

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DA
BIXINA, ISOBIXINA, NORBIXINA E ISONORBIXINA
VIA DFT**

JOSIEL DA SILVA CRISPIM

ORIENTADOR: PROF. DR OLÍMPIO PEREIRA DE SÁ NETO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO DAS CHAGAS ALVES LIMA

Teresina-PI

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DA
BIXINA, ISOBIXINA, NORBIXINA E ISONORBIXINA
VIA DFT**

JOSIEL DA SILVA CRISPIM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e Computacional
Orientador: Prof. Dr. Olimpio Pereira de Sá Neto

Teresina-PI

2019

**ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DA BIXINA, ISOBIXINA, NORBIXINA E
ISONORBIXINA VIA DFT**

JOSIEL DA SILVA CRISPIM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e Computacional

Aprovado em ____ de _____ de 2019.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Olímpio Pereira de Sá Neto
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho
(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. Adriano Gomes de Castro
(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Ricardo Martins Ramos
(Membro Suplente – IFPI)

Teresina-PI

2019

Dedico esse trabalho à dona Duca (Sra. Maria das Dores
Gomes da Silva), minha mãe, pela suas orações e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- ❖ Ao meu orientador prof. Dr. Olímpio Pereira de Sá Neto, pela paciência, apoio e orientação em relação a esse projeto.
- ❖ Ao prof. Dr. Igo Torres Lima, pelo seu auxílio na interpretação dos resultados e na indicação de pontos para o melhoramento desse trabalho.
- ❖ Ao prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima pelas sugestões de métodos, comandos e programas computacionais utilizados como base dessa pesquisa.
- ❖ À prof^a. Me. Ana Maria Silva Costa e ao prof. Me. Francisco Ivan da Silva pela contribuição no manuseio de ferramentas dos programas computacionais de Química.
- ❖ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí (FAPEPI) pelo apoio financeiro.
- ❖ Ao Laboratório de Geoquímica Orgânica da Universidade Federal do Piauí (LAGO-UFPI) pela concessão de seus recursos computacionais para a construção desse trabalho científico.
- ❖ Aos docentes e toda a equipe do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Estadual do Piauí (UESPI), pela oportunidade concedida para a realização dessa etapa acadêmica.

Muito obrigado a todos!

*“Os átomos se fizeram homens para se conhecerem
a si mesmos e tudo o mais que fizeram.”*

Valter da Rosa Borges

RESUMO

CRISPIM, J. S. **Estudo Computacional das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas da Bixina, Isonorbixina, Norbixina e Isonorbixina via DFT.** 2019. 59 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Tanto a bixina e a isobixina ($C_{25}H_{30}O_4$), quanto à norbixina e isonorbixina ($C_{24}H_{28}O_4$) são pigmentos encontrados nas sementes de urucum (*Bixa Orellana L.*). Aspectos químicos importantes associados a essas moléculas, tais como a presença da cadeia poliênica conjugada, contendo um valor considerável de elétrons deslocalizados, podem apresentar aspectos relevantes para aplicações tecnológicas tais como semicondutores orgânicos e componentes para o desenvolvimento de células solares. O intuito deste estudo foi realizar um levantamento sobre dados estruturais e eletrônicos a respeito dessas moléculas utilizando o método DFT com três funcionais híbridos diferentes (B3LYP, CAM-B3LYP e M06) e assim selecionar dentre eles o que mais se aproxima dos dados experimentais contidos na literatura, especificamente a espectroscopia ultravioleta e visível (UV/Vis). Após o processo dos cálculos das moléculas com os funcionais, analisou-se as propriedades estruturais, tais como a geometria molecular otimizada, o comprimento de ligação entre os átomos e, através desse último, o BLA. Foi imperceptível a diferença estrutural pós-otimização entre os funcionais para as quatro moléculas. Também foi analisado as propriedades eletrônicas, tais como o orbital molecular de energia mais alta ocupado, o orbital molecular de menor energia desocupado e o *gap* de energia, onde o CAM-B3LYP informou *gap* com valores superiores. Nos cálculos teóricos de TD-DFT para investigar as características ópticas das moléculas foi pontuado que o CAM-B3LYP apresentou, para as quatro moléculas, valores próximos relacionadas ao comprimento de onda absorvido em análises experimentais de UV/Vis.

Palavras-chave: DFT, TD-DFT, bixina, isobixina, norbixina, isonorbixina.

ABSTRACT

Bixin and isobixin ($C_{25}H_{30}O_4$), norbixin and isonorbixin ($C_{24}H_{28}O_4$) are pigments found in the seeds of annatto (*Bixa orellana* L.). Important chemical aspects of these molecules, such as the presence of a conjugated polyene chain, containing a sizeable amount of delocalized electrons, may present aspects relevant to technological applications such as organic semiconductors and components for building solar cells. The aim of this study was to investigate structural and molecular electronic data using three functionals for method of functional density theory (DFT): B3LYP, CAM-B3LYP and M06, and thus select the best functional to reproduce approximately the experimental data from the literature, namely ultraviolet and visible (UV/Vis) spectroscopy. After the calculation process of the molecular structures by the functionals, examined whether structural properties, such as optimized geometry, the bonding length between the atoms and bond length Alternation (BLA). Was imperceptible, for the four molecules, differences of optimized structures in the functionals. Too analyzed whether electronic properties, such as the higher occupied molecular orbitals, the lower unoccupied molecular orbital and the energy gap. The obtained gap values showed that the molecules have a semiconductor character. The theoretical calculations to investigate the UV/Vis spectroscopy, it was pointed out that the CAM-B3LYP is the that presents, for the four molecules, near characteristics related to the absorbed wavelength in experimental analyzes.

Keywords: DFT, TD-DFT, bixin, isobixin, norbixin, isonorbixin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Sementes de urucum (<i>Bixa orellana L.</i>) em cascas	16
Figura 2.2. Representação estrutural das moléculas (a) bixina, (b) isobixina, (c) norbixina e (d) isonorbixina	17
Figura 4.1. Geometria otimizada das moléculas (a) bixina, (b) isobixina, (c) norbixina e (d) isonorbixina por meio do funcional CAM-B3LYP. As esferas de cor vermelha, cinza e branca representam átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente	38
Figura 4.2. Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO das estruturas em estudo calculado pelo funcional CAM-B3LYP. A cor vermelha representa a superfície positiva enquanto a cor verde representa a superfície negativa	43
Figura 4.3. Espectros de Uv/Vis a partir do método TD-DFT para a molécula de bixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorvância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f)	46
Figura 4.4. Espectros de Uv/Vis a partir do método TD-DFT para a molécula de isobixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorvância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f).....	46
Figura 4.5. Espectros de Uv/Vis a partir do método TD-DFT para a molécula de norbixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorvância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f)	47
Figura 4.6. Espectros de Uv/Vis a partir do método TD-DFT para a molécula de isonorbixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorvância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f).....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Valores das energias obtidas na otimização para bixina, isobixina, norbixina e isonorbixina em B3LYP, CAM-B3LYP e M06. Todos na função de base 6-31+G(d,p)	
Tabela 4.2. Comprimentos de ligação alcançados pelas quatro moléculas através dos três funcionais. Nos grupos atômicos, as esferas cinza, branca e vermelha representam respectivamente os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e a linha azul representa a ligação referida no comprimento de ligação.....	39
Tabela 4.3. Valores de BLA (Å) das moléculas obtidos pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06	
Tabela 4.4. Valores de HOMO e LUMO e valores de gap de energia das moléculas obtidos pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06. Todos os valores elétron-Volt(eV)	
Tabela 4.5. Valores do comprimento de onda λ (nm) experimentais e teóricos (TD-DFT) onde ocorre maior absorbância no UV/Vis para as moléculas em cada funcional	
Tabela 4.6. Parâmetros físicos referentes ao primeiro estado excitado da bixina, isobixina e norbixina obtidos em CAM-B3LYP	
Tabela 4.7. Momento dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado via TD-DFT em CAM-B3LYP	dos
apocarotenos estudados.....	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HF – *Hartree-Fock*

HK – Hohenberg-Kohn

STO – *Slater Type Orbitals* (Orbitais Tipo Slater)

GTO – *Gaussian Type Orbitals* (Orbitais do Tipo Gaussiana)

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional de Densidade)

KS – Kohn-Sham

M06 – Minnesota 2006

CGTO – *Contracted Gaussian Type Orbital* (Orbitais do Tipo Gaussiana Contraídos)

DZ – *Double Zeta*

TZ – *Triple Zeta*

QZ – *Quadruple Zeta*

LDA – *Local-Density Approximation* (Aproximação de Densidade-Local)

GGA – *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação do Gradiente Generalizado)

RG – Runge-Gross

BLA – *Bond-length Alternation* (Alteração do Comprimento de Ligação)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Introdução	13
1.2 Objetivos	14
1.4.1 Gerais	14
1.4.2 Específicos	14
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Carotenoides e apocarotenoides	15
2.1.1 Bixina, norbixina e isômero.....	16
2.2 Métodos computacionais para cálculos de estruturas químicas.....	18
2.2.1 Mecânica quântica para sistemas monoelétrônicos.....	18
2.2.2 Mecânica quântica para sistemas polielétrônicos	21
2.2.3 Conjunto de bases	23
2.2.4 Teoria do funcional de densidade (DFT)	26
2.2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	27
2.2.4.2 Equações de Kohn-Sham	28
2.2.4.2.1 Aproximações para o potencial de troca e correlação.....	30
2.2.5 O problema independente do tempo	33
2.2.5.1 Teorema de Runge-Gross	33
2.2.5.2 O formalismo de Kohn-Sham dependente do tempo e a TDDFT.....	34
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	35
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Propriedades estruturais	36
4.2 Propriedades eletrônicas.....	41
4.3 Propriedades ópticas.....	44
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A bixina ($C_{25}H_{30}O_4$) e a norbixina ($C_{24}H_{28}O_4$) são moléculas normalmente encontradas em grande quantidade nas sementes da *Bixa orellana L.*, planta popularmente conhecida no Brasil como urucum. Essas sementes são normalmente trituradas e o pó formado é empregado como corante e condimento de produtos alimentícios. As moléculas podem ser também aplicadas na indústria de tecidos, de cosméticos e de produtos farmacológicos, além de pesquisas apontarem para sua capacidade de conservar produtos derivados da carnes e também de serem aplicadas em dispositivos tecnológicos, como as células solares.

Tanto a bixina quanto a norbixina são moléculas constituídas por uma cadeia poliênica, divergindo uma da outra somente pelo grupo funcional presente nas extremidades. Tal cadeia fica sujeita a possuir diferentes geometrias isoméricas. Normalmente a bixina é um molécula com isomeria tipo *Z* no carbono de posição 16 e tipo *E* nos demais carbonos da cadeia. Porém, sob certas condições, ela pode originar um compostos de maior estabilidade denominado de isobixina, onde toda a sua cadeia está em isomeria *E*. Caso semelhante ocorre na norbixina, no qual resultará na isonorbixina como o composto com isomeria *E* ao longo da cadeia.

Devido às suas propriedades e suas aplicações apresentadas, pretendeu-se realizar um levantamento teórico e computacional das moléculas através de um dos métodos norteados por princípios quânticos, como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) e a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT, do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*). A DFT é uma metodologia de descrição atômica e molecular, no qual aponta a energia de um conjunto de elétrons como um funcional de única variável da função de densidade eletrônica, tornando-se possível a utilização de aproximações e considerações necessárias para resolver equação Schrodinger para obter o valor da energia do estado fundamental dos sistemas. Na literatura são encontradas diversas formas de desenvolvimento de formulações de DFT, porque um de seus termos, o funcional de troca e correlação, não possui valor exato, usando-se em seu lugar somente

aproximações. A exemplo disso, existem aproximações com funcionais híbridos, que podem melhorar o desempenho energético envolvido nas moléculas. As formas diferenciadas desse tipo de aproximação estão relacionadas aos meios utilizados para resultar em tal desempenho energético. Nesse trabalho, são utilizados três desses funcionais híbridos: B3LYP, CAM-B3LYP e M06.

As predições teóricas sobre as características das moléculas de espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (UV/Vis) podem ser simuladas computacionalmente através da utilização do método TD-DFT, uma teoria derivada da DFT que utiliza o potencial de troca e correlação como sendo dependente do tempo. Esse método consegue avaliar um suposto deslocamento eletrônico quando um sistema passa do estado fundamental para um estado excitado, por exemplo, quando o sistema é exposto a luz com comprimento de onda favorável para a ocorrer tal processo. Isso contribui para um bom levantamento de informações sobre a natureza óptica das moléculas em questão.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos pigmentos do urucum através de diferentes funcionais híbridos de DFT.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Analisar a energia e a geometria estrutural otimizada da bixina, norbixina, isobixina e isonorbixina utilizando os funcionais híbridos B3LYP, CAM-B3LYP e M06.
- ❖ Obter os valores referentes às propriedades eletrônicas das quatro moléculas, principalmente dos orbitais de fronteira.
- ❖ Averiguar qual dos três funcionais utilizados é o mais próximo dos experimentais encontrados para as moléculas em estudo, isto é, o espectro do ultravioleta e visível.
- ❖ Analisar as propriedades ópticas do funcional híbrido utilizado mais acurado ao experimental.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Carotenoides e apocarotenoides

Os carotenoides são pigmentos naturais responsáveis pela coloração de plantas, algas e microorganismos. Eles podem participar da fotossíntese, processo em que alguns seres sintetizam nutrientes orgânicos essenciais para sua sobrevivência, por meio de absorção de luz de comprimentos de onda diferentes daqueles absorvidos pela clorofila, o principal pigmento da fotossíntese [1]. A energia luminosa absorvida graças aos carotenoides é transferida com eficácia para outros pigmentos, que então é conduzida para o centro da reação. Além de captadores e transmissores de energia, os carotenoides são fotoprotetores de sistemas fotossintéticos, evitando a ionização da clorofila [2].

Alguns aspectos químicos gerais dos carotenoides podem ser visto, por exemplo, na sua solubilidade em apenas em solventes apolares; na cadeia de ligações duplas conjugadas (de três a quinze ligações), onde muitas vezes está ligada a sua coloração; sua energia de transição eletrônica se encontra com comprimento de onda entre 400 a 500 nm do espectro de UV-Vis; suas estruturas moleculares estão propícias a receber ataques de reagentes eletrofílicos, podendo assim ser oxidadas.

A degradação de carotenoides pode dar origem a produtos como, por exemplo, os compostos moleculares da classe dos norisoprenoides, portadores de propriedades aromáticas no qual são bem aproveitadas por indústrias especializadas em fragrâncias. O retinol, também denominado vitamina A, é fruto de uma fácil degradação (nas condições ambientais) de uma molécula de β -caroteno ($C_{40}H_{56}$), um pigmento vermelho-alaranjado característico da cenoura e abóbora [3].

Uma clivagem oxidativa enzimática ou não enzimática de regiões específicas dos carotenoides pode originar ainda produtos da classe dos isoprenoides, os chamados apocarotenos (O prefixo *apo* está relacionado a parte do carotenoide que restou, a parte não degradada). A diminuição de número de carbonos na cadeia dessas moléculas favorece a volatilidade e as tornam mais solúveis do que os carotenoides. A nível celular vegetal, os

apocarotenoides podem ser encontrados em cromoplastos, leucoplastos e etioplastos contidos principalmente em flores e frutos. A absorção de luz visível por esse grupo molecular contidos nessas partes da planta contribuem para o aparecimento de uma coloração atrativa que induzem agentes polinizadores e dispersores de sementes, contribuindo tanto na reprodução quanto na proliferação vegetal.

Dentre as diversas clivagens que podem ocorrer nos carotenoides, destacam-se aqui as que ocorrem no licopeno, carotenoide de coloração vermelha (típica de tomates, morango, melancia etc.), originando as moléculas bixina e norbixina. Esse processo acontece por meio da clivagem enzimática de uma ligação dupla específica do carotenoide executada pela enzima *dioxigenase* de clivagem do licopeno e pela *desidrogenase* de aldeído da bixina, cujo dará formação a molécula de norbixina. Só a partir da catalização da norbixina com cooperação da enzima *metiltransferase* de norbixina produzirá a molécula de bixina.

2.1.1 Bixina, norbixina e isômeros

A bixina e a norbixina são apocarotenos encontrados naturalmente nas sementes do urucum (*Bixa orellana L.*), nome que provem da linguagem indígena Tupi-Guarani, *uru-ku*, que significa vermelho. A planta tem porte médio de 4m de altura e é tipicamente encontrada reiteradamente em regiões de clima tropical; suas sementes têm tamanho médio de 0,4cm de comprimento e 0,25cm de diâmetro, com formato quase cônico (figura 2.1). Os povos indígenas empregam essas sementes para pintura corporal e de artefatos. Atualmente, os grãos de urucum são comercializados em maior parte em pó, denominado colorau, para serem utilizados como corante e condimento de alimentos. Em 2017, o Brasil produziu 23 toneladas de sementes de urucum, sendo um dos líderes mundiais na produção e na comercialização [4].



Figura 2.1. Sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) em cascas. Fonte [5]

De fórmula molecular $C_{25}H_{30}O_4$ e representando cerca de 80% do total de pigmentos contidos na semente do urucum, a bixina (figura 2.2 a) tem em sua estrutura molecular as funções de ácido carboxílico em uma extremidade e éster na outra, interligadas por um cadeia de nove ligações duplas conjugadas com substituintes metila, agindo como excelentes receptores de radicais livres [6]. Por possuir tal cadeia, a bixina pode formar isômeros geométricos, portando a isomeria *Z* (do alemão *zusammen*, que significa “junto”) ou *E* (do alemão *entgegen*, que significa “oposto”). Normalmente a estrutura da bixina se encontra na forma isomérica *Z* no carbono de posição 16 da cadeia e os demais em forma *E*, caracterizando-a pela coloração alaranjada e apresentando pouca solubilidade em óleos vegetais, devido à polaridade dos grupos situados no mesmo lado da estrutura. A outra forma molecular isomérica, onde toda a cadeia está em isomeria *E*, denominada isobixina (figura 2.2 b) ou *trans*-bixina ou ainda bixina β , é gerada principalmente durante o procedimento da extração sob óleo vegetal ou bases químicas, caracterizando-se pela coloração vermelhada [7].

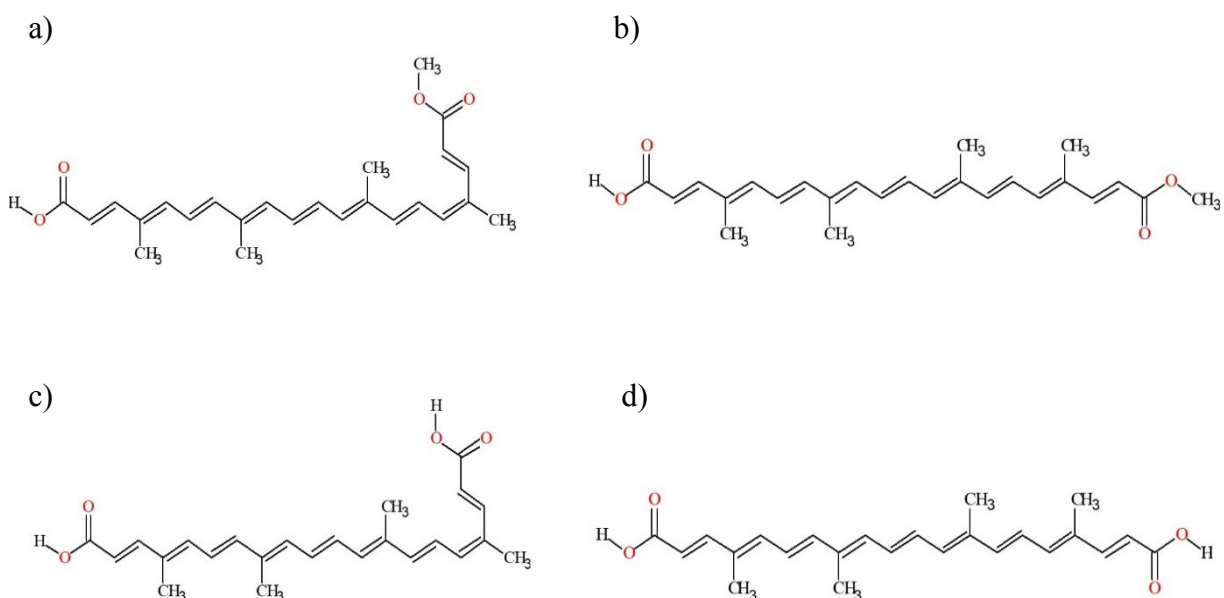


Figura 2.2. Representação estrutural das moléculas (a) bixina, (b) isobixina, (c) norbixina e (d) isonorbixina. Fonte: autor.

A norbixina (Figura 2.2 c) tem fórmula molecular $C_{24}H_{28}O_4$, possuindo dois grupos funcionais-COOH, caracterizando-a como composto ácido dicarboxílico. A presença desses

grupos contribui para sua propriedade aniônica e para seu caráter hidrossolúvel, pois as carboxilas são pontos de ocorrência de interação com moléculas de água [8]. A predominância da norbixina no colorau o expõe a uma tonalidade amarela. Embora a formação da norbixina possa ocorrer de modo natural através da desmetilação da bixina, o processo no qual remove o grupo metila do éster, poderá também ser sintetizada em laboratórios químicos a partir da própria bixina, pela hidrólise alcalina, denominada saponificação, onde é preparada em meio hidrossolúvel, resultando na formação de um precipitado em meio ácido [9]. A norbixina poderá sofrer degradação tanto quando exposta a um ambiente que possua gás oxigênio, temperatura superior a 180°C e intensidade luminosa quanto em soluções que no qual haja alteração no pH [10]. A norbixina é expressa normalmente apresentando uma isomeria *Z* em local semelhante ao encontrado na bixina. Um aquecimento controlado dessa molécula poderá originar a isonorbixina (figura 2.2 d), uma molécula no qual toda a sua cadeia conjugada encontra-se em configuração *E* [11]. Tanto a isonorbixina quanto a isobixina podem ser produzidas também por meio de uma catálise clássica utilizando iodeto na reação [11].

Esses pigmentos têm sido cada vez mais aplicados na indústria têxtil e alimentícia, devido a natureza química desses corantes não possuir toxicidade como os corantes sintéticos, no qual se busca banir sua utilização na fabricação industriais [9]. Os pigmentos são aplicados na fabricação de cosméticos, principalmente em produtos de maquiagem e protetores solares, no qual podem trazer bem-estar à pele [12]. Além disso, essas moléculas presentes no urucum, por serem antioxidantes naturais, podem ser alternativas para conservar alimentos derivados de carnes, substituindo ou minimizando a utilização de aditivos sintéticos nesses produtos [13]. Em se tratando do uso farmacológico, a semente do urucum é utilizada, dentre outras atividades terapêuticas, como laxante, expectorante, anti-inflamatório e antibiótico [14]. Por causa da natureza semicondutora desses pigmentos, um trabalho recente demonstrou que a bixina e a norbixina podem ainda ser aplicadas no desenvolvimento de células solares sensibilizada por corantes [15].

2.2 Métodos computacionais para cálculos de estruturas químicas

2.2.1 Mecânica quântica para sistemas monoelétrônicos

Os métodos de mecânica quântica surgiu, dentre outros motivos, para dar explicações tanto sobre a estrutura eletrônica quanto sobre o comportamento eletrônico de átomos e moléculas, tornando-se viáveis para a compreensão, por exemplo, das ligações e interações químicas de compostos. Essa característica é o que diverge do método de dinâmica molecular

clássica, no qual está limitada em estudar somente as interações nucleares dos átomos, ignorando parte eletrônica contida no sistema.

A expressão matemática alicerçadora da mecânica quântica é a equação axiomática (equação 1) formulada por Schrödinger para determinar a função Ψ dependente das coordenadas e do tempo (q, t) de uma certa partícula.

$$H\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

onde \hbar (lê-se “h cortado”) é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) dividida por 2π .

A equação de Schrödinger poderá ser resolvida de maneira mais simples (equação 2) fazendo com que o sistema esteja em estado estacionário (energia conservada e independente do tempo) e a integração do quadrado da função Ψ resultando na probabilidade de localizar a partícula em um determinado local do espaço (densidade de probabilidade):

$$\rho(q) = |\Psi(q)|^2. \quad (2)$$

Isso gera uma forma mais geral (equação 3), permitindo uma descrição mais pragmática da energia com a função dependendo apenas da posição, $\Psi(q)$.

$$H\Psi(q) = E\Psi(q). \quad (3)$$

O termo H presente nas equações (1), (2) e (3) é o operador hamiltoniano para sistemas quânticos. Ele mede a energia total do sistema. Ele é uma soma da energia cinética T com a energia potencial V de um sistema (equação 4):

$$H = T + V, \quad (4)$$

onde energia cinética T de uma partícula pode ser representada pela equação 5:

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad (5)$$

sendo m representa a massa da partícula. O termo ∇^2 é o operador laplaciano, no qual depende das coordenadas da posição de uma partícula para ser resolvido.

A energia potencial V (equação 6) dependerá das propriedades atômicas da partícula. Se o sistema for um hidrogenoide, que são cátions monoelétrônicos, o potencial V é dado como:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (6)$$

onde Z é o número atômico, a letra e representa a carga do próton, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e r indica a distância do elétron ao núcleo.

A utilização de hidrogenoides ou do átomo de hidrogênio é favorável para a resolução da equação de Schrödinger por causa da sua natureza elementar, constituídos de apenas do núcleo e de um elétron, o que torna a resolução mais simples de ser obtida. As energias dos

níveis do átomo de hidrogênio em unidades atômicas podem ser obtidas pela equação 7:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2},$$

sendo $n = 1, 2, 3, \dots$. A medida que o nível n aumenta, haverá uma tendência dos níveis adjacentes se aproximarem mais e mais entre si.

No estado fundamental do átomo de hidrogênio, um único elétron é encontrado no nível $n=1$. Quando esse elemento absorve uma certa energia, haverá um deslocamento eletrônico para um nível superior, ele estará no seu estado excitado. Como esse átomo se trata de um sistema de campo central, deverão ser utilizadas coordenadas polares esféricas, podendo separar a função Ψ em três funções de polarização de uma só variável. Então, partindo-se da equação 2, obtêm-se a equação 8:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (8)$$

A resolução das funções acima utilizando equações diferenciais se mostra bastante trabalhosa [16]. Todavia, os componentes da posição de maior probabilidade eletrônica com determinada energia podem ser revelados a partir dos resultados dessas funções. Por meio dela é obtido, portanto, o número quântico principal n ($n = 1, 2, 3, \dots$), o número quântico angular l ($l = n-1, n-2, \dots, 0$ ou s, p, d, f ...) e o número quântico magnético m ($m = -l, -l+1, l-1, l$), no qual representam a forma de como a carga eletrônica se encontram distribuída. Essas funções são comumente ilustradas pela notação 1s, 2s, 2p₁, 2p₀, 2p₋₁...

Não adentrando aqui em delhatos sobre deduções das funções, as formas dos primeiros orbitais (funções) do átomo de H são dadas pelas equações de 9 a 13:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, \quad (9)$$

$$2s = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (2-r) e^{-\frac{r}{2}}, \quad (10)$$

$$2p_x = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \text{sen}\theta \cos\varphi, \quad (12)$$

$$2p_y = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi, \quad (13)$$

$$2p_z = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \cos\theta.$$

Uhlenbeck e Goudsmit, baseados em trabalhos experimentais entre átomo e campo magnético, descreveram em 1925 a hipótese de *spin*. Essa ideia considera a capacidade do elétron girar intrinsecamente para a esquerda ou para a direita, criando assim um campo

magnético interno e inverso a um susposto campo magnético aplicado [17]. Tal conceito não foi descrito por Schrödinger. Assim são as equações dos *spins* (equação 14):

$$S_\alpha = \frac{1}{2} \alpha \quad S_\beta = -\frac{1}{2} \beta, \quad (14)$$

onde S é o operador de momento angular de *spin*; α e β representam as funções de *spin* possíveis, no qual poderão ser determinadas por meio de representações matriciais.

2.2.2 Mecânica quântica para sistemas polieletrônicos

Em estruturas que englobam mais de um elétron, a equação quântica deve ser acrescida de um termo responsável em apontar a interação eletrônica. Assim, o hamiltoniano (equação 15) para descrição eletrônica adquire a seguinte expressão:

$$H = \sum_e \frac{-1}{2} \nabla^2 + \sum_e \frac{-Z}{r_e} + \sum_{e < e'} \frac{1}{|r - r'|}, \quad (15)$$

onde o primeiro termo diz respeito à energia dos elétrons; o segundo sobre o potencial coulombiano de atração entre núcleo com carga Z e elétron; o terceiro termo refere-se à repulsão entre os elétrons. À medida que um átomo apresentar quantidade elevada de elétrons, mais complexo será a sua resolução. Sendo assim, algumas aproximações desenvolvidas para tratar esse tipo de situação tornam-se ideais a viabilidade de resolução dos problemas de estrutura com muitos elétrons.

Baseando-se nas análises de Born e Oppenheimer [18], o estudo de uma molécula pela equação de Schrödinger pode ser facilitado se levar em conta a diferença de velocidade de variação de posição dos núcleos e dos elétrons. Como o núcleo apresenta massa maior do que os elétrons, ele tende a se locomover muito lentamente em relação às partículas de carga negativa, supondo-se então como uma estrutura imóvel. Com isso, a equação de Schrödinger para o movimento do núcleo é determinada pela energia total do sistema, influenciado pelos elétrons. Após deduções e manipulações matemáticas, o hamiltoniano molecular H^M (equação 16) pode ser decomposto simplesmente como:

$$H^M = H^N + H^E, \quad (16)$$

onde H^N inclui a energia cinética e potencial do núcleo. O termo H^E (equação 17) é puramente eletrônico e seu resultado é a soma da energia cinética dos elétrons T_e com da energia potencial de interação núcleos-elétrons V_{Ne} e da energia potencial da repulsão entre elétrons V_{ee} , isto é:

$$H^E = T_e + V_{Ne} + V_{ee}. \quad (17)$$

A partir do hamiltoniano molecular, a equação de Schrödinger passa a ser separada em duas formas (equações 18 e 19).

$$H^N \psi = E^N \psi , \quad (18)$$

$$H^E f = E^E f . \quad (19)$$

As equações 18 e 19 são interdependentes. A função nuclear f possui apenas as coordenadas dos núcleos e a descrição da função eletrônica ψ só se tornaria possível se tiver conhecimento dessas coordenadas nucleares. É importante destacar ainda que a equação 18 fornece dados referentes aos métodos, por exemplo, de espectros de infravermelho e Raman devido ao abrangimento de informações sobre o movimento dos núcleos. Já a equação 19 fornece características sobre absorção eletrônica, por está associada diretamente aos aspectos dos elétrons. Entretanto, um singular uso da aproximação de Born-Oppenheimer não é suficiente para deliberar resultados significativos de sistemas multieletrônicos. Nela pode fazer ainda inclusão de outros conceitos, como a aproximação de partícula independente, na qual despreza a interação existente entre os elétrons em suas operações [19] e o Princípio de Exclusão de Pauli, que afirma que não podem existir dois elétrons em um mesmo estado quântico de um sistema, resultando na ocupação de no máximo dois elétrons com *spin* fracionários opostos em cada orbital [20].

O método de aproximação de Hartree-Fock (HF) garante resultados consideráveis diminuição de energia para alguns compostos polieletrônicos. Derivado primeiramente por Douglas Hartree e aprimorado para incluir a ideia de *spin* por Vladimir A. Fock, o método tenta resolver o problema polieletrônico levando em conta a interferência dos demais elétrons. Apesar de supor que o sistema como um agrupamento de funções monoelétrônicas, incorpora-se nele um potencial médio ocasionado pelos demais elétrons presentes. Em outras palavras, todos os elétrons do sistema atuam sobre um determinado elétron na forma de um valor médio relativo [21]. Para isso, realiza-se uma expansão da função de onda eletrônica através de um conjunto completo de funções determinantis de Slater, que praticamente representa a distribuição eletrônica em um sistema com a certificação de que todos os elétrons sejam posicionados em todos os orbitais de mesma probabilidade, pois essas partículas são indiscrimináveis entre si. Assim, essa ideia pode ser expressa pela equação 20.

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_1(n)\alpha(n) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \varphi_1(n)\beta(n) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_2(n)\alpha(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_m(1)\beta(1) & \varphi_m(2)\beta(2) & \dots & \varphi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} . \quad (20)$$

A função φ da equação acima representa as coordenadas de um elétron; as funções α e β representam os dois modos de *spin* de um elétron. Aderindo-se a ortonormalidade nas funções φ , α e β , o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ representa uma constante de normalização para Φ_0 . O uso da determinante de Slater está de acordo como o Princípio de Pauli no sentido de que, se as fileiras da determinante são equivalentes, o seu valor resultará em zero. Roothaan [22] apresentou uma forma de expansão da função de um átomo através da combinação linear de orbitais para os orbitais de HF (equação 21):

$$\Psi_i = \sum c_{ik} X_k, \quad (21)$$

sendo c_{ik} são coeficientes lineares da combinação linear a serem determinadas e X_k são as n funções de base conhecidas que são aplicadas na expansão. Isso pode ser resolvido por meio da inclusão do operador de Fock (F) (equação 22):

$$F \sum_k c_{ik} X_k = E_i \sum_k c_{ik} X_k. \quad (22)$$

Em resumo, o método HF é considerado como método *ab initio* (que significa “partindo-se do princípio”), por ser ponto de referência de outros métodos e não usufruir de valores experimentais em suas formulações para resolver a equação eletrônica de Schrödinger, isto é, todos os conceitos aplicados são de base teórica, como a constante de velocidade da luz e a constante de Plank [23]. Quando o acréscimo de bases ou de funções no átomo ou molécula não provoca mais a diminuição da energia do sistema, diz-se que o limite de HF foi alcançado. Somente por meio de métodos derivados de HF, os chamados pós-HF, poderão ultrapassar o limite para atingir valores menores do que os do método HF.

2.2.3 Conjunto de bases

Também chamado de orbitais atômicos, é um conjunto de funções matemáticas utilizadas para calcular as estruturas eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares. Isso indica que os orbitais geralmente são representados através de funções, o que leva a selecionar quais orbitais são adequados para ser utilizados em um cálculo quântico [24].

Os orbitais do tipo Slater (STO, do inglês *Slater Type Orbital*) é uma função de base primordial bastante usada para calcular algumas propriedades físicas e químicas de um átomo ou moléculas diatômicas. Através dessas funções, todos os elétrons são distribuídos de tal maneira que ocupem todos os orbitais com a mesma probabilidade, mas não permite resolver as integrais de dois elétrons com mais de um núcleo [25]. A sua forma do funcional é expressa pela equação 23:

$$(23)$$

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r},$$

onde N é aqui um fator de normalização e $Y_{l,m}$ são harmônicos esféricos. Assim, Slater obteve valores variacionais consideráveis para ζ para quase a totalidade dos átomos [26].

Atualmente, a maior parte das funções usadas nos conjuntos de funções de base são os orbitais do tipo gaussiana (GTO, do inglês *Gaussian Type Orbital*), principalmente por programas de Química Computacional, por oferecer boa praticidade de resoluções de integrais moleculares envolvidas [27]. Tem a forma para coordenadas esféricas (equação 24):

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2} e^{-\zeta r^2}, \quad (24)$$

Porém, normalmente são escritos em coordenadas cartesianas (equação 25):

$$\phi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta^2}. \quad (25)$$

Como pode ser acompanhado na equação acima, a forma ou a simetria dos orbitais através das coordenadas cartesianas é determinada pelo seu número quântico secundário l ($l=l_x+l_y+l_z$), já demonstrado na resolução da equação (8). Quando $l=0$, a gaussiana cartesiana apresenta o tipo s ; quando $l=1$, apresenta tipo p ; quando $l=2$, tipo d e assim sucessivamente.

A desvantagem do GTO está no seu decaimento gaussiano, pois não apresenta desempenho esperado quando se tenta obter soluções de elétrons em torno do núcleo, tornando-se dessa forma somenos ao STO. Para isso, dá-se preferência realizar combinações de várias GTO's para diminuir os coeficientes que se pretende otimizar. Esse agrupamento das funções GTO é conhecido como orbital do tipo gaussiana contraída (CGTO, do inglês *Contracted Gaussian Type Orbital*), que pode diminuir o número de variáveis, trazendo ainda mais agilidade nos cálculos computacionais [28]. Elas são desenvolvidas a partir de um conjunto de funções gaussianas primitivas, constituindo assim a combinação linear seguinte (equação 26):

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_{j,i} \quad (26)$$

sendo que c_{ji} ($j=1,2,\dots,N$) são os coeficientes a serem determinados e ϕ_j representa as gaussianas *primitivas* da equação 25 posicionadas em um mesmo núcleo. As funções contraídas representam os orbitais moleculares.

Além do STO e GTO como modelo da função de base, deverá ser selecionada ainda a quantidade de conjunto de base que representará cada um dos orbitais do átomo ou molécula que se pretende analisar. O conjunto de base que utiliza apenas a quantidade mínima necessária, denominada base mínima, dispõe somente do número de funções suficiente para

alocar todos os elétrons de um átomo ou molécula no estado fundamental. Muitas vezes, isso não torna o sistema tão adequado para descrever cálculos precisos de problemas práticos, porque um problema tem a necessidade de estender tal base [29].

Uma maneira de reverter a situação inadequada da base mínima seria acrescentar outras funções. As *double zeta* (DZ) são bases estendidas composta pela duplicação das funções primitivas para representar a função de base. Para descrever DZ para o hidrogênio, acrescenta-se duas funções s ($1s$ e $1s'$). Para a descrição do carbono pela mesma base, utiliza-se quatro funções s ($1s$, $1s'$, $2s$, $2s'$) e duas funções p ($2p$ e $2p'$). Além da DZ, existem ainda a *triple zeta* (TZ), que utilizam três dessas funções; a *quadruple zeta* (QZ), quatro das funções e assim por diante. Entretanto, a inclusão das bases *zetas* (DZ, TZ, QZ etc.) requer um grande esforço computacional [30].

Uma opção para contornar tanto a inadequação da base mínima quanto o custo computacional exigido pelas bases *zetas* é utilizar as funções do tipo *split-valence* (SV). Desenvolvidas por John Pople, essas funções normalmente são divididas em três funções primitivas gaussianas: X-YZG, onde X é a quantidade de funções primitivas que será utilizada para representar o núcleo e os elétrons nas camadas de não valência (caroço) e YZ a camada de valência, no qual é dividida em duas partes: Y e Z. A expressão 6-31G, por exemplo, significa que o conjunto de base adotado contém três grupos de funções do tipo gaussianas: 6 gaussianas contraídas descrevem o caroço; 3 gaussianas contraídas que diz sobre a camada interna da camada de valência e 1 gaussiana para a parte externa dessa camada. Essa expressão é uma opção comum para obtenção e estudo da geometria de moléculas [31].

O incremento de outras funções na SV torna-se útil para aprimorar a descrição de um sistema. A inclusão das funções de polarização permite melhorias na representatividade computacional de sistemas moleculares, pois nela é considerada a provável distorção (polarização) que uma molécula pode sofrer. Adicionando um orbital do tipo p , descreve-se uma possível distorção em um orbital s do sistema e a adição de funções do tipo d expõe uma possível distorção nos orbitais p do sistema. Já quando se introduz funções difusas, um suporte é dado quando se descreve a densidade eletrônica tanto em situações que ela se encontra muito distante do núcleo, por exemplo um ânion, quanto em sistemas no estado excitado. Para fazer o uso dessas funções no *software* Gaussian [32], geralmente é incluído o sinal + descrito antes da letra G da função (exemplo: 6-31+G) para descrever funções difusas s e p de átomos pesados e ++ para uma função difusa s para os hidrogênios presentes em uma estrutura [33]. Logo, a inclusão de apenas d e/ou + significa que a inclusão de gaussianas em todos os átomos, menos nos átomos de hidrogênio e quando se utiliza d e p e/ou ++ significa

a inclusão de gaussianas em todos os átomos, até mesmo no hidrogênio.

2.2.4 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

De maneira geral, a DFT é uma metodologia de descrição atômica e molecular que leva em consideração a energia de um conjunto de elétrons como sendo um funcional de uma única variável da função de densidade eletrônica $\rho(r)$, estando em função de três coordenadas cartesianas que não se limita ao número de elétrons [34]. O modelo DFT deve ser interpretado utilizando como base a própria Teoria do Funcional de Densidade, o que o torna diferente de outros métodos, tais como métodos semi-empíricos, que tendem a alcançar uma aproximação do método HF tanto quanto possível. A DFT está relacionada com a solução de problemas de muitos elétrons, permitindo obter, dentre outras propriedades físico-químicas, as energias totais e energias eletrônicas, ligações químicas, afinidades eletrônicas, modos de vibrações moleculares, polarizabilidades e hiperpolarizabilidade de um determinado sistema [35]. As equações resultantes da execução desse modelo são mais simples do que, por exemplo, os de HF, já que esse último leva em conta que as variáveis formam um conjunto de funções para cada elétron presente (funções de $3N$ variáveis, onde N representa o número de elétrons contidos em uma estrutura atômica, molecular e de sólidos), limitando-se a execução de cálculos para moléculas que possuem poucos átomos, gerando ainda custos computacionais elevados.

Na DFT, usa-se um sistema auxiliar no qual substitui o potencial V_{Ne} da equação 17 por um potencial externo mais global com intuito de resolver o sistema mais facilmente, assumindo assim a forma (equação 27):

$$[T_e + V_{ext} + V_{ee}] \Psi(r) = E \Psi(r), \quad (27)$$

sendo que a energia potencial externa total V_{ext} (equação 28) é o somatório das energias de potencial externo v_{ext} de cada um dos elétrons envolvidos .

$$V_{ext} = - \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i). \quad (28)$$

O potencial externo $v_{ext}(r_i)$ (equação 29) é dito não universal porque é independente do sistema. Para um átomo, têm-se:

$$v_{ext}(r_i) = \frac{-Z \cdot e^2}{|r_i - R|} \quad (29)$$

onde r_i é a posição do elétron; Ze , a carga nuclear ($e > 0$) e o termo R , a posição nuclear. Para um sistema molecular $v_{ext}(r_i)$ é dado como (equação 30), sendo que k trata-se dos

núcleos em conjunto.

$$v_{ext}(r_i) = \frac{-Z_k \cdot e^2}{|r_i - R_k|} \quad (30)$$

A DFT propõe uma forma de obter soluções de um sistema de muitos elétrons, mas sem a necessidade de trabalhar diretamente com formulações, por exemplo, de interação V_{ee} , porque o conhecimento da densidade da partícula $\rho(r)$ de um observável se torna a essência para outros observáveis presentes [34]. O raciocínio sobre isso será desenvolvido nos subtópicos abaixo.

2.2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em geral, os teoremas de Hohenberg-Kohn mostram que a energia do estado fundamental pode ser encontrada por meio do conhecimento da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental [34]. Eis os teoremas que estão envolvidos nisso:

O primeiro teorema estabelece que o potencial externo V_{ext} poderá ser obtido unicamente por meio da densidade eletrônica $\rho_o[r]$ do estado fundamental. Além disso, sabendo o valor de $\rho_o[r]$, será viável também determinar a função de onda, e conseqüentemente as demais propriedades eletrônicas do sistema, como T_e e V_{ee} . Isso implica que a energia total do estado fundamental pode ser dada como (equação 31):

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (31)$$

Destaca-se que $T_e[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ são componentes comuns em relação a independência do número de elétrons em qualquer sistema. A soma deles equivale ao funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} (equação 32):

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (32)$$

Como o funcional F_{HK} é independente do sistema, a determinação do seu valor exato proporciona a resolução da Equação de Schrödinger para todos os sistemas polieletrônicos.

Um outro teorema de Hohenberg-Kohn descreve que, quando se têm o conhecimento exato da densidade eletrônica, poderá acarretar a minimização global do funcional de energia do estado fundamental. Isso poderá ser obtido através de um princípio variacional, mas para melhor compreensão dessa ideia, usa-se aqui a aproximação desenvolvida por Levy [36].

A minimização da energia poderá ser dada sob as funções de onda de um sistema de N -elétrons antissimétricas normalizadas, no qual é aplicada primeiramente para as funções de onda Ψ responsáveis pela densidade $\rho(r)$. Depois disso, encontra-se a minimização das

densidades $\rho(r)$ do estado fundamental da seguinte forma (equação 33):

$$E_o[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r \rho(r) v_{ext}(r). \quad (33)$$

O componente $v_{ext}(r)$ se mantém estável durante tal processo. Se o funcional F_{HK} pode ser determinado, então pode se encontrar a densidade e a energia correta do estado fundamental através da minimização da energia total do sistema.

A utilização de um multiplicador de Lagrange, μ , um potencial químico eletrônico, condiciona a conservação dos N-elétrons. Esse termo deve satisfazer $\int d^3r \rho(r) = N$. Sendo assim, obtêm-se a equação 34:

$$\delta \left\{ F_{HK}[\rho] + \int d^3r \rho(r) v_{ext}(r) - \mu \int d^3r \rho(r) \right\} = 0. \quad (34)$$

2.2.4.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn demonstraram que, através densidade eletrônica, poderiam ser estabelecidos o funcional da energia e as demais propriedades eletrônica no estado fundamental. Mas eles não apresentaram uma maneira de calcular o funcional. Assim surgiu um método desenvolvido por Kohn-Sham (KS) com a finalidade de resolução de tal problema. Nele é considerado a presença de um fictício sistema eletrônico que ignora a interação eletrônica existente e é construído semelhante a densidade de um sistema real [37]. Se a interação entre elétrons (V_{ee}) é desprezada, um hamiltoniano H de uma partícula não-interagente (índice *s* dos termos) é dado como (equação 35):

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right). \quad (35)$$

Consequentemente, a equação de Schrödinger para uma função (orbital) para cada um elétron $\varphi_i(r)$ nesse tipo de sistema é assim representada (equação 36):

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r). \quad (36)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental, considerando tanto as partes espaciais quanto o spin é dado na equação 37:

$$\rho_s = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r, \sigma)|^2. \quad (37)$$

Baseando-se nisso, Kohn e Sham introduziram suas operações matemáticas na equação (33), reescrevendo o funcional $F_{HK}[\rho]$. Desse modo, a energia fundamental adquire a seguinte forma (equação 38):

$$E_o[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r \rho(r) v_s(r) + E_H + E_{XC}.$$

(38)

O termo $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema com elétrons não-interagentes com densidade equivalente a de um sistema real. O componente E_H é a energia de Hartree, no qual está relacionado a interação coulombiana clássica entre os elétrons:

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}, \quad (39)$$

O termo E_{xc} (equação 40) é o funcional da energia de troca e correlação, que é um agrupamento de complementações energéticas de difícil determinação, no qual não foram apreciadas nos outros termos que constituem a equação (38). Aqui se inclui o termo de troca eletrônica e o termo de correlação eletrônica proporcional a uma correção da energia cinética do sistema real e não-interagente e também a uma correlação eletrônica de propriedade que não foram envolvidas em E_H .

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}. \quad (40)$$

A energia de troca e correlação não é conhecida e esse termo não pode ser desprezado devido a sua natureza de energia de correlação, o que leva optar pela utilização de aproximações. Detalhes sobre essas aproximações serão descritos posteriormente.

A minimização do funcional da energia desenvolvida por Kohn-Sham de forma estacionária pode ser dada pelo seguinte esquema (equação 41):

$$0 = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta n(r)} + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r). \quad (41)$$

Supondo-se que o sistema de partículas não-interagentes move-se sob o potencial $v_s(r)$, não necessitando dos termos Hartree e de troca e correlação, a minimização poderia ser dada simplesmente como (equação 42):

$$0 = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_s(r). \quad (42)$$

No método de Kohn-Sham, os elétrons não-interagentes é retratado em um potencial efetivo, o $v_s(r)$, que desempenha o papel de potencial externo com interações eletrônicas de forma efetiva. A equação de Schrödinger para esse sistema é (equação 43):

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r). \quad (43)$$

É importante notar que (equação 44):

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r). \quad (44)$$

A expressão anterior é conhecida como equação de Kohn-Sham (KS), no qual seus orbitais são responsáveis por produzir a densidade exata do sistema (que interagem) por meio de sistemas não-interagentes (equação 45):

$$\rho(r) \equiv \rho_s(r) = \sum_i^N f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (45)$$

Apesar da aparência de que o método KS ser um sistema de elétrons não-interagentes, os resultados relacionados a sistema de muitos corpos são relatados pelo funcional de troca e correlação. Através desse sistema fictício, o método KS tem a capacidade de retratar a densidade eletrônica de forma plausível.

2.2.4.2.1 Aproximações para o potencial de troca e correlação

Como o potencial de troca e correlação não é exatamente determinado, usa-se em seu lugar aproximações que satisfazem a aplicação da metodologia KS para resolver a equação de Schrödinger. Dentro dessas aproximações destacam-se, para conhecimento, a aproximação de densidade local (LDA, do inglês *local-density approximation*), a aproximação de gradiente generalizada (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*) e os funcionais híbridos.

A LDA é uma aproximação básica proposta por Kohn e Sham em 1965, onde o funcional de troca e correlação é retratado como um funcional de densidade eletrônica local por meio de um gás de elétrons homogêneos [38]. Nesta aproximação, a densidade eletrônica se modifica tão vagarosamente no espaço que o gás de elétrons é considerado estável num pequeno ponto. A energia de troca e correlação é dada de maneira geral como (equação 46):

$$E_{XC}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)]. \quad (46)$$

Onde $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ (equação 47) é a energia de troca e correlação de um gás de elétrons com densidade local $\rho(r)$. Essa energia pode ser expressa como a soma da energia de troca com a energia de correlação:

$$\epsilon_{XC}[\rho(r)] = \epsilon_X[\rho(r)] + \epsilon_C[\rho(r)], \quad (47)$$

onde o termo $\epsilon_X[\rho(r)]$ é a energia de troca de Dirac/Slater para um gás de elétrons e as interações eletrostáticas são nulas. Isso é dado por (equação 48):

$$\epsilon_X[\rho(r)] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (48)$$

Já o termo $\epsilon_C[\rho(r)]$, também fornecido na equação 47, tem uma forma muito complexa para ser determinado, sendo que pode ser fornecido através de cálculos numéricos [38].

Geralmente, a simplicidade de LDA assume valores de *gap* de energia baixos com altos

valores para a energia envolvida em sistemas moleculares. Consequentemente, as otimizações geométricas de uma molécula apontam valores menores do que os valores experimentais.

A GGA é uma evolução do LDA para abordar sistemas não uniformes, no qual a sua descrição com abordagem de elétrons homogêneos não é satisfeita. A sua energia pode ser expressa desta maneira (equação 49):

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \Delta\rho(r)] dr \quad (49)$$

Assim como a LDA, a energia GGA pode ser considerada como a soma da energia de troca com a energia de correlação (equação 50):

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA}[\rho(r)] + E_C^{GGA}[\rho(r)]. \quad (50)$$

O termo de troca $E_X^{GGA}[\rho(r)]$ é dado pela equação 51:

$$E_X^{GGA}[\rho(r)] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F \quad (51)$$

Para a função F , a alternativa inteligivelmente utilizada é o funcional B88, no qual inclui um parâmetro determinado através de correções relacionadas a densidade de um sistema com ampla quantidade de elétrons, incluindo *spin* [39]. Pode ser também alternativa para o mesmo termo o funcional PBE [40]. Em se tratando do termo de correlação $E_C^{GGA}[\rho(r)]$, são empregados comumente LYP [41], PW9 [42] ou P86 [43].

Os funcionais híbridos são, na verdade, uma adaptação que visa a resolver alguns problemas do sistema. Nessa aproximação o funcional de troca é em parte um termo de HF e o DFT é incluso tanto no termo de troca quanto no termo de correlação. Essa maneira de mesclagem melhora o desempenho de energias em algumas situações e as formas diferenciadas dessa aproximação estão relacionadas ao parâmetro utilizado nas formulações. É por causa desses funcionais que a DFT se tornou tão popular.

O funcional de troca e correlação de Lee-Yang-Parr com três parâmetros de Becke (B3LYP) (equação 52) é um híbrido GGA composto pelo funcional de troca HF, aproximações LDA e aproximação de troca e correlação B88 e LYP [44].

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{HF} + (1 - a_0) E_X^{Slater} + a_x E_X^{B88} + a_c E_X^{LYP} + (1 - a_c) E_C^{LD} \quad (52)$$

Os parâmetros a_0 , a_x e a_c foram obtidos por meio de correções alinhadas a resultados experimentais. O B3LYP é um dos funcionais mais utilizados para cálculos de química quântica, seja ele na otimização geométrica ou obtenção de outras propriedades energéticas.

Além disso, através do B3LYP foi desenvolvida uma versão que incluiu uma correção de longo alcance em sua formulação, abordando o método Coulomb atenuante (CAM), que muitas vezes poderá se tornar necessário para o funcional resolver problemas como, por

exemplo, as excitações de transferência de carga. Esse funcional acrescido com tal correção é conhecido como CAM-B3LYP [45]. A correção pode ser expressa da seguinte forma (equação 53) :

$$\frac{1}{r_{12}} = 1 - \zeta \zeta$$

Como pode ser visto na equação acima, o termo $1/r_{12}$ é composto por uma parte de curto alcance utilizando E_X da DFT e outra parte de longo alcance por meio da E_X de HF, no qual são modeladas por funções de erro do tipo gaussianas $erf(\mu r_{12})$. O parâmetro μ controla a contribuição HF, que tende a aumentar com a distância. Além de μ , há também parâmetros α e β destinados a funcionais híbridos. Para o CAM-B3LYP, valores dos parâmetros já foram pré-determinados, onde $\alpha=0,19$, $\alpha+\beta=0,65$ e $\mu=0,33$.

Outro funcional a ser destacado é a família Minnesota, que tem sido aplicado para análises de estrutura molecular em DFT, bem como em descrição de propriedade termoquímica, cinética, interação e espectroscopia. O funcional Minnesota 2006 (M06) é constituído por um funcional de troca e correlação do tipo híbrido meta-GGA. Ele se mostra razoável em avaliações da afinidade de próton em cadeia poliênica conjugada e com boa descrição sobre interação de empilhamento π - π [46]. O funcional de troca de M06 é estabelecido a aproximação GGA, sendo expresso pela equação 54:

$$E_X^{M06} = \sum \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \Delta\rho_\sigma) f(w_\sigma) \zeta + \varepsilon_{X\sigma}^{LSDA} h_X(x_\sigma, Z_\sigma)] \cdot \zeta \quad (54)$$

onde o termo $F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \Delta\rho_\sigma)$ representa a densidade de energia do funcional de troca PBE, $f(w_\sigma)$ é o fator de densidade de spin de energia cinética, $\varepsilon_{X\sigma}^{LSDA}$ se trata uma aproximação de troca da densidade de spin local e $h_X(x_\sigma, Z_\sigma)$ representa um parâmetro no qual é estabelecido previamente.

O termo correlação considera uma abordagem diferenciada para *spins* com sinais opostos ($\alpha\beta$) e com sinais paralelos ($\alpha\alpha$ ou $\beta\beta$). Ele é o mesmo para todos os funcionais derivados do funcional M06. De modo geral, a energia de correlação total pode ser dada como (equação 55):

$$E_C = E_C^{\alpha\beta} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta}. \quad (55)$$

Os valores para os casos de *spin* referido acima foram abordados e determinados em trabalhos anteriores à versão M06 [47].

2.2.5 O problema dependente do tempo

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) é um método

desenvolvido a partir da DFT acrescido de um potencial dependente do tempo por meio da contribuição indispensável do teorema de Runge-Gross. O formalismo da TDDFT tem como fundamento a equação de Schrödinger dependente do tempo, considerando que as densidades se desenvolvem a partir de um estado inicial [48].

Para desenvolver uma equação de Schrödinger dependente do tempo, o operador Hamiltoniano dependente do tempo deve ser descrito como (equação 56):

$$H(t) = T(r) + V_{ext}(r, t) + V_{ee}(r), \quad (56)$$

onde os potenciais $T(r)$ e $V_{ee}(r)$ são semelhantes aos componentes dados na equação (31). Entretanto o potencial externo $V_{ext}(r, t)$ aqui é dado como (equação 57):

$$V_{ext}(r, t) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i, t). \quad (57)$$

A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada pela equação 58:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(r, t) = H(r, t) \Psi_i(r, t). \quad (58)$$

2.2.5.1 O teorema de Runge-Gross

O caso da equação dependente do tempo é diferente do teorema do estado fundamental porque não se permite o uso do princípio variacional para determinar a energia total e também por considerar sempre um estado inicial de referência. O teorema de Runge-Gross (RG) é um importante artifício responsável pela inclusão de sistemas dependentes do tempo em KS [49]. Esse teorema utiliza uma grandeza denominada ação, no qual é expressa como (equação 59):

$$A[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Phi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Phi(t) \right\rangle, \quad (59)$$

em que $\Phi(t)$ é uma função de N-corpos. Através dessa expressão pode se obter a equação de Schrödinger dependente do tempo. A ação é utilizada aqui como funcional da densidade dependente do tempo $\rho(r, t)$ que tenha uma relação 1:1 com o potencial externo $v_{ext}(r, t)$ (equação 60), ou seja, o termo $\rho(r, t)$ deve ser relacionado a somente um $v_{ext}(r, t)$:

$$\rho(r, t) \longleftrightarrow v_{ext}(r, t). \quad (60)$$

Dessa forma se tornar possível a sua inclusão no método KS dependente do tempo, permitindo expressar o potencial externo (equação 61) como um funcional da densidade:

$$v_{ext}(r, t) = v_{ext}[\rho, \Psi](r, t). \quad (61)$$

2.2.5.2 O formalismo de Kohn-Sham dependente do tempo e a TDDFT

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) é um método que

torna possível estudar as propriedades do estado excitado, isto é, podem ser verificadas as transições eletrônicas dos compostos, o comprimento de onda de absorção da absorção máxima, além de descrever os orbitais moleculares ocupados e virtuais envolvidos no processo [50].

A densidade dependente do tempo $\rho(r, t)$ (equação 62) para um sistema que não há interação eletrônica com N orbitais de uma partícula é dada como:

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r, t)|^2, \quad (62)$$

onde as funções $\varphi_i(r, t)$ (equação 63) estão de acordo com KS dependente do tempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(r, t) = \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + v_s(r, t) \right) \varphi_i(r, t). \quad (63)$$

O potencial efetivo dependente do tempo $v_s(r, t)$ da equação acima é dado como (equação 64):

$$v_s[\rho](r, t) = v_{ext}(r, t) + v_H(r, t) + v_{xc}[\rho](r, t), \quad (64)$$

onde $v_{ext}(r, t)$ é potencial externo dependente do tempo já demonstrado na equação 59; o termo $v_H(r, t)$ (equação 65) é o potencial de Hartree dependente do tempo,

$$v_H(r, t) = \int d^3 r' \frac{\rho(r', t)}{|r - r'|}. \quad (65)$$

e o potencial de troca e correlação $v_{xc}[\rho](r, t)$, como já é de se esperar, geralmente é um termo complexo. Porém esse último termo pode ser simplificado por intermédio de um potencial que funciona de maneira prática. Ele é denominado aproximação adiabática, descrito como (equação 66):

$$v_{xc}^A(r, t) = v_{xc}^{gs}[\rho_0](r). \quad (66)$$

Com $[\rho_0](r)$ sendo equivalente a $[\rho_0](r, t)$. O potencial de troca e correlação v_{xc}^{gs} é um potencial do estado fundamental no qual é aplicada a densidade dependente do tempo instantânea.

Capítulo 3

METODOLOGIA

As moléculas bixina, isobixina, norbixina e isonorbixina foram estruturadas através do programa de interface gráfica Gaussview 5.0 [51]. Em seguida, elas foram submetidas a um processo de otimização com o método DFT pelo programa Gaussian 09 [32]. Nesse processo, cada molécula foi submetida aos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06, com o conjunto de base 6-31+G (d, p), isto é, inclusão de funções gaussianas, difusa e de polarização. É importante acentuar que as moléculas foram consideradas em solução com clorofórmio, visando a posse de estruturas otimizadas ideais para cálculos posteriores, como será mostrado em TD-DFT.

Além de estruturar as moléculas, o Gaussview 5.0 foi o programa encarregado de analisar os resultados teóricos sobre as propriedades estruturais no estado fundamental, como a energia mínima alcançada na otimização, o comprimento de ligação entre os átomos e as ilustrações das moléculas otimizadas. Além disso, o mesmo programa também foi responsável por mostrar resultados das propriedades eletrônicas relatadas, voltando-se especialmente para os orbitais moleculares que comumente estão envolvidos em atividades de natureza física e química.

De posse das geometrias moleculares otimizadas no estado fundamental por meio do DFT, tornou-se possível executar cálculos de TD-DFT para obter informações sobre o estado excitado das moléculas. Nessa etapa, usou-se os mesmos funcionais e o mesmo conjunto de base empregados no método DFT. Os cálculos de TD-DFT foram realizados utilizando o Gaussian 09. Os resultados sobre as propriedades ópticas após os cálculos foram analisados pelo Gaussview 5.0 e interpretados com mais detalhes pelo *software* GaussSum [52].

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades estruturais

A otimização das moléculas através da DFT, utilizando-se dos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06 acoplados ao conjunto de base 6-31+G (d, p), teve a finalidade de adquirir conformações estruturais com características geométricas e eletrônicas apropriadas em um método *ab initio* [53]. A importância da aquisição da geometria otimizada por meio das operações matemáticas contidas em cada um dos funcionais está no fato de buscar um arranjo conformacional molecular mais estável possível, ou seja, a conformação que será adotada será aquela que sofre uma readaptação geométrica adequada para alcançar uma menor energia [54].

Na tabela 4.1 é exposto os valores do ponto mínimo energético atingidos no processo de otimização de geometria molecular para cada uma das estruturas nos diferentes funcionais. Salienta-se que o intuito da tabela foi somente visualizar as energias mínimas de cada otimização sugerida. Mas, percebeu-se que a energia da bixina e isobixina possuem valores menores para os funcionais utilizados. Nesse processo de otimização, leva-se em conta também a aproximação de Born-Oppenheimer, considerando um sistema os núcleos fixos e os elétrons em movimento ao seu redor, já que o núcleo tem massa maior do que os elétrons, retardando seu movimento [18]. É evidente que as pequenas diferenças entre os valores de energia de um funcional para outro informados nesta tabela estão associadas às operações e aproximações que cada um utilizaram para chegar a um determinado resultado.

Tabela 4.1. Valores das energias obtidas na otimização para bixina, isobixina, norbixina e isonorbixina em B3LYP, CAM-B3LYP e M06. Todos na função de base 6-31+G(d, p).

Molécula	Energia (eV)		
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
Bixina	-34.603,90	-34.584,80	-34.579,00
Isobixina	-34.604,00	-34.584,90	-34.579,01
Norbixina	-33.534,43	-33.534,43	-33.510,50

Isonorbixin	-33.534,50	-33.516,07	-33.510,54
-------------	------------	------------	------------

a

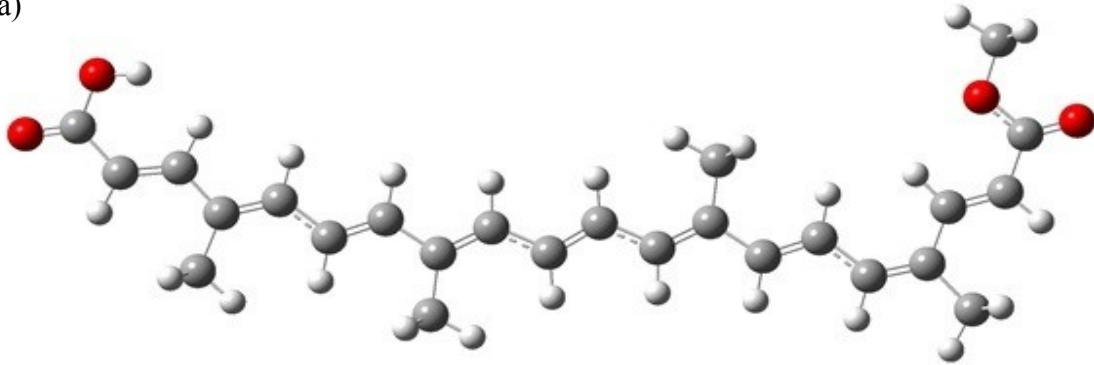
Na figura 4.1 é representada as estruturas para as quatro moléculas assumidas por meio do funcional CAM-B3LYP após o processo de otimização. Assim como os valores da energia de otimização variam pouco de um funcional para outro, diferenças estruturais ou conformacionais significativas entre os funcionais em cada molécula também não são perceptíveis por meio das imagens geradas pelo programa de interface gráfica. Em vista dessa imperceptibilidade, foi descartado a necessidade de ilustrar aqui todas as figuras das estruturas otimizadas.

As coordenadas pós-otimização adotadas por cada elemento atômico, incrementado ao comprimento de ligação e aos ângulos com átomos adjacentes alcançados, são indispensáveis para serem consideradas como parâmetros específicos para outras análises computacionais, como será visto mais adiante nas propriedades ópticas. Em outras palavras, as coordenadas obtidas descartam a necessidade de realizar otimização em métodos que não são adequados para esse tipo de processo.

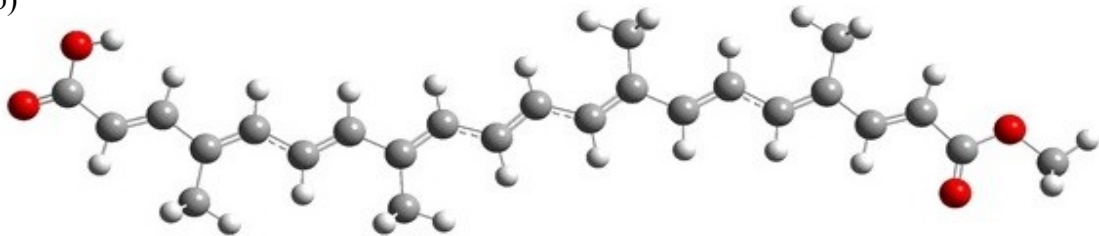
Os átomos das moléculas são unidos por ligações covalentes, um compartilhamento dos elétrons da camada externa dos elementos para alcançar, comumente, características eletrônicas semelhantes as de um gás nobre. A tabela 4.2 mostra, de maneira genérica, as pequenas variações dos comprimentos de ligação entre os três funcionais para cada uma das moléculas, variando de acordo com o local das ligações e com o sistema molecular. Para a carbonila dos compostos, grupo constituído por uma ligação dupla entre carbono e oxigênio, no qual pode ser percebido em todas as moléculas (figura 2.2), o comprimento dessa ligação dupla está entre 1,21 e 1,23Å. Em relação ao comprimento de uma ligação simples do carbono da carbonila com outro o átomo de oxigênio, assumiu-se valores entre 1,34 e 1,36Å. A distância entre o carbono não carbonílico com átomo de oxigênio, formando assim a função orgânica éster na extremidade da bixina e isobixina, tem valores entre 1,43 e 1,44Å. A distância entre carbonos com ligações simples na cadeia principal está em torno de 1,43 a 1,46Å, enquanto que aqueles carbonos em ligações duplas nessa mesma cadeia, os valores estão entre 1,34 a 1,38Å. A presença de ligação dupla entre os átomos atribui menores distâncias devido à presença do elétron π que, apesar de possuir menor sobreposição entre os orbitais, consegue exercer uma fixação forte do elétron σ adjacente. Para o carbono da cadeia com o carbono do substituinte metila, o valor da distância corresponde a 1,50 e 1,51Å. Já a distância entre oxigênio e hidrogênio é de 0,97Å e do carbono com o hidrogênio varia entre 1,08 e 1,10Å. Essa pequena distância está ligada à diferença significativa de

eletronegatividade entre os átomos, tanto carbono quanto o oxigênio são mais eletronegativos do que o hidrogênio, fazendo com que esse último seja atraído com maior força.

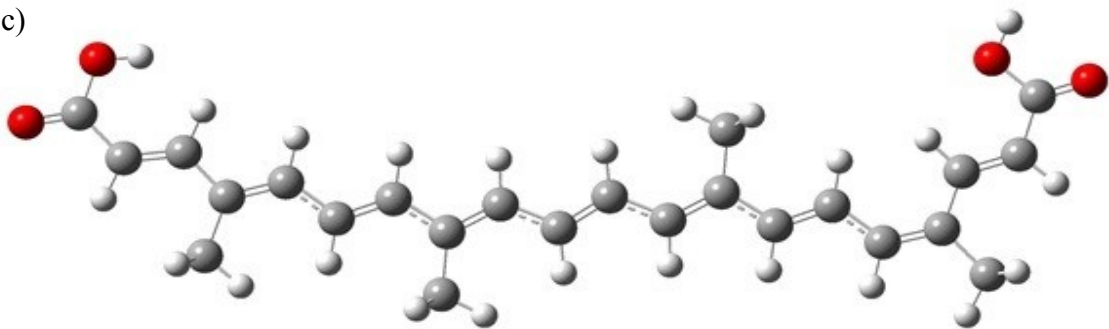
a)



b)



c)

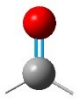
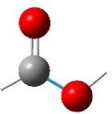
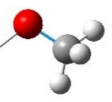
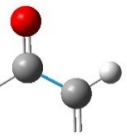
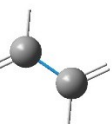
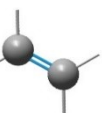
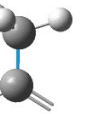



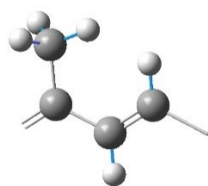
d)



Figura 4.1. Geometria otimizada das moléculas (a) bixina, (b) isobixina, (c) norbixina e (d) isonorbixina por meio do funcional CAM-B3LYP. As esferas de cor vermelha, cinza e branca representam átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente.

Tabela 4.2. Comprimentos de ligação alcançados pelas quatro moléculas através dos três funcionais. Nos grupos atômicos, as esferas cinza, branca e vermelha representam respectivamente os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e a linha azul representa a ligação correspondente à medida.

Grupo atômico	Comprimento de ligação (Å)		
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
	1,22 e 1,23	1,21 e 1,22	1,21 e 1,22
	1,35 e 1,36	1,34 a 1,36	1,34 e 1,35
	1,44	1,43	1,43
	1,46 e 1,47	1,46 e 1,47	1,46
	1,43 a 1,45	1,43 a 1,46	1,43 e 1,44
	1,36 a 1,38	1,34 a 1,38	1,35 a 1,37
	1,51	1,50 e 1,51	1,50
	0,97	0,97	0,97



1,08 e 1,09

1,08 e 1,09

1,08 a 1,10

Como já descrito, as geometrias moleculares assumidas pós-otimização contribuem para o fornecimento de dados relacionados às propriedades energéticas. Há algumas formas de verificar a compatibilidade geométrica por meio de métodos experimentais como, por exemplo, a difração de raio-X [55]. Infelizmente, não foi encontrado na literatura dados experimentais sobre comprimentos de ligação ou outra medida afim das moléculas no intuito de confrontar com os dados aqui obtidos.

Porém, baseando-se nos comprimentos de ligação alcançados computacionalmente, pode-se realizar uma estimativa sobre o valor da Alternância do Comprimento de Ligação (BLA, do inglês *Bond-length Alternation*) (equação 67), que é a média da diferença das ligações simples r_{c-c} e ligações duplas $r_{c=c}$ da cadeia conjugada de moléculas:

$$BLA = \sum_n \frac{(r_{c-c} - r_{c=c})}{n}. \quad (67)$$

A BLA se mostra relevante porque é um parâmetro que mostra a sensibilidade da cadeia conjugada a respeito da absorção de fótons, propriedades de transporte de cargas e outros fatores [56]. A BLA para cada uma das moléculas sob os funcionais pode ser acompanhada pela tabela 4.3.

Tabela 4.3. Valores de BLA (Å) das moléculas obtidos pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06.

Funcional	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
Molécula			
Bixina	0,073	0,097	0,077
Isobixina	0,072	0,097	0,077
Norbixina	0,073	0,097	0,079
Isonorbixina	0,071	0,097	0,076

A BLA também está relacionada ao *gap* de energia, já que a ressonância na estrutura,

muitas vezes, está ligado também ao fenômeno de doador/aceptor de elétrons. Na literatura é visto que quando um sistema no estado fundamental, por exemplo o poliacetileno, tem uma minimização do BLA ao longo de sua cadeia conjugada, pode provocar a redução do *gap* de energia [57]. Mais detalhes sobre a natureza eletrônica dos compostos serão discutidos no tópico seguinte. Na tabela logo acima o método CAM-B3LYP é o que adota valores superiores para média da diferença das ligações envolvidas na conjugação π .

4.2 Propriedades eletrônicas

Dentre os outros orbitais das estruturas moleculares constituídos pelo método DFT, os de maiores interesses estão relacionados aos orbitais moleculares de fronteira, isto é, o orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecule Orbital*) e o orbital molecular mais baixa energia desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecule Orbital*).

Os orbitais HOMO e LUMO possuem propriedades que os caracterizam como elétron-doador e elétron-receptor, respectivamente. Em outras palavras, a energia assumida por tais orbitais revela aspectos de aproximação sobre o processo referentes à energia de ionização, como é o caso do HOMO, e a afinidade eletrônica, como é o caso do LUMO [58]. Sabendo disso, quanto maior for o valor de energia adotado pelo orbital HOMO em um composto, menor será a sua energia de ionização, isto é, menor será a energia necessária para que um elétron presente nesse orbital seja retirado. Por outro lado, quando se tem um menor valor de energia para o orbital LUMO, maior será a sua afinidade para com elétrons, ou seja, mais fácil será a aceitação e a acomodação de algum elétron por esse orbital. Informações sobre a tendência de uma determinada molécula portadora de cadeia conjugada receber ou doar elétrons se torna relevante para o conhecimento da sua condutividade eletrônica. Quando, por exemplo, um campo elétrico é aplicado nesse tipo de molécula, os elétrons π presentes passam a se mover com velocidade maior [59].

Além disso, as informações referentes a esses orbitais podem contribuir ainda para investigações e previsões de grande importância referente às propriedades relacionadas às possíveis tendências reacionais moleculares em exposição de um reagente e/ou estimuladas por determinadas condições físico-químicas. Isso acontece pelo fato de que elétrons contidos ou envolvidos nos orbitais HOMO e LUMO poderão contribuir para novos mecanismos de reação, no qual implicará em mudanças e rearranjos entre os átomos das moléculas, deslocamento eletrônico para outros orbitais ou até mesmo contribuição para formação de novas ligações químicas, gerando, conseqüentemente, novos produtos moleculares [60].

Denomina-se *gap* de energia a diferença entre os valores dos orbitais HOMO e LUMO, no qual tem bastante relevância para apontar a quantidade de energia essencial para a ocorrência do processo de primeiro salto eletrônico. Quando se têm valor de *gap* alto, ou seja, quando é observado um amplo intervalo entre o valor de energia dos orbitais de fronteira, o sistema molecular terá maior impossibilidade de condução eletrônica, caracterizando-o como um material isolante. Já quando uma molécula tem *gap* de energia bastante curto, ela poderá possuir características de semicondutor ou condutor [61]. Um *gap* de energia na ordem de 1 a 5 eV para um polímero confere caráter semicondutor [62]. Em muitas situações, os resultados encontrados em DFT para o *gap* de energia podem ser menor do que o experimental na ordem de 40% [63]. Entretanto, os cálculos obtidos teoricamente servem para se ter uma noção geral das moléculas em estudo sobre como a densidade eletrônica contida nos orbitais de fronteira se encontram distribuídos.

A representação computacional dos orbitais HOMO e LUMO conseguidos através do funcional CAM-B3LYP para as quatro moléculas pode ser acompanhada através da Figura 4.2. Representações gráficas bem semelhantes aos orbitais desse funcional foi conseguidas pelos outros dois funcionais (não mostrado). Nesta figura é observado que os orbitais HOMO e LUMO se encontram distribuídos principalmente ao longo da cadeia, onde há a presença de nove ligações duplas conjugadas, tendo como a maioria das suas superposições de densidade eletrônica subdivididas de dois em dois átomos. Através dessa ilustração (figura 4.2), percebe-se ainda que não há impedimento algum da mobilidade eletrônica ao longo da cadeia conjugada. Como isso, pode ser apontado o motivo das moléculas poliênicas apresentarem características semelhantes a um metal no que diz respeito a condução eletrônica, pois, na verdade, os elétrons π presentes na cadeia conjugada não fazem parte de uma ligação particular entre átomos, o que permite a locomoção livremente dessas partículas ao longo de tal cadeia [64].

Através da Tabela 4.4 é acompanhado os valores HOMO, LUMO e o *gap* de energia dos apocarotenoides proporcionados pelos três funcionais aqui trabalhados. Para um mesmo funcional, os valores de energia dos orbitais são semelhantes ou apresentam pouca variação entre as moléculas. A exemplo disso, observa-se que os valores para o orbital HOMO das moléculas dados pelo funcional B3LYP estão contidos em um intervalo que vai de -5,25 até -5,22 eV, enquanto o LUMO assume valores de -3,13 a -3,07 eV. O CAM-B3LYP imputou o HOMO com valor energético mais baixo e o LUMO com valor mais alto comparados aos atingidos pelos outros funcionais. Isso provoca, conseqüentemente, a obtenção de um maior *gap* de energia. Tanto os valores do *gap* de energia quanto a ilustração fornecido pelo CAM-

B3LYP são similares aos obtidos pelos carotenoides β -caroteno, zeaxantina e luteína [65] que, apesar de serem compostos com maiores quantidades de átomos e da inexistência de átomos de oxigênio nessas estruturas, são portadores do mesmo número de ligações duplas conjugadas na parte central, como nas estruturas moleculares presentes no urucum aqui analisados.

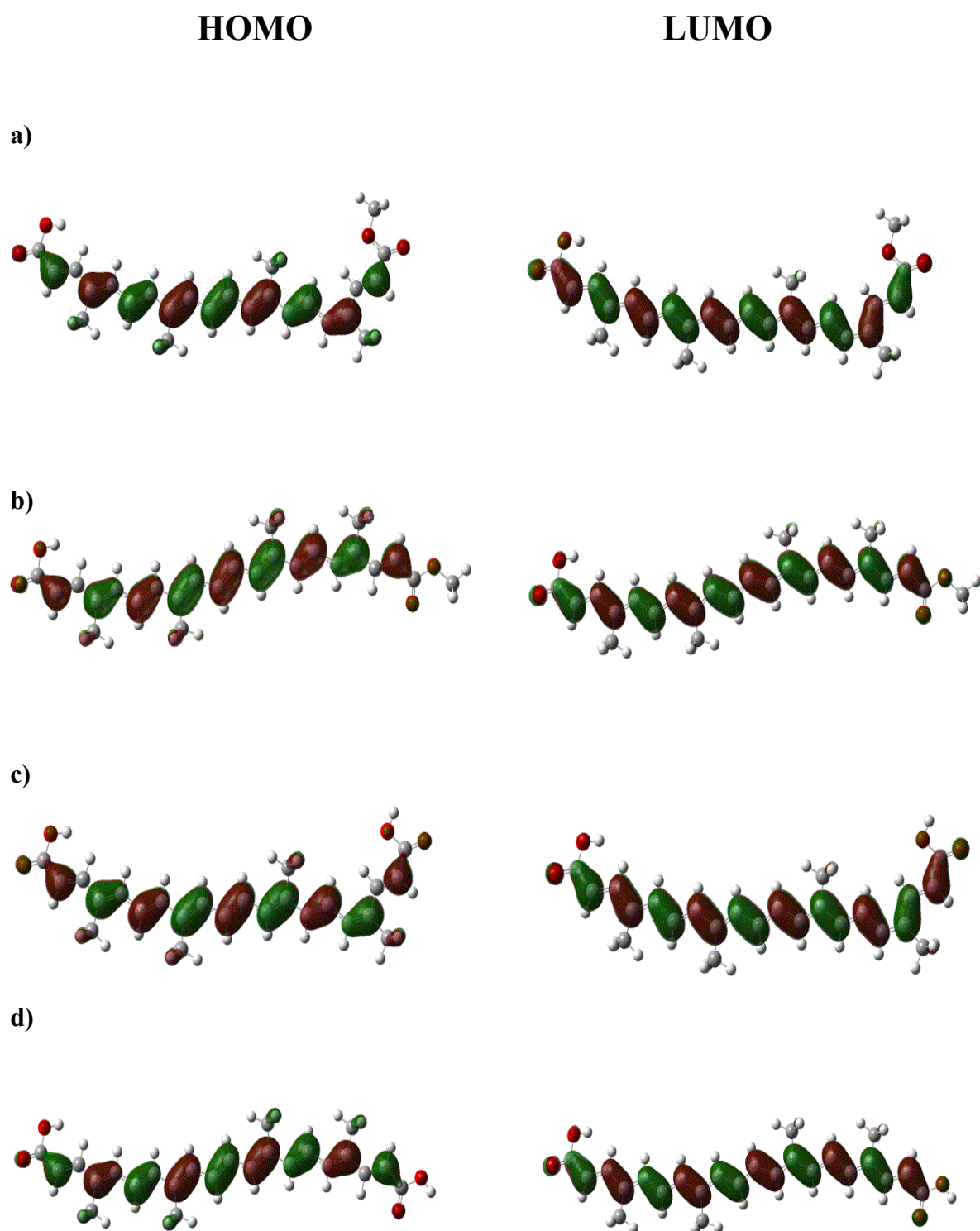


Figura 4.2. Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO das estruturas em estudo calculado pelo funcional CAM-B3LYP. A cor vermelha representa a fase positiva da função de onda enquanto a cor verde representa a fase negativa da função de onda.

Tabela 4.4. Valores de HOMO e LUMO e valores de *gap* de energia das moléculas obtidos pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06. Todos os valores em elétron-Volt (eV).

Molécula	Funcional	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
Bixina	B3LYP	-5,22	-3,07	2,15
	CAM-B3LYP	-6,36	-1,85	4,51
	M06	-5,43	-2,89	2,54
Isobixina	B3LYP	-5,22	-3,10	2,12
	CAM-B3LYP	-6,35	-1,88	4,47
	M06	-5,42	-2,91	2,51
Norbixina	B3LYP	-5,24	-3,10	2,14
	CAM-B3LYP	-6,38	-1,88	4,50
	M06	-5,45	-2,91	2,54
Isonorbixina	B3LYP	-5,25	-3,13	2,12
	CAM-B3LYP	-6,38	1,91	4,47
	M06	-5,45	-2,95	2,50

O potencial de ionização e a afinidade eletrônica para três das quatro moléculas estudadas foram determinados em outros trabalhos teóricos, através da diferença do estado ionizado e neutro [66]. Dentro desse trabalho é relatado o potencial de ionização para a bixina, isobixina e norbixina, no qual é 6,68; 7,09 e 6,68 eV, respectivamente, enquanto que para a afinidade eletrônica é de 1,77; 1,82 e 1,31 eV para a mesma sequência. Logo, tanto os valores do potencial de ionização quanto da afinidade eletrônica estão bem próximos aos adotados pelos orbitais HOMO e LUMO do funcional CAM-B3LYP para as três moléculas aqui apresentadas. Nem o potencial de ionização e nem a afinidade eletrônica da isonorbixina foram encontrados na literatura.

4.3 Propriedades ópticas

A existência de ligações duplas alternadas na cadeia poliênica, localizada entre os grupos funcionais oxigenados dos compostos, tornam-as ideais para serem analisadas por meio do método analítico espectroscópico na região do ultravioleta e do visível (UV/Vis). A razão disso é que a inserção de radiação com comprimento de onda na região do UV/Vis favorece a identificação das possíveis vibrações eletrônicas em uma amostra, no qual incluem os compostos constituídos de elétrons π conjugados em sua cadeia estrutural.

Partindo-se da geometria otimizada pelo método DFT, as moléculas passaram posteriormente por um novo processo computacional mediante ao método TD-DFT, fazendo o uso, para isso, dos mesmos funcionais e do mesmo conjunto de base aplicados na otimização. Nessa etapa computacional, conjecturou-se que as moléculas estivessem em solução com clorofórmio tanto em DFT quanto em TD-DFT porque foi com esse solvente que se encontrou um procedimento experimental de espectroscopia na região UV/Vis, como será visto mais adiante. Desse modo, o sistema molecular se tornou adequado para a comparação e julgamento dos dados computacionais obtidos em relação aos experimentais.

Através dos resultados gerados pelo método TD-DFT, foi possível o levantamento de informações teóricas sobre as propriedades associadas ao comprimento de onda de máxima absorvância, como a energia de transição vertical, as forças do oscilador e os momentos de dipolo de transição. Essas análises são possíveis graças à simulação por cálculos de um fenômeno que acontece quando uma molécula se encontra exposta a ondas eletromagnéticas na faixa do ultravioleta e/ou da luz visível: a molécula pode possivelmente absorver determinada energia suficiente para que aconteça um rápido deslocamento eletrônico entre diferentes regiões, sem a necessidade de haver o deslocamento significativo dos núcleos atômicos [67]. O valor do comprimento de onda é específico para cada molécula para a ocorrência desse eventual fenômeno.

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 são representações do espectro de UV/Vis que correlacionam o comprimento de onda (λ), a absorvância (ϵ) e a força do oscilador (f) da bixina, isobixina, norbixina e isonorbixina respectivamente após a aplicação do método TD-DFT. É perceptível nessas figuras que tanto a curva do gráfico, que descreve a absorvância, quanto as linhas verticais, que representa a força do oscilador, correspondentes ao funcional CAM-B3LYP das quatro moléculas encontram-se afastadas em relação às curvas e às linhas dos demais funcionais. Esse funcional apresenta um pico máximo de absorvância contido na faixa do comprimento de onda de 472,53 a 478,54 nm, enquanto que o B3LYP e o M06 estão contidos na faixa de 593,12 a 623,28 nm. Todos contêm ainda a presença de pequenos picos em pontos de maior energia, ou seja, em pontos com menor comprimento de onda. Um estudo experimental de espectroscopia no Uv/Vis revelou que o pico de máxima absorção da bixina, isobixina, norbixina e isonorbixina é apresentado na faixa 470, 476, 468 e 475 nm, respectivamente [68]. Baseando-se em tais dados, os valores do comprimento de onda utilizados para maior absorvância providos pelos funcionais B3LYP e M06 são superestimados. Em vista disso, a proximidade aos dados experimentais é assumida pelo funcional CAM-B3LYP, como pode ser observado mais detalhadamente na Tabela 4.5.

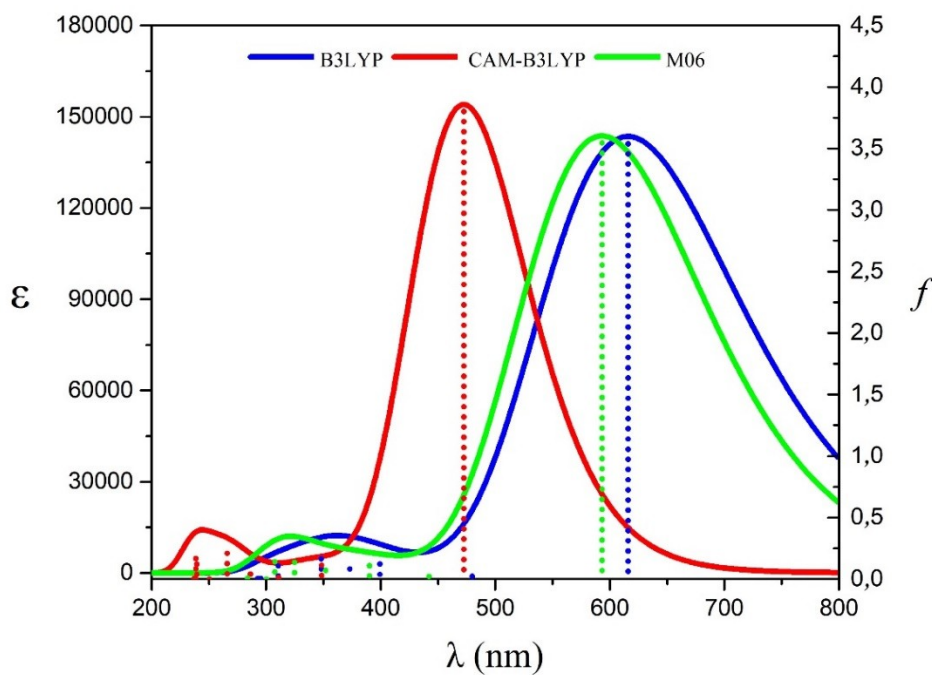


Figura 4.3. Espectros de Uv/Vis a partir do método TD-DFT para a molécula de bixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorvância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f).

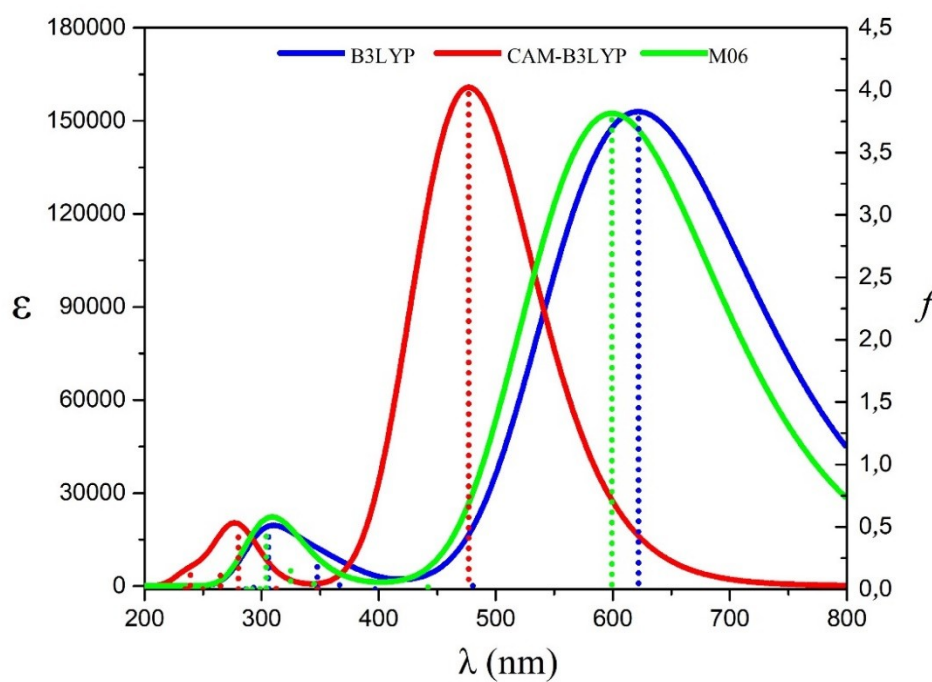


Figura 4.4. Espectros de Uv/Vis a partir dos métodos TD-DFT para a molécula de isobixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorbância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f).

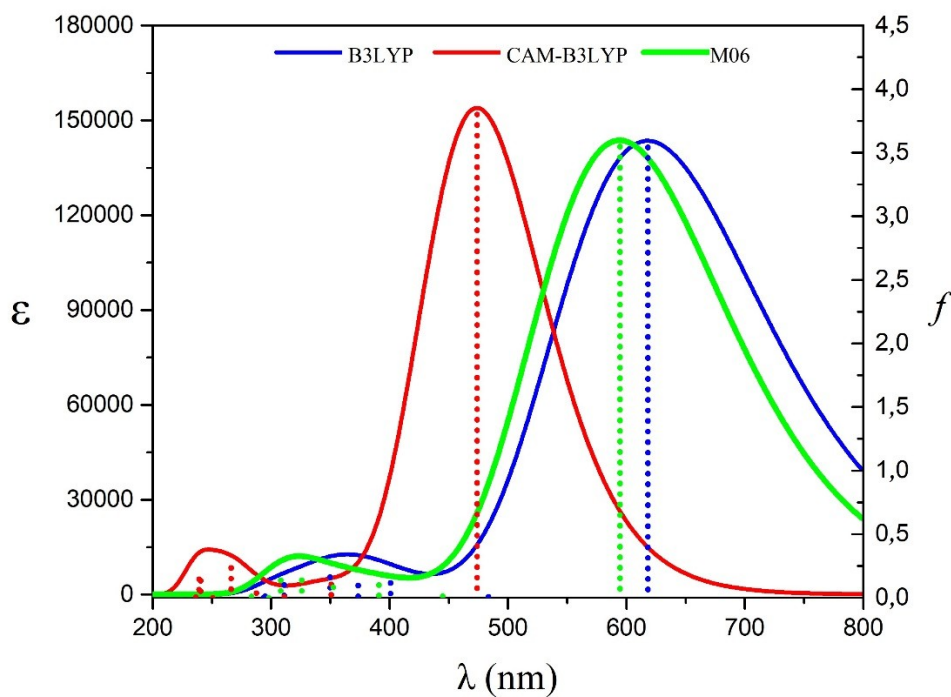


Figura 4.5. Espectros de Uv/Vis a partir dos métodos de TD-DFT para a molécula de norbixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorbância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f).

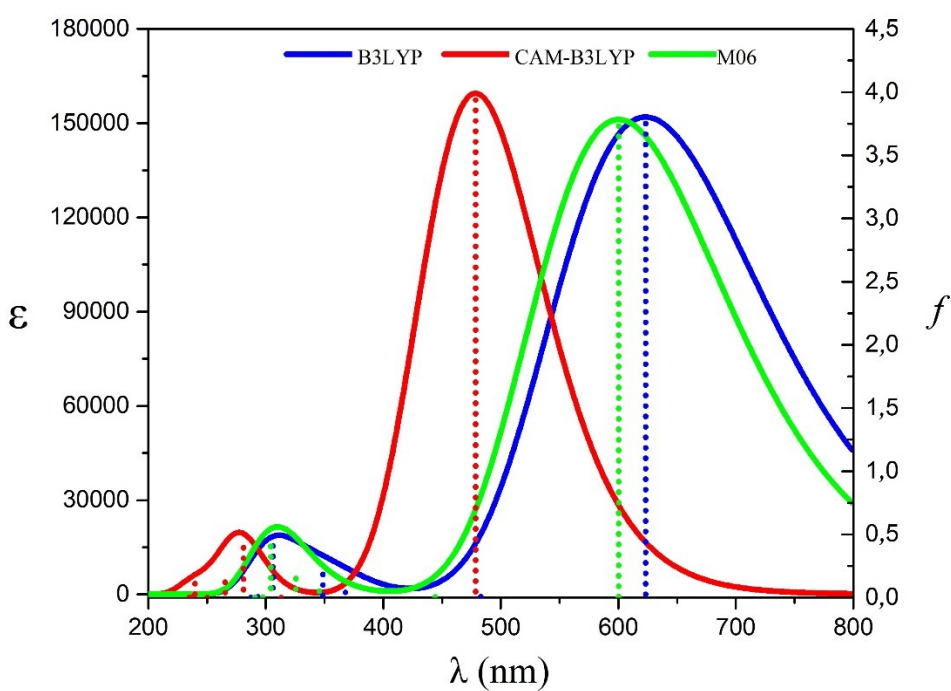


Figura 4.6. Espectros de UV/Vis a partir dos métodos de TD-DFT para a molécula de isonorbixina em diferentes funcionais. As curvas representam a absorbância (ϵ) e as linhas verticais a força do oscilador (f).

Tabela 4.5. Valores dos comprimentos de onda λ (nm) experimentais e teóricos (TD-DFT) onde ocorre maior absorbância no UV/Vis para as moléculas em cada funcional.

Molécula	λ (nm)			
	Experimental [19]	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
Bixina	470	616,07	472,53	593,12
Isobixina	476	621,91	477,03	599,32
Norbixina	468	617,99	473,92	594,50
Isonorbixina	475	623,28	478,54	600,40

Com auxílio do *software* GaussSum, apontou-se alguns parâmetros alcançados por conta dos dados adquiridos pelo espectro UV/Vis computacional. Dentre esses parâmetros, relata-se a energia de excitação, a força dos osciladores e as principais contribuições dos orbitais moleculares para as transições eletrônicas. Acentua-se que os parâmetros fornecidos na tabela 4.6 são enfatizados apenas para o primeiro estado excitado, porque é nesse estado que são apontadas características relacionadas a energia mais baixa de absorção no decorrer da interação de um elétron de uma das moléculas com um fóton, que é a radiação eletromagnética entendida como partícula [69], portador de uma certa energia vinculada à frequência do espectro. Destaca-se ainda que, nessa tabela, foram descritos apenas os valores dos parâmetros do funcional CAM-B3LYP, porque foi o funcional que apresentou dados de comprimento de onda próximos aos relatados pelo trabalho experimental.

Os valores da energia de transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado excitado (E_1) dos compostos orgânicos estudados apresentam proximidade entre si pelo fato deles possuírem semelhança na forma estrutural, principalmente na parte que está localizada a cadeia de nove ligações duplas conjugadas, onde se encontra também orbitais moleculares de fronteira.

A força do oscilador (f) é uma medida adimensional que representa uma determinada intensidade relacionada a sistemas de transição óptica, que se encontra envolvidos pela interação de um elétron com um fóton. Assim, quanto maior a força do oscilador, maior será ocorrência de uma transição [70]. É por meio dessa propriedade que se obtêm a probabilidade

da absorção de energia do composto e uma boa noção da proporção eletrônica que se encontra em contribuição em um determinado processo, que neste caso, se trata de uma transição eletrônica em compostos moleculares. O ponto com pico maior da força do oscilador alcançado demonstra a absorção energética mais significativa no que se refere à radiação com comprimento de onda específico. Os pontos já foram relatados através dos espectros obtidos pelo programa computacional. Assim, observando a tabela 4.6, os compostos que apresentam em toda sua cadeia geométrica isomeria do tipo *E* apresentaram maior valor da força do oscilador, sendo as moléculas com maior probabilidade de uma transição óptica.

Tabela 4.6. Parâmetros físicos referentes ao primeiro estado excitado da bixina, isobixina e norbixina obtidos em CAM-B3LYP.

Molécula	λ (nm)	E_1 (eV)	f	Contribuições
Bixina	472,53	2,62	3,80	HOMO \rightarrow LUMO (91%); HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6%)
Isobixina	477,03	2,60	3,97	HOMO \rightarrow LUMO (91%); HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6%)
Norbixina	473,93	2,61	3,80	HOMO \rightarrow LUMO (91%); HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6%)
Isonorbixina	478,54	2,60	3,94	HOMO \rightarrow LUMO (91%); HOMO-1 \rightarrow LUMO+1(6%)

Através da tabela 4.6 é verificado que os orbitais HOMO e LUMO de todas as moléculas são responsáveis por oferecer maior contribuição (91%) para o processo de transição eletrônica para o primeiro estado excitado. Pode ser notado ainda que uma contribuição menor (6%) para o mesmo processo de transição eletrônica corresponde aos orbitais moleculares que estão em um nível abaixo do HOMO, denominado HOMO-1, e os que estão um nível acima do LUMO, denominado de LUMO+1.

A força do oscilador depende da orientação cujo espaço do campo elétrico oscila entre os dois estados fundamental e excitado, podendo essa força ser obtida por meio do momento dipolar de transição. Esse momento dipolar trata-se de um dipolo transiente exibido por meio de um vetor muito complexo, portador do mesmo valor de frequência do fóton absorvido em uma interação, por exemplo, com uma molécula. Em outras palavras, o momento dipolar de transição informa o direcionamento que o elétron deverá tomar na molécula ao ser excitado

por um fóton [71]. A tabela 4.7 demonstra a força do oscilador do primeiro estado excitado (já descrita na tabela 4.6) e seu correspondente momento dipolar de transição, no qual é constituído pelas componentes x , y e z característicos de tal estado. Vale lembrar que os sinais dos valores das componentes indicam apenas a direção que o eixo se deslocará.

Tabela 4.7. Momento dipolo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado via TD-DFT em CAM-B3LYP dos apocarotenos estudados.

Molécula	f	Momento de dipolo de transição (Debye)		
		x	y	z
Bixina	3,80	-19,53	-0,76	0,00
Isobixina	3,97	-19,92	-2,39	0,02
Norbixina	3,80	-19,53	-1,30	0,00
Isonorbixina	3,94	19,85	2,71	0,01

O momento de dipolo de transição expressou valores bem significativos na componente x , no qual é o eixo padronizado que se encontra alinhado ao plano das moléculas em estudo, onde a isobixina e isonorbixina são as estruturas que correspondem maiores valores. Sendo assim, de acordo com as coordenadas, a direção no qual o elétron se desloca será principalmente ao longo da superfície da molécula. Um valor levemente maior na componente y pode ser observado na isonorbixina, fato que pode constar que haverá um pequeno desvio da direção da cadeia conjugada, onde estão os orbitais que contribuem com a transição, o que pode explicar o menor poder de absorção em relação à isobixina, como informado pela sua força do oscilador. A componente z expressou valores muito ínfimos, não havendo desvios significativos para essa direção. Isso confirma também por meio do método TD-DFT a importância da cadeia conjugada nas transições eletrônica na presença de fótons.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da análise de DFT, por meio dos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06 com o conjunto de base 6-31+G (d,p) para os principais apocarotenoides presentes na semente da *Bixa orellana L.*, permitiu obter pressupostamente a conformação geométrica ideal e a energia mínima envolvida. Embora se tenha proposto nesse processo três diferentes funcionais, cada molécula adquiriu representações estruturais otimizadas indistinguíveis e valores do ponto mínimo de energia e do comprimento de ligação semelhantes entre os funcionais. Infelizmente, não foram encontrados dados experimentais relacionados aos comprimentos de ligação, ou outra medida afim, para as moléculas investigadas. Porém, com os comprimentos de ligação informados foi possível estimar a BLA das moléculas, onde se constatou que para o método CAM-B3LYP forneceu valor de 0,097Å para todas as moléculas, enquanto para os outros funcionais o valor correspondeu a média de 0,075Å.

Através do método DFT também foi possível acolher dados de natureza eletrônica, como os valores dos orbitais HOMO e LUMO para estado fundamental das moléculas. Independente da molécula estudada e do funcional aqui utilizado observou-se por meio de representações que os orbitais referidos são distribuídos principalmente ao longo da cadeia conjugada. Ademais, há proximidade de valores de energia entre os grupos moleculares calculados por um determinado funcional. Essa aproximação pode ser acompanhada tanto para o HOMO, quanto para LUMO e, conseqüentemente, para o *gap* de energia. Destaca-se que os valores de energia dos orbitais moleculares obtidos por meio do funcional CAM-B3LYP são semelhantes ao encontrado, por exemplo, no β -caroteno otimizado com esse mesmo funcional. Nota-se ainda que, para cada uma das estruturas orgânicas analisadas, os valores dos orbitais HOMO do CAM-B3LYP estão em acordo com o potencial de ionização e os valores dos orbitais LUMO do mesmo funcional estão em acordo com a afinidade eletrônica.

Os resultados em gráficos e tabela obtidos do TD-DFT permitiu observar que o CAM-B3LYP obteve valores próximos ao comprimento de onda com pico máximo de absorbância obtidos experimentalmente, por meio do espectroscopia Uv/Vis. Com o auxílio do programa computacional GaussSum e focado apenas no funcional descrito, foi possível obter mais

detalhes desse primeiro estado excitado. Os orbitais moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 são os que mais contribuem para o processo de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado. De acordo com o momento de dipolo de transição obtido, a excitação eletrônica dos quatro compostos percorre ao longo da cadeia conjugada, onde se concentra os orbitais informados nas propriedades eletrônicas. De acordo com os dados teóricos, a isobixina e a isonorbixina, moléculas que apresentam todas as ligações duplas conformação isomérica do tipo *E*, são as que têm uma ligeira capacidade de absorção da radiação eletromagnética, pois foram as que adquiriram maior valor para a força do oscilador.

REFERÊNCIAS

- [1] RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **Carotenoids and Food Preparation: The Retention of Provitamin A Carotenoids in Prepared, Processed, And Stored Foods**. Arlington: John Snow, 1997.
- [2] YOUNG, A. J.; FRANK, H. A. Energy transfer reactions involving carotenoids: quenching of chlorophyll fluorescence. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.36, n.1, p. 3–15, 1996.
- [3] BADMINTON, M.N.; ELDER, G.H.; Management of acute and cutaneous porphyrias. **International Journal of Clininacal Practice**, v.56, n.4, p. 272-278, 2002.
- [4] IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pevs 2017: produção da silvicultura e da extração vegetal chega a R\$ 19,1 bilhões e cresce 3,4% em relação a 2016**. Estatísticas econômicas, 2018. Disponível em : < <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/22620-pevs-2017-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-chega-a-r-19-1-bilhoes-e-cresce-3-4-em-relacao-a-2016>>. Acessado em: 21 jun 2019
- [5] MANS, D. R. A.; GRANT, A. “A thing of beauty is a joy forever”. Plants and plant-based preparations for facial care in Suriname. **Clinical and Medical Investigation**, v.2, n.4, p.1-16, 2017.
- [6] DIAS, V.M.; PILLA, V.; ALVES, L.P.; OLIVEIRA, H.P.M.; MUNIN, E. Optical Characterization in Annatto and Commercial Colorific. **Journal of Fluorescence**, v.21, n.1, p.415-421, 2011.
- [7] AKULA, S.; PAMIDIGHANTAM, P. R; RAO, D. G. Chemistry, processing and toxicology od annatto (*Bixa orellana L.*). **Journal of Food Sciencie and Technology**, v. 40, p. 131-141, 2003.
- [8] LIMA, L.R.P.; OLIVEIRA, T. T.; NAGEM, T. J.; PINTO, A. S.; STRINGHETA, P. C.; TINOCO, A. L. A.; SILVA, J. F. Bixina, norbixina e quercetina e seus efeitos no metabolismo lipídico de coelhos. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v.38, n.4, p.196-200, 2001.
- [9] VILAR, D. A.; VILAR, M. S. A.; LIMA E MOURA, T. F. A.; RAFFIN, F. N.; OLIVEIRA, M. R.; FRANCO, C. F. O.; ATHAYDE-FILHO, P.F.; DINIZ, M. F. F. M.; BARBOSA-

FILHO, J. M. Traditional Uses, Chemical Constituents, and Biological Activities of *Bixa orellana* L.: A Review. **The Scientific World Journal**, v.2014, p. 1–11, 2014.

[10] ALVES, R. W. **Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal e gas aphrons**. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp103906.pdf>>. Acessado em: 27 jun 2019

[11] FRANCIS, F.J. Lesse-Known Food Colorants. **Food Technology**, v.41, p.62-68, 1987.

[12] GIORGI, A.; MARINIS, P.; GRANELLI, G.; CHIESA, L. M.; PANSERI, S. Secondary Metabolite Profile, Antioxidant Capacity, and Mosquito Repellent Activity of *Bixa orellana* from Brazilian Amazon Region. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p.1-10, 2013.

[13] GARCIA, C.E.R.; BOLOGNESI, V.J.; DIAS, J.F.G.; MIGUEL, O.G.; COSTA, C.K. Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos. **Ciência Rural**, v. 42, n.8, p.1510-1517, 2012.

[14] CORRÊA, M. P. **Dicionário das Plantas Uteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas, Vol. 4**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1978.

[15] GÓMEZ-ORTIZ, N.M.; VÁZQUEZ-MALDONADO, I.A.; PÉREZ-ESPADAS, A.R.; MENA-REJÓN, G.J.; AZAMAR-BARRIOS, J.Á.; OSKAM, G. Dye-Sensitized Solar Cells with Natural Dyes Extracted from Achiote Seeds. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p.40-44, 2010.

[16] PAULING, L.; WILSON, B. **Introduction to Quantum Mechanics: with Application to Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1935.

[17] UHLENBECK, G. E.; GOUDSMIT, S. A. Replacement of the Hypothesis of Nonmechanical Connection by an Internal Degree of Freedom of the Electron. **Die Naturwissenschaften**, v.13, n.47, p. 953-954, 1925.

[18] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v.84, n.20, p. 457-484, 1927.

[19] BERGSTROM, P. M.; SURIĆ, T.; PISK, K.; PRATT, R. H. Compton scattering of photons from bound electrons: Full relativistic independent-particle-approximation calculations. **Physical Review A**, v.48, n.2, p.1134–1162, 1993.

[20] FRENKEL, J. On the Correct Formulation of Pauli's Exclusion Principle. **Nature**, v.125,

p. 235–236, 1930

[21] FOCK, V. Zur Vorstehenden Bemerkung des Herrn Schrödinger. **Zeitschrift für Physik**, v.70, p. 811, 1931.

[22] ROOHTHAAN, C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews Modern Physics**, v.23, n., p.69-98, 1951.

[23] LEACH, A.R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**, 2 ed. New York: Prentice Hall, 2001.

[24] ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. New York: Oxford University Press, 2006.

[25] CLEMENTI, E.; ROETTI, C. Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions: Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v.14, p. 177, 1974.

[26] TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química Quântica: Fundamentos e Aplicações**. Barueri: Manole, 2009.

[27] MAGALHÃES, A. L. Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. *Journal of Chemical Education*, v.91, n.12, p. 2124–2127, 2014.

[28] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**, 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

[29] SANT'ANNA, C. M. R. Métodos De Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução. **Revista Virtual de Química**, v.1, n.1, p. 49-57, 2009.

[30] ARRUDA, P. M. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009. Disponível em: <http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_3720_.pdf>. Acesso em: 26 jun 2019.

[31] CIRINO, J. J. V.; BERTRAN, C. A. Estudo da Geometria da Ureia por Métodos Ab Initio e Simulação Computacional de Líquidos. **Química Nova**, v.25, n.3, p.358-363, 2002.

[32] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUECCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J.L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.;

FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR, J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V.N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J.C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J.M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09 revision d.01. Gaussian Inc, Wallingford. 2009**

[33] BATISTA, V.H.S. **Comparação entre funcionais de densidade no estudo de propriedades eletrônicas de derivados da artemisinina**. 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) – Instituto de Ciências e Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014. Disponível em: <<http://bdtd.uftm.edu.br/bitstream/tede/79/1/Dissert%20Vitor%20Batista.pdf>> Acesso em: 26 jun 2019.

[34] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, p. 864-871, 1964.

[35] MAROULIS, G.; HASKOPOULOS, A. Electric Polarizability and Hyperpolarizability of the Copper Tetramer (Cu₄) from Ab Initio and Density Functional Theory Calculations. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 6, n.2, p. 418–427, 2009.

[36] LEVY, M. Universal Variational Functionals of Electron-Densities, 1st-Order Density-Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the V-Representability Problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.76, n.12, p.6062-6065, 1979.

[37] KOHN, W.; SHAM, J.L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p. A1133-A1138, 1965.

[38] GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. **Physical Review B**, v.13, n.10, p.4274–4298, 1976.

[39] BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct

Asymptotic-Behavior. **Physical Review A**, v. 38, n.6, p. 3098-3100, 1988.

[40] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.77, n.18, p.3865-3868, 1996.

[41] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into a Functional of the Electron Density. **Physical Review B**, v.37, p.785-789. 1988.

[42] PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surface-Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. **Physical Review B**, v. 46, p.6671, 1992.

[43] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v.33, n.12, p. 8822-8824, 1986.

[44] BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange (1993) **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n.7, p. 5648-5652, 1993.

[45] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p.51–57, 2004.

[46] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, p. 215-241, 2008.

[47] ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Exchange-Correlation Functional with Broad Accuracy for Metallic and Nonmetallic Compounds, Kinetics, and Noncovalent Interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n.16, p. 161103-1-161103-4, 2005.

[48] VIEIRA, D. Correções de Auto-Interação na Teoria do Funcional da Densidade: Investigação em Modelos de Sistemas de Muitos Corpos. 173 f. Tese (Doutorado em Física) Instituto de Física- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-23042010-101040/publico/DanielVieiraDOfendida.pdf>> acessado em: 30 jan 2019

[49] RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent

Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, p. 997–1000, 1984.

[50] JACQUEMIN, D.; ASSFELD, X.; PREAT, J.; PERPETE, E. A. Comparison of Theoretical Approaches for Predicting the Uv/Vis Spectra of Anthraquinones. **Molecular Physics**, v. 105, n.2, p.325-331, 2007.

[51] DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **Gauss View Version 5, Semichem Inc, Shawnee Mission**. 2009

[52] O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: a Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v.29, n.5, p.839-845, 2008.

[53] JONES, R. O. Density Functional theory; Its Origins, rise to Prominence, and Future. **Reviews of Modern Physics**, v.87, p. 897-917, 2015.

[54] BULTINCK, P.; WINTER, H. D. E.; LANGENAEKER, W.; TOLLENARE, J.P.; **Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery**. New York: Marcel Dekker Inc, 2003.

[55] HAMZAOU, F.; CHOUAÏH, A.; LAGANT, P.; BELARBI, O.; VERGOTEN, G. A Comparative X-ray Diffraction Study and Ab Initio Calculation on RU60358, a New Pyrethroid. **International Journal of Molecular Sciences**, v.7, p. 255-265, 2006.

[56] JACQUEMIN, D.; ADAMO, C. Bond Length Alternation of Conjugated Oligomers: Wave Function and DFT Benchmarks. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n.2, p. 369–376, 2011.

[57] VAN MULLEKOM, H. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 32, n.1, p.1–40, 2001.

[58] ZHANG, G.; MUSGRAVE, C.B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p.1554-1561, 2007.

[59] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, p. 1098-1101, 1977.

[60] TLENKOPATCHEV, M.; FOMINE, S. Molecular Modeling of the Olefin Metathesis by

Tungsten (0) Carbene Complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.630, p.157-168, 2001.

[61] MARINHO E. S.; MARINHO, M. M. A DFT Study of Synthetic Drug Topiroxostat: MEP, HOMO, LUMO. **International Journal of Science & Engineering Research**, v.7, p.1264-1270, 2016.

[62] COX, P. A. **The Electronic Structure and Chemistry of Solids**. Oxford: Oxford University Press, 1987.

[63] YIN, M. T.; COHEN, M. L. Theory of Static Structural Properties, Crystal stability, and Phase Transformations: Application to Si and Ge. **Physical Review B**, v. 26, p. 5668-5687, 1982.

[64] KAHN, A.; KOCH, N.; GAO, W. Electronic Structure and electrical Properties of Interfaces Between Metals and π -Conjugated molecular Films. *Journal of Polymer Science Part B*, v.41, p. 2529-2548, 2003.

[65] LIMA, I. T.; SOUSA, L.; FREITAS, R. S.; RIBEIRO JUNIOR, L. A.; SOUSA, R. T.; SILVA, D. A. A DFT Study of a set of Natural Dyes for Organic Electronics. *Journal of Molecular Modeling*, v. 23, p.1-9, 2017.

[66] RUIZ-ANCHONDO, T.; FLORES-HOLGUIN N.; GLOSSMAN-MITNIK, D. Natural Carotenoids as Nanomaterial Precursors for molecular Photovoltaics: A Computational DFT Study. **Molecules**, v.15, p. 4490-4510, 2010.

[67] CONDON, E. A Theory of Intensity distribution in Band Systems. **Physical Review**, v. 28, p.1182-1201, 1926.

[68] REITH, J.F.; GIELEN, J.W. Properties of Bixin and norbixin and the Composition of Annatto Extracts. **Journal of Food Science**, v.6, n.6, p.861-864, 1971.

[69] LEWIS, G. N. The Conservation of Photon. **Nature**, v.118, p.874–875, 1926.

[70] ROBINSON, J. W. **Atomic Spectroscopy**. New York: Marcel Dekker Inc, 1996.

[71] SUN, M.; CHEN, J.; XU, H. visualizations of Transition Dipoles, charge Transfer, and Electron-Hole coherence on electronic State Transitions Between Excited States for Two-Photon Absorption. **The Journal of Chemical Physics**, v.128, n.6, p.1-8, 2008.