Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Efeitos de Solventes nos Espectros de Absorção e Emissão da Dimethoxy Curcumin

Tárcius Nascimento Ramos

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto (IF/USP)

Prof. Dr. Antonio Carlos Borin (IQ/USP)

Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca (IF/UFG)

São Paulo
2015

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Ramos, Tárcius Nascimento

Efeitos de Solventes nos Espectros de Absorção e Emissão da Dimethoxy Curcumin. São Paulo, 2015.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. Física Geral.

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto.

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Solvatação; 2. Estrutura eletrônica; 3. Absorção;
4. Fluorescência.

USP/IF/SBI-034/2015

*À Tia Inês e ao meu primo Gustavo que forneceram o apoio
imprescindível à concretização deste sonho.*

Agradeço a Deus por colocar em minha trajetória oportunidades singulares de aprendizado. Por me guiar em caminhos desconhecidos e pela fé em atingir a plenitude.

Aos meus pais Márcio e Yolanda e ao meu irmão Március pelo carinho, paciência e apoio nessa jornada longe de suas companhias. Minha namorada Taís que me amparou nos momentos difíceis e proporcionou ao meu lado o descanso e a motivação necessária para seguir em frente.

Aos familiares que compartilharam meu dia-a-dia, onde foi possível estreitar nossos vínculos afetivos. Em especial a Tia Inês e o Gustavo que me acolheram em seu lar com muito amor.

Não posso deixar de agradecer aos meus amigos que me incentivaram, apoiaram e participaram da minha vida por todos esses anos, sejam o Renan Bueno e o Ricardo Abdalla amigos de longa data; a Carla Dal Ri, o Paulo Menegasso, o Rodrigo Rocha e a Michelle Requena, amigos da faculdade que devido a distância convivemos pouco mas que estão sempre sendo lembrados. Aos novos amigos frutos dessa fase onde discutimos sobre física, política e religião em conversas produtivas e saudáveis, meus agradecimentos ao Alexandre Machado, Carlos Bistafa, Gabriel Magalhães, Lucas Cornetta, Prof. Alex Carciofi, Prof. Álvaro Vannucci, Ricardo Leme e Wagner Nishitani.

Em especial agradeço a amizade do Prof. Sylvio que me acolheu de braços abertos, me orientando não somente sobre ciência mas também sobre a vida com exemplos de humildade, paciência e dedicação dignas de exaltações. Meus sinceros agradecimentos a Profa. Kaline e aos companheiros do Grupo de Física Molecular pelo convívio e discussões.

Aos funcionários do Instituto de Física da USP que sempre atenciosos cuidam de nós diretamente e indiretamente, resultando em um ambiente muito agradável de se conviver.

À FAPESP pelo apoio financeiro que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação profissional.

“Até que o sol não brilhe, acendamos uma vela na escuridão.”

Confúcio

RESUMO

A Curcumin há muito tempo é utilizada como condimento, colorífico e na medicina tradicional asiática. Conhecida como açafrão-da-índia, recentemente tem chamado a atenção devido ao grande potencial medicinal. Surgiram trabalhos principalmente sobre seus supostos efeitos benignos no tratamento de câncer e Alzheimer porém não limitados a estas enfermidades. Na tentativa de otimizar as propriedades medicinais surgiu a Dimethoxy Curcumin, um composto sintético que apresenta maior citotoxicidade e estabilidade biológica que a Curcumin. A maioria das reações químicas e biológicas ocorrem em soluções e os efeitos dos solventes são de extrema importância e complexidade. Neste trabalho nós estudamos os efeitos dos solventes ciclohexano e acetonitrila nos espectros de absorção e emissão da Dimethoxy Curcumin. Consideramos a contribuição de diferentes isômeros e estados excitados usando a Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) utilizando a aproximação Modelo Contínuo Polarizável para o solvente. Nós observamos que as energias de emissão dos estados singletos sofrem um deslocamento para o vermelho enquanto que os estados tripleto sofrem um deslocamento para o azul. Respondemos estas questões analisando a variação do momento de dipolo durante a transição. Neste trabalho encontramos boa concordância com os valores experimentais dos espectros de absorção, emissão, deslocamento espectral e deslocamento Stokes.

Palavras-chave: Dimethoxy Curcumin, deslocamento Stokes, energia de emissão, efeitos de solventes, TD-DFT.

ABSTRACT

The Curcumin has long been used as a condiment, pigment and in the traditional Asian medicine. Known as turmeric, recently has attracted attention because of the large medical potential. Several studies were made mainly about the supposed benign effects in the treatment of cancer and Alzheimer but not limited to these diseases. Attempt to optimize their medicinal properties there appeared the Dimethoxy Curcumin, a synthetic compound that has a higher cytotoxicity and biological stability than Curcumin. Most of the chemical and biological reactions occur in solutions and the solvent effects are of great importance and complexity. In the present work, we study the effects of the solvents cyclohexane and acetonitrile in the absorption and emission spectra of Dimethoxy Curcumin. We consider the contribution of various isomers and excited states using the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) with the Polarizable Continuum Model (PCM) approximation for the solvent. We observe that the emission energy of the singlet states are red shifted while the triplet states are blue shifted. We address this by analyzing the dipole moment variation after the transition. We find good agreement with the experimental values for the absorption, emission, spectral shift and Stokes shift.

Keywords: Dimethoxy Curcumin, Stokes shift, emission energy, solvent effects, TD-DFT.

LISTA DE ABREVIACÕES

ACN	Acetonitrila
B3LYP	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> de Becke com 3 parâmetros e correlação com LYP
BHandHLYP	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> de HF e Becke e correlação com LYP
BO	Aproximação Born-Oppenheimer
CAM-B3LYP	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> de Becke com 3 parâmetros, correlação com LYP e correção de longo alcance
CHX	Ciclohexano
CI	Interação de Configurações
CIS	Interação de Configurações Simples
CIS(D)	Interação de Configurações Simples com duplas perturbativas
CURC	<i>Curcumin</i>
DFT	Teoria do Funcional Densidade
DMC	<i>Dimethoxy Curcumin</i>
FC	Frank-Condon
FCI	Full-CI
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GTO	Orbitais do tipo Gaussianas
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
KE	Tautômero keto - enol
KK	Tautômero diketo
KS	Kohn e Sham
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LC-wPBE	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> de PBE, correlação com PBE e correção de longo alcance
LDA	Aproximação Local da Densidade
LRC	Correções de Longo Alcance
LRT	Teoria de Resposta Linear
LSDA	Aproximação Local da Densidade de Spin
LUMO	Orbital molecular não ocupado mais baixo
LYP	Funcional DFT de correlação de Lee, Yang e Parr
MP2	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
O3LYP	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> de Cohen com 3 parâmetros e correlação com LYP
PBE	Funcionais DFT de Perdew, Burke e Ernzerhof.
PBE0	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> de PBE e HF e correlação com PBE
PCM	Modelo Contínuo Polarizável
pHF	Pós Hatree-Fock

QM/MM	Mecânica Quântica / Mecânica Molecular
RG	Runge e Gross
SCF	Campo Auto Consistente
SCRF	Campo de Reação Auto Consistente
S-QM/MM	Sequencial - Mecânica Quântica / Mecânica Molecular
STO	Orbitais do tipo Slater
TD-DFT	Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo
UAHF	Modelo de cavidade otimizado para HF/6-31G(d)
UV-VIS	Ultra violeta - visível
VAC	Vácuo
WB97XD	Funcional DFT: termo de <i>troca</i> e correlação de Becke, correção de longo alcance e dispersão.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xix
Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Métodos.....	5
2.1 Aproximação Born-Oppenheimer.....	5
2.2 O Método de Hartree-Fock	7
2.3 Métodos Pós Hartree-Fock	9
2.3.1 Interação de Configurações.....	9
2.3.2 Teoria de Perturbação	11
2.4 Teoria do Funcional Densidade	12
2.4.1 Funcionais de <i>Troca</i> e Correlação	15
2.4.2 DFT Dependente do Tempo.....	18
2.5 Modelos Contínuos de Solventes.....	20
2.6 Funções Bases.....	22
Capítulo 3. Resultados	25
3.1 Estrutura do Estado Fundamental	25
3.2 Energias de Absorção	33
3.3 Estrutura do Estado Excitado.....	41
3.4 Energias de Emissão	46

Capítulo 4. Sumário e Conclusões.....	55
BIBLIOGRAFIA.....	58
ANEXO A. Tabelas do Cálculo do espectro de Absorção	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura química dos tautômeros da <i>Curcumin</i> e da <i>Dimethoxy Curcumin</i>	2
Figura 1.2 – Diagrama pictórico do efeito do solvente na relaxação de diferentes estados eletrônicos em vácuo e em solução. Adaptado de [21].	3
Figura 2.1 – Princípio de Frank-Condon: absorção e emissão verticais, extraído de [55].	19
Figura 2.2 – Nos modelos contínuos, a molécula é posta dentro de uma cavidade e o solvente é representado por um contínuo descrito por sua constante dielétrica. Extraído de [55].	21
Figura 2.3 – O modelo PCM. Extraído de [55].	21
Figura 3.1 – Isômeros da DMC: A, B, C e D são isômeros da forma KE e E é um tautômero da forma KK.	26
Figura 3.2 – Geometrias otimizadas com B3LYP/6-31+G(d,p) em vácuo.	29
Figura 3.3 – Ciclo termodinâmico para o cálculo da energia livre de solvatação (ΔG_{solv}).	30
Figura 3.4 – <i>Scan</i> obtido em VAC e em ACN entorno da ligação do anel com a cadeia. Cálculo realizado com B3LYP/6-31+G(d,p).	32
Figura 3.5 – Espectros UV-VIS experimentais da DMC. a) Espectros de absorção e fluorescência normalizadas da DMC em tetrahydrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN) e ciclohexano (CHX), extraído de [65]. b) Espectros de absorção da DMC em ciclohexano, acetona, DMSO e metanol, extraído de [66].	35
Figura 3.6 – Espectros teóricos calculados com PCM-TD-DFT/6-311++G(2d,2p) em solventes aproximados com PCM, no ultimo painel o resultado experimental adaptado de [65]. A convolução teórica considera a superposição dos diferentes isômeros.	36
Figura 3.7 – Diagrama de energia de absorção do isômero D para os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP calculados em VAC, CHX e ACN. As linhas vermelhas representam transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e as azuis as transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$	38
Figura 3.8 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições dos seis primeiros estados excitados do isômero D para o funcional CAM-B3LYP em vácuo e em	

acetonitrila. Os orbitais são similares em ciclohexano e nos outros funcionais. Os orbitais foram plotados com isodensidade igual a 0,02.	39
Figura 3.9 – Estrutura do isômero KE com numeração dos átomos para auxiliar a identificação de ligações, ângulos e torções.	42
Figura 3.10 – Sobreposição das geometrias do estado fundamental (translúcido) com as do estado excitado (opaco). Apresentamos o primeiro estado excitado em vácuo e o segundo estado excitado em ciclohexano e acetonitrila.	43
Figura 3.11 – Espectros UV-VIS experimentais da DMC. a) Espectros de absorção e fluorescência normalizadas da DMC em tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN) e ciclohexano (CHX), extraído de [65]. b) Espectros de emissão da DMC em ciclohexano, acetona, DMSO e metanol, extraído de [66].....	48
Figura 3.12 – Orbitais envolvidos nas emissões dos estados S_1 em vácuo e S_2 em ciclohexano e em acetonitrila. Cálculo realizados com CAM-B3LYP/6-311++G(2d,2p). Os orbitais foram plotados com isodensidade igual a 0,02.....	49
Figura 3.13 – Espectros de emissão teóricos calculados com PCM-TD-DFT/6-311++G(2d,2p), no ultimo painel o resultado experimental adaptado de [65] (CHX^1) e de [66] (CHX^2).....	50
Figura 3.14 – Diagrama dos níveis de energia de emissão da DMC em vácuo, ciclohexano e acetonitrila para os dois primeiros estados excitados singletos e para o primeiro estado excitado tripleto calculados com os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP.	52
Figura 3.15 – Diagrama dos níveis de energia de absorção e emissão calculados com B3LYP/6- 311++G(2d,2p) em vácuo, ciclohexano e acetonitrila. As energias de absorção têm em comum o estado fundamental de mínimo enquanto que a emissão ocorre em geometrias diferentes para cada estado e por consequência atingem diferentes valores no estado fundamental.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Estabilidade relativa em vácuo: energia eletrônica (E), correções térmicas (CT), energias totais (E_T), diferenças relativas das energias totais (ΔET), momentos de dipolo (μ) e frações da população das espécies (η). ^a em Hartree, ^b em kcal/mol e ^c em Debye.....	27
Tabela 3.2 – Energias totais (ET) e diferenças de energias totais (ΔET) para diferentes níveis de cálculo. ^a em Hartree e ^b em kcal/mol.	28
Tabela 3.3 – Estabilidade relativa em vácuo: energia eletrônica calculada em vácuo (E), correções térmicas calculadas com PCM (CT), energia livre de solvatação (ΔG_{solv}), energias totais (ET), diferenças relativas entre energias totais (ΔET), momentos de dipolo (μ) e frações da população das espécies (η). ^a em Hartree, ^b em kcal/mol, ^c cálculo realizado com HF/6-31G(d)/PCM/UAHF e ^d em Debye.	31
Tabela 3.4 – Valores máximos dos espectros teóricos e experimentais, o erro relativo aos valores experimentais e o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila. Todos os valores estão em eV.	37
Tabela 3.5 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições dos seis primeiros estados excitados do isômero D em vácuo e em acetonitrila para CAM-B3LYP.	40
Tabela 3.6 – Energias dos tripletos do isômero D. * indica o estado $n \rightarrow \pi^*$. Os valores estão em eV.	40
Tabela 3.7 – Máximos desvios em relação a geometria do estado fundamental: do comprimento de ligação (R), ângulo (A) e diedro (D). ^a (9-10), ^b (10-11-28), ^c (12-13-14-15), ^d (7-8), ^e (3-7-8), ^f (16-20-21-34), ^g (3-7-47), ^h (3-7-8-46), ⁱ (8-9), ^j (8-9-29), ^k (2-3-7-47), ^l (2-3-7-8), ^m (2-3-7-8), ⁿ (7-8-9-29), ^o (11-28), ^p (7-8-9), ^q (2-3-7-8) e ^r (10-11-12-13) – ver Figura 3.9.	43
Tabela 3.8 – Energias das geometrias de mínimos dos estados excitados da DMC obtidas com PCM-TD-B3LYP/6-31+G(d,p). Os valores estão em Hartree.....	44

Tabela 3.9 – Momento de dipolo da DMC em diferentes estados eletrônicos e geometrias. A notação $\mu_{\alpha\beta}$ representa o momento de dipolo do estado α calculado na geometria do estado β . Todos os valores estão em Debye.	45
Tabela 3.10 – Energias de emissão dos dois primeiros estados excitados singletos (S_1 e S_2) e do primeiro estado excitado tripleto (T_1). Os valores estão em eV.	48
Tabela 3.11 – Valores máximos dos espectros teóricos e experimentais, erro relativo aos valores experimentais e o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila. ^a obtido de [65] e ^b de [66]. Os valores estão em eV.	51
Tabela 3.12 – Deslocamento Stokes obtidos para os diversos funcionais. Os valores estão em eV.	52
Tabela 3.13 – Valores máximos experimentais na absorção e emissão e deslocamento Stokes em diferentes solventes adaptados de: a) – Barik [65] e b) – Nardo [66]. $CHX_xTHF_y = x\%$ de CHX e $y\%$ de THF em porcentagem v/v. ⁺ Para o cálculo do deslocamento Stokes foi utilizado o pico mais intenso.	53
Tabela A. 1 – Energias de absorção obtidos em vácuo. ⁺ as transições do isômero E são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	66
Tabela A. 2 – Energias de absorção obtidas em ciclohexano. ⁺ as transições do isômero E são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	69
Tabela A. 3 – Energias de absorção obtidas em acetonitrila. ⁺ as transições do isômero E são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	72

Capítulo 1.

Introdução

Originária da Índia e Indonésia a *Curcuma longa*, popularmente conhecida como açafrão-da-índia, é utilizada na cultura indiana a cerca de 4000 anos como especiaria culinária, colorífico e para fins religiosos. Por volta do ano 250 A.C. na medicina asiática se obteve a primeira utilização em fins medicinais e foi recomendada como uma pomada para aliviar os efeitos de intoxicação alimentar. Desde então, dentro da medicina tradicional¹ asiática muitas aplicações terapêuticas surgiram, como auxiliar digestivo, anti-inflamatório, antibactericida, tratamentos de doenças respiratórias entre outros distúrbios biológicos [1]. A *Curcumin* (CURC) é um derivado da *Curcuma longa*, a pouco mais de 40 anos a medicina convencional reconheceu seus efeitos antioxidantes e anti-inflamatórios [2–6]. Dentro da ótica da medicina convencional estão sendo estudados os efeitos benignos da CURC em tratamentos de diversos tipos de câncer [7, 8] e na prevenção de Alzheimer [9]. Recentemente foi feito um artigo de revisão sobre a CURC e suas propriedades [10]. Aparentemente suas propriedades biológicas estão vinculadas com a absorção da radiação eletromagnética no espectro *Ultra Violeta – Visível* (UV-VIS) [11].

Apesar de apresentar diversos efeitos benignos em tratamentos medicinais, a CURC tem como ponto negativo uma baixa estabilidade química e biológica. Na tentativa de aproveitar de forma mais eficiente seus benefícios medicinais, surgiram novas espécies sintéticas com o objetivo de otimizar a estabilidade e a citotoxicidade. As espécies derivadas da *Curcuma Longa* são chamadas de *curcuminoids*. Dentre as novas espécies sintetizadas, a *Dimethoxy Curcumin* (DMC) obteve destaque apresentando maior citotoxicidade e potencial de fotossensibilização quando comparada com a CURC nas mesmas condições [5, 12–14]. Acredita-se que a citotoxicidade esteja relacionada com a produção de oxigênios reativos através de interações dos estados excitados das *curcuminoids* com oxigênio. A diferença entre a CURC e a DMC ocorre através da substituição de dois grupos hidroxila da CURC por grupos metóxi na DMC. A forma

¹ O termo “medicina tradicional” é sinônimo de medicina complementar ou alternativa e remonta o conhecimento adquirido antes do que chamamos de medicina moderna ou convencional.

estrutural dessas *curcuminoids* apresentam dois tautômeros: o *keto-enol* (KE) e *diketo* (KK) que estão mostrados na Figura 1.1.

Para tentar compreender os efeitos químicos e biológicos da DMC é necessário conhecer os mecanismos envolvidos na excitação e desexcitação eletrônica. A estrutura eletrônica da DMC apresenta como maior característica experimental um deslocamento Stokes da ordem de 3500 cm^{-1} (diferença entre as energias de absorção e emissão) para solventes de baixa polaridade e mesmo apolar como o ciclohexano.

Figura 1.1 – Estrutura química dos tautômeros da *Curcumin* e da *Dimethoxy Curcumin*.

Os efeitos dos solventes em propriedades moleculares são tópicos de interesse desde a década de 1930 com os trabalhos pioneiros de Kirkwood [15] e Onsager [16] que deram origem ao que conhecemos atualmente como *modelos contínuos*. Estes modelos consideram o solvente como um material dielétrico onde o soluto é inserido dentro de uma cavidade. Em 1975 surgiu o *Campo de Reação Auto Consistente* (SCRf) em trabalho desenvolvido por Tapia e Goscinski [17] e deu início a uma área que vem crescendo até os dias atuais. Os modelos contínuos trazem consigo um bom desempenho computacional, pois os efeitos dos solventes são computados sem a inclusão adicional de elétrons. Evidentemente, uma série de limitações são atribuídas a esta metodologia como a forma e tamanho da cavidade e a dificuldade na descrição de propriedades que dependam de interações específicas como ligações de hidrogênio.

Na tentativa de melhorar as descrições dos efeitos de solventes surgiram os métodos chamados de *modelos discretos* onde as moléculas do solvente são consideradas explicitamente. Destacamos a microsolvatação onde algumas moléculas do solvente são consideradas nos cálculos quânticos. Dentre estes ressalta-se o *Mecânica Quântica / Mecânica Molecular* (QM/MM – *Quantum Mechanics / Molecular Mechanics*), um método híbrido onde parte do sistema é considerado classicamente e parte quanticamente [18, 19] que culminou no prêmio Nobel de Química em 2013 para A. Warshell, M. Levitt e M. Karplus; e mais recentemente o método *Sequencial - Mecânica Quântica / Mecânica Molecular* (S-QM/MM – *Sequential - Quantum*

Mechanics / Molecular Mechanics) que realiza simulações clássicas e cálculos quânticos em configurações relevantes e estatisticamente descorrelacionadas [20, 21].

Para moléculas cujas interações soluto-solvente sejam predominantemente eletrostáticas, quanto maior o momento de dipolo do soluto, maior será sua interação com o solvente [22]. Evidentemente os efeitos de solventes também crescem com o aumento da polaridade do solvente. Seus efeitos podem ser observados nos espectros de absorção e emissão e são conhecidos como *solvatocromismo*. Na Figura 1.2 ilustramos pictoricamente os efeitos de solvente na energia de excitação e de emissão através de transições verticais.

O deslocamento espectral na absorção, devido a inclusão do solvente, é observado pela diferença $\nu_1 - \nu_0$ enquanto que o deslocamento espectral para a emissão é representado pela diferença $\nu_3 - \nu_2$. O deslocamento Stokes ($\Delta\nu$) é a variação entre a energia de absorção e emissão, em vácuo é obtido por $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_2$ e em solução por $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_3$. O deslocamento Stokes está relacionado com o tempo de vida do estado excitado e com a variação no momento de dipolo durante a absorção e emissão. Uma vez que a interação dipolar soluto-solvente seja dominante, quando o momento de dipolo do estado excitado for maior que o do estado fundamental esperamos observar uma redução na energia de transição (deslocamento para o vermelho). Caso contrário, se o momento de dipolo do estado fundamental for maior que do estado excitado devemos observar um aumento na energia de transição (deslocamento para o azul).

Figura 1.2 – Diagrama pictórico do efeito do solvente na relaxação de diferentes estados eletrônicos em vácuo e em solução. Adaptado de [21].

No presente trabalho iremos nos dedicar à compreensão dos efeitos de solventes nos mecanismos de absorção e emissão da DMC, através de estudos teóricos da estrutura eletrônica utilizando métodos que serão discutidos no Capítulo 2. Para tentar compreender tais efeitos,

nosso objetivo final será obter o deslocamento Stokes. A DMC apresenta um total de 210 elétrons o que torna os estudos com métodos *ab initio* baseados em função de onda custosos computacionalmente. Como alternativa utilizamos o método *Teoria do Funcional Densidade* (DFT). No Capítulo 3 expomos os resultados obtidos organizados em quatro seções:

1. Estrutura do Estado Fundamental, onde investigamos as estruturas de mínima energia em vácuo e em solvente e a estabilidade relativa entre diferentes isômeros;
2. Na segunda seção nós apresentamos os espectros de absorção obtidos para os diferentes isômeros;
3. Em seguida analisamos a geometria de mínima energia para diferentes estados excitados;
4. Para finalizar obtivemos os espectros de emissão e o deslocamento Stokes para a *Dimethoxy Curcumin* em vácuo e em solventes.

No Capítulo 4, apresentamos as conclusões obtidas e as considerações finais deste trabalho.

Capítulo 2.

Métodos

Para estudar a estrutura eletrônica e diversas propriedades de átomos e moléculas é necessária a formulação da Mecânica Quântica e bastaria resolver a equação de Schrödinger para atingir tais objetivos. Porém a matemática envolvida na solução desta equação é complexa e poucos são os problemas solúveis exatamente, tornando-se necessário uma série de aproximações que vem sido desenvolvidas e testadas desde os primórdios da teoria. Neste capítulo iremos apresentar de forma introdutória métodos utilizados para a resolução de problemas envolvendo cálculos de estrutura eletrônica necessários em nossos estudos. De forma alguma temos a pretensão de substituir livros textos renomados e recomendamos as seguintes leituras para estudos mais profundos [23–27].

2.1 Aproximação Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independente do tempo (2-1) é a base para a solução de problemas moleculares. Para um sistema compostos por N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano em unidades atômicas² ($a.u.$) é dado pela equação (2-2), onde os sub índices minúsculos indicam a soma sobre os elétrons enquanto que os maiúsculos a soma sobre os núcleos.

$$H \Psi = E \Psi, \quad (2-1)$$

$$H = - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{T_N} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{V_{eN}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_e} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{V_N}, \quad (2-2)$$

onde M_k , Z_k e $\mathbf{R}_k$ são respectivamente a massa, a carga e as coordenadas do k -ésimo núcleo, $\mathbf{r}_i$ é o conjunto de coordenadas do i -ésimo elétron e os operadores ∇_A^2 e ∇_i^2 atuam respectivamente sobre as coordenadas nucleares e eletrônicas. Os termos T_N , T_e , V_{eN} , V_e e V_N representam fisicamente a energia cinética dos núcleos, a energia cinética dos elétrons, o potencial de interação elétron-núcleo, o potencial de interação elétron-elétron e o potencial de interação núcleo-núcleo respectivamente.

² As unidades atômicas ($a.u.$) são definidas por $e = m = \hbar = 1$. A unidade de energia é medida em *hartree* e $1 \text{ hartree} \approx 27,2 \text{ eV}$.

Resolver esta equação não é trivial e tornam-se necessárias uma série de aproximações. Como primeira aproximação, é interessante desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear. Este procedimento é conhecido como *Aproximação de Born-Oppenheimer* (BO) e é baseada e validada através de duas condições:

1. Os movimentos nuclear e eletrônico ocorrerem em diferentes escalas de tempo;
2. A não existência de um acoplamento entre diferentes estados eletrônicos ou vibracionais molecular.

A primeira condição é sempre satisfeita pois a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron. A segunda condição é importante para evitar uma possível contaminação de estados. Quando essas duas condições são satisfeitas e sabendo que o operador T_N não atua sobre os elétrons, podemos escrever a função de onda como o produto da parte nuclear $\phi(\mathbf{R})$ com a parte eletrônica $X(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ dependendo parametricamente das coordenadas $\mathbf{R}$ nucleares.

$$\Psi = \phi(\mathbf{R})X(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2-3)$$

Isso significa que os elétrons irão sentir o potencial gerado pelas cargas dos núcleos para cada conjunto fixo de coordenadas $\mathbf{R}$ nucleares, além do potencial V_e e da energia cinética T_e . Como consequência o auto valor da energia eletrônica $\epsilon(\mathbf{R})$ também dependerá parametricamente das posições nucleares. A equação (2-4) é a equação de auto valores para a parte eletrônica.

$$H_e X(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = (T_e + V_e + V_{eN})X(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R})X(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2-4)$$

Para construir a equação de auto valores para a parte nuclear, primeiramente temos que obter o potencial efetivo (2-5) que considera a energia eletrônica $\epsilon(\mathbf{R})$ somada ao potencial de interação núcleo-núcleo V_N . A equação (2-6) determina o movimento de rotação, vibração e translação molecular.

$$E(\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) + V_N, \quad (2-5)$$

$$(T_N + E(\mathbf{R}))\phi(\mathbf{R}) = \epsilon\phi(\mathbf{R}). \quad (2-6)$$

A aproximação BO é uma boa alternativa desde que não haja fortes acoplamentos eletrônicos e que é capaz de separar a equação de Schrödinger em uma parte eletrônica e outra nuclear. Embora o problema esteja amenizado, ainda assim não é possível obter soluções exatas e são necessárias mais aproximações, que serão discutidas nas próximas seções deste capítulo. Utilizaremos a seguinte notação $H = H_e$ e $E = \epsilon$ deste ponto em diante.

2.2 O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) foi um dos primeiros métodos propostos para resolver a equação de Schrödinger eletrônica (2-4). No caso de moléculas pode ser usado a aproximação BO. O princípio de exclusão de Pauli exige que a função de onda para um sistema formado por férmions seja antissimétrica numa permutação das coordenadas de duas partículas e que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente.

Os determinantes satisfazem o critério de antissimetria (uma permutação entre duas linhas inverte o sinal do determinante) e de ocupação (duas colunas iguais anulam o determinante) exigidos e, dessa forma, é conveniente expandir a função de onda em determinantes de Slater [28]. O método HF utiliza a primeira aproximação através de um único determinante e a função de onda eletrônica monodeterminantal é escrita em termos de funções *spin-orbitais* Φ linearmente independentes

$$X = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \cdots & \Phi_N(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \cdots & \Phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \cdots & \Phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (2-7)$$

onde os $\Phi_i(n)$ contemplam tanto a parte espacial quanto a de spin de cada elétron. O sub índice i representa o estado eletrônico e n a partícula. Levando esta equação em (2-4), a dificuldade passa a ser a obtenção das funções *spin-orbitais*.

Para calcular a energia total eletrônica separamos o hamiltoniano em duas partes, uma parte que depende de um operador de uma partícula (energia cinética e potencial de interação elétron-núcleo) e a outra que depende de um operador de duas partículas (interação elétron-elétron). Quando os orbitais estão duplamente ocupados (sistema de camadas fechadas) e os orbitais Φ_i são ortonormais, e a energia é representada por

$$E = 2 \sum_i \left\langle \Phi_i \left| \underbrace{T_e + V_{eN}}_{h_i} \right| \Phi_i \right\rangle + \sum_{i,j} (\langle \Phi_i | 2J_{ij} - K_{ij} | \Phi_i \rangle), \quad (2-8)$$

$$J_{ij} \Phi_i(1) = \left\langle \Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_j(2) \right\rangle \Phi_i(1), \quad (2-9)$$

$$K_{ij} \Phi_i(1) = \left\langle \Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(2) \right\rangle \Phi_j(1), \quad (2-10)$$

com a soma sobre os $N/2$ orbitais ocupados, h_i é a hamiltoniano de uma partícula, J_{ij} é o operador de *Coulomb* devido a repulsão eletrônica e K_{ij} é o operador de *Troca* devido a antissimetria da função de onda.

Manipulando a equação (2-8) e fazendo uso da teoria do cálculo de variações para minimizar a energia [24], definimos o *operador de Fock* F na equação (2-11) cuja operação sobre o estado Φ_i é dado pela equação (2-12).

$$F = \sum_i \left\{ h_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right\}. \quad (2-11)$$

$$F\Phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \Phi_j. \quad (2-12)$$

Destacamos neste ponto que o operador de Fock apresenta um potencial efetivo ($\sum_j 2J_j - K_j$), ou seja, o elétron sente os outros elétrons através de um campo médio e não de forma individual.

É possível mostrar que os valores ϵ_{ij} formam uma matriz hermiteana e, assim pode ser diagonalizada por uma transformação unitária. Isso leva a equação (2-12) à equação canônica de Hartree-Fock

$$F\Phi_i = \epsilon_i \Phi_i. \quad (2-13)$$

Para resolver a equação de Fock (2-13) utilizamos o seguinte procedimento iterativo: (i) Damos uma condição inicial para a função de onda Φ_i^0 ; (ii) Calculamos o operador de Fock F_i ; (iii) Resolvemos a equação (2-13) para todos os elétrons e encontramos uma nova função de onda Φ_i^1 ; (iv) Construímos um novo operador de Fock com a nova função de onda. Repetimos estes passos até que critérios de convergência sejam satisfeitos para a densidade eletrônica. Este procedimento é conhecido como *Campo Auto Consistente* (SCF – *Self-Consistent Field*).

Sistemas atômicos são mais simples de serem resolvidos devido a simetria esférica. Sistemas moleculares apresentam em sua maioria das vezes assimetria da função de onda total. O processo SCF da função de onda é feito através de uma expansão num conjunto de orbitais atômicos. Dessa forma, expandimos nossa função Φ_i num conjunto linearmente independente de funções de orbitais atômicos φ , assim

$$\Phi_i = \sum_a C_{ai} \varphi_a. \quad (2-14)$$

A função Φ_i representa o i -ésimo orbital molecular enquanto que φ_a representa o a -ésimo orbital atômico. Esta expansão é chamada de *Combinação Linear de Orbitais Atômicos* (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbital*) e a solução desta equação nos leva ao método

de *Hartree-Fock-Roothaan* [29] que através de um procedimento matricial encontra os coeficientes C_{ai} . A teoria nos diz que sempre podemos expandir uma função em um conjunto completo. Porém isto não é possível computacionalmente, de forma que devemos interromper essa soma em algum ponto. Ao truncar a série geramos erros numéricos e nossos resultados serão tão bons quanto a nossa expansão for boa para representar o sistema.

Se utilizarmos funções que facilitam o cálculo das integrais podemos utilizar uma maior quantidade de termos na expansão. Esperamos que quanto maior for o conjunto de funções base utilizado, melhor serão nossos resultados. Normalmente utilizamos funções gaussianas para representar os orbitais atômicos pois essas funções geram um bom custo-benefício computacional no cálculo das integrais e dessa forma podemos utilizar funções bases maiores e obter resultados mais precisos. As funções bases serão tratadas mais detalhadamente na seção 2.6.

A diferença entre a energia exata não relativística (E_{exata}) e a energia de HF (E_{HF}) é chamada de energia de correlação eletrônica (E_{corr}), ou somente energia de correlação (2-15). A energia de HF é normalmente em torno de 95% da energia exata [30].

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2-15)$$

O método HF é um método importante pois os métodos conhecidos como *Pós Hartree-Fock* (pHF) são melhorias que buscam recuperar parte da energia de correlação perdida. Na seção 2.3 discutiremos brevemente a teoria de perturbações e o método de interação de configurações. Outros métodos estão disponíveis atualmente como por exemplo os métodos *Multi-configuracionais* [31, 32] e o método *Coupled-Cluster* [33] que apresentam técnicas diferentes para melhorar os resultados de HF.

2.3 Métodos Pós Hartree-Fock

Na busca de obter melhores resultados surgiram os chamados métodos *Pós Hartree-Fock* que se dedicam em encontrar uma forma de incorporar toda ou parte da energia de correlação perdida em HF. Apresentaremos a seguir os métodos de *Interação de Configurações* (CI – *Configuration Interaction*) e *Teoria de Perturbação de Møller-Plesset* (MP).

2.3.1 Interação de Configurações

O método de HF considera uma aproximação monodeterminantal e uma forma de recuperar toda a energia de correlação é através de uma expansão da função de onda em configurações formadas por determinantes linearmente independentes. Enquanto o primeiro determi-

nante $|X\rangle$ considera somente os orbitais ocupados (estado de referência do HF) os demais consideram as possíveis excitações. O determinante de excitação simples $|S\rangle$ considera a promoção de um elétron em um orbital ocupado para um orbital virtual, o de excitação dupla $|D\rangle$ considera a promoção de dois elétrons e assim sucessivamente. Os determinantes das excitações são construídos utilizando o conjunto de *spin-orbitais* obtido com HF e podemos escrever o estado total como

$$|\Psi\rangle = C_0|X\rangle + C_S|S\rangle + C_D|D\rangle + C_T|T\rangle + \dots \quad (2-16)$$

Este método é chamado de *Interação de Configuração* (CI) e utiliza os orbitais ocupados e virtuais para calcular os coeficientes C_i através de um procedimento variacional. Para obter a energia de correlação exata bastaria considerar todos os termos desta expansão o que é computacionalmente custoso mas possível para conjuntos de bases pequenas em sistemas pequenos. Quando este tipo de cálculo é realizado chamamos de CI completo ou no inglês *Full-CI* (FCI) que é exato para o conjunto de funções base escolhido. Uma forma de tornar os cálculos mais ágeis e aumentar a precisão do HF seria truncar a série (2-16). Se truncarmos a série nas excitações simples, temos a *Interação de Configurações Simples* (CIS), para as excitações simples e duplas CISD; para as excitações simples, duplas e triplas CISDT e assim sucessivamente.

É importante destacar que o hamiltoniano eletrônico (2-4) é um operador de no máximo duas partículas e que o princípio variacional mostra que o CIS não altera a energia do estado fundamental. Para obter a energia de correlação exata bastaria o termo das duplas, porém para encontrar o coeficiente exato C_D é necessário realizar o cálculo FCI e voltamos ao problema inicial. Enfatizamos também que ao truncar a série gera-se sérios inconvenientes como a perda da extensividade³ da energia para as excitações duplas e superiores pois o cancelamento de termos não extensivos ocorrem em ordens diferentes. Uma forma de recuperar a extensividade para as excitações duplas consiste em considerá-las como uma perturbação das excitações simples e é denominada como CIS(D).

³ A energia de um sistema formado por um dímero separados por uma distância infinita é dita extensiva quando o cálculo realizado no dímero é igual à soma dos cálculos realizados individualmente, caso contrário é chamado não extensiva.

2.3.2 Teoria de Perturbação

Outra forma de aproximar as soluções da equação de Schrödinger é através da *Teoria de Perturbação*. O formalismo de Rayleigh-Schrödinger supõe que o hamiltoniano do sistema seja dividido em duas partes: em um hamiltoniano (H_0) cujos auto vetores e auto valores são conhecidos e uma perturbação (λV)

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (2-17)$$

Seja λ um parâmetro pequeno, podemos expandir a função de onda e a energia total em série de potências, em nossa notação o superíndice indica a ordem da expansão,

$$|\psi_0\rangle = |\psi_0^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_0^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_0^{(2)}\rangle + \dots \quad (2-18)$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (2-19)$$

Onde a função de onda $|\psi_0^{(0)}\rangle$ satisfaz a seguinte equação

$$H_0 |\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)} |\psi_0^{(0)}\rangle. \quad (2-20)$$

Para os cálculos de estrutura eletrônica é muito utilizado a *Teoria de Perturbação de Møller-Plesset* (MP) que consiste em fazer H_0 a soma de operadores de Fock de cada partícula. Levando (2-18) e (2-19) em (2-17), igualando os termos com mesmas potências de λ obtemos através da normalização intermediária $\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0 \rangle = 1$ as relações das correções perturbativas de MP em função dos elementos de matriz de V .

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \rangle \\ &\vdots \\ E_0^{(n)} &= \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(n-1)} \rangle. \end{aligned} \quad (2-21)$$

Utilizando o formalismo de MP vemos que a energia de HF é correta até primeira ordem e que somente o termo das excitações duplas contribuem na correção de segunda ordem da energia [24]. Assim, a correção de segunda ordem (MP2) é a primeira correção da energia de HF. Correções de maior ordem exigem o cálculo de excitações triplas e superiores tornando o método lento computacionalmente. Além do empecilho computacional, não existe uma garantia de que a série irá convergir [34]. Porém a MP garante a extensividade da energia tornando-se vantajoso ao método de CI que não o mantém.

2.4 Teoria do Funcional Densidade

Os métodos *ab initio* convencionais se tornam computacionalmente custosos com o aumento da quantidade de elétrons do sistema. Com o interesse em estudar moléculas cada vez maiores tornou-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia que fosse capaz de realizar tais cálculos com baixa demanda computacional. Na década de 1960 surgiram os trabalhos de Hohenberg e Kohn (HK) [35] e de Kohn e Sham (KS) [36] para o cálculo das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares utilizando a *Teoria do Funcional Densidade* (DFT – *Density Functional Theory*). A ideia por trás da DFT é buscar uma densidade eletrônica (ρ) representada por 3 variáveis que reproduza uma função de onda de $3n$ variáveis. Em 1964 HK demonstraram os dois principais teoremas que sustentam o DFT até os dias atuais. No ano seguinte KS apresentaram de maneira sistemática um método SCF para a solução da equação de Schrödinger. Como consequência deste desenvolvimento surgiram os chamados *Funcionais DFT*.

Iremos apresentar a seguir uma introdução ao DFT, o desenvolvimento do cálculo das energias de excitações e a formulação de alguns funcionais DFT. Para estudos mais profundos indicamos as referências [23, 24, 37, 38].

Primeiro teorema de HK: *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Segundo teorema de HK: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata.*

A DFT considera que os elétrons interagem com um potencial $V(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r}_i)$, que é o potencial resultante da soma do potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ sentido pelos elétrons devido essencialmente a presença dos núcleos, onde $\mathbf{r}_i$ é o conjunto das coordenadas do i -ésimo elétron. O hamiltoniano desse sistema é dado por

$$H = T + U + V, \quad (2-22)$$

onde T é o operador de energia cinética, U é o operador de interação elétron-elétron que inclui a contribuição clássica de Coulomb e os termos de *troca* e correlação.

A energia total do sistema deixa de ser obtida através do cálculo direto da função de onda e passa a ser obtido em função da densidade eletrônica

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \langle \psi | T + U | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \\
&= F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r},
\end{aligned} \tag{2-23}$$

onde $F[\rho]$ é um funcional que atua do mesmo modo em todo sistema que apresenta a mesma interação elétron-elétron e é conhecido como *funcional universal*.

O primeiro teorema de HK afirma que o potencial V estabelece, exceto de uma constante, um único funcional $\rho(\mathbf{r})$ e por consequência um único H e ψ . Sua demonstração é simples: supõem a existência de dois potenciais externos diferentes V e V' resultando na mesma distribuição $\rho(\mathbf{r})$, assim teremos também dois hamiltonianos diferentes (H e H') e dois estados eletrônicos distintos (ψ e ψ'). Utilizando a equação (2-23) é possível mostrar que

$$E - E' < E' - E, \tag{2-24}$$

ou seja, um absurdo. Assim além de cada potencial V gerar uma única densidade $\rho(\mathbf{r})$ gera também um único estado ψ .

O segundo teorema de HK parte da premissa do princípio variacional e estabelece que a menor energia E_0 é encontrada se, e somente se, for através da densidade do estado de mínima energia ρ_0 . Seja ρ' uma aproximação qualquer realizada na densidade ρ de modo que satisfaça o vínculo do número de elétrons $\int \rho' d\mathbf{r} = N$, a energia total E' será sempre maior que E_0 . Como cada densidade gera univocamente um estado, então $\rho' \rightarrow \psi'$ enquanto que $\rho_0 \rightarrow \psi_0$ e a demonstração se dá por

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle = E' \geq E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle. \tag{2-25}$$

Os teoremas de HK garantem uma relação unívoca entre a densidade eletrônica, a função de estado e a energia do estado fundamental através de um princípio variacional. Porém não apresentou uma forma de se utilizar a densidade eletrônica para encontrar propriedades moleculares. A ideia era promissora e surgiu logo em seguida um procedimento proposto por KS em 1965 e ficou conhecido como Equações de KS.

A proposta de KS utiliza uma aproximação de um sistema de partículas independentes como referência para encontrar o estado fundamental. Explicitando a interação Coulombiana na equação (2-23) e definindo um novo *funcional universal* $G[\rho]$, a expressão do funcional da energia eletrônica fica dada por

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \tag{2-26}$$

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2-27)$$

Este novo *funcional universal* $G[\rho]$ (2-27) é construído pela contribuição da energia cinética ($T_0[\rho]$) de N elétrons não interagentes com densidade ρ somada ao termo da energia de *troca* e correlação ($E_{xc}[\rho]$) que é responsável também pela parte residual da energia cinética $T[\rho] - T_0[\rho]$. Levando a equação (2-27) em (2-26), utilizando o princípio variacional com o vínculo $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ e que a densidade eletrônica é representada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2-28)$$

a solução pode ser obtida através da resolução da equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]}_{h^{KS}} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2-29)$$

$$v^{KS}[\rho] = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}}_{v_{xc}(\rho)} \quad (2-30)$$

onde v^{KS} é o potencial efetivo de KS formado pelo potencial externo $v(\mathbf{r})$, o segundo termo é conhecido como *potencial de Hartree* e a dificuldade fica no potencial de *troca-correlação* no terceiro termo. A equação (2-29) é conhecida como *equação de Kohn-Sham* e o h^{KS} como o hamiltoniano de KS.

A solução da equação de KS é *a priori* exata através de um cálculo auto consistente SCF: dada uma densidade ρ inicial, construímos o potencial efetivo v^{KS} e podemos encontrar um estado ψ que fornecerá outra densidade de acordo com a equação (2-28). O ciclo se repete até que se atinja um critério de convergência pré-estabelecido. Porém não devemos esquecer que o estado ψ é construído dentro de uma expansão LCAO o que gera um erro devido ao truncamento das funções base e a solução de KS passa a ser exata somente para o conjunto escolhido.

Na prática a descrição exata da energia de *troca-correlação* não é simples, nem mesmo é conhecida. Este termo é responsável pelas aproximações no método DFT e não existe uma forma sistêmica para se obter melhorias no termo $E_{xc}[\rho]$. Existem muitas propostas para $E_{xc}[\rho]$ e são conhecidas como *Funcionais de Troca e Correlação* que consideram diferentes tipos de aproximações e serão discutidos na próxima seção.

2.4.1 Funcionais de *Troca* e *Correlação*

Vimos que a parte residual da energia cinética e os desconhecidos termos de *troca* e *correlação* estão incorporados no termo $E_{xc}[\rho]$, que representa termos clássicos e não clássicos de energia. Também chamamos a atenção para a descrição explícita da dispersão de Van der Waals, que é ausente na maioria dos funcionais. A qualidade do DFT está fortemente ligada à qualidade do termo de $E_{xc}[\rho]$ que passa a ser o ponto crítico da teoria. Obviamente não podemos desprezar tais contribuições e nesta seção iremos apresentar ao leitor as aproximações mais conhecidas e os fundamentos por trás dos funcionais por nós utilizados neste trabalho.

A primeira aproximação proposta para o termo $E_{xc}[\rho]$ é chamada de *Aproximação Local da Densidade* (LDA – *Local Density Approximation*) e como o próprio nome sugere, é uma aproximação local onde a energia no ponto $\mathbf{r}$ só dependerá da densidade no mesmo ponto $\rho(\mathbf{r})$. A LDA se baseia na teoria do gás de elétrons homogêneo para derivar os funcionais de *troca* e *correlação*, mesmo neste modelo não é possível obter exatamente o funcional de *correlação*. Dividido nos termos de *troca* $\epsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$ e *correlação* $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$, temos

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2-31)$$

Esta aproximação local, apesar de não representar a não homogeneidade da densidade eletrônica de átomos e moléculas, apresentou bons resultados e serviu como motivação para impulsionar o desenvolvimento de novos funcionais de *troca*-*correlação* como o LSDA (*Local Spin-Density Approximation*) que considera a contribuição da densidade de spin polarizada.

Na busca de melhorar a descrição surgiu a *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) que propõe a expansão em série da densidade e considera a dependência do segundo termo como uma alternativa de refinamento da solução e tem a forma funcional

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (2-32)$$

O estudo dos funcionais é uma área de grande interesse e muito ativa na atualidade, desde então outras propostas foram realizadas como o Meta-GGA que vai além do GGA incluindo uma dependência da densidade de energia cinética. Alguns funcionais são chamados *híbridos* pois misturam parte da energia de *troca* de HF no funcional DFT, os funcionais que não o incluem são ditos *puros*. Também desenvolveu-se os funcionais com *Correções de Longo Alcance* (LRC – *Long Range Corrections*). Para o estudo aprofundado sobre o LSDA, GGA e

Meta-GGA recomendamos a leitura do livro texto [27]. A seguir iremos apresentar a formulação de diversos funcionais, para estudos mais detalhados recomendamos os trabalhos que os originaram citados no decorrer do texto.

O funcional LDA falhava em não reproduzir o limite assintótico de r^{-1} , e Becke [39] propôs o seguinte funcional B88 de *troca*

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - \int \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(s)} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-33)$$

dependente de um único parâmetro β ajustado através da energia de *troca* de HF (2-10) e $s = |\nabla\rho(\mathbf{r})|/\rho^{4/3}(\mathbf{r})$ é um parâmetro de inhomogeneidade local. Outros dois funcionais de correlação ganharam destaque e foram desenvolvidos por Lee, Yang e Parr (LYP) [40] que depende de quatro parâmetros ajustados e por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [41] que utiliza dois parâmetros. Esses são alguns exemplos de funcionais puros. Os funcionais híbridos utilizam combinações deles e do termo de *troca* de HF e a seguir apresentaremos os funcionais híbridos utilizados em nossos cálculos.

- B3LYP [40, 42]: Um dos funcionais mais utilizado atualmente, é um funcional híbrido que mistura alguns funcionais através de três parâmetros, e é dado por

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{LSDA} + (1 - a)E_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN}, \quad (2-34)$$

onde $a = 0.2$, $b = 0.72$ e $c = 0.81$ são os três parâmetros determinados empiricamente.

- O3LYP [43]: Similar ao B3LYP, Cohen propôs outros valores para os parâmetros e diferentes funcionais, utilizando o OPTX [44] para a correção do termo de *troca* e VWN5 [45] para a correlação.

$$E_{xc}^{O3LYP} = 0,9269E_x^{LSDA} + 0,1161E_x^{HF} + 0,8133\Delta E_x^{OPTX} + 0,81E_c^{LYP} + 0,19E_c^{VWN5}. \quad (2-35)$$

- PBE0 [46]: Proposto por Adamo, este funcional utiliza o funcional PBE acrescido de uma contribuição de HF e também é um funcional híbrido.

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + 0,25E_x^{HF} - 0,25E_x^{PBE}. \quad (2-36)$$

- BHandHLYP [47]: Nessa nova proposta o funcional apresenta uma contribuição de 50% dos termos de HF, LSDA e B88 (HandH – *Half and Half*) para a *troca* e LYP para a correlação

$$E_{xc}^{BH\&HLYP} = 0,5E_{xc}^{LSDA} + 0,5E_x^{HF} + 0,5\Delta E_x^{B88} + E_c^{LYP}. \quad (2-37)$$

- LC-wPBE [48]: Uma outra forma de corrigir o limite assintótico é através de uma separação de distância do termo de *troca*, essa separação é dada por

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{LR}, \quad (2-38)$$

onde o primeiro termo representa curto alcance (SR – *Short Range*), o segundo termo (LR – *Long Range*) representa o longo alcance e $\omega = 0,4$ é um parâmetro que define a distância de separação entre SR e LR. A interação de SR é calculada através do funcional DFT enquanto que para LR utiliza-se o termo de HF. O funcional LC-wPBE é dado por

$$E_{xc}^{LC-wPBE} = E_x^{SR-PBE}(\omega) + E_x^{LR-HF}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad (2-39)$$

- CAM-B3LYP [49]: Este funcional ao invés de utilizar a separação dada por (2-38) utiliza o denominado pelos autores *Coulomb Attenuating Method* (CAM) para separar os termos de SR e LR através de dois parâmetros α e β

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\omega r)]}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{\alpha + \beta \text{erf}(\omega r)}{r}}_{LR}. \quad (2-40)$$

Para $\alpha = 0$ e $\beta = 1$ recuperamos a equação (2-38). Esses dois parâmetros misturam as contribuições de HF e do B3LYP tanto para SR quanto para LR. Os parâmetros são: $\alpha = 0.19$, $\beta = 0.65$ e $\omega = 0.33$.

- WB97XD [50, 51]: A proposta de Chai é ir além da inclusão dos termos de separação de SR/LR (2-38), re-otimizando o funcional de Becke B97 [52] e adicionando um termo devido a dispersão

$$E_{xc}^{WB97XD} = E_x^{LR-HF} + 0,222036E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} + E_{disp}, \quad (2-41)$$

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \frac{1}{1 + a \left(\frac{R_{ij}}{R_r} \right)^{-12}}, \quad (2-42)$$

onde C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij e R_{ij} a distância entre o mesmo par. R_r é a soma do raio de Van der Waals do par atômico e a é um parâmetro não linear que controla a dispersão.

Vimos que muitas melhorias, embora não sistêmicas, têm sido realizadas na DFT e seus resultados vem obtendo relativo sucesso quando comparados com os valores obtidos em experimentos e em outros métodos *ab initio*. Porém os próprios desenvolvedores da área afirmam que os funcionais devem ser adequados para calcular tipos diferentes de propriedades e que dificilmente haverá um funcional universal num futuro próximo. É importante salientar que a DFT pode ser considerada um método *ab initio* dependendo da escolha dos funcionais para os cálculos.

2.4.2 DFT Dependente do Tempo

Devido ao grande sucesso da DFT para os cálculos de estrutura eletrônica do estado fundamental e diante da necessidade de compreender as propriedades dos estados excitados surgiu a ideia de obter informações sobre os estados excitados utilizando a DFT. Porém os teoremas de HK são válidos somente para o estado fundamental criando uma dificuldade extra de utilização.

Foi em 1984 que Runge e Gross (RG) [53] estenderam o primeiro teorema de HK para um sistema dependente do tempo, mostrando uma dependência unívoca entre a densidade dependente do tempo $\rho(\mathbf{r}, t)$ e o potencial externo dependente do tempo $v(\mathbf{r}, t)$ através da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = h^{KH} \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (2-43)$$

Em um sistema dependente do tempo, o princípio variacional não é válido e para provar tal equivalência RG mostraram que a ação de Dirac é um funcional de $\rho(\mathbf{r}, t)$ cuja solução torna a equação (2-43) estacionária permitindo o cálculo do potencial v^{KS} . Como a solução envolve a equação de Schrödinger dependente do tempo este método foi batizado como *Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo* (TD-DFT – *Time Dependent Density Functional Theory*).

A forma mais utilizada de implementar o TD-DFT é através da *Teoria de Resposta Linear* (LRT – *Linear Response Theory*) e tem sido utilizado para calcular a energia de absorção, geometria de estados excitados e energia de emissão. A função resposta da densidade χ fornecida pela LRT é dada por [54]

$$\chi(r, r', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left\{ \frac{\langle 0 | \rho(r) | m \rangle \langle m | \rho(r') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \rho(r') | m \rangle \langle m | \rho(r) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right\}, \quad (2-44)$$

onde os polos da função (2-44) fornecem as energias dos estados excitados.

Os estados excitados obtidos pela TD-DFT seguem o princípio de Frank-Condon (FC) que fornece as transições verticais entre níveis eletrônicos. O cálculo da energia de absorção ocorre com a geometria de mínima energia do estado fundamental. Já para o cálculo da energia de emissão, para estados com vida média longa é permitido ao estado excitado relaxar para a sua geometria mais estável e só então ocorre a emissão vertical. As transições de FC utilizam da premissa de que a acomodação eletrônica ocorre em uma escala de tempo muito menor que a acomodação estrutural assim no momento da absorção ou emissão não deve existir modificações estruturais significativas. Na Figura 2.1 apresentamos um esquema representativo do princípio de FC.

Figura 2.1 – Princípio de Frank-Condon: absorção e emissão verticais, extraído de [55].

Com a TD-DFT, podemos obter o gradiente analítico do estado excitado de interesse que pode ser utilizada na otimização de geometria deste estado [56]. Para o cálculo da energia de emissão a geometria utilizada é a obtida na relaxação do estado excitado e obtemos a diferença de energia ΔE_{emis} da mesma forma que ΔE_{absor} .

Esta metodologia também permite computar os efeitos de solventes através dos modelos contínuos de solventes (apresentados na seção 2.5) porém alguns detalhes devem ser considerados para o cálculo da geometria do estado excitado e da energia de emissão. As equações da TD-DFT estão implementadas no Gaussian09 [47] com dois termos de resposta:

- *Não Equilíbrio*: Tem como objetivo representar o movimento eletrônico que ocorre em curtos intervalos de tempo e é utilizado para o cálculo da energia de absorção.
- *Equilíbrio*: Representa a relaxação estrutural do solvente, este termo fornece às equações do TD-DFT uma forma de polarização do solvente devido à densidade eletrônica do estado excitado. Sendo utilizado para os cálculos de propriedades do estado excitado e energia de emissão.

O grande ponto positivo da metodologia TD-DFT é o desempenho computacional, inclusive quando considerado o solvente, sendo ágil mesmo para a solvatação explícita. Seus erros sistemáticos estão relacionados com a escolha do funcional DFT.

2.5 Modelos Contínuos de Solventes

Efeitos de solventes nas propriedades espectroscópicas, estruturais e eletrônicas são temas de grande interesse na físico-química atual e nesta seção exporemos as principais ideias por trás dos modelos contínuos, suas vantagens e limitações.

O estudo da estrutura eletrônica dos líquidos moleculares é uma área recente e ainda em desenvolvimento na ciência. Ao contrário da fase sólida que existe um grande ordenamento e da fase gasosa que podemos desprezar as interações intermoleculares, não existe um modelo para um líquido ideal pois o mesmo é denso e desordenado. Podemos representar um líquido considerando a solvatação explícita, ou seja, incluir muitas moléculas do solvente nos cálculos. Porém este tratamento pode ser inviável computacionalmente e surgiram várias propostas de aproximações para representar o líquido visando um balanço entre uma boa descrição e custo computacional. Dentro dessa perspectiva surgiram os métodos chamados *Modelos Contínuos* com Kirkwood [15], Onsager [16], Tapia e Goscinski [17] e Rivail e Rinaldi [57] que baseiam-se em inserir o soluto dentro de uma cavidade esférica (ver Figura 2.2) em um meio contínuo representado por sua constante dielétrica.

A distribuição das cargas moleculares gera um momento de dipolo (μ), esse dipolo polariza o meio dielétrico que gera um campo de reação (2-45) que vai alterar a distribuição de cargas na molécula e depende do inverso do cubo do raio da cavidade (r) e assim cria-se um ciclo auto consistente SCRF que polariza o soluto. Outras implementações consideram a contribuição dos demais momentos de polarização como quadrupolos, octopolos, etc [58].

$$R = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\mu}{r^3}. \quad (2-45)$$

Figura 2.2 – Nos modelos contínuos, a molécula é posta dentro de uma cavidade e o solvente é representado por um contínuo descrito por sua constante dielétrica. Extraído de [55].

Surgiram muitos modelos baseados nessa teoria e hoje o que mais se destaca é o *Modelo Contínuo Polarizável* (PCM – *Polarizable Continuum Model*) [59]. No PCM a cavidade deixa de ser esférica e passa a ser uma sobreposição de esferas centradas nos átomos da molécula, onde o raio dessas esféricas é tipicamente 20% maior que o raio de Van der Waals do respectivo átomo resultando em uma cavidade com o mesmo formato da molécula. Além desta melhoria o PCM trata a interação eletrostática através de uma densidade superficial de carga na superfície da cavidade (Figura 2.3).

Figura 2.3 – O modelo PCM. Extraído de [55].

Este modelo tem sido largamente utilizado e vem obtendo relativo sucesso. Uma vantagem é que não são incluídos elétrons adicionais nos cálculos quânticos. Em geral essa aproximação é boa para sistemas moleculares polares e que não apresentam interações específicas como ligações de hidrogênio [59].

2.6 Funções Bases

Considerando a importância das funções base no custo computacional e na qualidade dos resultados, o objetivo desta seção será descrever de forma introdutória a utilização dos conjuntos de funções base.

Várias propostas foram realizadas visando a expansão dos orbitais moleculares em orbitais atômicos, as que mais se destacaram foram as do tipo Slater [60] (STO – *Slater-type Orbital*) e Gaussianas (GTO – *Gaussian-type Orbital*) [61]. Enquanto que as STOs se baseiam em funções hidrogenóides (2-46) as GTOs utilizam funções gaussianas (2-47).

$$\phi_{nlm\zeta}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}. \quad (2-46)$$

$$\phi_{l_x l_y l_z \zeta}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}. \quad (2-47)$$

Nas equações (2-46) e (2-47) N é uma constante de normalização, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ os harmônicos esféricos, ζ é um parâmetro que controla o alcance da função e l_i são os momentos angulares nas direções x, y e z .

As STOs apresentam uma boa descrição dos orbitais atômicos porém os cálculos das integrais são dispendiosos. Por outro lado, as GTOs apresentam um melhor desempenho computacional porém perdem na descrição do orbital. Para melhorar a descrição dos orbitais atômicos utilizando gaussianas, surgiram as GTOs *contraídas* (CGTO) onde um conjunto de gaussianas é utilizada para representar um orbital atômico (as funções que constituem esse conjunto são chamadas de gaussianas *primitivas*) e as chamadas *split-valence* (SV) [26] que descrevem de forma diferente os orbitais de caroço e de valência através de CGTOs. A classificação dos orbitais nas GTOs é dada por: $l_x + l_y + l_z = 0$ – orbital tipo s ; $l_x + l_y + l_z = 1$ – orbital tipo p ; $l_x + l_y + l_z = 2$ – orbital tipo d ; e assim sucessivamente.

Uma vez definido o tipo de funções base que será utilizado nos cálculos, resta saber quantas funções serão consideradas para cada orbital atômico. O menor conjunto de funções base gaussiana para se obter os aspectos mais básicos é a STO-3G e é conhecida como *base mínima* e possui uma única função para cada tipo de orbital atômico. Bases com duas funções para cada tipo de orbital atômico são chamadas de *double-zeta* (DZ), apresentam uma melhor descrição mas também aumentam o tempo de computação. Para três funções em cada orbital temos as *triple-zeta* e assim por diante. As bases da categoria SV fazem uma mistura no tipo de funções: para os orbitais de caroço utiliza-se a base mínima enquanto que para os orbitais de

valência as funções DZ. Dessa forma é possível manter um bom custo benefício para as funções base.

As SV seguem a seguinte notação: $a-bcG$ onde: a indica o número de funções *primitivas* dos orbitais de caroço; os números b e c indicam que os orbitais de valência estão subdivididos em duas regiões contendo b funções *primitivas* na região interna e c funções *primitivas* na região externa e a letra G indica que são funções gaussianas.

Ainda é possível realizar algumas melhorias como a inclusão de funções difusas e de polarização. As funções de polarização descrevem melhor os orbitais de ligação que sofrem deformações devido a presença de orbitais vizinhos e agregam a notação ao final de $a-bcG$ “ nT ” para a inclusão de n funções do tipo T nas funções base. As funções difusas são responsáveis pela melhor descrição dos elétrons mais afastados e incluem a notação de soma “+” antes de G para incluir mais funções nos átomos pesados e dois “++” para incluir também nos átomos H e He. Por exemplo o conjunto de funções base 6-31+G(d,p) utilizado em nossos cálculo de otimização de geometria inclui 6 primitivas nos orbitais de caroço, 3 primitivas nos orbitais internos da camada de valência e 1 primitiva nos orbitais externos e foram adicionadas funções difusas nos átomos pesados (“+”) e funções de polarização do tipo p nos hidrogênios e do tipo d nos demais átomos.

Capítulo 3.

Resultados

Uma vez introduzidos os métodos teóricos que serão utilizados neste trabalho, apresentaremos e discutiremos neste capítulo os resultados obtidos para a molécula *Dimethoxy Curcumin* (DMC). O objetivo deste trabalho é entender a origem do deslocamento Stokes em solventes de diferentes polaridades aproximados pelo método PCM. Estruturamos os estudos em quatro etapas: (i) obtenção da estrutura de mínima energia do estado fundamental; (ii) cálculo da energia de absorção; (iii) relaxamento estrutural do estado excitado; e (iv) cálculo da energia de emissão e deslocamento Stokes. No próximo capítulo apresentaremos as conclusões e as discussões referentes aos resultados apresentados a seguir.

3.1 Estrutura do Estado Fundamental

Curcuminoids existem em pelo menos duas formas tautoméricas keto-enol (KE) e di-keto (KK) e diversos isômeros rotacionais (ver Figura 3.1). Dentro de tantas possibilidades, vários estudos teóricos [6, 62, 63] e experimentais [9, 64–67] indicam que a estrutura KE é planar e mais estável em meio solvente. Estes resultados foram obtidos de cálculos teóricos, análise da estrutura de raio X e medidas NMR.

Para uma melhor descrição das propriedades eletrônicas da DMC teríamos que considerar todas as espécies coexistentes, dessa forma, uma análise mais precisa sobre a estabilidade dos diferentes isômeros se torna necessária. Os valores médios das propriedades levariam em conta a contribuição populacional de cada espécie.

Partindo dos resultados prévios encontrados, realizamos cálculos para quatro isômeros KE e para um isômero KK. A diferença entre os isômeros KE está em rotações nos anéis e podem ser observados na Figura 3.1. O uso do conjunto de funções base 6-31+G(d) apresenta resultados satisfatórios para sistemas orgânicos [68]. As geometrias foram otimizadas utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de funções base 6-31+G(d,p) implementados no software Gaussian09 [47]. Primeiramente realizamos a otimização de geometria em vácuo (VAC) e em seguida incluímos os efeitos de solvente pelo método PCM [17].

O conjunto de funções base foi escolhido com termos difusos pois estes são termos de importância para o estado excitado. Dessa forma poderemos discutir as mudanças de geometria entre os estados fundamental e excitado sem nos preocuparmos com possíveis efeitos espúrios relacionados a diferentes funções base.

Figura 3.1 – Isômeros da DMC: A, B, C e D são isômeros da forma KE e E é um tautômero da forma KK.

Após otimizar as geometrias em vácuo com o método B3LYP/6-31+G(d,p), realizamos cálculos dos espectros vibracionais dentro de aproximações harmônicas. Esses cálculos fornecem as frequências vibracionais (onde é possível verificar se realmente encontramos uma geometria que representa um ponto de mínimo da energia potencial) e as correções termodinâmicas. Todas as frequências encontradas foram positivas e esse resultado garante que encontramos uma condição de mínimo. Na Tabela 3.1 apresentamos os valores numéricos obtidos das energias eletrônicas (E), das correções térmicas (C_T), das energias totais ($E_T = E + C_T$), das diferenças de energias totais relativas à espécie de menor energia (ΔE_T), dos momentos de dipolo (μ) e das frações da população das espécies (η). A fração da população foi calculada utilizando o peso de Boltzmann, que além da diferença de energia ΔE_T considera a temperatura T e a constante de Boltzmann k e é obtida utilizando a relação (3-1).

$$\eta_i = \frac{e^{-\frac{\Delta E_{T_i}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_{T_i}}{kT}}} \quad (3-1)$$

As correções térmicas são a soma das contribuições da energia de ponto zero, entalpia e entropia. Essas correções são necessárias para uma melhor descrição da energia entre diferentes isômeros e assim obter com melhor precisão as frações populacionais.

Tabela 3.1 – Estabilidade relativa em vácuo: energia eletrônica (E), correções térmicas (C_T), energias totais (E_T), diferenças relativas das energias totais (ΔE_T), momentos de dipolo (μ) e frações da população das espécies (η). ^a em Hartree, ^b em kcal/mol e ^c em Debye.

	E^a	C_T^a	E_T^a	ΔE_T^b	μ^c	η
A	-1342,260763	1,003418	-1341,257345	0,94	3,92	0,10
B	-1342,261391	1,003207	-1341,258184	0,42	3,75	0,23
C	-1342,261394	1,003348	-1341,258046	0,50	3,65	0,20
D	-1342,262000	1,003153	-1341,258847	0,00	3,45	0,47
E	-1342,249352	1,007344	-1341,242008	10,57	2,80	0,00

O isômero D apresentou menor energia total, menor correções térmicas e consequentemente a menor energia livre. A diferença de 10,57 kcal/mol para isômero E corrobora com os resultados prévios de que o tautômero KE é predominante. Quando analisamos as frações de população das espécies, vemos que o isômero D corresponde a 47% da população total, enquanto as espécies A, B e C contribuem em 10%, 23% e 20% respectivamente dando indícios de que deve haver uma coexistência entre eles. O momento de dipolo é maior no isômero A (3,92D), decresce no isômero B (3,75D), C (3,65D), D (3,45D) e atinge o menor valor para o isômero E (2,80D). A diferença de energia e do dipolo entre os isômeros B e C é de 0,08 kcal/mol e 0,10D respectivamente. Acreditamos que essa diferença pode estar relacionada com a assimetria imposta pelo hidrogênio do grupo enol presente no centro da molécula.

Para verificar a possível dependência dos resultados com o nível de cálculo utilizado, realizamos testes com a geometria obtida em B3LYP/6-31+G(d,p) com mais dois níveis de cálculo: B3LYP/6-311++G(2d,2p); e MP2/6-31+G(d,p). Apresentamos na Tabela 3.2 os valores de E_T e ΔE_T referentes aos cinco isômeros estudados. As correções térmicas utilizadas foram obtidos com B3LYP/6-31+G(d,p). O isômero D continua sendo mais estável e o E o menos estável.

A utilização do mesmo funcional e diferentes funções bases não resultou em variações significativas nas diferenças de energias (ΔE_T) enquanto que com o uso de MP2/6-31+G(d,p)

essa diferença de energia entre os isômeros aumentou. Exceto para o isômero E, que diminuiu, e mesmo assim manteve a população nula em temperatura ambiente ($\eta = 0$ para $\Delta E_T > 3$). Dessa forma inferimos que o resultado com B3LYP/6-31+G(d,p) é robusto o suficiente para comparar as estruturas estudadas e seguiremos o trabalho utilizando-o.

Tabela 3.2 – Energias totais (E_T) e diferenças de energias totais (ΔE_T) para diferentes níveis de cálculo. ^a em Hartree e ^b em kcal/mol.

	B3LYP		B3LYP		MP2	
	6-31+G(d,p)		6-311++G(2d,2p)		6-31+G(d,p)	
	E_T^a	ΔE_T^b	E_T^a	ΔE_T^b	E_T^a	ΔE_T^b
A	-1341,257345	0,94	-1341,591541	0,94	-1337,2837766	1,20
B	-1341,258184	0,42	-1341,592453	0,37	-1337,2848306	0,54
C	-1341,258046	0,50	-1341,592282	0,48	-1337,2846849	0,63
D	-1341,258847	0,00	-1341,593041	0,00	-1337,2856868	0,00
E	-1341,242008	10,57	-1341,575657	10,91	-1337,2769452	5,49

As geometrias para os quatro isômeros da forma KE apresentam características planares, enquanto a forma KK está fora do plano. Isso é esperado devido ao carbono central apresentar estrutura tetraédrica na forma KK. Os resultados podem ser observados na Figura 3.2.

Os resultados encontrados para as geometrias são compatíveis com a estrutura obtida através da técnica de cristalografia de raio-X, onde foram encontrados dois polimorfos equivalentes aos isômeros B e D. O espectro do ^{13}C NMR sugere uma pequena diferença entre a fase líquida e a fase sólida [64].

Partindo dos resultados obtidos em vácuo, iniciamos o estudo das geometrias de mínima energia considerando o meio solvente, em aproximação PCM, para o caso do ciclohexano (CHX) e acetonitrila (ACN). Estes solventes foram escolhidos pela existência de resultados experimentais. A DMC diluída em água não apresenta fluorescência. Isto se deve a possível formação de um complexo não fluorescente entre a DMC e a água [67, 69, 70]. A não fluorescência indica que devem existir fortes interações soluto-solvente, o que não deve ser bem representado na aproximação PCM e por este motivo não realizamos o estudo em água.

As geometrias de mínima energia em meio solventes foram obtidas em CHX e em ACN com o mesmo nível de cálculo utilizado em vácuo. Os resultados apresentaram pequenas variações nas distâncias das ligações e nos ângulos quando comparadas com as geometrias obtidas em VAC. Os cálculos das frequências confirmaram a condição de energia mínima e forneceram também as correções térmicas.

Figura 3.2 – Geometrias otimizadas com B3LYP/6-31+G(d,p) em vácuo.

Uma vez observado que a diferença de energia entre os isômeros da forma KE continuam pequenas em meio solvente, realizamos uma análise da estabilidade relativa dos isômeros solvatados. Para encontrar a diferença de energia de forma mais adequada, devemos, além das correções térmicas, considerar a variação da energia livre de solvatação (ΔG_{solv}). Essa variação da energia livre de solvatação é obtida através da resolução do ciclo termodinâmico apresentado na Figura 3.3 onde a estabilidade é considerada utilizando a variação da energia total. A energia total (E_T) é a soma da energia eletrônica (E), das correções térmicas (C_T) e da energia livre de solvatação (ΔG_{solv}). Para isso submetemos as geometrias otimizadas em PCM em cálculos *single points*⁴ em VAC e computamos a diferença ΔE .

Em seguida realizamos cálculos para obter a energia livre de solvatação em PCM através do modelo de cavidade UAHF (do inglês *United Atom for Hartree Fock*) com nível de cálculo HF/6-31(d) [71]. Iremos denotar esse cálculo como HF/6-31(d)/PCM/UAHF. Este método

⁴ O cálculo *single point* significa que o cálculo foi realizado somente num único ponto.

apresenta bons resultados quando comparados com procedimentos utilizando o método de simulação com Monte Carlo [72]. Realizando este procedimento para todos os isômeros obtivemos as variações das energias totais e consecutivamente a fração de população isomérica da DMC em solventes.

Na Tabela 3.3 apresentamos as energias eletrônicas das geometrias obtidas com PCM calculadas em vácuo (E), as correções térmicas obtidas dos cálculos dos espectros vibracionais com PCM (C_T), as variações de energia de solvatação (ΔG_{solv}), energias totais (E_T), as variações de energias totais (ΔE_T), os momentos de dipolo (μ) e as frações de população (η) obtidos para a DMC em solventes ciclohexano e acetonitrila.

Figura 3.3 – Ciclo termodinâmico para o cálculo da energia livre de solvatação (ΔG_{solv}).

Os efeitos de solventes nos diferentes isômeros do estado fundamental faz com que a diferença de energia ΔE_T seja menor do que em vácuo, favorecendo a coexistência dos isômeros KE. O resultado da variação da energia de solvatação indica que a DMC é solúvel em CHX e *a priori* não seria solúvel em ACN. Como existem resultados experimentais da DMC em ACN, podemos argumentar que a energia de agregação deve ser alta de tal forma que ela passa a ser solúvel em ACN mesmo com ΔG_{solv} positivo. Para os dois solventes encontramos a mesma tendência dos resultados observados na ΔG_{solv} : o isômero que mais estabilizou foi o A enquanto que o isômero E apresentou a menor estabilização. Quanto maior o momento de dipolo da molécula, espera-se também uma maior estabilização devido aos efeitos de solventes. Para ambos os solventes o isômero mais estável continua sendo o D, de forma que não houve mudanças significativas comparativamente aos resultados de vácuo.

Outro resultado esperado é o aumento do momento de dipolo com a polaridade do solvente, o resultado manteve a mesma tendência do cálculo de vácuo: o maior momento de dipolo ocorre para o isômero A e decresce até o menor valor para o isômero E. Para fins de comparação, a *Curcumin* (CURC) apresenta um momento de dipolo de 3,32 D em dioxano e 3,12 D em benzeno [73].

Em consequência da aproximação das energias totais, o resultado para a fração de população das espécies sofreu algumas variações. Enquanto que em vácuo havia a predominância do isômero D, quando solvatamos a DMC em CHX a população relativa passa de 47% em vácuo para 35% em ciclohexano, enquanto que as outras espécies aumentam a fração de população. Dessa forma, todos os isômeros estudados do tautômero KE devem ser considerados para o cálculo de propriedades físicas, como por exemplo o cálculo do espectro de absorção.

Tabela 3.3 – Estabilidade relativa em vácuo: energia eletrônica calculada em vácuo (E), correções térmicas calculadas com PCM (C_T), energia livre de solvatação (ΔG_{solv}), energias totais (E_T), diferenças relativas entre energias totais (ΔE_T), momentos de dipolo (μ) e frações da população das espécies (η). ^a em Hartree, ^b em kcal/mol, ^c cálculo realizado com HF/6-31G(d)/PCM/UAHF e ^d em Debye.

	E^a	C_T^a	$\Delta G_{solv}^{b,c}$	E_T^a	ΔE_T^b	μ^d	η
Ciclohexano							
A	-1342,260669	1,002825	-5,99	-1341,267390	0,42	4,60	0,17
B	-1342,261332	1,002745	-5,82	-1341,267862	0,12	4,34	0,28
C	-1342,261325	1,003004	-5,80	-1341,267564	0,31	4,21	0,20
D	-1342,261894	1,002758	-5,60	-1341,268060	0,00	3,91	0,35
E	-1342,249221	1,001150	-4,46	-1341,255179	8,08	3,33	0,00
Acetonitrila							
A	-1342,260317	1,002352	1,78	-1341,255128	0,45	5,91	0,16
B	-1342,260970	1,002142	2,01	-1341,255625	0,14	5,38	0,26
C	-1342,260959	1,002286	1,99	-1341,255502	0,21	5,23	0,24
D	-1342,261520	1,002140	2,22	-1341,255842	0,00	4,65	0,34
E	-1342,248841	1,001012	2,98	-1341,243080	8,01	3,38	0,00

Os isômeros da forma KE estudados diferem pela rotação dos anéis, vimos que eles apresentam energias próximas e devem coexistir. Dentro desta possibilidade, investigamos a barreira de potencial a ser vencida para a rotação do anel de um isômero para outro. Para calcular esta barreira realizamos uma varredura sobre a rotação da ligação do anel com a cadeia. Utilizamos um *scan* onde a cada valor da varredura do ângulo diedral, toda a estrutura é re-otimizada e a geometria relaxa para uma condição de menor energia eletrônica. Na Figura 3.4 apresentamos os resultados obtidos em VAC e em ACN. Quando o diedro é igual a zero temos o isômero D, esta rotação encontra uma barreira de 6,4 kcal/mol em vácuo (7,3 kcal/mol em

ACN) em 90° , cai a um mínimo relativo onde recupera-se a estrutura do isômero B. O solvente acetonitrila aumenta em 0,9 kcal/mol a barreira de energia eletrônica, sugerindo que a rotação ocorra com menor frequência em acetonitrila do que em vácuo. É importante ressaltar que neste procedimento a energia calculada é a energia eletrônica, ou seja, ela não leva em consideração as correções térmicas tampouco as variações de energia livre de solvatação.

A diferença entre a energia eletrônica dos isômeros B e D em ACN é de aproximadamente 0,4 kcal/mol (Tabela 3.3, (E)) equivalente aquela obtida no *scan*. A barreira de energia a ser vencida pela DMC durante a rotação e da ordem de 7 kcal/mol, isso indica que deve existir um equilíbrio dinâmico entre os isômeros [74].

Figura 3.4 – *Scan* obtido em VAC e em ACN entorno da ligação do anel com a cadeia. Cálculo realizado com B3LYP/6-31+G(d,p).

A nossa intenção neste trabalho não é se aprofundar nas peculiaridades estruturais, como por exemplo um estudo sistemático sobre os comprimentos das ligações, e sim buscar uma melhor compreensão dos efeitos dos solventes nas propriedades eletrônicas. Observamos que diferentes isômeros podem coexistir e que deve existir um equilíbrio dinâmico entre os isômeros da forma KE. Nossos resultados são compatíveis com dados experimentais e teóricos [62–

64]. Dessa forma prosseguiremos nossos estudos sobre a DMC analisando o espectro de absorção eletrônico.

3.2 Energias de Absorção

Uma vez determinadas as estruturas de mínimas energias dos isômeros considerados (Figura 3.2), verificadas a possibilidade de coexistência e equilíbrio dinâmico entre as espécies, iniciamos o estudo dos efeitos de solvente no espectro de absorção da DMC. As energias de absorção em nossos cálculos foram obtidas através das transições de Frank-Condon utilizando o método TD-DFT em vácuo e nos solventes acetonitrila e ciclohexano, aproximados por PCM. A intensidade teórica é obtida pela grandeza adimensional chamada *força do oscilador* [54].

O espectro de absorção da DMC tem sido estudado experimentalmente em diferentes solventes, considerando solventes apolares como o ciclohexano, solventes de alta polaridade como a acetonitrila e álcoois como isopropanol. Estes estudos analisaram os efeitos de solvente nas propriedades eletrônicas da DMC [63, 65, 66, 75].

Como apresentado na seção 2.4.1, os funcionais DFT apresentam dificuldades para descrever a energia de *troca*, correlação e interações de Van der Waals. Por este motivo, decidimos calcular as energias de absorção analisando o comportamento de diversos funcionais DFT que foram descritos na seção 2.4.1, sendo eles: funcionais híbridos que não incluem correções de longo alcance (LRC) - B3LYP, O3LYP, BHandHLYP e PBE0; funcionais híbridos que incluem LRC - CAM-B3LYP e LC-wPBE; e um funcional que inclui LRC e dispersão - WB97XD. A intenção desta etapa não é a de produzir um *benchmark* sobre o TD-DFT e sim buscar, dentro dos vários funcionais utilizados, uma concordância com os valores experimentais obtidos para o espectro de absorção da DMC. A escolha dos funcionais para este estudo foi baseada em *benchmarks* previamente realizados [68, 76–78].

Também realizamos cálculos utilizando o método CIS(D), que é um método pHF que inclui energia de correlação através de perturbações de segunda ordem. Com este método não podemos estudar os efeitos dos solventes utilizando a aproximação PCM pois o mesmo não está implementado nos programas que temos acesso mas nos permite estimar a importância da energia de correlação em vácuo.

Outro ponto a se considerar é a escolha do conjunto de funções base. A metodologia TD-DFT apresenta um custo computacional relativamente baixo e por este motivo é possível

trabalhar com conjuntos de funções base maiores para calcular energias de absorção sem comprometer muito o custo computacional. Deste modo, escolhemos calcular as energias de absorção utilizando o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p) nas geometrias obtidas com B3LYP/6-31+G(d,p). A notação TD-DFT/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p) será adotada para referenciar esse procedimento. O método CIS(D) é um método custoso computacionalmente necessitando de muita memória e espaço em disco, por este motivo utilizamos o conjunto de funções base 6-31+G(d,p).

As transições mais intensas ocorrem para o primeiro estado excitado (S_1) em todos os isômeros e em todos os funcionais e também com CIS(D). Estas transições são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ sendo transições dadas pelos orbitais HOMO-LUMO. Para os isômeros da forma KE, dentre os seis primeiros estados excitados estudados, nossos resultados mostraram somente uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Este estado é diferente para funcionais que incluem ou não os termos de longo alcance. Para os funcionais sem LRC a transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ ocorre para o terceiro estado excitado (S_3) enquanto que para os funcionais que incluem LRC vemos que o segundo estado excitado (S_2) é dominado por uma transição $n \rightarrow \pi^*$. As transições obtidas com CIS(D) mostraram somente uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ no isômero A no terceiro estado excitado, enquanto que nos outros isômeros todas as transições são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Para o tautômero KK observamos que os orbitais envolvidos nas transições são predominantemente do tipo π , mas alguns estados eletrônicos apresentam contribuições de orbitais do tipo n . Não observamos transições que fossem essencialmente do tipo $n \rightarrow \pi^*$. No ANEXO A, Tabela A. 1, apresentamos os resultados obtidos em vácuo, que incluem: os métodos utilizados; os isômeros; os estados excitados; as energias de transições; e, as forças do oscilador.

O funcional BHandHLYP apresentou valores similares aos funcionais com LRC. Acreditamos que este resultado deve-se ao termo de energia de *troca* de HF ser maior para este funcional (50%) em comparação com os outros funcionais sem correções de longo alcance. Os resultados do CIS(D) superestimaram a energia de transição, uma vantagem deste método é poder estimar a energia de correlação pois previamente ao cálculo das perturbações ele computa as energias CIS. A energia de correlação do estado excitado chegou a quase 2 eV dependendo do estado excitado e do isômero.

Uma vez obtido o valor da energia de absorção em vácuo iniciamos os estudos sobre os efeitos de solventes. Antes de discutirmos nossos resultados, apresentamos na Figura 3.5 dois espectros UV-VIS experimentais para diferentes solventes. Observamos essencialmente um

máximo na absorção e mais duas estruturas no painel a). Uma dessas estruturas está localizada em comprimentos de onda da ordem de 300 nm e é pouco intensa, o máximo está na região de 410 nm e um *ombro* está presente nas proximidades de 440 nm, mais evidente em ciclohexano do que em outros solventes (Note que o painel a) apresenta o espectro de absorção e emissão da DMC em diferentes solventes). No painel b) observamos um máximo e um *ombro* localizados em 410 nm e em 432 nm respectivamente para o solvente ciclohexano.

Figura 3.5 – Espectros UV-VIS experimentais da DMC. a) Espectros de absorção e fluorescência normalizadas da DMC em tetrahydrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN) e ciclohexano (CHX), extraído de [65]. b) Espectros de absorção da DMC em ciclohexano, acetona, DMSO e metanol, extraído de [66].

Como vimos na seção anterior (3.1), os quatro isômeros KE estudados coexistem em proporções significativas nos solventes estudados neste trabalho (ver Tabela 3.3). Para uma melhor descrição das propriedades eletrônicas devemos, além de obter as transições de cada isômero, considerar a contribuição de cada um dos quatro isômeros no espectro de absorção. Para considerar esta contribuição, realizamos uma convolução do espectro de absorção através de uma Lorentziana (Equação (3-2)) onde o termo de força do oscilador foi ponderado pela fração de população de cada isômero. Para realizar a convolução é necessário atribuir uma largura de linha γ que é uma forma de considerar os efeitos vibracionais e o alargamento devido a temperatura. Adotamos o valor de 0,25 eV para a largura de linha pois esse é um valor que representa a meia altura do espectro experimental (Figura 3.5).

$$L = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \right) \quad (3-2)$$

Na Figura 3.6 apresentamos os espectros teóricos convoluídos para ciclohexano e acetonitrila juntamente com as forças do oscilador ponderados pela população relativa de cada espécie. No último painel apresentamos os espectros experimentais adaptados de [65]. Nenhum dos funcionais utilizados reproduziu o *ombro* observado em 440 nm no experimento em CHX.

Os funcionais sem LRC apresentaram a banda principal mais larga e maior evidência na estrutura em baixos comprimentos de onda, a exceção foi o BHandHLYP que obteve resultados similares aos dos funcionais com LRC.

Figura 3.6 – Espectros teóricos calculados com PCM-TD-DFT/6-311++G(2d,2p) em solventes aproximados com PCM, no ultimo painel o resultado experimental adaptado de [65]. A convolução teórica considera a superposição dos diferentes isômeros.

Os máximos obtidos nas convoluções dos espectros teóricos, os erros em relação aos valores experimentais e o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila estão apresentados na Tabela 3.4. O funcional que apresentou valores mais próximos aos experimentais foi o CAM-B3LYP com desvios de 0,10 eV tanto para ciclohexano quanto para acetonitrila. O funcional LC-wPBE foi o que mais superestimou e o O3LYP o que mais subestimou as energias de absorção. É esperado que os funcionais sem LRC subestimem e que os funcionais

com LRC superestimem as energias de transição [77]. Também observamos que o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila são equivalentes aos observado experimentalmente, onde nossos resultados teóricos encontraram diferenças de 0,07 eV e os experimentais de 0,06 eV. Estes valores nos incentivam a continuar a investigação pois mostraram que apesar de diferenças nos valores absolutos, os efeitos dos solventes nos cálculos reproduziram o deslocamento espectral experimental.

Embora os valores obtidos considerando os isômeros coexistentes através da convolução de uma Lorentziana seja mais adequado, os resultados das energias de absorção do isômero D reproduzem satisfatoriamente o obtido pela convolução. Dessa forma, assumimos que o isômero D também deve representar bem outras propriedades da DMC como por exemplo a energia de emissão. Deste ponto em diante do trabalho iremos concentrar nossa atenção neste isômero.

Tabela 3.4 – Valores máximos dos espectros teóricos e experimentais, o erro relativo aos valores experimentais e o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila. Todos os valores estão em eV.

Método	Máximo		$\Delta(\text{TEO-EXP})$		$\Delta(\text{CHX-ACN})$
	CHX	ACN	CHX	ACN	
B3LYP	2,67	2,60	-0,35	-0,36	0,07
O3LYP	2,52	2,45	-0,50	-0,51	0,07
PBE0	2,78	2,71	-0,24	-0,25	0,07
BHandHYP	3,17	3,10	0,15	0,14	0,07
CAM-B3LYP	3,12	3,06	0,10	0,10	0,06
LC-wPBE	3,42	3,36	0,40	0,40	0,06
WB97XD	3,19	3,13	0,17	0,17	0,06
Exp	3,02	2,96	-	-	0,06

Ao incluir os efeitos de solventes, geralmente é esperado que as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentem uma redução da energia de transição (deslocamento para o vermelho) e um aumento de energia para transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (deslocamento para o azul) quando aumentado a polaridade do solvente [79]. Devido a essa característica e com o aumento da polaridade do solvente eventualmente o estado $n \rightarrow \pi^*$ pode se inverter com o estado $\pi \rightarrow \pi^*$ logo acima. Como observado nos resultados em vácuo, os estados solvatados são calculados em posições diferentes dependendo do funcional utilizado. O único funcional que não apresentou uma inversão entre os estados n e π foi o PBE0 pois a separação entre os estados S_3 e S_4 era grande tal que não ocorresse a inversão, porém a aproximação dos estados é evidente. Apresentamos

todos os resultados numéricos obtidos considerando os efeitos de solventes nas tabelas (Tabela A. 2 e Tabela A. 3) disponíveis para consulta no ANEXO A.

Para ilustrar os efeitos de solventes na energia de absorção apresentamos na Figura 3.7 um diagrama de níveis de energia do isômero D calculado em vácuo, ciclohexano e acetonitrila. Identificamos os estados $n \rightarrow \pi^*$ na cor azul e os estados $\pi \rightarrow \pi^*$ na cor vermelha para facilitar a visualização. O funcional PBE0 não apresentou a inversão entre os estados e o CAM-B3LYP apresentou uma inversão entre os estados S_2 e S_3 em ciclohexano.

A análise dos orbitais envolvidos nas transições mostrou que as transições são majoritariamente para o orbital LUMO independentemente do funcional e do solvente. Exceto o funcional PBE0, todos os demais funcionais apresentaram uma inversão entre o estado $n \rightarrow \pi^*$ e o estado $\pi \rightarrow \pi^*$ logo acima dele. Na Figura 3.8 apresentamos os orbitais obtidos em vácuo e em acetonitrila para o funcional CAM-B3LYP e podemos ver que a diferença entre eles é sutil enquanto que na Tabela 3.5 mostramos os orbitais envolvidos nas transições em vácuo e em acetonitrila do isômero D da DMC. Este resultado se repete para os demais funcionais.

Figura 3.7 – Diagrama de energia de absorção do isômero D para os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP calculados em VAC, CHX e ACN. As linhas vermelhas representam transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e as azuis as transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$.

Considerando que os estados $n \rightarrow \pi^*$ devem sofrer um deslocamento para o azul com o aumento da polaridade do solvente, os funcionais CAM-B3LYP e BHandHLYP foram os únicos que não mantiveram esta tendência para os estados tripletos, inclusive o funcional BHandHLYP não apresentou nenhum estado $n \rightarrow \pi^*$ dentre os seis primeiros estados calculados. O funcional PBE0 é reportado como aquele que apresenta o melhor desempenho para os cálculos envolvendo estados tripletos enquanto que o funcional que apresenta maiores erros é o CAM-B3LYP [78]. Mesmo não sendo recomendado para o cálculo dos tripletos, o

funcional CAM-B3LYP apresentou resultados comparáveis com os outros funcionais. Dessa forma, em nosso sistema em particular ele apresenta um desempenho tão eficiente quanto os outros funcionais testados.

Figura 3.8 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições dos seis primeiros estados excitados do isômero D para o funcional CAM-B3LYP em vácuo e em acetonitrila. Os orbitais são similares em ciclohexano e nos outros funcionais. Os orbitais foram plotados com isodensidade igual a 0,02.

Os estados tripletos são de interesse em processos de fosforescência e decaimento não radioativo em complexos que geram oxigênios reativos. Buscando compreender os efeitos de solventes nesses estados, um estudos teórico com TD-DFT indicou que o estado tripleto da CURC é pouco sensível aos efeitos de solvente [75]. Sabe-se que a taxa de decaimento não radioativo é influenciada pela separação entre os estados singletos e tripletos. Essa separação também é dependente dos efeitos de solventes que podem ser diferentes em cada estado. Dentro desta perspectiva apresentamos na Tabela 3.6 as energias dos estados tripletos calculados em vácuo, ciclohexano e acetonitrila para o isômero D.

Tabela 3.5 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições dos seis primeiros estados excitados do isômero D em vácuo e em acetonitrila para CAM-B3LYP.

Estado	VAC	ACN
S ₁	HOMO(π) – LUMO(π^*)	HOMO(π) – LUMO(π^*)
S ₂	HOMO-5(n) – LUMO(π^*)	HOMO-1(π) – LUMO(π^*)
S ₃	HOMO-1(π) – LUMO(π^*)	HOMO-5(n) – LUMO(π^*)
S ₄	HOMO-2(π) – LUMO(π^*)	HOMO-2(π) – LUMO(π^*)
S ₅	HOMO-3(π) – LUMO(π^*)	HOMO-3(π) – LUMO(π^*)
S ₆	HOMO-4(π) – LUMO(π^*)	HOMO-4(π) – LUMO(π^*)

Tabela 3.6 – Energias dos tripletos do isômero D. * indica o estado $n \rightarrow \pi^*$. Os valores estão em eV.

Método	T ₁ (eV)			T ₂ (eV)			T ₃ (eV)		
	VAC	CHX	ACN	VAC	CHX	ACN	VAC	CHX	ACN
B3LYP	1,92	1,90	1,84	2,24	2,22	2,18	2,84	2,84	2,82
O3LYP	1,91	1,88	1,82	2,22	2,19	2,14	2,75	2,74	2,70
PBE0	1,87	1,85	1,80	2,18	2,17	2,14	2,83	2,83	2,82
BHandHYP	1,66	1,66	1,63	1,96	1,96	1,96	2,84	2,86	2,88
CAM-B3LYP	1,89	1,87	1,83	2,21	2,20	2,18	2,92	2,93	2,94
LC-wPBE	1,60	1,59	1,55	1,90	1,90	1,89	2,75	2,76	2,76
WB97XD	1,99	1,97	1,92	2,32	2,31	2,29	3,00	3,00	3,00
CIS	2,24	-	-	2,45	-	-	3,33	-	-
CIS(D)	2,82	-	-	3,10	-	-	3,75	-	-
	T ₄ (eV)			T ₅ (eV)			T ₆ (eV)		
	VAC	CHX	ACN	VAC	CHX	ACN	VAC	CHX	ACN
B3LYP	3,15*	3,14	3,08	3,18	3,21*	3,20	3,32	3,27	3,29*
O3LYP	2,94*	2,95	2,90	2,98	2,99*	3,03	3,15	3,10	3,08*
PBE0	3,20*	3,24	3,16	3,29	3,26*	3,27	3,39	3,34	3,34*
BHandHYP	3,50	3,51	3,52	3,70	3,68	3,63	3,73	3,69	3,65
CAM-B3LYP	3,52*	3,57*	3,60	3,66	3,64	3,66*	3,75	3,72	3,68
LC-wPBE	3,45	3,46	3,46	3,61*	3,65*	3,67	3,66	3,66	3,71*
WB97XD	3,51*	3,56*	3,62*	3,74	3,71	3,68	3,84	3,81	3,78
CIS	3,73	-	-	4,02	-	-	4,21	-	-
CIS(D)	4,53	-	-	4,51	-	-	4,44	-	-

Nossos resultados mostraram que a DMC deve sofrer um deslocamento espectral dos estados tripletos menor que os dos estados singletos. Para tentarmos relacionar um possível acoplamento entre os estados singletos e tripletos e observar efeitos de decaimentos não radioativos sugeridos para a CURC teríamos que analisar o acoplamento *spin-órbita* e para isso teríamos que utilizar métodos multiconfiguracionais como o CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*). Para o CASSCF a DMC apresenta um número relativamente grande de elétrons, isso tornou esta análise inviável computacionalmente (tanto em tempo de CPU quanto de armazenamento em disco) e não foi possível realizar tais cálculos. Por este motivo iremos analisar neste trabalho somente a influência dos solventes nos estados de forma separada. Atualmente existe um desenvolvimento para se computar o acoplamento *spin-órbita* utilizando o TD-DFT [80–82] que não será tratado neste trabalho.

3.3 Estrutura do Estado Excitado

Dando continuidade aos nossos estudos, nesta etapa iremos buscar a relaxação estrutural da geometria nos estados excitados através da metodologia TD-DFT quem vem obtendo relativo sucesso na literatura [83–87]. Este procedimento também permite a inclusão dos efeitos de solventes através da aproximação PCM pois acrescenta às equações da LRT os termos relativos ao solvente de forma que represente uma relaxação eletrônica e estrutural. Durante a otimização, as geometrias destes estados seguem o gradiente analítico da energia do estado excitado [56, 88]. Desta forma o solvente encontra-se em um estado mais próximo do equilíbrio com o estado excitado de interesse.

Como observado na seção anterior o isômero D reproduz satisfatoriamente o espectro de absorção da DMC, desta forma iremos tentar compreender os efeitos de solvente através dos resultados obtidos para este isômero.

As otimizações dos estados excitados foram realizadas com o mesmo nível de cálculo que a otimização do estado fundamental (B3LYP/6-31+G(d,p)) para comparações diretas entre as estruturas encontradas. Os funcionais híbridos com baixa porcentagem do termo de *troca* de HF apresentam melhores resultados para os comprimentos de ligações quando comparados com resultados obtidos com CASPT2 (método multiconfiguracional com perturbações de segunda ordem, do inglês *Complete Active Space Perturbation Theory*) [68].

Neste preâmbulo, iniciamos os estudos com a DMC em vácuo e em seguida incluímos os efeitos de solventes para os dois primeiros estados excitados singletos (S_1 e S_2) e para o

primeiro estado excitado tripleto (T_1). Para verificar se encontramos uma condição de mínima energia realizamos o cálculo das frequências vibracionais, que foram todas positivas confirmando o ponto de mínimo.

A geometria final do estado S_1 no vácuo apresentou uma torção de 12° no ângulo diedral que liga um anel à cadeia molecular, formado pelos átomos 12-13-14-15 (ver Figura 3.9). Os comprimentos das ligações e ângulos sofreram desvios de até $0,05 \text{ \AA}$ (entre os átomos 9-10) e $3,9^\circ$ (entre os átomos 10-11-28) respectivamente. O estado S_2 não apresentou a torção do anel observada no S_1 e seus desvios máximos foram encontrados ser de até $0,03 \text{ \AA}$ (7-8), $1,2^\circ$ (3-7-8) e $0,1^\circ$ (16-20-21-34) respectivamente para os comprimentos de ligações, ângulos e diedros. Já para o estado tripleto observamos uma mudança maior que o estado S_2 , para T_1 os valores das maiores diferenças nos comprimentos de ligação, ângulos e diedros são de $0,10 \text{ \AA}$ (7-8), $2,5^\circ$ (3-7-47) e $1,3^\circ$ (3-7-8-46) respectivamente. Todas as diferenças foram calculadas em relação a geometria do estado fundamental. Resumidamente, em vácuo os resultados mostraram uma diferença significativa na geometria somente para o primeiro estado excitado.

Figura 3.9 – Estrutura do isômero KE com numeração dos átomos para auxiliar a identificação de ligações, ângulos e torções.

Os solventes ciclohexano e acetonitrila pouco influenciaram as geometrias dos estados S_1 e T_1 . Para o estado S_2 os efeitos foram maiores, onde apresentaram torções de $4,5^\circ$ e $6,4^\circ$ nos dois anéis em ciclohexano e uma pequena torção de $2,6^\circ$ em um anel em acetonitrila. Apresentamos as maiores alterações estruturais dos desvios máximos dos comprimentos de ligação, ângulos e diedros em relação a geometria do estado fundamental na Tabela 3.7. Na Figura 3.10 sobrepomos as geometrias dos estados S_1 , S_2 e S_2 sobre as respectivas geometrias do estado fundamental obtidas em vácuo, ciclohexano e acetonitrila.

Tabela 3.7 – Máximos desvios em relação a geometria do estado fundamental: do comprimento de ligação (R), ângulo (A) e diedro (D). ^a (9-10), ^b (10-11-28), ^c (12-13-14-15), ^d (7-8), ^e (3-7-8), ^f (16-20-21-34), ^g (3-7-47), ^h (3-7-8-46), ⁱ (8-9), ^j (8-9-29), ^k (2-3-7-47), ^l (2-3-7-8), ^m (2-3-7-8), ⁿ (7-8-9-29), ^o (11-28), ^p (7-8-9), ^q (2-3-7-8) e ^r (10-11-12-13) – ver Figura 3.9.

	S ₁			S ₂			T ₁		
	R(Å)	A(°)	D(°)	R(Å)	A(°)	D(°)	R(Å)	A(°)	D(°)
VAC	0,05 ^a	3,9 ^b	12 ^c	0,03 ^d	1,2 ^e	0,1 ^f	0,10 ^d	2,5 ^g	1,3 ^h
CHX	0,03 ⁱ	1,9 ^j	0,5 ^k	0,02 ^d	1,4 ^e	4,5 ^l 6,4 ^c	0,09 ^d	2,5 ^g	0,3 ^m
ACN	0,03 ⁱ	1,7 ^j	0,3 ⁿ	0,02 ^o	1,4 ^p	2,6 ^q	0,08 ^d	2,2 ^g	0,1 ^r

Figura 3.10 – Sobreposição das geometrias do estado fundamental (translúcido) com as do estado excitado (opaco). Apresentamos o primeiro estado excitado em vácuo e o segundo estado excitado em ciclohexano e acetonitrila.

Na Tabela 3.8 apresentamos os valores numéricos das energias dos estados excitados obtidas nos cálculos de otimização de geometria. Diferentemente do estado fundamental onde é possível considerar a energia de solvatação (ΔG_{solv}), a comparação numérica direta entre os resultados de vácuo, ciclohexano e acetonitrila não é possível para os estados excitados devido ao fato de que a energia calculada inclui a energia dos solventes.

Tabela 3.8 – Energias das geometrias de mínimos dos estados excitados da DMC obtidas com PCM-TD-B3LYP/6-31+G(d,p). Os valores estão em Hartree.

	S ₁ (eV)	S ₂ (eV)	T ₁ (eV)
VAC	-1342,160385	-1342,146354	-1342,201654
CHX	-1342,174058	-1342,158590	-1342,209608
ACN	-1342,197042	-1342,179332	-1342,223935

Os resultados experimentais do espectro de emissão da DMC indicam que ocorre um deslocamento para o vermelho quando aumenta-se a polaridade do solvente, isso significa que o solvente estabiliza mais o estado excitado do que o estado fundamental.

Para tentar compreender este resultado é importante analisar o momento de dipolo em diversos estados eletrônicos da DMC. Desde que a interação soluto-solvente seja dominada por interações eletrostáticas e que não haja grandes transferências de cargas durante a transição, quanto maior o momento de dipolo do estado, maior será a interação soluto-solvente [22]. Geralmente quando ocorre um deslocamento para o vermelho o momento de dipolo do estado excitado é maior que o do estado fundamental e dessa forma esperamos observar este comportamento para a DMC.

Estima-se que o momento de dipolo do estado excitado da DMC seja 4,9 D maior que o do estado fundamental [65], porém muito é discutido sobre a melhor forma de obter o valor do momento de dipolo do estado excitado. A maioria das técnicas é baseada em análise do solvatocromismo [79, 89]. Por outro lado, é possível obter estes valores através de cálculos utilizando o método teóricos.

Embora a DFT seja uma teoria originalmente desenvolvida para a densidade do estado fundamental, têm havido recentes desenvolvimentos preocupados com estados excitados. Um destes foi realizado por Scalmani *et al* [56] onde através da variação da matriz densidade associada com o operador de um elétron é possível obter o momento de dipolo de estados excitados.

Vários trabalhos têm sido realizados com o objetivo de apontar os funcionais e funções bases mais promissores nesta propriedade. Não é aconselhado utilizar funcionais puros para o cálculo do momento de dipolo de estados excitados e que o tamanho do conjunto de funções base tem grande influência nesta propriedade mesmo para o estado fundamental [68, 77, 90, 91]. Por este motivo, utilizamos em nossos cálculos o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p) em combinação com diferentes funcionais DFT.

Os funcionais sem correções de longo alcance apresentaram sérias dificuldades no cálculo do momento de dipolo dos estados excitados apresentando valores extremamente elevados e nos fizeram desconsiderá-los para este estudo. O funcional LC-wPBE não está implementado para este tipo de cálculo nos programas utilizados.

Destacamos o desempenho dos funcionais CAM-B3LYP e WB97XD e apresentamos na Tabela 3.9 os momentos de dipolo calculados em vários estados eletrônicos e em diferentes geometrias. A notação adotada μ_{α}^{β} representa o momento de dipolo do estado eletrônico α calculado na geometria de mínimo do estado eletrônico β . O estado 0 representa o estado fundamental. Para ambos os funcionais, os resultados obtidos para o estado eletrônico fundamental nas diferentes geometrias apresentaram a mesma tendência em vácuo, ciclohexano e acetonitrila. Os valores dos momentos de dipolo de diferentes estados eletrônicos calculados no estado fundamental seguem a seguinte ordem crescente: μ_0^0 , $\mu_0^{S_2}$, $\mu_0^{S_1}$ e $\mu_0^{T_1}$ enquanto que os valores obtidos para estados excitados seguem $\mu_{S_2}^{S_2}$, $\mu_{S_1}^{S_1}$ e $\mu_{T_1}^{T_1}$ também em valores crescentes.

Considerando que a emissão é obtida por transições do estado S_1 e que o tempo de vida deste estado é suficientemente longo para a relaxação estrutural do solvente, podemos dizer que a variação do momento de dipolo obtido em experimentos é a diferença $\mu_{S_1}^{S_1} - \mu_0^0$. Os resultados mostraram que o dipolo do estado excitado é maior que o do estado fundamental entre 3,28 (4,51) e 3,37 (4,64) D para ciclohexano (acetonitrila) dependendo do funcional adotado, em boa concordância com a estimativa experimental de 4,9 D [65].

Tabela 3.9 – Momento de dipolo da DMC em diferentes estados eletrônicos e geometrias. A notação μ_{α}^{β} representa o momento de dipolo do estado α calculado na geometria do estado β . Todos os valores estão em Debye.

Método		μ_0^0	$\mu_0^{S_1}$	$\mu_0^{S_2}$	$\mu_0^{T_1}$	$\mu_{S_1}^{S_1}$	$\mu_{S_2}^{S_2}$	$\mu_{T_1}^{T_1}$	$\Delta(\mu_{S_1}^{S_1} - \mu_0^0)$
CAM-B3LYP	VAC	3,27	4,42	3,86	4,47	5,03	1,88	6,48	1,76
	CHX	3,69	4,85	4,53	5,11	7,06	8,45	6,38	3,37
	ACN	4,34	5,56	5,42	6,01	8,98	9,74	6,57	4,64
WB97XD	VAC	3,28	4,44	3,86	4,47	5,02	1,91	5,41	1,74
	CHX	3,70	4,84	4,53	5,10	6,98	3,27	5,56	3,28
	ACN	4,34	5,54	5,41	5,97	8,85	9,17	6,13	4,51

Os resultados obtidos dos momentos de dipolo estão próximos dos valores experimentais e corroboram com o deslocamento para o vermelho no espectro de fluorescência [64–66]. A seguinte análise deve ser realizada: se a variação do momento de dipolo devido aos efeitos

de solventes no estado fundamental for maior que a variação no estado excitado, espera-se que o estado fundamental estabilize mais que o estado excitado e ocorra um aumento da energia de transição. Por outro lado, se a variação do dipolo do estado excitado for maior que a do estado fundamental, espera-se uma redução da energia de transição.

Através da análise destes resultados, podemos sugerir que o espectro de fosforescência da DMC, se existir, deve sofrer um deslocamento para o azul. Este deslocamento deverá ser pequeno pois a diferença entre os dipolos dos estados fundamental e excitado é pequena para os tripletos. Na próxima seção iremos abordar especificadamente as energias de emissão envolvidas nas geometrias estudadas neste trabalho.

3.4 Energias de Emissão

Como última etapa deste trabalho, o cálculo da energia de emissão da DMC é necessário para obter o deslocamento Stokes. As energias de emissão foram obtidas utilizando a metodologia TD-DFT juntamente com o PCM, quando considerado os efeitos dos solventes, para os três estados excitados (S_1 , S_2 e T_1). A metodologia TD-DFT para o cálculo da energia de emissão tem crescido nos últimos anos e está sendo utilizada e testada para diversos sistemas e vem apresentando resultados satisfatórios [92–95].

Para obter os espectros de emissão da DMC, calculamos as energias de transição como verticais. Estes cálculos são realizados considerando a diferença de energia entre os estados eletrônicos fundamental e excitado computadas através da TD-DFT. Para incluir os efeitos de solventes, a aproximação PCM adiciona um ou dois termos de resposta a polarização do soluto: o primeiro termo representa uma polarização eletrônica do solvente que é um processo rápido e é chamado de *não equilíbrio*. Por outro lado, existe um termo de polarização lenta que representa o movimento das moléculas do solvente e quando utilizado diz-se que realizamos um cálculo com o PCM em *equilíbrio*. O termo de *não equilíbrio* é necessário para o cálculo em *equilíbrio*. Dessa forma, obtivemos essas energias de emissão em vácuo e em solvente utilizando a geometria resultante do cálculo de otimização do estado excitado e quando aplicável o PCM em *equilíbrio* [96]. Para evitar efeitos espúrios nos resultados, utilizamos o mesmo conjunto de funções base que no cálculo do espectro de absorção (6-311++G(2d,2p)) e os mesmos funcionais já mencionados nas sessões anteriores.

Atualmente outras propostas têm sido realizadas para o cálculo da energia de emissão como o TD-DFT corrigido [97] e a solvatação através de um procedimento cíclico chamado

pelos autores de *Estado Específico (State Specific)* [98]. Ambas propostas buscam uma forma de melhor representar a interação do contínuo PCM com o estado eletrônico excitado.

Antes de iniciar a apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, apresentamos alguns dados experimentais. Na Figura 3.11 mostramos dois espectros extraídos de Barik e Priyadarsini [65] (painel a)) e de Nardo *et al* [66] (painel b)). Com o aumento da polaridade do solvente observa-se que o espectro de emissão é deslocado para o vermelho, correspondendo a transições envolvendo orbitais do tipo π . Interessante notar que para o solvente ciclohexano existe dois picos de emissão, onde a intensidade do primeiro pico (450 nm) é menor que o do segundo (479 nm) no painel a) enquanto que no painel b) ocorre o contrário, o segundo pico (473 nm) é menos intenso que o primeiro (445 nm). Esta estrutura de duplos picos se mantém em misturas de ciclohexano com tetrahidrofurano indicando que a DMC apresenta peculiaridades para o solvente ciclohexano. Para outros solventes essas estruturas de duplo pico não apareceram.

Embora haja essa divergência na intensidade relativa da emissão entre os trabalhos, eles apresentaram boa concordância na localização dos máximos. Em acetonitrila o valor máximo da emissão está localizado em 517 nm segundo Barik e Priyadarsini [65] e em 521 nm segundo Nardo *et al* [66]. Observamos através dos resultados de outros solventes que o pico na região de 450 nm presente em ciclohexano deixa de existir, isso significa que o pico mais intenso observado no painel b) será suprimido. O deslocamento espectral experimental devido aos efeitos dos solventes entre ciclohexano (considerando o segundo pico) e acetonitrila é de 0,19 eV em a) e de 0,24 eV em b). Mais adiante na presente seção apresentamos na Tabela 3.13 uma adaptação dos valores experimentais dos máximos obtidos em diversos solventes.

Apresentamos na Tabela 3.10 os valores teóricos obtidos das energias de emissão dos estados S_1 , S_2 e T_1 em vácuo, ciclohexano e acetonitrila. O funcional LC-wPBE apresenta sérias dificuldades no cálculo das energias dos tripletos, resultando em estados excitados abaixo do estado fundamental que foram desconsiderados das análises. Para a energia dos singletos o funcional LC-wPBE apresentou resultados comparáveis com os outros funcionais. Outro funcional que apresentou dificuldades no cálculo dos tripletos foi o BHandHLYP e seus resultados também foram desconsiderados. A correlação encontrada com CIS(D) reduziu a energia de transição para os estados singletos em aproximadamente 0,5 eV enquanto que para os estados tripletos a energia de transição foi aumentada em aproximadamente 0,6 eV.

Figura 3.11 – Espectros UV-VIS experimentais da DMC. a) Espectros de absorção e fluorescência normalizadas da DMC em tetrahydrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN) e ciclohexano (CHX), extraído de [65]. b) Espectros de emissão da DMC em ciclohexano, acetona, DMSO e metanol, extraído de [66].

A análise das transições mostrou que os orbitais envolvidos na emissão da DMC são do tipo π para todos os estados estudados. Este resultado geralmente indica que devemos esperar um desvio para o vermelho quando aumentado a polaridade do solvente. Lembramos aqui que a característica dos orbitais não é a única contribuição no deslocamento espectral, se voltarmos aos resultados dos momentos de dipolo do estado tripleto (ver Tabela 3.9) veremos que os valores calculados no estados eletrônico fundamental são maiores que os obtidos para o estado eletrônico excitado na geometria do estado excitado e dessa forma esperamos que ocorra um deslocamento para o azul dos estados tripletos mesmo sendo os orbitais do tipo π .

Tabela 3.10 – Energias de emissão dos dois primeiros estados excitados singletos (S_1 e S_2) e do primeiro estado excitado tripleto (T_1). Os valores estão em eV.

Método	S_1			S_2			T_1		
	VAC	CHX	ACN	VAC	CHX	ACN	VAC	CHX	ACN
B3LYP	2,50	2,46	2,24	3,05	2,94	2,75	1,23	1,30	1,37
O3LYP	2,28	2,34	2,13	2,82	2,71	2,54	1,31	1,36	1,41
PBE0	2,63	2,55	2,32	3,21	3,08	2,88	1,09	1,18	1,28
BHandHYP	3,07	2,85	2,62	3,84	3,68	3,42	-	-	-
CAM-B3LYP	3,04	2,81	2,58	3,71	3,64	3,37	0,86	0,98	1,12
LC-wPBE	3,28	3,05	2,82	3,88	3,92	3,69	-	-	-
WB97XD	3,10	2,87	2,64	3,68	3,72	3,46	0,97	1,08	1,21
CIS	3,75	-	-	4,71	-	-	1,41	-	-
CIS(D)	3,21	-	-	4,15	-	-	2,02	-	-

Como esperado, o estado tripleto apresenta menor energia de transição e o estado S_2 o maior valor independentemente do funcional utilizado. Também notamos que os estados singletos sofreram um deslocamento para o vermelho quando aumentado a polaridade do solvente,

enquanto que os estados tripleto foram deslocados para o azul. Esses resultados confirmam a expectativa obtida durante a análise dos momentos de dipolo na seção anterior. O estado tripleto sofreu pouca variação quando aumentada a polaridade do solvente, corroborando com os valores obtidos para a CURC [75].

Essencialmente os orbitais são similares aos obtidos na absorção, exceto para os casos onde ocorrem as torções nos anéis. Apresentamos na Figura 3.12 os orbitais envolvidos nas transições do S_1 em vácuo e S_2 em ciclohexano e em acetonitrila calculados com CAM-B3LYP, para uma comparação direta com os orbitais das absorções (Figura 3.8). Os outros funcionais apresentaram resultados similares e dispensamos a apresentação das figuras. Para a transição do S_1 em vácuo vemos uma grande transferência de carga no anel que sofreu a torção enquanto que em ciclohexano essa transferência é menor e quase não ocorre em acetonitrila. Os orbitais encontrados são similares aos obtidos no espectro de absorção.

Figura 3.12 – Orbitais envolvidos nas emissões dos estados S_1 em vácuo e S_2 em ciclohexano e em acetonitrila. Cálculo realizados com CAM-B3LYP/6-311++G(2d,2p). Os orbitais foram plotados com isodensidade igual a 0,02.

O espectro de fluorescência foi obtido através da convolução de uma Lorentziana (ver Equação (3-2)) considerando as energias de emissão dos estados S_1 e S_2 de forma semelhante ao procedimento realizado para o espectro de absorção. O máximo obtido na convolução do espectro corresponde ao valor da energia de emissão do estado S_1 , o que era esperado já que somente dois valores foram considerados e que a força do oscilador do estado S_2 é pequena comparada com a do estado S_1 . Podemos ver os espectros de emissão para os diferentes funcionais na Figura 3.13, também apresentamos uma adaptação dos gráficos experimentais no último painel da mesma figura.

Figura 3.13 – Espectros de emissão teóricos calculados com PCM-TD-DFT/6-311++G(2d,2p), no último painel o resultado experimental adaptado de [65] (CHX^1) e de [66] (CHX^2).

Na Tabela 3.11 apresentamos os valores máximos obtidos dos espectros de fluorescência teóricos, os erros em relação aos valores experimentais e o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila. Vemos uma ótima concordância dos valores teóricos com os experimentais, o melhor resultado foi com o funcional PBE0 que apresentou um desvio negativo de apenas 0,04 eV enquanto que o pior resultado foi para o funcional LC-wPBE com um desvio positivo de 0,46 eV. Excluindo estas duas exceções, os funcionais apresentaram desvios absolutos entre 0,13 eV e 0,28 eV quando comparados com os dois valores experimentais disponíveis. Analisando o funcional CAM-B3LYP vemos que ele apresentou desvios dos valores experimentais entre 0,19 eV e 0,22 eV que representa um erro menor que 9% indicando que nossos resultados mimetizam as observações experimentais das energias de emissão.

O deslocamento espectral, que nesta discussão representa a diferença entre os valores obtidos em ciclohexano e acetonitrila, foi calculado entre 0,21 eV e 0,23 eV dependendo do funcional. Mostrando uma excelente concordância com os valores experimentais (0,19 eV e 0,24 eV). Apesar desta boa concordância com os máximos e com os deslocamentos experimentais, claramente não conseguimos representar a estrutura de duplo pico para o ciclohexano em nossos estudos.

Tabela 3.11 – Valores máximos dos espectros teóricos e experimentais, erro relativo aos valores experimentais e o deslocamento espectral entre os solventes ciclohexano e acetonitrila. ^a obtido de [65] e ^b de [66]. Os valores estão em eV.

Método	Máximo		$\Delta(\text{TEO-EXP})$		$\Delta(\text{CHX-ACN})$
	CHX	ACN	CHX	ACN	
B3LYP	2,46	2,24	-0,13 (-0,16)	-0,16 (-0,14)	0,22
O3LYP	2,34	2,13	-0,25 (-0,28)	-0,27 (-0,25)	0,21
PBE0	2,55	2,32	-0,04 (-0,07)	-0,08 (-0,06)	0,23
BHandHYP	2,85	2,62	0,26 (0,23)	0,22 (0,24)	0,23
CAM-B3LYP	2,81	2,58	0,22 (0,19)	0,18 (0,20)	0,23
LC-wPBE	3,05	2,82	0,46 (0,43)	0,42 (0,44)	0,23
WB97XD	2,87	2,64	0,28 (0,25)	0,24 (0,26)	0,23
Exp	2,59 ^a (2,62) ^b	2,40 ^a (2,38) ^b	-	-	0,19 ^a (0,24) ^b

Na Figura 3.14 apresentamos um diagrama dos níveis de energia dos diferentes estados excitados estudados em função dos solventes. Este diagrama reproduz os dados da Tabela 3.10 para os funcionais PBE0, que apresentou o melhor desempenho na emissão e CAM-B3LYP cujo desempenho obteve destaque no cálculo do espectro de absorção. Estes resultados ilustram os efeitos dos solventes, mostrando o deslocamento para o azul dos estados tripletos (linhas tracejadas) e o deslocamento para o vermelho dos estados singletos (linhas contínuas).

Figura 3.14 – Diagrama dos níveis de energia de emissão da DMC em vácuo, ciclohexano e acetonitrila para os dois primeiros estados excitados singletos e para o primeiro estado excitado tripleto calculados com os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP.

O principal objetivo deste trabalho é calcular o deslocamento Stokes, que nada mais é do que a diferença entre a energia de absorção e emissão. Assumimos que o tempo de vida é suficientemente longo para que o soluto relaxe no estado excitado e emita nessa nova configuração. Um deslocamento Stokes pequeno significa que houve pouca variação estrutural e/ou eletrônica neste estado. Há também variação na interação com o solvente. Caso contrário, podemos dizer que houve variação significativa na estrutura do soluto.

Tabela 3.12 – Deslocamento Stokes obtidos para os diversos funcionais. Os valores estão em eV.

Método	Deslocamento Stokes		$\Delta(\text{TEO-EXP})$	
	CHX	ACN	CHX	ACN
B3LYP	0,21	0,36	-0,22 (-0,19)	-0,20 (-0,22)
O3LYP	0,18	0,32	-0,25 (-0,22)	-0,24 (-0,26)
PBE0	0,23	0,39	-0,20 (-0,17)	-0,17 (-0,19)
BHandHYP	0,32	0,48	-0,11 (-0,08)	-0,08 (-0,10)
CAM-B3LYP	0,31	0,48	-0,12 (-0,09)	-0,08 (-0,10)
LC-wPBE	0,37	0,54	-0,06 (-0,03)	-0,02 (-0,04)
WB97XD	0,32	0,49	-0,11 (-0,08)	-0,07 (-0,09)
Exp	0,43 (0,40)	0,56 (0,58)	-	-

Apresentamos na Tabela 3.12 os valores do deslocamento Stokes obtidos em ciclohexano e em acetonitrila para os diferentes funcionais utilizados em nosso trabalho. O funcional que obteve valores mais próximos foi o LC-wPBE com um erro de 0,02 a 0,06 eV dependendo

do solvente em questão. Porém, lembramos que este funcional apresentou valores insatisfatórios tanto para absorção quanto para a emissão com erros da ordem de 0,4 eV. Dentro dos funcionais utilizados, destacamos o funcional CAM-B3LYP que apresentou melhor coerência entre os valores de absorção e emissão e apresentou um erro de no máximo 0,12 eV para o deslocamento Stokes.

Apresentamos na Tabela 3.13 uma adaptação dos resultados experimentais para diversos solventes. Incluímos os valores dos máximos de absorção, dos máximos de emissão e dos deslocamento Stokes obtidos de [65, 66].

Tabela 3.13 – Valores máximos experimentais na absorção e emissão e deslocamento Stokes em diferentes solventes adaptados de: a) – Barik [65] e b) – Nardo [66]. $\text{CHX}_x\text{THF}_y = x\%$ de CHX e $y\%$ de THF em porcentagem v/v. ⁺ Para o cálculo do deslocamento Stokes foi utilizado o pico mais intenso.

Solvente	λ_{abs}^{max} (nm)	λ_{flu}^{max} (nm)	$\Delta\nu$ (eV)
a)			
CHX	410	479, 450	0,43 ⁺
CHX ₉₀ THF ₁₀	413	482, 454	0,43 ⁺
CHX ₈₀ THF ₂₀	413	487, 458	0,46 ⁺
CHX ₆₀ THF ₄₀	416	491, 466	0,46 ⁺
CHX ₄₀ THF ₆₀	416	494, 471	0,47 ⁺
CHX ₂₀ THF ₈₀	418	497, 471	0,47 ⁺
THF	420	505	0,50
DMSO	427	527	0,55
NNDMF ^a	425	520	0,53
ACN	419	517	0,56
b)			
Ciclohexano	410, 432	505, 473, 445	0,40
Clorofórmio	421	492	0,42
Acetato de Etila	418	492	0,45
Acetona	419	510	0,53
Acetonitrila	419	521	0,58
Dimetilformamida	423	522	0,56
DMSO	429	530	0,55
Isopropanol	421	534	0,62
Etanol	421	542	0,66
Metanol	417	554	0,74
Etileno glicol	428	562	0,69

^a Abreviação de N, N' dimetilformamida.

Para finalizarmos as discussões sobre os resultados obtidos podemos resumir o trabalho através da Figura 3.15 onde apresentamos em um diagrama as energias de absorção e emissão dos estados estudados em vácuo e em solventes ciclohexano e acetonitrila. As setas indicam o

sentido da transição (absorção quando subindo e emissão quando descendo). As absorções ocorrem a partir do estado fundamental de mínima energia. As energias de absorção sofrem um desvio para o vermelho como é esperado para transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, pela análise dos momentos de dipolo e observado experimentalmente. Note que as geometrias dos estados excitados são diferentes para cada estado. Quando observamos os efeitos dos solventes nas emissões vemos que os estados singletos sofrem um desvio para o vermelho e o estado tripleto um desvio para o azul como foi predito ao analisar os cálculos dos momentos de dipolo dos estados excitados. Os cálculos apresentados na Figura 3.15 foram obtidos com o funcional B3LYP pois este foi o funcional utilizado para o cálculo das geometrias de mínima energia.

Figura 3.15 – Diagrama dos níveis de energia de absorção e emissão calculados com B3LYP/6-311++G(2d,2p) em vácuo, ciclohexano e acetonitrila. As energias de absorção têm em comum o estado fundamental de mínimo enquanto que a emissão ocorre em geometrias diferentes para cada estado e por consequência atingem diferentes valores no estado fundamental.

Capítulo 4.

Sumário e Conclusões

O objetivo principal deste trabalho era o estudo teórico da absorção e emissão da molécula *Dimethoxy Curcumin* em dois solventes, ciclohexano e acetonitrila, e o cálculo do respectivo deslocamento Stokes (diferença entre energia de absorção e emissão). Para atingir tal objetivo foram necessários alguns passos intermediários e fizemos uso de diferentes métodos para verificar a consistência dos resultados.

Iniciamos nossos estudos buscando a estrutura de mínima energia do estado fundamental em vácuo utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de funções base 6-31+G(d,p). Também realizamos cálculos com o método perturbativo MP2 e testamos o conjunto de funções base 6-311++G(2d,2p). Verificamos que os resultados obtidos com B3LYP/6-31+G(d,p) apresentam as mesmas tendências do método MP2 e as funções base utilizadas foram suficientes para representar resultados obtidos com conjuntos maiores. Consideramos a existência de diversos isômeros e calculamos a energia relativa, a barreira rotacional e a fração de população. Re-otimizamos as geometrias considerando os efeitos de solventes com o *Modelo Contínuo Polarizável* e refizemos os cálculos de estabilidade relativas utilizando também a energia livre de solvatação.

Em concordância com resultados experimentais observamos a existência dominante do tautômero keto-enol. Os efeitos de solventes ocasionaram uma menor separação entre as energias dos isômeros quando comparados em vácuo, porém não foram suficientes para alterar o isômero mais estável. Nossos resultados mostraram que a diferença de energia livre entre os tautômeros keto-enol e diketo é da ordem de 8 kcal/mol enquanto que os diferentes isômeros da forma keto-enol apresentam diferenças de energia livre menores que 0,5 kcal/mol em solução. Estes resultados sugerem que a superposição destes isômeros deve contribuir em propriedades eletrônicas. As geometrias obtidas mostraram que o tautômero keto-enol tem estrutura essencialmente planar enquanto que o tautômero diketo apresentou uma estrutura fora do plano.

Para o cálculo do espectro de absorção da *Dimethoxy Curcumin* utilizamos a metodologia TD-DFT com diversos funcionais e também com o método pós Hartree-Fock, CIS(D). Em

todos os resultados preservou-se a tendência de reduzir a energia de transição (deslocamento para o vermelho) quando aumentado a polaridade do solvente, de tal forma que o deslocamento espectral calculado entre ciclohexano e acetonitrila encontrado (0,06 eV) foi equivalente ao experimental (0,06 eV). Quando comparamos os valores dos máximos teóricos com os experimentais o funcional CAM-B3LYP destacou-se dos demais com um erro de apenas 0,1 eV em relação ao valor do máximo experimental.

Obtivemos as estruturas de mínima energia de três estados excitados, sendo dois singletos e um tripleto. Nossos resultados mostraram pouca variação geométrica quando comparadas com as geometrias obtidas no estado fundamental. O primeiro estado singlete em vácuo apresentou uma torção de 12° em de um anel em relação a estrutura planar do restante da molécula. Com as geometrias obtidas calculamos o momento de dipolo em diferentes estados e buscamos além dos valores numéricos uma forma de compreender os efeitos de solventes nos diferentes estados da *Dimethoxy Curcumin*. Mostramos que para os estados singletos a interação soluto-solvente é maior no estado excitado enquanto que nos estados tripletos essa interação é maior para o estado fundamental.

Com as geometrias dos estados excitados realizamos os cálculos para a obtenção das energias de emissão utilizando o método TD-DFT tanto em vácuo quanto em solução através da aproximação PCM. Dentre os diversos funcionais utilizados o que apresentou melhor desempenho foi o PBE0 com um erro entre 0,04 a 0,08 eV em relação aos valores experimentais, enquanto que o funcional CAM-B3LYP apresentou erros de até 0,22 eV. Porém quando analisado o deslocamento espectral devido aos efeitos de solventes vimos que todos os funcionais apresentaram boa concordância com o deslocamento experimental, onde os deslocamentos teóricos foram encontrados em 0,23 eV e os experimentais em 0,19 e 0,24 eV. Já para o deslocamento Stokes, se considerarmos somente os valores obtidos das diferenças de energias teremos o funcional LC-wPBE melhor descrevendo o experimento, porém este funcional apresentou erros da ordem de 0,4 eV tanto na absorção quanto na emissão e isso nos deixa desconfortáveis sobre sua eficiência para a descrição do espectro da *Dimethoxy Curcumin*. Nossos resultados indicam o funcional CAM-B3LYP como o melhor funcional para descrever as propriedades espectroscópicas da *Dimethoxy Curcumin*, representando com melhor precisão os deslocamentos espectrais e os máximos experimentais. A diferença teórico-experimental para o deslocamento Stokes do funcional CAM-B3LYP é de apenas 0,12 eV.

Nossos resultados também mostraram que o estado tripleto sofreu um aumento na energia de transição com o aumento da polaridade do solvente. Esta análise é importante pois a

citotoxicidade pode estar relacionada com a geração de oxigênios reativos que podem ser formados através de decaimentos do estado tripleto da *Dimethoxy Curcumin*.

Nosso trabalho apresentou bons resultados quando comparados com dados experimentais. Porém esses estudos iniciais abrem a possibilidade de melhorias e de novas pesquisas. A metodologia TD-DFT para o cálculo das energias de emissão apresentou bons resultados porém não foi capaz de reproduzir a estrutura de duplo pico observado no espectro de emissão em ciclohexano. Novas questões surgiram como: i) qual o mecanismo envolvido na emissão de duplo pico observada em ciclohexano e ausente em outros solventes? ii) será que a solvatação PCM com uso de TD-DFT é suficiente para descrever a energia de emissão? Outras tantas questões deverão surgir ainda. Para responder essas e outras perguntas serão necessários mais estudos como por exemplo a utilização de métodos explícitos de solventes, uma análise mais profunda sobre a dinâmica dos estados excitados, calcular o acoplamento *spin-órbita* para compreender a formação de oxigênios reativos. Estas são algumas possibilidades para um melhor entendimento sobre a natureza da interação soluto-solvente da *Dimethoxy Curcumin* tanto no estado fundamental quanto nos estados excitados.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Benzie, *Herbal medicine: biomolecular and clinical aspects*. CRC Press, 2011.
- [2] O. P. Sharma, "Antioxidant activity of curcumin and related compounds", *Biochem. Pharmacol.*, vol. 25, no. 15, p. 1811, (1976).
- [3] S. M. Khopde, K. I. Priyadarsini, P. Venkatesan, M. N. A. Rao, "Free radical scavenging ability and antioxidant efficiency of curcumin and its substituted analogue", *Biophys. Chem.*, vol. 80, no. 2, p. 85, (1999).
- [4] K. I. Priyadarsini, D. K. Maity, G. H. Naik, M. S. Kumar, M. K. Unnikrishnan, J. G. Satav, H. Mohan, "Role of phenolic O-H and methylene hydrogen on the free radical reactions and antioxidant activity of curcumin", *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 35, no. 5, p. 475, (2003).
- [5] A. Banerjee, A. Kunwar, B. Mishra, K. I. Priyadarsini, "Concentration dependent antioxidant/pro-oxidant activity of curcumin", *Chem. Biol. Interact.*, vol. 174, no. 2, p. 134, (2008).
- [6] Y.-M. Sun, H.-Y. Zhang, D.-Z. Chen, C.-B. Liu, "Theoretical Elucidation on the Antioxidant Mechanism of Curcumin: A DFT Study", *Org. Lett.*, vol. 4, no. 17, p. 2909, (2002).
- [7] C. F. Chignell, P. Bilskj, K. J. Reszka, A. G. Motten, R. H. Sik, T. A. Dahl, "Spectral and photochemical properties of curcumin", *Photochem. Photobiol.*, vol. 59, no. 3, p. 295, (1994).
- [8] A. Goel, A. B. Kunnumakkara, B. B. Aggarwal, "Curcumin as 'Curecumin': from kitchen to clinic.", *Biochem. Pharmacol.*, vol. 75, no. 4, p. 787, (2008).
- [9] K. Balasubramanian, "Molecular Orbital Basis for Yellow Curry Spice Curcumin's Prevention of Alzheimer's Disease", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 10, p. 3512, (2006).
- [10] K. I. Priyadarsini, "Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells", *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 10, no. 2, p. 81, (2009).
- [11] A. B. Hegge, E. Bruzell, S. Kristensen, H. H. Tønnesen, "Photoinactivation of *Staphylococcus epidermidis* biofilms and suspensions by the hydrophobic photosensitizer curcumin – Effect of selected nanocarrier: Studies on curcumin and curcuminoides XLVII", *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 47, no. 1, p. 65, (2012).
- [12] H. Ohtsu, Z. Xiao, J. Ishida, M. Nagai, H.-K. Wang, H. Itokawa, C.-Y. Su, C. Shih, T. Chiang, E. Chang, M.-Y. Tsai, C. Chang, K.-H. Lee, "Antitumor Agents. 217.

- Curcumin Analogues as Novel Androgen Receptor Antagonists with Potential as Anti-Prostate Cancer Agents”, *J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 23, p. 5037, (2002).
- [13] L. Lin, Q. Shi, A. K. Nyarko, K. F. Bastow, C.-C. Wu, C.-Y. Su, C. C.-Y. Shih, K.-H. Lee, “Antitumor agents. 250. Design and synthesis of new curcumin analogues as potential anti-prostate cancer agents.”, *J. Med. Chem.*, vol. 49, no. 13, p. 3963, (2006).
- [14] M. W. Amolins, L. B. Peterson, B. S. J. Blagg, “Synthesis and evaluation of electron-rich curcumin analogues.”, *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 17, no. 1, p. 360, (2009).
- [15] J. G. Kirkwood, “Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions”, *J. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 7, p. 351, (1934).
- [16] L. Onsager, “Electric moments of molecules in liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, p. 1486, (1936).
- [17] O. Tapia, O. Goscinski, “Self-consistent reaction field theory of solvent effects”, *Mol. Phys.*, vol. 29, no. 6, p. 1653, (1975).
- [18] A. Warshel, M. Levitt, “Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme.”, *J. Mol. Biol.*, vol. 103, p. 227, (1976).
- [19] M. F. Ruiz-Lopez, “Combined QM/MM calculations in chemistry and biochemistry”, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 632, p. 1, (2003).
- [20] S. Canuto, K. Coutinho, “From hydrogen bond to bulk: Solvation analysis of the $n \rightarrow \pi^*$ transition of formaldehyde in water”, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 77, no. 1, p. 192, (2000).
- [21] K. Coutinho, S. Canuto, “Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the $n \rightarrow \pi^*$ shift of formaldehyde in water”, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 20, p. 9132, (2000).
- [22] S. Canuto, Ed., *Solvation Effects on Molecules and Biomolecules: Computational Methods and Applications (Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics)*. Springer, 2008.
- [23] N. H. Morgon, K. Coutinho, Eds., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [24] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [25] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, 1996.
- [26] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 1999.

- [27] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001.
- [28] J. Slater, "The Theory of Complex Spectra", *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 10, p. 1293, (1929).
- [29] C. C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, no. 2, p. 69, (1951).
- [30] P. O. Löwdin, "Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects", *Phys. Rev.*, vol. 97, p. 1509, (1955).
- [31] B. O. Roos, "The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations," in *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2*, vol. 69, , 1987.
- [32] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fulscher, P. A. Malmqvist, L. SerranoAndres, K. Pierloot, M. Merchán, "Multiconfigurational perturbation theory: Applications in electronic spectroscopy," in *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, vol. 93, , 1996.
- [33] J. Čížek, "On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in UrsellType expansion using quantum-field theoretical methods", *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 11, p. 4256, (1966).
- [34] O. Christiansen, J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch, P. Å. Malmqvist, "On the inherent divergence in the Møller-Plesset series. The neon atom - A test case", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 261, p. 369, (1996).
- [35] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. 864, (1964).
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. 1133, (1965).
- [37] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, 1989.
- [38] N. H. Morgon, R. Custodio, "Teoria do Funcional de Densidade", *Quim. Nova*, vol. 18, p. 44, (1995).
- [39] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, (1988).
- [40] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, p. 785, (1988).

- [41] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, . p. 3865, (1996).
- [42] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 5648, (1993).
- [43] A. J. Cohen, N. C. Handy, "Dynamic correlation", *Mol. Phys.*, vol. 99, p. 607, (2001).
- [44] N. C. Handy, A. J. Cohen, "Left-right correlation energy", *Mol. Phys.*, vol. 99, p. 403, (2001).
- [45] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Can. J. Phys.*, vol. 58, p. 1200, (1980).
- [46] C. Adamo, V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model", *J. Chem. Phys.*, vol. 110, p. 6158, (1999).
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, "Gaussian09." (2009).
- [48] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, "Assessment of a long-range corrected hybrid functional", *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 234109, (2006).
- [49] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, p. 51, (2004).
- [50] J. Da Chai, M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 6615, (2008).
- [51] J. Da Chai, M. Head-Gordon, "Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals", *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 088106, (2008).
- [52] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals", *J. Chem. Phys.*, vol. 107, p. 8554, (1997).
- [53] E. Runge, E. K. U. Gross, "Density-functional theory for time-dependent systems", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 12, p. 997, (1984).

- [54] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, "Time-dependent density functional theory.", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 55, no. 2, p. 427, (2004).
- [55] C. Bistafa, "Efeito de Solvente no Espectro de Absorção da 5-Fluorouracil. Análise de Diferentes Procedimentos Teóricos.", USP, 2011.
- [56] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, "Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model.", *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 9, p. 94107, (2006).
- [57] J.-L. Rivail, D. Rinaldi, "A quantum chemical approach to dielectric solvent effects in molecular liquids", *Chem. Phys.*, vol. 18, p. 233, (1976).
- [58] C. Böttcher, *Theory of Electronic Polarization*. Elsevier, 1973.
- [59] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects", *Chem. Phys.*, vol. 55, no. 1, p. 117, (1981).
- [60] J. C. Slater, "Atomic shielding constants", *Phys. Rev.*, vol. 36, p. 57, (1930).
- [61] S. F. Boys, "Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 200, . p. 542, (1950).
- [62] R. Benassi, E. Ferrari, S. Lazzari, F. Spagnolo, M. Saladini, "Theoretical study on Curcumin: A comparison of calculated spectroscopic properties with NMR, UV-vis and IR experimental data", *J. Mol. Struct.*, vol. 892, p. 168, (2008).
- [63] L. Shen, H.-F. Ji, "Theoretical study on physicochemical properties of curcumin.", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 67, p. 619, (2007).
- [64] P. Galer, A. Golobič, J. Koller, B. Košmrlj, B. Sket, "Structures in solid state and solution of dimethoxy curcuminoids: regioselective bromination and chlorination.", *Chem. Cent. J.*, vol. 7, no. 1, p. 107, (2013).
- [65] A. Barik, K. I. Priyadarsini, "Solvent dependent photophysical properties of dimethoxy curcumin", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 105, p. 267, (2013).
- [66] L. Nardo, A. Andreoni, M. Bondani, M. Másson, T. Haukvik, H. H. Tønnesen, "Studies on curcumin and curcuminoids. XLVI. Photophysical properties of dimethoxycurcumin and bis-dehydroxycurcumin.", *J. Fluoresc.*, vol. 22, no. 2, p. 597, (2012).
- [67] P. Bong, "Spectral and photophysical behaviors of curcumin and curcuminoids", *Bull. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 1, p. 81, (2000).

- [68] C. A. Guido, D. Jacquemin, C. Adamo, B. Mennucci, "On the TD-DFT accuracy in determining single and double bonds in excited-state structures of organic molecules.", *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 51, p. 13402, (2010).
- [69] F. Jasim, F. Ali, "A novel and rapid method for the spectrofluorometric determination of curcumin in curcumin spices and flavors", *Microchem. J.*, vol. 214, p. 209, (1992).
- [70] E. A. Chandross, H. T. Thomas, "The interaction of amine-hydrocarbon exciplexes with small dipolar molecules - stoichiometric complex formation", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 9, no. 5, p. 397, (1971).
- [71] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, "A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model", *J. Chem. Phys.*, vol. 107, p. 3210, (1997).
- [72] A. R. da Cunha, E. L. Duarte, M. T. Lamy, K. Coutinho, "Protonation/deprotonation process of Emodin in aqueous solution and pKa determination: UV/Visible spectrophotometric titration and quantum/molecular mechanics calculations", *Chem. Phys.*, vol. 440, p. 69, (2014).
- [73] C. Párkányi, M. R. Stem-Beren, O. R. Martínez, J.-J. Aaron, M. Bulaceanu-MacNair, A. F. Arrieta, "Solatochromic correlations and ground- and excited-state dipole moments of curcuminoid dyes.", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, p. 1805, (2004).
- [74] A. R. da Cunha, "Estudos teóricos de propriedades estruturais e eletrônicas da molécula emodina em solução," 2009.
- [75] L. Shen, H.-F. Ji, H.-Y. Zhang, "A TD-DFT study on triplet excited-state properties of curcumin and its implications in elucidating the photosensitizing mechanisms of the pigment", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 409, p. 300, (2005).
- [76] D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, "Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules", *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, no. 9, p. 2420, (2009).
- [77] A. D. Laurent, D. Jacquemin, "TD-DFT benchmarks: A review", *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 113, no. 17, p. 2019, (2013).
- [78] S. S. Leang, F. Zahariev, M. S. Gordon, "Benchmarking the performance of time-dependent density functional methods.", *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 10, p. 104101, (2012).
- [79] M. Homocianu, A. Airinei, D. O. Dorohoi, "Solvent Effects on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra", *J. Adv. Res. Phys.*, vol. 2, no. 1, p. 011105, (2011).
- [80] S. G. Chiodo, N. Russo, "DFT spin-orbit coupling between singlet and triplet excited states: A case of psoralen compounds", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 490, p. 90, (2010).

- [81] S. G. Chiodo, M. Leopoldini, “MolSOC: A spin–orbit coupling code”, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 185, no. 2, p. 676, (2014).
- [82] A. D. Quartarolo, S. G. Chiodo, N. Russo, “A TDDFT investigation of bay substituted perylenediimides: absorption and intersystem crossing.”, *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 11, p. 1091, (2012).
- [83] R. Borrelli, S. Ellena, C. Barolo, “Theoretical and experimental determination of the absorption and emission spectra of a prototypical indolenine-based squaraine dye.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 6, p. 2390, (2014).
- [84] Z.-S. Li, C.-G. Min, A.-M. Ren, L.-Y. Zou, Z. Xu, “TDDFT investigation of fluorescence properties of luciferin and oxyluciferin analogs bearing an amino group”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 243, p. 7, (2012).
- [85] T. Huang, L. Yang, C. Zhu, S. H. Lin, “Absorption and fluorescence spectra of the neutral and anionic green fluorescent protein chromophore: Franck–Condon simulation”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 541, p. 110, (2012).
- [86] P. Gasiorski, K. S. Danel, M. Matusiewicz, T. Uchacz, W. Kuźnik, Ł. Piatek, A. V. Kityk, “DFT/TDDFT study on the electronic structure and spectral properties in annulated analogue of phenyl heteroazulene derivative”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 330, (2012).
- [87] A. Eilmes, “A study of TDDFT performance in modeling of spectral changes induced by interactions of ketocyanine dyes with inorganic ions”, *Comput. Theor. Chem.*, vol. 972, p. 32, (2011).
- [88] F. Furche, R. Ahlrichs, “Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties”, *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 16, p. 7433, (2002).
- [89] C. Reichardt, “Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators”, *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 8, p. 2319, (1994).
- [90] T. Pluta, M. Kolaski, M. Medved’, Š. Budzák, “Dipole moment and polarizability of the low-lying excited states of uracil”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 546, p. 24, (2012).
- [91] A. L. Hickey, C. N. Rowley, “Benchmarking quantum chemical methods for the calculation of molecular dipole moments and polarizabilities.”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 20, p. 3678, (2014).
- [92] D. Jacquemin, B. Mennucci, C. Adamo, “Excited-state calculations with TD-DFT: from benchmarks to simulations in complex environments,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 38, . p. 16987, (2011).
- [93] X. Liu, D. Yang, H. Ju, F. Teng, Y. Hou, Z. Lou, “Experimental and PCM/TD-DFT investigation on the absorption and emission spectra of a light emitting material in various solvents”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 503, p. 75, (2011).

- [94] C. Bernini, L. Zani, “Excited state geometries and vertical emission energies of solvated dyes for DSSC: a PCM/TD-DFT benchmark study”, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 9, p. 3925, (2014).
- [95] P. Pla, J. M. Junquera-Hernández, H. J. Bolink, E. Ortí, “Emission energy of azole-based ionic iridium(iii) complexes: a theoretical study.”, *Dalt. Trans.*, , (2014).
- [96] R. Cammi, B. Mennucci, “Linear response theory for the polarizable continuum model”, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 20, p. 9877, (1999).
- [97] S. Chibani, Š. Budzák, M. Medved’, B. Mennucci, D. Jacquemin, “Full cLR-PCM calculations of the solvatochromic effects on emission energies.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 47, p. 26024, (2014).
- [98] M. Caricato, B. Mennucci, J. Tomasi, F. Ingrosso, R. Cammi, S. Corni, G. Scalmani, “Formation and relaxation of excited states in solution: a new time dependent polarizable continuum model based on time dependent density functional theory.”, *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 12, p. 124520, (2006).

ANEXO A. Tabelas do Cálculo do espectro de Absorção

Energias de absorção para os seis primeiros estados singletos excitados da DMC em vácuo. Todos os cálculos foram realizados com TD-DFT/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p).

Tabela A. 1 – Energias de absorção obtidos em vácuo. + as transições do isômero E são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

B3LYP		S ₁ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₂ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₃ $n \rightarrow \pi^*$	S ₄ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₅ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₆ $\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,80	3,12	3,40	3,62	3,81	4,00
	λ (nm)	443	398	364	342	325	310
	f	1,46	0,05	0,00	0,27	0,03	0,05
B	E (eV)	2,82	3,16	3,41	3,66	3,81	3,99
	λ (nm)	440	393	364	339	325	311
	f	1,52	0,07	0,00	0,16	0,04	0,03
C	E (eV)	2,82	3,17	3,41	3,64	3,79	3,99
	λ (nm)	439	391	364	341	327	310
	f	1,54	0,04	0,00	0,21	0,00	0,07
D	E (eV)	2,85	3,21	3,41	3,67	3,80	3,99
	λ (nm)	436	387	364	338	326	311
	f	1,63	0,02	0,00	0,12	0,01	0,05
E ⁺	E (eV)	3,08	3,19	3,22	3,46	3,54	3,61
	λ (nm)	403	389	386	358	350	344
	f	0,38	0,04	0,05	0,00	0,38	0,09
O3LYP		S ₁ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₂ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₃ $n \rightarrow \pi^*$	S ₄ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₅ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₆ $\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,63	2,86	3,17	3,38	3,54	3,74
	λ (nm)	472	434	392	367	350	332
	f	1,22	0,05	0,00	0,40	0,02	0,08
B	E (eV)	2,65	2,90	3,17	3,40	3,54	3,73
	λ (nm)	468	428	391	365	350	332
	f	1,25	0,11	0,00	0,27	0,03	0,09
C	E (eV)	2,66	2,91	3,17	3,39	3,53	3,74
	λ (nm)	467	427	391	366	352	332
	f	1,30	0,03	0,00	0,33	0,00	0,11
D	E (eV)	2,68	2,94	3,17	3,41	3,53	3,73
	λ (nm)	462	421	391	363	351	332
	f	1,39	0,02	0,00	0,22	0,01	0,10

E ⁺	E (eV)	2,81	2,88	2,96	3,25	3,32	3,39
	λ (nm)	441	430	418	381	374	366
	f	0,23	0,04	0,01	0,00	0,42	0,08
PBE0		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,91	3,28	3,50	3,78	3,99	4,16
	λ (nm)	426	378	355	328	311	298
	f	1,57	0,06	0,00	0,21	0,04	0,04
B	E (eV)	2,93	3,32	3,50	3,82	3,99	4,15
	λ (nm)	423	374	354	325	311	298
	f	1,64	0,07	0,00	0,11	0,05	0,02
C	E (eV)	2,93	3,34	3,50	3,80	3,97	4,16
	λ (nm)	423	372	354	326	312	298
	f	1,65	0,05	0,00	0,16	0,00	0,05
D	E (eV)	2,95	3,37	3,50	3,83	3,97	4,15
	λ (nm)	420	368	354	324	312	299
	f	1,74	0,02	0,00	0,07	0,02	0,03
E ⁺	E (eV)	3,22	3,33	3,38	3,55	3,72	3,77
	λ (nm)	385	372	367	350	334	329
	f	0,35	0,19	0,09	0,00	0,31	0,09
BHandHLYP		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,32	3,94	4,17	4,47	4,65	4,73
	λ (nm)	374	315	297	277	267	262
	f	1,96	0,12	0,00	0,03	0,01	0,03
B	E (eV)	3,33	3,96	4,17	4,49	4,65	4,81
	λ (nm)	372	313	297	276	267	258
	f	2,04	0,08	0,00	0,00	0,02	0,05
C	E (eV)	3,33	3,99	4,18	4,48	4,64	4,73
	λ (nm)	372	311	297	277	267	262
	f	2,02	0,11	0,00	0,03	0,01	0,02
D	E (eV)	3,35	4,02	4,18	4,50	4,64	4,82
	λ (nm)	370	309	297	275	267	257
	f	2,11	0,05	0,00	0,00	0,01	0,03
E ⁺	E (eV)	3,77	3,87	3,98	4,08	4,67	4,68
	λ (nm)	329	320	311	304	266	265
	f	0,91	0,17	0,23	0,03	0,06	0,01
CAM-B3LYP		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,27	3,84	3,89	4,36	4,53	4,62
	λ (nm)	379	323	319	285	274	268
	f	1,91	0,00	0,13	0,02	0,01	0,01
B	E (eV)	3,29	3,84	3,92	4,36	4,53	4,69

	λ (nm)	377	323	317	284	274	264
	f	1,98	0,00	0,09	0,00	0,01	0,02
C	E (eV)	3,29	3,84	3,94	4,37	4,53	4,63
	λ (nm)	377	323	315	284	274	268
	f	1,97	0,00	0,11	0,02	0,01	0,02
D	E (eV)	3,30	3,85	3,96	4,37	4,53	4,70
	λ (nm)	376	322	313	284	274	264
	f	2,04	0,00	0,05	0,00	0,01	0,04
E ⁺	E (eV)	3,58	3,73	3,79	3,93	4,52	4,54
	λ (nm)	347	332	327	316	274	273
	f	0,11	0,96	0,02	0,24	0,07	0,03
LC-wPBE		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,57	3,99	4,26	4,69	4,79	4,85
	λ (nm)	348	311	291	264	259	256
	f	2,00	0,00	0,16	0,01	0,00	0,01
B	E (eV)	3,58	3,99	4,27	4,66	4,79	4,97
	λ (nm)	347	311	291	266	259	250
	f	2,07	0,00	0,11	0,01	0,00	0,04
C	E (eV)	3,58	4,00	4,28	4,69	4,81	4,88
	λ (nm)	347	310	290	264	258	254
	f	2,05	0,00	0,13	0,02	0,01	0,03
D	E (eV)	3,59	4,00	4,29	4,66	4,83	4,97
	λ (nm)	346	310	289	266	257	249
	f	2,12	0,00	0,07	0,02	0,01	0,07
E ⁺	E (eV)	3,72	3,89	4,02	4,23	4,78	4,78
	λ (nm)	333	319	308	293	260	259
	f	0,02	0,00	1,15	0,31	0,01	0,01
WB97XD		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,34	3,80	4,00	4,42	4,58	4,67
	λ (nm)	372	326	310	280	271	266
	f	1,95	0,00	0,14	0,01	0,01	0,01
B	E (eV)	3,35	3,81	4,02	4,42	4,58	4,74
	λ (nm)	370	326	309	281	271	262
	f	2,02	0,00	0,09	0,00	0,01	0,04
C	E (eV)	3,35	3,81	4,04	4,43	4,58	4,67
	λ (nm)	370	325	307	280	271	265
	f	2,01	0,00	0,11	0,02	0,01	0,02
D	E (eV)	3,36	3,81	4,05	4,42	4,58	4,75
	λ (nm)	369	325	306	280	270	261
	f	2,08	0,00	0,06	0,01	0,02	0,06
E ⁺	E (eV)	3,56	3,77	3,79	3,99	4,55	4,57
	λ (nm)	348	329	327	311	272	271

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
CIS		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	4,05	4,79	5,41	5,52	5,55	5,60
	λ (nm)	306	259	229	225	224	221
	f	2,30	0,16	0,00	0,01	0,00	0,09
B	E (eV)	4,07	4,82	5,50	5,55	5,71	5,92
	λ (nm)	304	257	226	223	217	210
	f	2,43	0,10	0,00	0,00	0,02	0,00
C	E (eV)	4,07	4,84	5,52	5,56	5,63	5,86
	λ (nm)	305	256	225	223	220	211
	f	2,39	0,14	0,01	0,01	0,06	0,00
D	E (eV)	4,09	4,87	5,50	5,58	5,72	5,92
	λ (nm)	303	255	226	222	217	209
	f	2,54	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
E ⁺	E (eV)	4,49	4,73	4,77	4,96	5,54	5,55
	λ (nm)	276	262	260	250	224	224
	f	1,27	0,39	0,01	0,00	0,00	0,00

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
CIS(D)		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,55	4,30	3,52	4,46	4,54	4,68
	λ (nm)	348	288	352	278	273	265
	f	2,30	0,16	0,00	0,01	0,00	0,09
B	E (eV)	3,57	4,30	4,39	4,54	4,93	5,36
	λ (nm)	347	288	282	273	2,52	231
	f	2,43	0,10	0,00	0,00	0,02	0,00
C	E (eV)	3,57	4,33	4,46	4,59	4,70	5,31
	λ (nm)	347	286	278	270	264	233
	f	2,39	0,14	0,01	0,01	0,06	0,00
D	E (eV)	3,58	4,33	4,39	4,62	4,93	5,35
	λ (nm)	347	289	282	268	252	231
	f	2,54	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
E ⁺	E (eV)	4,11	4,30	3,58	3,79	4,53	4,54
	λ (nm)	301	288	346	327	274	273
	f	1,27	0,39	0,01	0,00	0,00	0,00

Tabela A. 2 – Energias de absorção obtidas em ciclohexano. ⁺ as transições do isômero E são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
B3LYP		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,64	3,01	3,45	3,54	3,75	3,92
	λ (nm)	469	411	359	350	331	316
	f	1,62	0,07	0,00	0,28	0,02	0,08
B	E (eV)	2,66	3,05	3,46	3,57	3,75	3,94

	λ (nm)	465	407	359	347	331	315
	f	1,71	0,07	0,00	0,16	0,04	0,05
C	E (eV)	2,67	3,06	3,46	3,56	3,73	3,93
	λ (nm)	465	405	359	348	333	316
	f	1,71	0,06	0,00	0,21	0,00	0,08
D	E (eV)	2,69	3,10	3,46	3,59	3,73	3,94
	λ (nm)	461	400	358	346	333	315
	f	1,81	0,03	0,00	0,11	0,02	0,06
E ⁺	E (eV)	2,97	3,08	3,24	3,46	3,49	3,52
	λ (nm)	417	402	383	359	355	353
	f	0,54	0,09	0,01	0,37	0,12	0,01
O3LYP		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,48	2,76	3,22	3,30	3,48	3,69
	λ (nm)	499	449	386	376	356	336
	f	1,40	0,05	0,00	0,40	0,02	0,09
B	E (eV)	2,51	2,80	3,22	3,32	3,48	3,70
	λ (nm)	495	443	385	374	356	335
	f	1,47	0,08	0,00	0,27	0,03	0,10
C	E (eV)	2,51	2,81	3,22	3,31	3,46	3,69
	λ (nm)	494	441	385	375	358	336
	f	1,49	0,04	0,00	0,32	0,00	0,11
D	E (eV)	2,54	2,85	3,22	3,33	3,46	3,70
	λ (nm)	489	435	385	372	358	335
	f	1,60	0,02	0,00	0,21	0,01	0,12
E ⁺	E (eV)	2,72	2,79	2,99	3,22	3,27	3,31
	λ (nm)	456	444	414	385	380	375
	f	0,33	0,04	0,02	0,43	0,12	0,00
PBE0		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,75	3,17	3,54	3,70	3,92	4,07
	λ (nm)	451	391	350	335	316	304
	f	1,73	0,08	0,00	0,22	0,03	0,07
B	E (eV)	2,77	3,20	3,55	3,73	3,92	4,09
	λ (nm)	448	387	350	332	316	303
	f	1,81	0,07	0,00	0,11	0,05	0,04
C	E (eV)	2,77	3,22	3,55	3,72	3,90	4,08
	λ (nm)	447	385	349	333	318	304
	f	1,81	0,07	0,00	0,16	0,00	0,07
D	E (eV)	2,79	3,25	3,55	3,75	3,90	4,09
	λ (nm)	444	381	349	331	318	303
	f	1,91	0,03	0,00	0,07	0,02	0,04
E ⁺	E (eV)	3,12	3,26	3,33	3,59	3,64	3,66
	λ (nm)	397	380	372	346	341	338

		f	0,66	0,13	0,04	0,00	0,28	0,11
			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
BHandHLYP			$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,15	3,78	4,22	4,39	4,59	4,69	
	λ (nm)	394	328	294	282	270	265	
	f	2,09	0,15	0,00	0,04	0,01	0,03	
B	E (eV)	3,16	3,81	4,22	4,41	4,59	4,74	
	λ (nm)	392	326	293	281	270	261	
	f	2,18	0,10	0,00	0,00	0,02	0,05	
C	E (eV)	3,16	3,83	4,23	4,41	4,58	4,69	
	λ (nm)	392	324	293	281	271	265	
	f	2,16	0,13	0,00	0,03	0,01	0,02	
D	E (eV)	3,18	3,85	4,23	4,42	4,58	4,75	
	λ (nm)	390	322	293	280	271	261	
	f	2,26	0,07	0,00	0,00	0,02	0,03	
E ⁺	E (eV)	3,63	3,81	3,90	4,12	4,60	4,62	
	λ (nm)	341	325	318	301	269	268	
	f	1,16	0,35	0,02	0,00	0,09	0,03	
			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
CAM-B3LYP			$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,11	3,73	3,88	4,28	4,48	4,59	
	λ (nm)	399	332	320	290	277	270	
	f	2,03	0,16	0,00	0,02	0,01	0,02	
B	E (eV)	3,12	3,75	3,88	4,29	4,48	4,64	
	λ (nm)	397	330	319	289	277	267	
	f	2,12	0,11	0,00	0,00	0,02	0,03	
C	E (eV)	3,12	3,77	3,88	4,29	4,47	4,59	
	λ (nm)	397	329	319	289	277	270	
	f	2,10	0,13	0,00	0,02	0,01	0,02	
D	E (eV)	3,13	3,79	3,89	4,30	4,47	4,64	
	λ (nm)	396	327	319	288	277	267	
	f	2,20	0,07	0,00	0,01	0,02	0,04	
E ⁺	E (eV)	3,55	3,65	3,73	3,85	4,47	4,48	
	λ (nm)	350	340	332	322	278	276	
	f	0,92	0,25	0,32	0,03	0,09	0,05	
			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
LC-wPBE			$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,40	4,02	4,09	4,62	4,76	4,82	
	λ (nm)	364	308	303	268	260	257	
	f	2,11	0,00	0,19	0,02	0,00	0,01	
B	E (eV)	3,41	4,02	4,10	4,60	4,77	4,91	
	λ (nm)	363	308	303	270	260	253	
	f	2,19	0,00	0,13	0,02	0,00	0,04	

C	E (eV)	3,41	4,03	4,11	4,62	4,78	4,83
	λ (nm)	363	308	302	268	259	256
	f	2,18	0,00	0,15	0,04	0,01	0,02
D	E (eV)	3,42	4,03	4,12	4,60	4,79	4,92
	λ (nm)	362	308	301	270	259	252
	f	2,26	0,00	0,09	0,04	0,01	0,06
E ⁺	E (eV)	3,74	3,88	3,92	4,05	4,75	4,76
	λ (nm)	331	320	317	306	261	261
	f	0,09	1,18	0,03	0,37	0,01	0,01

WB97XD		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,17	3,83	3,84	4,35	4,53	4,63
	λ (nm)	391	323	323	285	273	268
	f	2,07	0,16	0,01	0,01	0,01	0,02
B	E (eV)	3,18	3,85	3,85	4,35	4,54	4,68
	λ (nm)	389	322	322	285	273	265
	f	2,15	0,02	0,09	0,01	0,01	0,04
C	E (eV)	3,18	3,85	3,87	4,36	4,53	4,63
	λ (nm)	389	322	321	285	274	268
	f	2,14	0,00	0,14	0,02	0,01	0,02
D	E (eV)	3,19	3,85	3,88	4,35	4,53	4,69
	λ (nm)	388	322	319	285	274	264
	f	2,23	0,00	0,07	0,01	0,02	0,05
E ⁺	E (eV)	3,57	3,66	3,78	3,84	4,50	4,52
	λ (nm)	347	338	328	323	275	274
	f	0,46	0,75	0,21	0,15	0,08	0,04

Tabela A. 3 – Energias de absorção obtidas em acetonitrila. ⁺ as transições do isômero E são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

B3LYP		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,58	2,94	3,47	3,53	3,66	3,91
	λ (nm)	481	422	357	351	338	317
	f	1,61	0,07	0,33	0,00	0,02	0,09
B	E (eV)	2,60	2,97	3,48	3,53	3,66	3,92
	λ (nm)	477	417	356	351	339	316
	f	1,70	0,06	0,20	0,00	0,05	0,07
C	E (eV)	2,60	2,99	3,48	3,53	3,63	3,91
	λ (nm)	477	415	356	351	341	317
	f	1,69	0,07	0,25	0,00	0,01	0,09
D	E (eV)	2,62	3,02	3,49	3,54	3,63	3,92
	λ (nm)	473	410	355	350	342	316
	f	1,80	0,03	0,14	0,00	0,02	0,09

E ⁺	E (eV)	2,90	3,01	3,31	3,38	3,41	3,58
	λ (nm)	427	412	375	367	364	346
	f	0,53	0,07	0,02	0,35	0,10	0,00
O3LYP		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,42	2,69	3,23	3,29	3,40	3,67
	λ (nm)	513	461	384	377	365	338
	f	1,39	0,05	0,45	0,00	0,01	0,12
B	E (eV)	2,44	2,72	3,23	3,29	3,39	3,67
	λ (nm)	508	455	384	376	366	338
	f	1,46	0,07	0,30	0,00	0,05	0,15
C	E (eV)	2,44	2,73	3,23	3,29	3,37	3,67
	λ (nm)	508	454	384	376	368	338
	f	1,46	0,05	0,36	0,00	0,01	0,15
D	E (eV)	2,47	2,77	3,23	3,30	3,36	3,67
	λ (nm)	503	448	383	376	369	337
	f	1,57	0,02	0,24	0,00	0,02	0,18
E ⁺	E (eV)	2,64	2,71	3,05	3,15	3,18	3,38
	λ (nm)	469	458	406	394	390	367
	f	0,32	0,03	0,14	0,31	0,10	0,00
PBE0		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	2,68	3,10	3,61	3,63	3,84	4,06
	λ (nm)	462	400	343	341	323	305
	f	1,72	0,08	0,00	0,27	0,02	0,08
B	E (eV)	2,70	3,13	3,61	3,65	3,84	4,07
	λ (nm)	459	397	343	340	323	304
	f	1,81	0,07	0,00	0,15	0,05	0,06
C	E (eV)	2,70	3,14	3,62	3,65	3,81	4,07
	λ (nm)	459	395	343	340	326	305
	f	1,79	0,07	0,00	0,20	0,01	0,07
D	E (eV)	2,72	3,17	3,62	3,66	3,80	4,08
	λ (nm)	455	391	342	339	326	304
	f	1,90	0,03	0,00	0,10	0,03	0,05
E ⁺	E (eV)	3,06	3,19	3,40	3,55	3,57	3,65
	λ (nm)	405	389	365	349	347	340
	f	0,67	0,11	0,01	0,30	0,09	0,01
BHandHLYP		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,09	3,74	4,30	4,35	4,53	4,67
	λ (nm)	401	332	289	285	274	265
	f	2,10	0,15	0,00	0,06	0,01	0,03
B	E (eV)	3,10	3,76	4,30	4,37	4,53	4,72

	λ (nm)	400	330	288	284	274	263
	f	2,18	0,10	0,00	0,01	0,03	0,04
C	E (eV)	3,10	3,78	4,30	4,36	4,51	4,68
	λ (nm)	400	328	288	284	275	265
	f	2,17	0,13	0,00	0,04	0,01	0,02
D	E (eV)	3,11	3,80	4,31	4,37	4,51	4,72
	λ (nm)	398	326	288	283	275	263
	f	2,26	0,07	0,00	0,00	0,02	0,03
E	E (eV)	3,58	3,77	3,97	4,17	4,54	4,56
	λ (nm)	346	329	312	297	273	272
	f	1,19	0,32	0,02	0,00	0,11	0,03
CAM-B3LYP		S ₁ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₂ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₃ $n \rightarrow \pi^*$	S ₄ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₅ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₆ $\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,05	3,69	3,94	4,25	4,43	4,58
	λ (nm)	407	336	315	292	280	271
	f	2,04	0,15	0,00	0,04	0,01	0,02
B	E (eV)	3,06	3,71	3,94	4,25	4,43	4,61
	λ (nm)	405	334	314	291	280	269
	f	2,12	0,11	0,00	0,01	0,02	0,02
C	E (eV)	3,06	3,72	3,95	4,26	4,41	4,58
	λ (nm)	405	333	314	291	281	271
	f	2,11	0,13	0,00	0,03	0,01	0,02
D	E (eV)	3,07	3,75	3,95	4,26	4,41	4,62
	λ (nm)	404	331	314	291	281	268
	f	2,19	0,07	0,00	0,00	0,02	0,03
E ⁺	E (eV)	3,50	3,69	3,70	3,89	4,41	4,43
	λ (nm)	354	336	335	319	281	280
	f	1,10	0,29	0,10	0,00	0,11	0,06
LC-wPBE		S ₁ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₂ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₃ $n \rightarrow \pi^*$	S ₄ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₅ $\pi \rightarrow \pi^*$	S ₆ $\pi \rightarrow \pi^*$
A	E (eV)	3,35	4,06	4,07	4,61	4,75	4,82
	λ (nm)	370	306	305	269	261	257
	f	2,12	0,19	0,00	0,01	0,00	0,01
B	E (eV)	3,35	4,07	4,07	4,59	4,75	4,90
	λ (nm)	370	305	305	270	261	253
	f	2,20	0,10	0,03	0,02	0,00	0,03
C	E (eV)	3,36	4,07	4,08	4,61	4,76	4,83
	λ (nm)	369	305	304	269	260	257
	f	2,19	0,00	0,15	0,03	0,00	0,02
D	E (eV)	3,36	4,07	4,09	4,59	4,77	4,91
	λ (nm)	369	304	303	270	260	253
	f	2,27	0,00	0,09	0,03	0,01	0,05
E ⁺⁺	E (eV)	3,76	3,85	3,95	4,01	4,73	4,74
	λ (nm)	330	322	314	309	262	262

		f	0,42	0,88	0,06	0,31	0,02	0,01
WB97XD		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	
		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
A	E (eV)	3,12	3,80	3,90	4,32	4,50	4,62	
	λ (nm)	398	327	318	287	276	268	
	f	2,08	0,17	0,00	0,02	0,01	0,02	
B	E (eV)	3,13	3,81	3,90	4,32	4,50	4,66	
	λ (nm)	397	325	318	287	276	266	
	f	2,16	0,12	0,00	0,01	0,02	0,04	
C	E (eV)	3,13	3,83	3,90	4,33	4,48	4,63	
	λ (nm)	396	324	318	286	277	268	
	f	2,15	0,13	0,00	0,02	0,01	0,02	
D	E (eV)	3,14	3,84	3,91	4,32	4,48	4,67	
	λ (nm)	395	322	317	287	277	266	
	f	2,23	0,07	0,00	0,01	0,02	0,05	
E ⁺	E (eV)	3,55	3,69	3,76	3,87	4,45	4,47	
	λ (nm)	349	336	330	321	279	277	
	f	0,99	0,24	0,32	0,01	0,10	0,06	