além disso, alguns comprimentos de ligação selecionados, juntamente com o ângulo diédrico, $\theta_{N-C-C-N}$, também são explicitamente mostrados na Figura 3. O motivo específico da seleção dessas distâncias de ligação será discutido posteriormente. De forma geral, é possível notar que a estrutura otimizada em M06-2X/6-311+G(d,p) se mostra praticamente plana (sendo o $\theta_{N-C-C-N}$ igual a 179,95° no referido nível de teoria), mesmo com a presença dos átomos de nitrogênio nos dois anéis de cinco membros.

Figura 3 - A estrutura de estado fundamental do IC otimizadas no nível de teoria M06-2X/6-311+G(d,p) em água (PCM). H (Branco), C (Cinza), O (Vermelho), S (Amarelo), Na (Roxo) e N (Azul).



M06-2X/6-311+G(d,p)

Fonte: Imagem obtida no software GaussView.

As frequências vibracionais harmônicas para a estrutura otimizada que é mostrada na Figura 3 foram determinadas também no nível de teoria M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM). Os valores obtidos estão disponíveis na Tabela 1. Pode-se notar que não há qualquer frequência apresentando valor negativo, o que confirma a estrutura como sendo um mínimo verdadeiro na respectiva SEP.

12,4	190,0	520,3	795,0	1151,8	1492,1
17,6	227,8	523,1	801,9	1154,8	1517,8
23,7	241,2	532,6	812,1	1164,9	1528,2
31,4	247,5	538,2	847,5	1173,9	1653,9
39,0	253,2	553,8	849,7	1202,5	1654,4
50,5	271,7	575,9	885,5	1207,4	1672,9
59,7	297,1	583,5	917,4	1209,3	1678,9
69,0	355,5	596,5	947,1	1215,5	1725,8
97,7	366,7	598,6	947,8	1252,9	1736,8
101,3	372,0	605,4	985,7	1260,6	1812,1
116,2	378,1	605,9	999,7	1276,3	3212,7
124,7	382,4	673,4	1003,5	1308,0	3215,2
131,4	387,7	683,3	1027,2	1329,8	3219,3
153,4	401,8	725,2	1033,0	1349,4	3221,3
155,4	418,6	729,1	1068,6	1395,3	3225,9
157,1	424,8	734,8	1099,8	1410,1	3227,2
157,5	437,5	742,5	1102,5	1438,0	3643,4
184,3	460,6	792,6	1146,2	1490,4	3644,8

Tabela 1 - Frequências vibracionais harmônicas para a molécula de IC determinadas em M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM).

Fonte: Própria.

Na Figura 4, é apresentada a estrutura do estado fundamental da molécula de IC otimizada no nível de teoria CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM). Facilmente, é possível observar que a estrutura obtida em CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) é praticamente idêntica àquela otimizada em M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM), que foi mostrada na Figura 3. Nessa comparação, os comprimentos de ligação apresentam diferenças menores que 0,01 Å enquanto que o ângulo diédrico mostra discrepância de apenas 0,03°, sugerindo o mesmo grau de planaridade da estrutura do IC ($\theta_{N-C-C-N} = 179,98^\circ$ em CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)). Essa excelente concordância entre os parâmetros estruturais determinados com os funcionais M06-

2X e CAM-B3LYP constitui um fato bem conhecido, tendo sido observada anteriormente no caso de várias moléculas orgânicas, por exemplo, (Mendes *et al.*, 2018).

Figura 4 - Estrutura do estado fundamental do IC otimizada no nível de teoria CAM-B3LYP/6-311+G (d,p) em água (IEF-PCM). H (Branco), C (Cinza), O (Vermelho), S (Amarelo), Na (Roxo) e N (Azul).

CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 1.38 Å 1.37 Å 1.38 Å 1.46 Å 1.46 Å 1.34 Å 1.38 Å

$\theta_{N-C-C-N} = 179.98^{\circ}$

Fonte: Imagem obtida no software GaussView.

Assim como no caso das frequências vibracionais harmônicas determinadas para a estrutura otimizada em M06-2X/6-311+G(d,p), a mesma análise para a estrutura obtida em CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) confirmaram-na como representando um mínimo verdadeiro na respectiva SEP - veja a Tabela 2 para os valores das frequências calculadas.

Tabela 2 -	Frequências	vibracionais	harmônicas	para a	a moléc	ula de	IC	determinadas	em	CAM-B3LYP/6-
311+G(d,p)	em água (IEF-	-PCM).								

14,3199,0516,7809,61126,01498,120,6232,9520,5813,81150,81518,925,9246,1530,1820,71167,21530,033,4247,8533,9848,21175,41652,743,1255,9554,1849,01180,61653,652,0273,9580,6890,01184,11670,057,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3							
20,6232,9520,5813,81150,81518,925,9246,1530,1820,71167,21530,033,4247,8533,9848,21175,41652,743,1255,9554,1849,01180,61653,652,0273,9580,6890,01184,11670,057,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	14,3	199,0	516,7	809,6	1126,0	1498,1	
25,9246,1530,1820,71167,21530,033,4247,8533,9848,21175,41652,743,1255,9554,1849,01180,61653,652,0273,9580,6890,01184,11670,057,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	20,6	232,9	520,5	813,8	1150,8	1518,9	
33,4247,8533,9848,21175,41652,743,1255,9554,1849,01180,61653,652,0273,9580,6890,01184,11670,057,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	25,9	246,1	530,1	820,7	1167,2	1530,0	
43,1255,9554,1849,01180,61653,652,0273,9580,6890,01184,11670,057,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	33,4	247,8	533,9	848,2	1175,4	1652,7	
52,0273,9580,6890,01184,11670,057,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	43,1	255,9	554,1	849,0	1180,6	1653,6	
57,2298,5583,6923,01205,61677,967,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	52,0	273,9	580,6	890,0	1184,1	1670,0	
67,5357,4597,2955,31211,61714,497,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	57,2	298,5	583,6	923,0	1205,6	1677,9	
97,8366,2599,7956,21259,71717,4102,0376,7605,6985,91269,71800,3	67,5	357,4	597,2	955,3	1211,6	1714,4	
102,0 376,7 605,6 985,9 1269,7 1800,3	97,8	366,2	599,7	956,2	1259,7	1717,4	
	102,0	376,7	605,6	985,9	1269,7	1800,3	
120,3 379,4 612,3 1000,7 1284,1 3208,8	120,3	379,4	612,3	1000,7	1284,1	3208,8	
127,3 388,6 673,5 1001,6 1310,9 3209,5	127,3	388,6	673,5	1001,6	1310,9	3209,5	
137,0 399,2 689,6 1008,6 1327,2 3224,0	137,0	399,2	689,6	1008,6	1327,2	3224,0	
154,0 413,8 730,7 1021,3 1345,0 3224,1	154,0	413,8	730,7	1021,3	1345,0	3224,1	
156,1 428,8 735,0 1071,5 1395,3 3228,6	156,1	428,8	735,0	1071,5	1395,3	3228,6	
157,5 440,6 748,1 1096,6 1415,0 3228,9	157,5	440,6	748,1	1096,6	1415,0	3228,9	
159,2 445,8 749,1 1099,1 1443,7 3635,5	159,2	445,8	749,1	1099,1	1443,7	3635,5	
191,4 475,4 794,2 1122,6 1493,9 3636,9	191,4	475,4	794,2	1122,6	1493,9	3636,9	

Fonte: Própria.

Quando em água, é muito provável que a molécula do IC seja encontrada, majoritariamente, na sua forma dissociada, ou seja, com os átomos de sódio liberados no ambiente químico. Levando esse fato em consideração, decidiu-se investigar também a estrutura do diânion do IC (IC⁻²), para fins de comparação. As estruturas do IC⁻² conforme otimizadas nos níveis de teoria M06-2X/6-311+G(d,p) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), ambos em água (IEF-PCM), são mostradas nas Figuras 5 e 6, respectivamente, enquanto que as frequências vibracionais harmônicas correspondentes estão disponíveis nas Tabelas 3 e 4; novamente, nenhum valor negativo foi encontrado nas referidas frequências.

Figura 5 - Estrutura do estado fundamental do IC²⁻ otimizada no nível de teoria M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM). H (Branco), C (Cinza), O (Vermelho), S (Amarelo), Na (Roxo) e N (Azul).

M06-2X/6-311+G(d,p) $\theta_{(N-C-C-N)} = 179.98^{\circ}$

Fonte: Imagem obtida no software GaussView.

Figura 6 - Estrutura do estado fundamental do IC²⁻ otimizada no nível de teoria CAM-B3LYP/6-311+G (d,p) em água (IEF-PCM). H (Branco), C (Cinza), O (Vermelho), S (Amarelo), Na (Roxo) e N (Azul).

CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)



$\theta_{(N-C-C-N)} = 179.93^{\circ}$

Fonte: Imagem obtida no software GaussView.

17,1	271,7	555,4	844,6	1173,0	1516,4
30,5	295,6	577,2	847,5	1182,5	1528,2
39,7	352,9	581,9	887,3	1192,4	1654,1
40,8	364,8	597,4	919,1	1195,7	1655,1
51,6	366,9	601,4	948,4	1206,2	1673,0
68,6	374,2	602,1	950,6	1210,2	1680,1
108,3	380,0	605,6	986,8	1253,7	1724,0
109,9	387,5	670,8	990,0	1263,5	1735,8
122,5	400,8	682,9	993,6	1278,6	1809,9
150,5	418,2	728,6	1026,6	1305,2	3186,9
154,9	423,3	731,1	1033,4	1331,8	3190,3
158,6	440,0	739,8	1071,7	1351,0	3220,8
159,6	460,9	743,0	1101,3	1392,7	3221,4
222,0	517,0	792,6	1103,1	1406,4	3221,9
234,9	518,5	796,4	1147,3	1436,0	3222,5
246,8	526,8	802,4	1161,2	1490,8	3631,7
251,3	532,8	812,3	1170,3	1493,4	3632,8

Tabela 3 - Frequências vibracionais harmônicas (dadas em cm⁻¹) para a molécula de IC²⁻ determinadas em M06-2X/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM).

Fonte: Própria.

Tabela 4 - Frequências vibracionais harmônicas (dadas em cm⁻¹) para a molécula de IC²⁻ determinadas em CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) em água (IEF-PCM).

14,2	273,7	556,2	850,6	1160,0	1518,2
24,1	292,8	581,2	852,1	1161,8	1529,5
37,3	355,9	581,4	889,9	1172,0	1652,5
40,9	364,9	598,9	923,9	1180,0	1653,6
50,6	371,8	602,3	955,3	1207,0	1670,1
66,3	379,6	609,2	957,3	1212,8	1678,3
106,3	387,7	612,0	987,1	1259,7	1710,8
107,7	394,5	671,1	1001,6	1267,6	1715,8
126,2	413,5	689,7	1004,0	1281,2	1798,1
145,7	428,5	729,7	1009,8	1310,1	3207,9
155,6	440,2	742,0	1021,4	1326,3	3208,9
157,8	446,9	748,6	1069,5	1343,7	3223,7
159,2	476,9	755,6	1094,5	1394,0	3223,9
224,9	514,7	793,8	1097,1	1413,5	3225,7
239,9	516,6	811,7	1148,6	1443,3	3225,8
245,1	522,5	812,8	1148,9	1494,4	3641,0
250,5	527,1	821,9	1150,6	1499,1	3642,2

Fonte: Própria.

A comparação entre a estrutura otimizada do IC⁻² (Figuras 5 e 6) e a do IC (Figuras 3 e 4), obtidas através de uma mesma abordagem, indica que nenhuma mudança significativa ocorre na geometria molecular do composto quando o mesmo é dissociado em água.

Na Figura 7, são mostrados alguns dos resultados referentes ao experimento da fotólise do IC, os quais foram gentilmente cedidos por nossos colaboradores experimentalistas. Como pode ser visto na referida figura, a degradação induzida pela luz do composto em questão foi verificada através do monitoramento da evolução em seu espectro de absorção. Após o período de 8 horas (480 minutos) de incidência da radiação fixada em 254 nm, ocorreu a degradação de 32 % do IC.



Figura 7- Degradação do IC através da fotólise (luz incidente de 254 nm).

Fonte: VICENTINI, F.C. et al. 2019.

Devido à ocorrência da degradação do IC através da fotólise conforme observada experimentalmente, a sondagem dos estados eletronicamente excitados é de grande interesse, principalmente no intuito de se tentar estabelecer os caminhos que levam à destruição, induzida pela luz, do composto aqui estudado. Portanto, as energias de excitação vertical e suas correspondentes forças de oscilador foram determinadas para os primeiros seis estados singletos excitados, utilizando-se dos níveis de teoria TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), ambos em água (IEF-PCM). Os resultados referentes aos estados estão disponíveis na Tabela 5.

De acordo com os resultados obtidos para o IC, é possível notar que as diferenças existentes entre os valores determinados para a energia de excitação vertical de um dado estado excitado, utilizando-se TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) ou TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), são consideravelmente pequenas; o mesmo comportamento é observado no caso das forças de oscilador. Este fato indica consistência dos resultados entre si, visto que ambas as abordagens apontam para o mesmo panorama.

Tabela 5 - Energias de excitação vertical (dadas em eV) e respectivas forças de oscilador (valores
entre parênteses) dos seis primeiros estados excitados singletos para a molécula de IC e seu diânion
IC ² . Todos os resultados foram obtidos utilizando-se TD-DFT e conjunto de funções de base 6-
311+G(d,p).

Estado	IC		IC ²⁻	
Excitado	M06-2X	CAM-B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP
1	2.28 (0.4730)	2.19 (0.4695)	2.43 (0.4449)	2.43 (0.4421)
2	3.10 (0)	3.02 (0)	3.20 (0)	3.15 (0)
3	3.15 (0)	3.19 (0)	3.21 (0)	3.33 (0)
4	3.55 (0)	3.63 (0)	3.69 (0)	3.80 (0)
5	3.99 (0)	4.06 (0)	4.16 (0)	4.20 (0)
6	4.25 (0.7719)	4.09 (0.6538)	4.35 (0.8647)	4.29 (0.8675)

Fonte: Própria.

Ambos os estados nos quais as forças de oscilador correspondentes são não nulas (o primeiro e o sexto estados singletos excitados) estão relacionados a uma transição eletrônica originada no orbital molecular ocupado de mais alta energia (do inglês: Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (do inglês: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). O primeiro estado excitado singleto foi encontrado em 2,28 eV (543 nm) e 2,19 eV (566 nm) através do uso das abordagens TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), respectivamente, enquanto que o sexto estado excitado singleto foi localizado em 4,25 eV (291 nm) no nível de teoria TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e em 4,09 eV (303 nm) através do TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Os referidos estados apresentaram forças de oscilador consideráveis (> 0,1), indicando as respectivas fotoexcitações como bastante prováveis de ocorrer. Interessantemente, não foram observadas mudanças significativas nas propriedades calculadas para o dianion IC⁻².

De uma formal geral, a escolha dos funcionais M06-2X e CAM-B3LYP foi baseada no fato de ambos terem se provado, consistentemente, ao longo dos anos, como opções que fornecem descrição consideravelmente precisa das propriedades relacionadas aos estados excitados a um custo computacional razoável (Braun *et al.*, 2017; Laurent e Jacquemin, 2013; Torres Delgado *et al.*, 2018). Além disso, o espectro UV-Vis obtido com as referidas abordagens (que é mostrado na Figura 8) apresentou excelente concordância em comparação com o espectro experimental (veja o caso de t = 0 min na Figura 7), o que serve como validação adicional, abonando ainda mais a utilização dos funcionais M06-2X e CAM-B3LYP com o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p) para se investigar a molécula de IC.

Figura 8 - Espectros de UV-VIS, ampliados por uma forma de linha gaussiana com um total de 30 estados computados, determinados nas abordagens (-) TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e (-) TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), em água (IEF-PCM).



Fonte: Imagem obtida no software Gnuplot.

Para se obter mais informações sobre o caminho da decomposição do IC quando exposto à fonte de luz de 254 nm, a geometria do primeiro estado excitado foi otimizada nos dois níveis de teoria usados anteriormente. Embora exista a probabilidade de acesso ao sexto estado singleto excitado via fotoexcitação em 254 nm (4,88 eV), uma rápida conversão interna seguida por um relaxamento vibracional garantem que a emissão correspondente seja proveniente do primeiro nível excitado, independentemente de qual estado eletrônico de igual multiplicidade é alcançado (Del Valle E Catalán, 2019). As estruturas otimizadas em TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) são mostradas nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Os mesmos comprimentos de ligação e ângulo diédrico apresentados anteriormente para o caso do estado fundamental (Figuras 3 e 4) são também exibidos nas estruturas do primeiro estado excitado para fins de comparação. Estes comprimentos de ligação foram destacados por apresentarem as diferenças mais significativas em comparação aos obtidos para a estrutura do estado fundamental. De um ponto de vista geral, é possível ver que a estrutura obtida para o primeiro estado singleto excitado é bastante semelhante à do

estado fundamental para ambas as abordagens aqui utilizadas, com ligações duplas carbonocarbono sendo aumentadas (e enfraquecidas); e carbono-carbono (ligações simples) e carbono-nitrogênio sendo ligeiramente encurtadas ou também permanecendo com o mesmo comprimento. Os valores do ângulo diédrico indicam que a geometria excitada mantém a mesma planaridade observada no estado fundamental. Como nenhuma mudança importante foi observada na estrutura do estado excitado quando comparada à geometria do estado fundamental, é possível inferir que o IC provavelmente ira se decompor através da fotodecomposição (reação química que ocorre no estado excitado) e não via fotólise direta.

Figura 9 - Primeiro estado excitado de IC otimizado no nível de teoria TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) em água (PCM). H (Branco), C (Cinza), O (Vermelho), S (Amarelo), Na (Roxo) e N (Azul).

TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p)



$\theta_{N-C-C-N} = 179.78^{\circ}$

Fonte: Imagem obtida no software GaussView.

Figura 10 - Primeiro estado excitado de IC otimizado no nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G (d,p) em água (PCM). H (Branco), C (Cinza), O (Vermelho), S (Amarelo), Na (Roxo) e N (Azul).

TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)



$\theta_{N-C-C-N} = 179.87^{\circ}$

Fonte: Imagem obtida no software GaussView.

6 - Conclusões

Em suma, apresentamos uma investigação computacional sobre a molécula de Índigo Carmim (IC). Cálculos computacionais baseados em métodos de química quântica foram empregados para se obter propriedades estruturais e energéticas para o estado fundamental e primeiros estados excitados do IC. Os resultados obtidos (tanto para o estado fundamental como para os estados excitados) em M06-2X/6-311+G(d,p) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) apresentaram boa concordância. Ademais, excelente concordância foi observada a partir da comparação do espectro de absorção UV-Vis obtido através dos cálculos com o espectro correspondente obtido experimentalmente por pesquisadores colaboradores, fato esse que contribuiu para a validação em relação à escolha das abordagens teóricas aqui utilizadas. A comparação entre as estruturas obtidas para o IC no estado fundamental e no primeiro estado excitado apresentaram diferenças mínimas, sugerindo que a molécula tem sua fotodecomposição relacionada a uma reação química que ocorre no estado excitado em detrimento do caminho via fotólise direta.

7 – Referências bibliográficas

Alcácer, L.; Introdução À Química Quântica Computacional. 1ª Ed. Ist Press, 2007.

Al-Mamun, M.R.; Kader, S.; Islam, M.S. and Khan, M.Z.H. 2019. Photocatalytic Activity Improvement And Application Of Uv-Tio2 Photocatalysis In Textile Wastewater Treatment: A Review. Journal Of Environmental Chemical Engineering.

Almoisheer, N.; Alseroury, F.A.; Kumar, R.; Aslam, M. And Barakat, M.A. 2019. Adsorption And Anion Exchange Insight Of Indigo Carmine Onto CuAl- Ldh/SWCNTs Nanocomposite: Kinetic, Thermodynamic And Isotherm Analysis. Rsc Advances 9(1), 560-568.

Atkins, P.; Paula, J.; Físico-Química. V. 2. 7ª Ed. Ltc, 2004.

Becke, A. D. **Density Functional Thermochemistry**. The Effect Of The Exchange Only Gradient Correction. J. Chem. Phys.; V. 96, N^o 3, P. 2155-2160, 1992.

Becke, A. D. **Density Functional Thermo Chemistry. Iii**. The Role Of Exact Exchange. J. Chem. Phys., V. 98, N^o 7, P. 5648, 1993.

Beluci, N.D.C.L.; Mateus, G.A.P.; Miyashiro, C.S.; Homem, N.C.; Gomes, R.G.; Fagundes-Klen, M.R.; Bergamasco, R. and Vieira, A.M.S. 2019. Hybrid Treatment Of Coagulation/Flocculation Process Followed By Ultrafiltration In TiO2-Modified Membranes To Improve The Removal Of Reactive Black 5 Dye. Science Of The Total Environment 664, 222-229.

Bidarakatte Krishnappa, P. and Badalamoole, V. 2019. Karaya Gum-Graft-Poly(2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate) Gel: An Efficient Adsorbent For Removal Of Ionic Dyes From Water. International Journal Of Biological Macromolecules. 122, 997-1007.

Binkley, J. S.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xix. Split-Valence Gaussian-Type Basis Sets For Beryllium. The Journal Of Chemical Physics **1977**, *66*, 879.

Binkley, J.S; Pople, J.A; Hehre, W.J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets For First-Row Elements. J. Am. Chem. Soc. 102: 939 (1980).

Boys, S. F. Electronic Wave Functions - I. A General Method Of Calculation For The Stationary States Of Any Molecular System. Proceedings Of The Royal Society Of London. Series A. Mathematical And Physical Sciences **1950**, 200, 542 - 554

Braun, C.A.; Zomerman, D.; De Aguiar, I.; Qi, Y.; Delgado, W.T.; Ferguson, M.J.; Mcdonald, R.; De Souza, G.L.C.; He, G.; Brown, A. And Rivard, E. 2017. **Probing The Nature Of Peripheral Boryl Groups Within Luminescent Tellurophenes**. Faraday Discussions 196(0), 255-268.

Capelle, K. **A Bird's-Eye View Of Density-Functional Theory**. Braz. J. Phys. [Online]. 2006, Vol.36, N.4a, Pp.1318-1343

Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State Of The Electron Gas By A Stochastic Method. Physical Review Letters **1980**, *45*, 566.

Cinperi, N.C.; Ozturk, E.; Yigit, N.O. And Kitis, M. 2019. **Treatment Of Woolen Textile Wastewater Using Membrane Bioreactor, Nanofiltration And Reverse Osmosis For Reuse In Production Processes**. Journal Of Cleaner Production 223, 837-848.

Clark, T. A Handbook Of Computational Chemistry, Wiley, New York (1985).

Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer P. V. **Efficient Diffuse Functionaugmented Basis Sets For Anion Calculations**. Iii. The 3-21+G Basis Set For First-Row Elements, Li-F. J. Comput Chem; V. 4, P. 294 - 301, 1983.

Cramer, C. J. Essentials Of Computational Chemistry. John Wiley & Sons, (2002)

Cramer, C. J. Essentials Of Computational Chemistry, Theories And Models, 2^a Ed. Wiley, Usa, 2004.

Davidson, E. R.; Feller, D. Basis Set Selection For Molecular Calculations. Chemical Reviews **1986**, *86*, 681.

Del Valle, J.C. And Catalán, J. 2019. Kasha's Rule: A Reappraisal. Physical Chemistry Chemical Physics 21(19), 10061-10069.

Dekock, R. L.; Gray, H. B. **Chemical Structure And Bonding**. Menlo Park, Benjamin, University Science Books, 2^a Ed., P. 491, 1989.

Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. Ix. An Extended Gaussian-Type Basis For Molecular-Orbital Studies Of Organic Molecules. The Journal Of Chemical Physics 1971, *54*, 724.

Donneys-Victoria, D.; Bermúdez-Rubio, D.; Torralba-Ramírez, B.; Marriaga-Cabrales, N. And Machuca-Martínez, F. 2019. **Removal Of Indigo Carmine Dye By Electrocoagulation Using Magnesium Anodes With Polarity Change**. Environmental Science And Pollution Research 26(7), 7164-7176.

Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets For Use In Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon And Hydrogen. *The Journal Of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007.

Frisch, M.J *Et Al.* (2009) Gaussian09, Revision A.02, Gaussian, Inc Wallingford Ct. Gaussian Inc. Quinnipiac St. Bldg 340, Wallingford, Ct, 06492 Usa.

Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. **Conceptual Density Functional Theory**. Chemical Reviews 2003, 103, 1793.

Gioia, L.; Ovsejevi, K.; Manta, C.; Míguez, D. And Menéndez, P. 2018. **Biodegradation Of Acid Dyes By An Immobilized Laccase: An Ecotoxicological Approach**. Environmental Science: Water Research & Technology 4(12), 2125-2135.

Gupta, V.K. And Suhas 2009. **Application Of Low-Cost Adsorbents For Dye Removal – Areview**. Journal Of Environmental Management 90(8), 2313-2342.

Gürses, A.; Açikyildiz, M.; Güneş, K. And Sadi Gürses, M. (2016) Dyes And Pigments, Springer International Publishing, Cham. Güy, N. And Özacar, M. 2018. Visible Light-Induced Degradation Of Indigo Carmine Over Znfe2o4/Tannin/Zno: Role Of Tannin As A Modifier And Its Degradation Mechanism. International Journal Of Hydrogen Energy 43(18), 8779-8793.

Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use Of Gaussian Expansions Of Slater-Type Atomic Orbitals. The Journal Of Chemical Physics 1969, *51*, 2657.

Herrmann, J.-M. 1999. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants. Catalysis Today 53(1),115-129.

Hohenberg, P.; Kohn, W.; Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., V. 136, N^o 3b, P. B864, 1964.

Holm, A.; Hamandi, M.; Simonet, F.; Jouguet, B.; Dappozze, F. And Guillard, C. 2019. **Impact Of Rutile And Anatase Phase On The Photocatalytic Decomposition Of Lactic Acid**. Applied Catalysis B: Environmental 253, 96-104.

Jensen, F. Introduction To Computational Chemistry. John Wiley & Sons, (1999)

Jensen, F. **Polarization Consistent Basis Sets: Principles**. The Journal Of Chemical Physics **2001**, *115*, 9113.

Jones, R. O.; Gunnarsson, O.; **The Density Functional Formalism, Its Applications And Prospects**. Rev. Mod. Phys. V. 61, N^o 3, P. 689-746, 1989.

Kakavandi, B. And Ahmadi, M. 2019. Efficient Treatment Of Saline Recalcitrant Petrochemical Wastewater Using Heterogeneous Uv-Assisted Sono-Fenton Process. Ultrasonics Sonochemistry 56, 25-36.

Karapanagiotis, I.; Verhecken-Lammens, C. And Kamaterou, P. 2019. Identification Of Dyes In Egyptian Textiles Of The First Millennium Ad From The Collection Fill- Trevisiol. Archaeological And Anthropological Sciences 11(6), 2699-2710.

Karim, S.A.; Mohamed, A.; Abdel-Mottaleb, M.M.; Osman, T.A. And Khattab, A. 2019. Visible Light Photocatalytic Activity Of Pan-Cnts/Zno-Nh2 Electrospun Nanofibers. Journal Of Alloys And Compounds 772, 650-655.

Kohn, W.; Sham L. J.; **Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects**, Phys. Rev. V. 140, N^o 4a, P. A1133 – A1138, 1965.

Kusiak-Nejman, E. And Morawski, A.W. 2019. **Tio2/381 Graphene-Based Nanocomposites For Water Treatment: A Brief Overview Of Charge Carrier Transfer, Antimicrobial And Photocatalytic Performance**. Applied Catalysis B: Environmental 253, 179-186.

Laurent, A.D. And Jacquemin, D. 2013. **Td-Dft Benchmarks: A Review**. International Journal Of Quantum Chemistry 113(17), 2019-2039.

Leach, R. A.; Molecular Modelling Principles And Applications. 2^a Ed. Prentice Hall, 2001.

Lee, C., Yang, W., And Parr, R. G.; **Development Of The Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional Of The Electron Density**. Phys. Rev. B, V. 37, N^o 2, P. 785, 1988.

Magalhães , A. L. Gaussian-Type Orbitals Versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. Journal Of Chemical Education 2014, 91 (12) , 2124-2127

Malini, T.P.; Selvi, J.A.; Arthanareeswari, M. And Kamaraj, P. 2019. **Photocatalytic Degradation Of Organo Phosphorus Herbicide Anilofos In Aqueous Solution Using Tio2 (Degussa P25)** Photocatalyst. Materials Today: Proceedings 14, 574-579.

Mcquarrie, Donald A.; **Physical Chemistry: A Molecular Aproach**. Isbn, University Science Books, 1997.

Mendes, R.A. Estudo Computacional Da Estrutura Eletrônica De [Cu(Salophen)] E [Ni(Salophen)] Com Potencial Aplicação Em Sistemas Foto-Absorvedores. Dissertação (Mestrado Em Química /Físico-Química), Departamento De Química, Instituto De Ciências Exatas E Da Terra, Universidade Federal De Mato Grosso. Cuiabá – Mt, 2017.

Mendes, R.A.; E Silva, B.L.S.; Takeara, R.; Freitas, R.G.; Brown, A. And De Souza, G.L.C. 2018. **Probing The Antioxidant Potential Of Phloretin And Phlorizin Through A Computational Investigation**. Journal Of Molecular Modeling 24(4),101.

Morgon, N. H.; Coutinho, K.; **Métodos De Química Teórica E Modelagem Molecular**. São Paulo/ Sp, Ed. Livraria Da Física, 2007.

Morgon, N. H.; Custódio, R. **Funções De Base: O Ajuste Variacional: Texto Didático Para Offsite Chemkeys**. Campinas: Chemkeys, 2001.

Oliveira, A. F.; Seifert, G.; Heine, T.; Duarte, H. A. **Density-Functional Based Tight-Binding: An Approximate Dft Method**. Journal Of The Brazilian Chemical Society 2009, 20, 1193.

Özcan, A.; Oturan, M.A.; Oturan, N. And Şahin, Y. 2009. **Removal Of Acid Orange 7 From Water By Electrochemically Generated Fenton's Reagent**. Journal Of Hazardous Materials 163(2), 1213-1220.

Parr, R. G. **The Quantum Theory Of Molecular Electronic Structure**. Benjamim, New York, P. 530, 1963

Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D.; **Iterative Minimization Teachniques For Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics And Conjugate Gradients**. Rev. Mod. Phys., V. 64, P. 1045-1097, 1992.

Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters **1996**, *77*, 3865.

Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. **Prescription For The Design And Selection Of Density Functional Approximations: More Constraint Satisfaction With Fewer Fits**. The Journal Of Chemical Physics 2005, *123*, 062201.

Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K.; **Computational Chemistry And Molecular Modeling**. 1^a Ed. Springer, 2008.

Rassolov, V.A.; Ratner, M.A.; Pople, J.A.; Redfern, P.C. And Curtiss, L.A. 2001. **6-31g* Basis Set For Third-Row Atoms**. Journal Of Computational Chemistry 22(9), 976-984.

Roges, D. M. 2003 <u>Ab initio study of aromatic side chains of amino acids in gas phase</u> <u>and solution</u>, The Journal of Physical Chemistry A 107 (50), 11191-11200

Runge, E.; Gross, E. K. U. **Density-Functional Theory For Time-Dependent Systems**. Physical Review Letters 1984, 52, 997

Scalmani, G. And Frisch, M.J. 2010. Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models Of Solvation. I. General Formalism. The Journal Of Chemical Physics 132(11), 114110.

Schrödinger, E. 1926. An Undulatory Theory Of The Mechanics Of Atoms And Molecules. Physical Review .28 (6): 1049–1070

Shi, S.; Liu, J.; Xu, J.; Zeng, Q.; Hou, Y. And Jiang, B. 2019. Effects Of Biochar On The **Phenol Treatment Performance And Microbial Communities Shift In Sequencing Batch Reactors**. Water Research 161, 1-10.

Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Química Inorgânica, Bookman, Porto Alegre, 2008.

Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. Physical Review. 1930, 36, 57

Sugita, T.; Kobayashi, K.-I.; Kobayashi, K.; Yamazaki, T.; Fujii, K.; Itabashi, H. And Mori, M. 2018. Enhanced Aqueous Adsorption And Photodecomposition Of Anionic Organic Target By Amino Group-Modified Tio2 As Anionic Adsorptive Photocatalyst. Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry 356, 71-80.

Sun, B.; Yuan, Y.; Li, H.; Li, X.; Zhang, C.; Guo, F.; Liu, X.; Wang, K. And Zhao, X.S. 2019. Waste-Cellulose-Derived Porous Carbon Adsorbents For Methyl Orange Removal. Chemical Engineering Journal 371, 55-63.

Szabo, A.; Ostlund, N. S.; **Modern Quantum Chemistry: Introduction To Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications, New York, 1996.

Torres Delgado, W.; Braun, C.A.; Boone, M.P.; Shynkaruk, O.; Qi, Y.; Mcdonald, R.; Ferguson, M.J.; Data, P.; Almeida, S.K.C.; Aguiar, I.D.; De Souza, G.L.C.; Brown, A.; He, G. And Rivard, E. 2018. **Moving Beyond Boron-Based Substituents To Achieve Phosphorescence In Tellurophenes**. Acs Applied Materials & Interfaces 10(15), 12124-12134.

Vicentini, F.C. *Et Al.* 2019. Comunicação Privada.

Vidya Lekshmi, K.P.; Yesodharan, S. And Yesodharan, E.P. 2018. MnO₂ Efficiently Removes Indigo Carmine Dyes From Polluted Water. Heliyon 4(11), E00897.

Wang, R.-Z.; Huang, D.-L.; Liu, Y.-G.; Zhang, C.; Lai, C.; Wang, X.; Zeng, G.-M.; Gong, X.-M.; Duan, A.; Zhang, Q. And Xu, P. 2019. Recent Advances In Biochar-Based Catalysts: **Properties, Applications And Mechanisms For Pollution Remediation**. Chemical Engineering Journal 371, 380-403.

Yahagi, T.; Degawa, M.; Seino, Y.; Matsushima, T. And Nagao, M. 1975. **Mutagenicity Of Carcinogenic Azo Dyes And Their Derivatives**. Cancer Lett 1(2), 91-96.

Yanai, T.; Tew, D.P. And Handy, N.C. 2004. **A New Hybrid 429 Exchange–Correlation Functional Using The Coulomb-Attenuating Method (Cam-B3lyp)**. Chemical Physics Letters 393(1), 51-57.

Ye, T.; Qi, W.; An, X.; Liu, H. And Qu, J. 2019. Faceted Tio2 Photocatalytic Degradation Of Anthraquinone In Aquatic Solution Under Solar Irradiation. Science Of The Total Environment 688, 592-599.

Zhao, Y. And Truhlar, D.G. 2008. 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. Theoretical Chemistry Accounts 120(1), 215-241.

Ziegler, Tom. Approximate Density Functional Theory As A Practical Tool In Molecular Energetics And Dynamics. Chem. Rev., V.91, N^o 5, P. 651-667, 1991.

Zukawa, T.; Sasaki, Y.; Kurosawa, T. And Kamiko, N. 2019. Photolysis Of Indigo Carmine Solution By Planar Vacuum-Ultraviolet (147 nm) Light Source. Chemosphere 214, 123-129.

8 - Anexo

8.1 - Detalhes Experimentais da Fotólise do IC

A fotólise foi conduzida para se observar o comportamento do corante quando exposto a uma fonte de radiação usando lâmpada UV a 254 nm. Neste experimento, 500 mL de solução aquosa de IC a 10 mg.L⁻¹ foram adicionados em um Becker de 1000 mL, e mantidos sob agitação magnética. A solução foi colocada sob a lâmpada UV a uma altura fixa dentro de uma câmara. Durante um período de 8 h, 1,5 mL da solução de IC foram monitorados (em intervalos de 30 min) em relação ao pico principal, na faixa visível, localizado em 610 nm, utilizando-se espectrofotometria UV-Vis. A concentração nos diferentes tempos de irradiação foi determinada convertendo-se sua absorbância em concentração através do uso de uma curva de calibração feita com uma solução aquosa de IC.