

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Sâmera Cristina Lauermann**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DAS  
FTALOCIANINAS**

Santa Maria, RS  
2019

**Sâmera Cristina Lauermann**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DAS  
FTALOCIANINAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS

2019

Sâmera Cristina Lauermann

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DAS  
FTALOCIANINAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

**Aprovado em 20 de Fevereiro de 2019:**



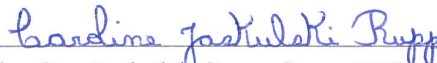
---

Paulo Cesar Piquini, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)



---

Bernardo Almeida Iglesias, Dr. (UFSM)



---

Caroline Jaskulski Rupp, Dra. (UNIPAMPA)

Santa Maria, RS  
2019

Lauermann, Sâmera Cristina  
ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DAS  
FTALOCIANINAS / Sâmera Cristina Lauermann.- 2019.  
54 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini  
Coorientador: Mateus Henrique Köhler  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Física, RS, 2019

1. Ftalocianinas 2. Metaloftalocianinas 3. Teoria do  
Funcional da Densidade I. Piquini, Paulo Cesar II.  
Köhler, Mateus Henrique III. Título.

*Aos meus pais Astor e Glaci, por todo amor e apoio.*

# AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Astor e Glaci por tudo;

Ao meu marido, Felipe, que esteve ao meu lado durante todos os momentos;

Ao Professor Paulo Cesar Piquini pela orientação e paciência durante o desenvolvimento do trabalho;

Ao Dr. Mateus Köhler pela orientação e motivação;

A todos os Professores com quem tive a oportunidade de aprender e crescer;

Aos meus colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais e do Curso de Física pela amizade e pelas ajudas;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação;

Muito obrigado.

*A persistência é o caminho do êxito.*  
*(Charles Chaplin)*

# RESUMO

## ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DAS FTALOCIANINAS

AUTOR: Sâmara Cristina Lauermann

ORIENTADOR: Paulo Cesar Piquini

As Ftalocianinas pertencem a uma classe de moléculas aromáticas que têm sido utilizadas principalmente como corantes ou pigmentos pela indústria. Nos últimos anos, diferentes derivados das Ftalocianinas foram sintetizados e têm sido empregados na construção de dispositivos eletrônicos. A utilização destas moléculas em dispositivos exige, na maioria das vezes, que suas propriedades eletrônicas sejam ajustadas, de modo à molécula tornar-se funcional. A esse processo denomina-se funcionalização. Existem muitas formas de se funcionalizar as Ftalocianinas, dentre elas está a alternativa de se adsorver um íon metálico em seu anel central. No presente trabalho é feita uma análise teórica sobre o efeito da inserção de diferentes íons metálicos (Co, Cu, Fe, Ni e Zn) sobre o anel central das Ftalocianinas. Foram obtidos os potenciais redox das ftalocianinas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando a versão dependente do tempo da Teoria do Funcional da Densidade. Ao adicionarmos íons metálicos no centro da estrutura da ftalocianina percebemos um deslocamento nas bandas de absorção para menores comprimentos de onda, exceto para o caso do ferro, pois ao inserir o íon de ferro ocorreu um desdobramento da banda de absorção. Ao adicionarmos o solvente, percebemos um deslocamento para a região de maior comprimento de onda. Notou-se ainda que o deslocamento causado pelo diclorometano foi superior ao causado pela presença da acetonitrila. Para os potenciais de oxidação e redução percebemos diferenças significativas quanto ao íon metálico, sendo que a ftalocianina de Cobalto mostrou-se promissora para aplicação em processos de fotocatalise e para quebra da molécula de água para a produção de hidrogênio. As demais estruturas não se mostraram adequadas para esse processo. Observamos ainda uma diferença entre os potenciais obtidos com a acetonitrila e os potenciais obtidos com o diclorometano.

**Palavras-chave:** Ftalocianinas; metaloftalocianinas; teoria do funcional da densidade.



# ABSTRACT

## THEORETICAL STUDY OF PHTHALOCYANINES PHOTOCATALITICAL PROPERTIES

AUTHOR: Sâmara Cristina Lauermann

ADVISOR: Paulo Cesar Piquini

Phtalocyanines constitute a class of aromatic molecules that have been used by industry mainly as dyes or pigments. More recently different Phtalocyanine derivatives were synthesized and are been employed to fabricate electronic devices. The use of these molecules in devices requires the fine tuning of their electronic properties in order to the molecule be functional, in a process named functionalization. There are several forms to functionalize the Phtalocyanines, among them the adsorption of a metallic atom at their central ring. In this work we make an analysis on the effect of the adsorption of different metallic ions (Co, Cu, Fe, Ni, Zn) at the central ring of the Phtalocyanine. The density functional theory and its time dependent version have been used to determine the redox potentials and absorption spectra. Absorbance spectra were used in a time dependent version of DFT, TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory). Add a free base phtalocyanine structure by adding a level to its center sensing a shift in the absorption bands for the smallest wavelengths, except for the iron, because the internal side of iron is an unfolding of the absorption band. By adding a presence of the solvent, we notice a shift to a region of greater wavelength. It was noted that the efficiency in dichloromethane was higher than insidated by the presence of acetonitrile. In order to obtain the oxidation and reduction advantages, it is necessary to compare with the metal, with a Cobalt phtalocyanine being turned off for a photocatalysis of water molecule breakdown, taking into account all the requirements, while most metalophthalins revealed. A difference was found between the reduction and oxidation potentials obtained with acetonitrile and dichloromethane.

**Keywords:** Phtalocyanines; Metalophthalocyanines; Density Functional Theory.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processo de oxirredução. . . . .	11
Figura 2 – Posições de bandas de alguns semicondutores e suas respectivas energias de gap. Valores em eV. . . . .	12
Figura 3 – Estrutura química da fta de base livre (a) e da Mfta (b). . . . .	14
Figura 4 – Espectros de absorção na região do UV-Vis de derivados ftalocianínicos. . .	15
Figura 5 – Esquema autoconsistente para as Equações de Kohn-Sham . . . . .	24
Figura 6 – Ciclo de Born-Haber . . . . .	29
Figura 7 – Espectro de absorção da Fta de base livre. . . . .	31
Figura 8 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta de base livre sem solvente. . . . .	32
Figura 9 – Espectro de absorção da Fta-Co. . . . .	33
Figura 10 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Co sem solvente. . . . .	34
Figura 11 – Diferença entre a densidade de elétrons com spin beta e alfa. . . . .	35
Figura 12 – Espectro de absorção da Fta-Cu. . . . .	35
Figura 13 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Cu . . . . .	36
Figura 14 – Diferença entre a densidade de elétrons com spin beta e alfa. . . . .	37
Figura 15 – Espectro de absorção da Fta-Fe. . . . .	37
Figura 16 – Diferença entre a densidade de elétrons com spin beta e alfa para a Fta-Fe .	38
Figura 17 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Fe sem solvente. . . . .	39
Figura 18 – Espectro de Absorção da Ftalocianina de Níquel. . . . .	40
Figura 19 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Ni sem solvente. . . . .	41
Figura 20 – Espectro de Absorção da Fta-Zn. . . . .	42
Figura 21 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Zn sem solvente. . . . .	43
Figura 22 – Espectro de absorção das Mftas e da Fta de base livre no vácuo. . . . .	44
Figura 23 – Espectro de absorção das Mftas e da Fta de base livre em acetonitrila. . . . .	45
Figura 24 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre em diclorometano. . . . .	45

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes dielétricas ( $\epsilon$ ) dos solventes utilizados neste trabalho. . . . .	28
Tabela 2 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta de base livre sem solvente. . . . .	31
Tabela 3 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Co sem solvente. . . . .	33
Tabela 4 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Cu sem solvente. . . . .	36
Tabela 5 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Fe sem solvente. . . . .	38
Tabela 6 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Ni sem solvente. . . . .	40
Tabela 7 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Zn sem solvente. . . . .	41
Tabela 8 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre no vácuo.	44
Tabela 9 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre em acetonitrila e no vácuo (entre parênteses). . . . .	44
Tabela 10 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre em Diclorometano e no vácuo (entre parênteses). . . . .	46
Tabela 11 – Potenciais de oxidação e redução para as Fta e Mftas em solventes acetonitrila e diclorometano para os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP. Os valores entre parênteses foram obtidos utilizando o CAM-B3LYP . . . . .	47

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>10</b>
<b>1.1</b>	<b>FOTOCATÁLISE</b> . . . . .	<b>11</b>
<b>1.2</b>	<b>FTALOCIANINAS</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>18</b>
<b>3.1</b>	<b>A Equação de Schrödinger</b> . . . . .	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Aproximação de Born-Oppenheimer</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>3.3</b>	<b>A Teoria do Funcional da Densidade</b> . . . . .	<b>21</b>
3.3.1	As equações de Kohn e Sham . . . . .	22
<b>3.4</b>	<b>A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo</b> . . . . .	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>FUNÇÕES BASE</b> . . . . .	<b>26</b>
<b>3.6</b>	<b>POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E DE REDUÇÃO</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Absorção Ótica</b> . . . . .	<b>30</b>
4.1.1	Fta de base livre . . . . .	30
4.1.2	Fta-Co . . . . .	33
4.1.3	Fta-Cu . . . . .	35
4.1.4	Fta-Fe . . . . .	37
4.1.5	Fta-Ni . . . . .	40
4.1.6	Fta-Zn . . . . .	41
4.1.7	Espectros de absorção no vácuo . . . . .	43
4.1.8	Espectros de absorção em Acetonitrila . . . . .	44
4.1.9	Espectros de absorção em Diclorometano . . . . .	45
<b>4.2</b>	<b>Potenciais de oxidação e de redução</b> . . . . .	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>50</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O principal meio de produção de energia da sociedade atual é através de combustíveis fósseis como o petróleo e seus derivados, o gás natural, o xisto e o carvão mineral. Esses combustíveis são utilizados em usinas termoeletricas para geração da energia elétrica, bem como em motores para a realização da combustão.

Os combustíveis utilizados atualmente têm gerado uma série de problemas ambientais, como mudanças climáticas, efeito estufa, poluição das águas e do ar. (WEST et al., 2013; LU, 2017). Além dos problemas ambientais gerados pela utilização desse tipo de combustível, a sua produção não é renovada, portanto, irão se esgotar.

Uma alternativa a utilização de combustíveis fósseis é o aproveitamento da energia gerada pelo Sol que, no cenário atual, é uma das alternativas energéticas mais promissoras em desenvolvimento. A utilização da energia solar através da fotocatalise, para geração de hidrogênio, e em células solares, para geração de energia elétrica, são alguns exemplos (NI et al., 2007).

A fotocatalise baseia-se na ativação pela luz solar de um material semiconductor com propriedades fotocatalíticas, que excita os elétrons da banda de valência do material semiconductor para a banda de condução, deixando um buraco (ausência de elétron) na banda de valência. Esses buracos, assim como os elétrons, são capazes de reagir com as moléculas de água produzindo radicais (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). É possível utilizar esses radicais para degradar corantes, aniquilar bactérias e produzir hidrogênio a partir da quebra das moléculas de água (BONETTA et al., 2013; KRISHNA et al., 2018). Uma das dificuldades de utilizar o hidrogênio atômico como combustível está em como obtê-lo, uma vez que ele é quimicamente muito ativo e por isso possui uma tendência de se combinar com outros elementos químicos para formar compostos (SMITH; SHANTHA, 2007). As principais formas de produção em massa de hidrogênio são a reforma a vapor do petróleo e gás natural e a gaseificação do carvão, juntas elas correspondem a 95 % da produção total da produção de hidrogênio molecular, além da eletrólise da água. Entretanto, uma produção mais sustentável de hidrogênio molecular carece de pesquisas, como os processos fotocatalíticos e a gaseificação de biomassa.

A produção de hidrogênio através da quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio utiliza um potencial de 1,23 V, um processo que se torna mais sustentável se a fonte de energia for renovável, como a energia solar ou eólica, o que torna o processo para a obtenção do hidrogênio mais sustentável e com geração mínima (ou inexistente) de poluentes e gases de efeito estufa. A fotocatalise mostra-se capaz de utilizar a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes e, portanto representa uma nova alternativa para a produção de hidrogênio.

## 1.1 FOTOCATÁLISE

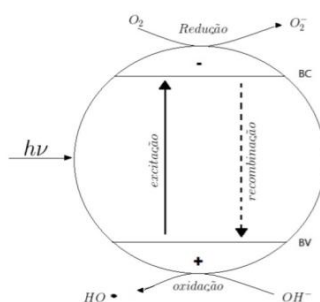
Na década de setenta começaram as pesquisas sobre células fotoeletroquímicas, com o trabalho experimental publicado em 1972 por Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972), no qual foi utilizado uma célula solar fotovoltaica de  $\text{TiO}_2$  para conversão da molécula de água em oxigênio e hidrogênio.

Para a obtenção de um maior rendimento na conversão da energia solar em energia química ou elétrica, pesquisas sobre as propriedades de semicondutores ganharam destaque. Diversos semicondutores simples de óxidos e sulfetos possuem uma faixa de energia proibida suficiente para promover ou catalisar reações químicas visando a preservação do meio ambiente, dentre os quais ganham destaque  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$  (HOFFMANN et al, 1995).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) anatase é um dos materiais mais utilizados pois possui elevada estabilidade química, alta fotossensibilidade e natureza não tóxica (XIA et al., 2008). Porém sua aplicação é limitada devido ao seu baixo aproveitamento da luz solar, uma vez que ele é um composto branco, e a sua difícil reutilização (TIAN et al., 2014).

A estrutura eletrônica de um semicondutor desempenha um papel fundamental na fotocatalise de semicondutores. A estrutura de um semicondutor pode ser representada por duas bandas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A diferença de energia entre essas duas bandas é chamada *band gap* e nessa região não existem níveis de energia possíveis de serem ocupados por elétrons.

Figura 1 – Processo de oxirredução.



Uma ilustração simplificada do processo de fotocatalise pode ser visto na figura 1. O processo se inicia quando o semicondutor é excitado por fótons que possuem energia igual ou superior ao *gap* de energia do semicondutor, o que leva a promoção dos elétrons da BV para a BC. Com isso, são gerados portadores de carga na BV, buracos, e na BC, elétrons, os quais possuem mobilidade quando sujeitos a uma diferença de potencial.

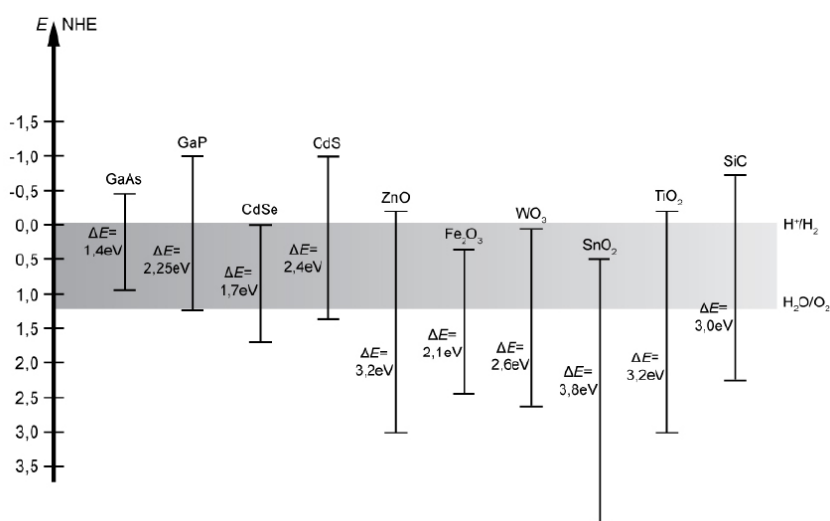
Depois de fotoexcitados, os elétrons e buracos podem se recombinar internamente ou na

superfície do condutor, causando dissipação da energia via emissão de fótons, ou podem se deslocar para a superfície do semiconductor sem que ocorra o processo de recombinação, e podem reduzir ou oxidar as moléculas na sua superfície.

Para o processo da fotocatalise é importante que o estado fotoexcitado seja estável, para que haja a redução ou oxidação. Os semicondutores possuem como característica o estado fotoexcitado instável. Contudo, o dióxido de titânio é altamente estável, incluindo o seu estado fotoexcitado (YAO; YEUNG, 2011), o que o torna um semiconductor promissor para utilização em fotocatalise.

A desvantagem de grande parte dos materiais semicondutores está no fato de que a absorção de fótons ocorre na região do ultravioleta, o que os torna pouco eficientes para ativação do material através da luz solar, pois a região do UV corresponde a 3% do espectro solar. Por isso, utiliza-se a dopagem destes materiais para aumentar o seu espectro de absorção, tornando os assim mais eficientes para o processo. Na figura 2 os valores das bandas de valência e condução de alguns semicondutores podem ser vistos.

Figura 2 – Posições de bandas de alguns semicondutores e suas respectivas energias de gap. Valores em eV.



Fonte: Retirado de (MELO, 2010).

Materiais moleculares podem ser empregados na fotocatalise como substitutos dos sólidos. Segundo o estudo publicado por Maeba e Domen (MAEDA; DOMEN, 2010), para um material ser utilizado na fotocatalise de forma eficiente ele precisa possuir potenciais termodinâmicos de oxidação e de redução apropriados para a quebra da molécula de água, com o gap entre as bandas de energia sendo adequados para capturar a radiação na região do visível e devendo possuir estabilidade contra corrosão.

Duas reações químicas devem ocorrer no processo de geração de hidrogênio na presença de um fotossensibilizador para que este atenda aos requisitos para um fotossensibilizador eficiente.

A primeira delas é o surgimento de buracos na banda de valência, que reagem com a molécula de  $H_2O$  e geram oxigênio e cátions de hidrogênio, oxidando a molécula de água, expressa como:



A segunda reação acontece com os cátions de hidrogênio ao interagirem com os elétrons fotoexcitados que estão na banda de condução, o que os reduz a hidrogênio molecular, expresso pela equação:



Nas reações 1.1 e 1.2 tem-se duas meias reações, formação de elétrons  $e^-$  e buracos  $h^+$ , que se combinam gerando uma oxirredução (par redox). Portanto, a oxirredução constitui-se da reação de um redutor com um oxidante. O ganho de elétrons caracteriza um estado reduzido, enquanto a perda de elétrons caracteriza um estado oxidado.

O *gap* do material fotocatalítico possui uma importância crucial, uma vez que ele está relacionado com a energia que o sistema necessita para a formação do par elétron-buraco. A posição em energia do fundo da banda de valência e o topo da banda de condução, assim como o *gap*, em relação a um dado eletrodo de referência determinam a qualidade do composto a ser utilizado.

Para a quebra da molécula de água é necessário que o material fotocatalítico possua o potencial de oxidação maior que 0,82 V e o potencial de redução menor que -0,47 V, em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (*Standard Hydrogen Electrode* - SHE). Além disso, os picos de absorção óptica devem estar situados em comprimentos de onda correspondentes a região do visível (TACHIBANA; VAYSSIERES; DURRANT, 2012).

Para potencializar a atividade fotocatalítica dos materiais semicondutores, como o  $TiO_2$ , utiliza-se outros componentes para auxiliar na captura da luz solar. Uma maneira de melhorar a absorção de energia solar ocorre pela adição de corantes ou pigmentos orgânicos na superfície do semicondutor, podendo auxiliar na transferência de carga, melhorando a captação da energia solar (SATTLER et al., 2004).

Os macrociclos, como as porfirinas e ftalocianinas (Ftas), ganharam destaque na utilização em processos fotocatalíticos associados ao  $TiO_2$ , pois possuem elevada fotoatividade. As Ftas e suas variações, como as metaloftalocianinas (Mftas), despertaram o interesse principalmente na construção de novos materiais para a optoeletrônica e em dispositivos para conversão de energia (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008). A associação de Ftas a óxidos semicondutores, gera um melhor aproveitamento da luz solar e, por conseguinte, contribui para a solução de problemas como a obtenção de energia através da produção de hidrogênio (CAO; YU, 2016).

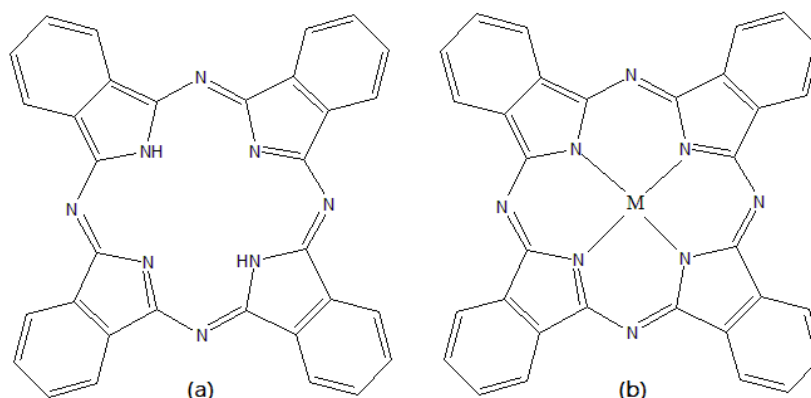


## 1.2 FTALOCIANINAS

Em 1907 Braun e Tcherniac (BRAUN; TCHERNIAC, 1907) reportaram uma impureza em uma reação na produção de ortocianobenzamida. Essa impureza foi reportada anos após como sendo a ftalocianina (Fta). Somente em 1930 as ftalocianinas foram assim denominadas e tornaram-se alvo de uma série de estudos, desenvolvendo-se assim os métodos básicos para a síntese e caracterização dessas moléculas (DENT; LINSTEAD; LOWE, 1934; LINSTEAD, R. P.; ROBERTSON, J. M., 1936). Em 1936 Robertson (ROBERTSON, 1935) realizou estudos de Raio-X da Fta de base livre e de Fta com íons metálicos adsorvidos em seu centro, as Mfta.

As Ftas são compostos policíclicos formados por quatro anéis de benzeno, ligados a um anel central porfirínico. Para a Fta de base livre, dois átomos de hidrogênio ocupam o anel central, porém esses dois átomos de hidrogênio podem ser substituídos por um íon metálico, dando origem a Mfta. As estruturas da Fta de base livre e de uma Mfta podem ser vistas na figura 3. A letra M no centro da estrutura (b) é utilizada para designar um íon metálico qualquer.

Figura 3 – Estrutura química da fta de base livre (a) e da Mfta (b).



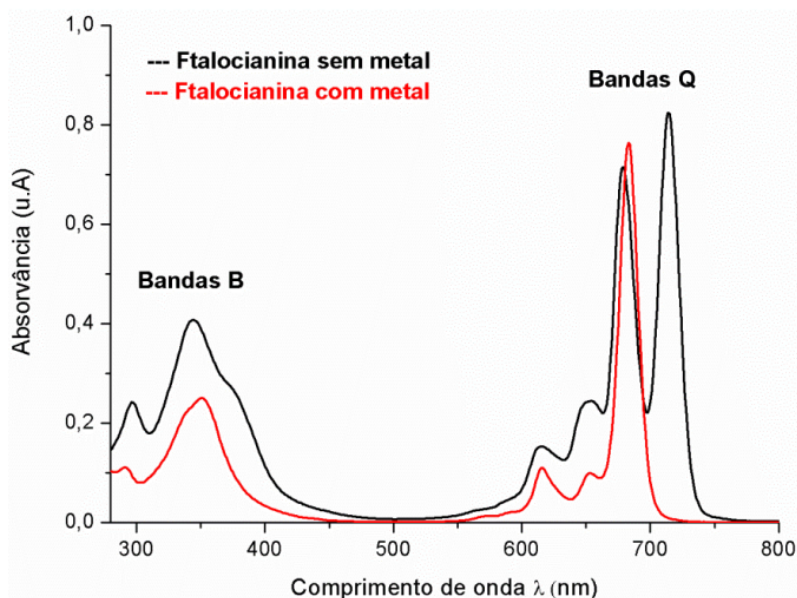
Fonte: Produzida pela autora

O anel central da Fta possui a capacidade de acomodar até 70 íons metálicos diferentes (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008). A estrutura da Fta pode ser alterada quimicamente através da inserção de substituintes em sua periferia, assim como introduzindo ligantes axiais no íon metálico (KOSTKA et al., 2006). As inúmeras modificações possíveis de serem feitas nas Ftas ampliam o seu uso para diversos campos de pesquisa. A inserção de um íon metálico no anel central confere as Ftas propriedades de um semiconductor, despertando assim o interesse da indústria eletrônica (Da Silva Filho et al., 2013).

Apesar da semelhança entre as Fta e as porfirinas, que podem ser encontradas na natureza, as Ftas são moléculas que só existem de forma sintética (LINSTEAD, R. P.; ROBERTSON, J. M., 1936; MIHILL; BUELL; FINK, 1993). Os principais monômeros que estão ligados a formação das Ftas são: ftalonitrilo, anídrido ftálico, ftalimida e derivados de isoindol (DE OLIVEIRA et al., 2014).

O espectro de absorção das Fta possui como característica uma intensa banda Q (entre 600 - 700 nm) e uma banda B (entre 300 - 400 nm). As Mftas e as Ftas possuem características próprias, mas é possível perceber que ambas possuem uma ou duas bandas intensas na faixa entre 560 - 700 nm (POLDI; CAGLIO, 2013), produzindo uma intensa cor azul-verde e alta estabilidade química devido a presença da extensa estrutura aromática. Os espectros típicos de uma Fta e de uma Mfta podem ser vistos na figura 4.

Figura 4 – Espectros de absorção na região do UV-Vis de derivados ftalocianínicos.



Fonte: Retirado de DE OLIVEIRA et al., 2014.

A estrutura altamente simétrica das Ftas implica em propriedades fotoquímicas, fotofísicas, redox e propriedades de coordenação, que as tornam adequadas para aplicações distintas.

As Ftas possuem grande estabilidade na sucessiva oxidação e redução, o que implica em sua utilização como fotossensibilizadores. A principal limitação das Ftas para fotorredução está em sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que pode ser contornado através da inserção de alguns grupos específicos na sua estrutura.

Ao modificar o anel central da Fta, retirando os dois hidrogênios e adicionando o íon metálico de Cobalto (Co), abre-se a oportunidade de utilizá-la na oxidação do ácido oxálico. Ainda, associada a alta estabilidade química, ela pode ser utilizada na elaboração de sensores (SILVA et al., 2013).

Com a inserção de um íon de Cobre (Cu) no centro da Fta, encontra-se uma molécula produzida em larga escala (cerca de 50000 toneladas por ano). A sua maior utilização é para coloração, devido principalmente ao seu baixo custo de produção. Configura-se como um pigmento azul e, através de algumas modificações na sua estrutura é possível variar a sua cor (MORISHIGE; ARAKI, 1996).

A Fta com um íon de Ferro (Fe) adsorvido em seu anel central possui características parecidas com a Fta-Co, tendo utilidade na determinação da epinefrina (adrenalina), que constitui um dos mais importantes neurotransmissores em sistemas nervosos centrais em mamíferos (MPHUTHI; ADEKUNLE; EBENSO, 2016).

Quando adsorvido um íon de Níquel (Ni) no centro da Fta, a molécula possui propriedades biológicas antitumorais e antibacterianas, o que a torna adequada ao tratamento contra o câncer de cólon. Sua estrutura permite ainda a aplicação em células solares orgânicas (MORISHIGE; ARAKI, 1996).

A Fta-Zn possui aplicação em semicondutores fotovoltaicos orgânicos e seu uso em células solares tem atraído grande interesse devido a sua baixa toxicidade ao meio ambiente e sua facilidade de ser sintetizada (SENTHILARASU et al., 2003). Uma das suas principais utilizações é no combate a algumas doenças através da Terapia Fotodinâmica (DE SOUZA et al., 2016).

## 2 OBJETIVOS

Neste trabalho pretendemos estudar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas da Fta de base livre e das Mftas, explorando os potenciais de oxidação e redução e seu espectro de absorção, visando sua aplicação em fotocatalise.

Estamos interessados no estudo das variações das propriedades óticas devido a introdução de íons metálicos no anel do macrociclo. Este estudo se dará, em parte, através da análise dos espectros de absorção, onde estaremos empregando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).

Estudamos ainda a influência da adsorção de metais nas propriedades fotocatalítica destes materiais através da determinação dos potenciais de oxidação e redução das Mftas. No próximo capítulo serão descritos os métodos de cálculo que utilizamos para estudar as propriedades destes macrociclos.

## 3 METODOLOGIA

Para estudar as propriedades fotofísicas das ftalocianinas de base livre e com um íon metálico adsorvido em seu centro é preciso utilizar a mecânica quântica, através da solução da equação de Schrödinger. A solução exata para a equação de Schrödinger é possível apenas para sistemas de dois corpos, portanto utiliza-se aproximações para simplificar o problema a ser analisado. A seguir é feita a descrição da metodologia utilizada.

### 3.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Numa abordagem tradicional em que se utiliza a mecânica quântica para o estudo de sistemas moleculares, resolve-se a Equação de Schrödinger para a obtenção da função de onda que contém todas as informações do sistema. A Equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (3.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano total não relativístico que descreve todas as interações do sistema,  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda do sistema,  $\vec{r}$  é o conjunto das posições dos elétrons,  $\vec{R}$  é o conjunto das posições dos núcleos e  $E$  é a energia total do sistema. O Hamiltoniano é formado pela soma das energias cinéticas e potenciais e pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}, \quad (3.2)$$

Os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente e os três últimos termos representam a energia potencial do sistema devido às interações. Os termos da equação 3.2 podem ser reescritos como:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (3.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

é o operador energia potencial associada a interação entre elétrons,

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (3.6)$$

é o operador energia potencial associada a interação entre elétrons e núcleos e

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.7)$$

é o operador energia potencial associada a interação entre núcleos.

Como o hamiltoniano não depende explicitamente do tempo, podemos utilizar o método de separação de variáveis para desacoplar a parte temporal da espacial na 3.1, escreve-se então a função de onda como um produto entre a parte temporal e a espacial

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\tau(t) \quad (3.8)$$

Então, é possível aplicar o método de separação de variáveis, onde a solução da parte temporal é dada por:

$$\tau(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \quad (3.9)$$

Finalmente, a equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para um sistema de muitas partículas composta por N elétrons e M núcleos pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.10)$$

A equação 3.2 não é simples de ser resolvida pois é um problema de muitos corpos. Para estudar esses sistemas é necessário utilizar algumas aproximações.

## 3.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A separação dos movimentos nucleares e eletrônicos foi proposta por Born e Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), uma vez que a massa dos núcleos é muito grande quando comparada a dos elétrons e, portanto a velocidade dos núcleos é muito menor que a dos elétrons. A velocidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos, desse modo considera-se que os núcleos estão parados e os elétrons se movem num campo nuclear fixo.

A função de onda dependente das coordenadas espaciais pode ser escrita como um produto de uma função das coordenadas eletrônicas  $\phi(\vec{r}, \{\vec{R}\})$  e de uma função das coordenadas nucleares  $\Lambda(\vec{R})$ , reescrita como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Lambda(\vec{R})\phi(\vec{r}, \{\vec{R}\}) \quad (3.11)$$

onde o conjunto de coordenadas nucleares,  $\vec{R}$  para uma dada configuração, é tomado como um conjunto de parâmetros para a função de onda eletrônica,  $\phi$ . Assim, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Lambda(\vec{R})\phi(\vec{r}, \{\vec{R}\}) = E\Lambda(\vec{R})\phi(\vec{r}, \{\vec{R}\}) \quad (3.12)$$

O Hamiltoniano pode ser escrito como a soma de dois termos, um eletrônico e um nuclear. Dessa forma, a equação 3.2 pode ser separada em duas e a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos é feita separadamente. O problema nuclear possui solução em termos dos modos normais de vibração. Não estaremos descrevendo esta abordagem neste texto. Nossa apresentação é restrita ao problema eletrônico. O hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_e$  é escrito como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (3.13)$$

Ao considerar os núcleos fixos, pode-se assumir que o termo  $\hat{V}_{eN}$  é um potencial externo fixo atuando nos elétrons devido aos núcleos. Assim é possível escrever  $\hat{V}_{ext}$ . Substituindo o Hamiltoniano eletrônico na equação 3.10 tem-se que

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}]\phi(\vec{r}, \{\vec{R}\}) = E\phi(\vec{r}, \{\vec{R}\}) \quad (3.14)$$

A energia potencial de interação elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$  engloba a energia clássica de interação eletrostática e os efeitos de troca e correlação. A energia cinética dos elétrons  $\hat{T}_e$  também possui contribuições dinâmicas de correlação eletrônica.

A solução exata de 3.14 é impossível, uma vez que o problema se constitui numa só equação com  $3N$  variáveis. Uma maneira de resolver o problema é utilizando o modelo de Hartree-Fock que considera a função de onda total do sistema como um produto anti-simétrico direto das funções de onda de um elétron. Este produto anti-simétrico pode ser representado por um determinante, conhecido como determinante de Slater.

No método de Hartree-Fock os elétrons estarão sujeitos a um campo médio gerado por todos os outros elétrons do sistema, fazendo com que a correlação eletrônica seja completamente desprezada. Entretanto, a antissimetria da função de onda (determinante de Slater), faz com que a interação de troca seja descrita de maneira exata.

A ausência de correlação eletrônica é o principal problema do método de Hartree-Fock. Correções a este método são possíveis, mas em geral levam a metodologias que são computacionalmente muito custosas (os métodos pós Hartree-Fock). Os métodos pós Hartree-Fock são aplicáveis, em geral, a moléculas cujo número de elétrons não exceda mais que uma dezena. Este é um fator extremamente limitante destes métodos.

Um método alternativo ao de Hartree-Fock é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), no qual a variável fundamental deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica. Segundo a DFT é possível obter todas as informações sobre um sistema de  $N$  elétrons

determinando-se a densidade eletrônica, sem a necessidade de conhecermos diretamente a função de onda deste sistema.

### 3.3 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Em 1927 Thomas e Fermi (FERMI, 1927) desenvolveram, separadamente, uma teoria que utiliza a densidade eletrônica para obter as informações de um dado sistema. A aproximação de Thomas-Fermi (TF) considera que a energia total de um sistema pode ser escrita como a soma de três termos: (i) Energia cinética; (ii) Potencial de fontes externas e (iii) energia de interação clássica de Hartree.

O problema no método de TF reside em escrever todos os termos da energia total como um funcional da densidade eletrônica. Contudo, a imprecisão na descrição da energia cinética representou uma fonte de erros significativa, uma vez que a energia cinética compreende uma grande parte da energia total do sistema.

Em 1964 Hohenberg e Kohn formalizaram o papel da densidade eletrônica como variável fundamental para a descrição do comportamento de um sistema multieletrônico através de dois teoremas, descritos a seguir.

1º Teorema - A densidade eletrônica como variável básica : O potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  a menos de uma constante aditiva.

O primeiro teorema nos diz que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica. Logo, dois potenciais externos diferentes não podem possuir a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental.

2º Teorema - O princípio variacional: A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental correta. Pelo primeiro teorema, a energia pode ser escrita como:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.15)$$

Na equação 3.15 o funcional  $F_{HK}[\rho]$  é conhecido como funcional universal de Hohenberg e Kohn. O segundo termo do funcional depende do sistema que está sendo analisado e representa a contribuição do potencial externo. Para encontrar a densidade  $\rho$  correta é necessário que se faça um processo de minimização da energia em função da densidade eletrônica.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) deram fundamentação a DFT, embora não forneçam informações de como encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, pois não se conhece a expressão da energia cinética de um sistema de elétrons interagentes em termos da densidade eletrônica. Para isso, em 1965, Kohn e Sham formularam um esquema prático para obter a densidade eletrônica do estado fundamental.



### 3.3.1 As equações de Kohn e Sham

O esquema prático proposto por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) baseia-se na hipótese de que existe um sistema eletrônico auxiliar não interagente que possui a mesma densidade eletrônica do sistema interagente em estudo. Isso é feito separando-se a expressão da energia cinética do sistema interagente em uma soma de dois termos: (i) a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes,  $\hat{T}_0[\rho]$  (expressão essa conhecida) com a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  do sistema interagente no ponto  $\vec{r}$  e (ii) o termo da energia cinética que contém as contribuições de correlação dinâmica e exchange do gás de elétrons interagentes. Essa última contribuição não tem a expressão conhecida e é considerada conjuntamente com o termo de troca e correlação do funcional da energia total,  $E_{xc}[\rho]$ . Pode-se então reescrever o funcional universal de Hohenberg e Kohn como

$$F_{HK}[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{T}_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.16)$$

onde  $\hat{V}_H[\rho]$  é o potencial de interação coulombiano clássico dos elétrons,  $\hat{T}_0[\rho]$  é a energia cinética dos elétrons não interagentes e  $E_{xc}[\rho]$  é a energia de troca e correlação.

A energia expressa em 3.15 pode ser reescrita como

$$E[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{T}_0[\rho] + E_{xc}[\rho] + \hat{V}[\rho] \quad (3.17)$$

Na equação 3.17 o termo  $\hat{V}[\rho]$  é o potencial externo. Pode-se utilizar o princípio variacional para minimizar a equação 3.17, considerando que o número de elétrons do sistema é fixo,

$$\delta(E[\rho] - \epsilon N) = 0 \quad (3.18)$$

Na equação 3.18  $N$  é o número de elétrons e  $\epsilon$  é o multiplicador de Lagrange. Para encontrar o valor da energia em função da densidade eletrônica, aplica-se o princípio variacional. Tem-se então

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] + \frac{\delta \hat{T}_0}{\delta \rho} \quad (3.19)$$

A energia cinética do gás de elétrons não interagentes é

$$\hat{T}_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i^* d^3 r \quad (3.20)$$

com a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.21)$$

A equação 3.19 pode ser reescrita como

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_{ks}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2 \quad (3.22)$$

Assim, o potencial de Kohn-Sham ou potencial efetivo  $v_{ks}[\rho]$  pode ser escrito como

$$v_{ks}[\rho] = v_H(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] + v_{ext}[\rho] \quad (3.23)$$

inserindo esse potencial na equação de Schrödinger temos

$$h_{ks}\psi_i(\vec{r}) = \left( v_{ks}[\rho] - \frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.24)$$

As equações 3.21, 3.23 e 3.24 são as equações de Kohn-Sham, nas quais  $\psi_i(\vec{r})$  são os orbitais de Kohn-Sham. Percebe-se que para determinar o valor da densidade eletrônica do sistema é necessário determinar os orbitais de Kohn-Sham. Para isso precisa-se determinar o  $v_{KS}$ , através de um processo autoconsistente.

Primeiramente, se escolhe um valor inicial  $\rho_i(\vec{r})$  para a densidade eletrônica no estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ . Com essa densidade escolhida se constrói o potencial efetivo  $v_{ks}$ . Utilizando esse  $v_{ks}$  resolve-se a equação 3.24, obtendo então as funções  $\psi_i$  com as quais determina-se uma nova densidade eletrônica,  $\rho_{i+1}(\vec{r})$ . Compara-se então a nova densidade com a densidade utilizada no primeiro passo. Se as duas forem suficientemente similares, segundo o critério de convergência, então  $\rho_{i+1}(\vec{r})$  é a densidade procurada, caso contrário mistura-se a densidade obtida com a densidade utilizada no primeiro passo do cálculo e repete-se o processo até que o critério de convergência seja satisfeito.

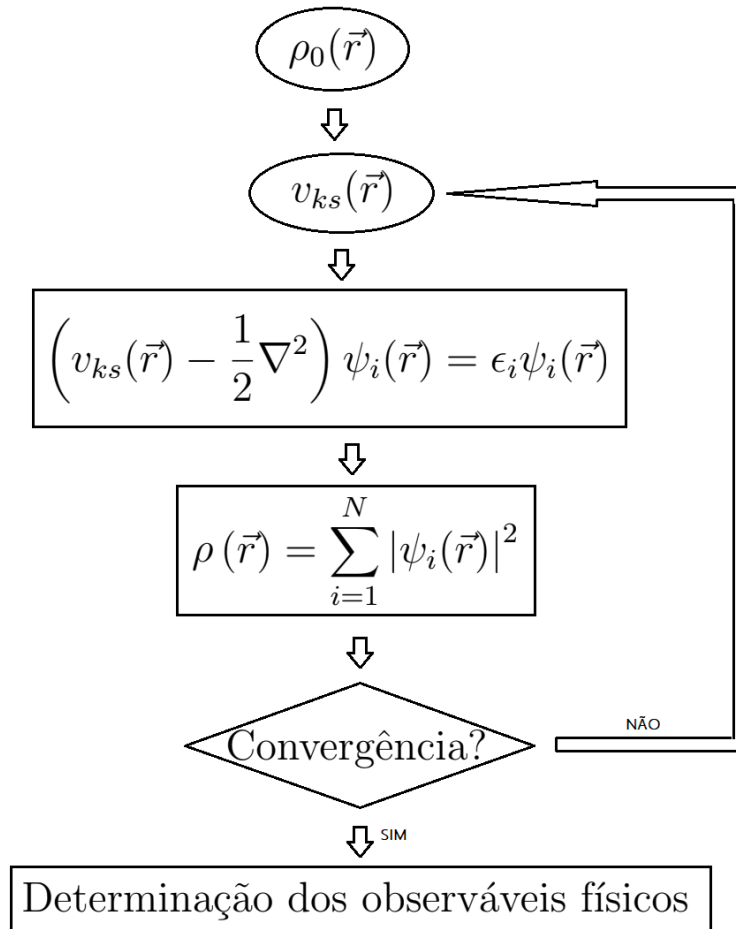
Esse processo autoconsistente (SCF - *Self Consistent Field*) é descrito na figura 5. Essa metodologia é a princípio exata, ou seja, conhecendo o funcional exato da densidade, o esquema de KS nos levaria à solução exata do problema eletrônico interagente. Entretanto, desconhecemos a expressão exata do funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . A determinação desse funcional é a maior fonte de erro da DFT, por isso busca-se formas funcionais mais precisas desse funcional.

Dentre os funcionais de troca e correlação, a aproximação da densidade linear (LDA) foi a primeira a ser desenvolvida e é adequada para descrever sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Nessa aproximação considera-se a contribuição local, ou seja, em cada ponto  $\vec{r}$  do espaço, o funcional de exchange é dado pela expressão da energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo, com a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  do sistema interagente.

A aproximação do gradiente generalizado (GGA) é um aprimoramento da LDA e leva em conta as correções locais do gradiente da densidade eletrônica nos termos de troca e correlação.

A escolha do funcional deve ser feita observando-se as propriedades de interesse do sistema. No presente trabalho, foi escolhido o funcional B3LYP que é um funcional bastante empregado e testado para sistemas físico-químicos usuais. Esse funcional inclui 3 parâmetros para a troca (BECKE, 1993) e correlação (LEE; YANG; PARR, 1993). Também foi usado o funcional CAM-B3LYP, um funcional híbrido de troca e correlação com correções de longo alcance.

Figura 5 – Esquema autoconsistente para as Equações de Kohn-Sham



### 3.4 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO

A DFT fornece resultados para o estado fundamental, enquanto que a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do tempo (TD-DFT) fornece um mecanismo para ir além do estado fundamental e estudar os estados excitados, através do método desenvolvido por Runge e Gross (RUNGE; GROSS, 1984) que generaliza os teoremas de Hohenberg-Kohn.

Ao utilizar a TDDFT descobre-se como a densidade muda em resposta ao potencial externo variável, por isso utiliza-se dessa teoria para determinar as energias de excitação e os espectros de absorção eletrônica.

O teorema de Runge e Gross estabelece uma relação de correspondência entre o potencial externo dependente do tempo  $\vec{V}_{ext}(\vec{r}, t)$  e a densidade eletrônica dependente do tempo  $\rho(\vec{r}, t)$ , para um estado inicial de um sistema de elétrons  $\psi_0 = \psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t_0)$ . Assim, o Hamiltoniano

dependente do tempo tem a seguinte forma

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, t) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, t) \quad (3.25)$$

Para a equação 3.25, o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo corresponde a repulsão elétron-elétron e o último termo é o potencial externo dependente do tempo. Essa mesma equação pode ser escrita na forma

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}, t) \quad (3.26)$$

Ao utilizar a DFT tratamos de problemas estáticos e o estado fundamental do sistema é encontrado ao minimizar o funcional da energia total. O mesmo procedimento não pode ser aplicado para sistemas dependentes do tempo, porque a energia total não é mais uma quantidade conservada.

Pelo teorema de Runge e Gross, dois potenciais quaisquer diferindo por mais de uma função dependente do tempo, não produzem a mesma densidade num dado tempo.

Para reproduzir equações na TD-DFT análogas às equações de Kohn-Sham para a DFT, precisa-se definir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que está sob a ação de um potencial dependente do tempo. Aplicando então a equação de Schrödinger dependente do tempo para resolução desse problema, tem-se que

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s\right)\psi(\vec{r}, t) = i\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.27)$$

Os orbitais de Kohn-Sham do sistema de elétrons não interagentes são representados por  $\psi_i(\vec{r}, t)$ , e eles definem a densidade eletrônica do sistema interagente original pela equação

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad (3.28)$$

Na equação 3.27, temos que

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}, t) + v_H + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.29)$$

onde o primeiro termo corresponde ao potencial externo, o terceiro ao potencial de troca e correlação e o segundo termo corresponde ao potencial de Hartree, definido como

$$v_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (3.30)$$

A TD-DFT faz uso da Teoria da Resposta Linear (LRT) para obtenção das energias de excitação óticas.

No estado inicial, o sistema está sob a ação do potencial nuclear  $v^{(0)}$ , que corresponde a densidade do estado fundamental  $\rho^{(0)}$ , uma vez que para  $t < t_0$  o potencial dependente do tempo é nulo.

No instante  $t_0$  o sistema sofre uma perturbação e ocorre uma mudança no potencial externo, e essa mudança levará a uma mudança na densidade  $\rho^{(1)}$ . Se expandirmos em uma série perturbativa dada por:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^0(\vec{r}) + \rho^1(\vec{r}) + \rho^2(\vec{r}) + \dots + \rho^n(\vec{r}) \quad (3.31)$$

onde  $\rho^{(n)}(\vec{r})$  é a componente de  $\rho(\vec{r})$  que depende de  $v^{(n)}$ . Considerando-se apenas perturbações fracas, a densidade exata até a primeira ordem pode ser escrita como

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \int \chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') v^{(1)}(\vec{r}', t') d^3 r' dt' \quad (3.32)$$

que, passando para o espaço das frequências torna-se:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v^{(1)}(\vec{r}', \omega) d^3 r' \quad (3.33)$$

onde  $\chi$  é a função resposta do sistemas interagente capaz de quantificar a mudança da densidade quando o sistema é perturbado. A determinação da mesma não é uma tarefa simples. Se descrevermos o sistema eletrônico interagente por seu sistema auxiliar não-interagente de Kohn-Sham, teremos que a correção de primeira ordem para a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v_{KS}^{(1)}(\vec{r}', \omega) d^3 r' \quad (3.34)$$

A função resposta  $\chi_{KS}$  da densidade pode ser obtida através da representação de Leehmann, proposta por Petersilka et al (PETERSILKA; GOSSMANN, 1996).

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[ \frac{\langle 0 | \vec{\rho}(\vec{r}) | m \rangle \langle m | \vec{\rho}(\vec{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \vec{\rho}(\vec{r}') | m \rangle \langle m | \vec{\rho}(\vec{r}) | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (3.35)$$

sendo  $|m\rangle$  o conjunto completo de estados do sistema não perturbado com energias  $E_m$ .

A função resposta da densidade total possui pólos em frequências correspondentes às energias de excitação do sistema em interação, por isso a determinação destes pólos nas frequências é necessária para determinar as energias de excitação (BAUERNSCHMITT; AHLRICHS, 1996).

### 3.5 FUNÇÕES BASE

A escolha das funções de base para descrição dos orbitais moleculares têm um papel crucial, uma vez que os orbitais de Kohn-Sham são escritos como uma combinação linear das funções de um conjunto de base atômica.

Conjuntos de funções de base simples resultarão em um cálculo mais rápido, porém menos preciso. Conjuntos mais sofisticados, por sua vez, tornarão o cálculo mais demorado e nem

sempre mais preciso. É necessário escolher um conjunto que descreva corretamente o sistema e não seja computacionalmente caro. Conjuntos de base simples são, em geral, conjuntos denominados de base mínima. Nestes casos, o número de funções da base atômica é igual ao número de orbitais atômicos preenchidos ou parcialmente preenchidos no estado fundamental do átomo.

Conjuntos de base mais sofisticados incluem funções atômicas de orbitais usualmente desprovidos de elétrons. Estas funções adicionais são ainda divididas em funções difusas e de polarização. As funções difusas são funções, em geral, de simetria esférica, e que ocupam uma região espacial distante dos núcleos atômicos. Estas são geralmente usadas para estudar-se íons negativos. Funções de polarização, por outro lado, têm extensão espacial restrita, porém possuem maior flexibilidade angular, sendo constituídas de funções atômicas de maior momento angular orbital. São empregadas para dar maior flexibilidade angular ao conjunto de base atômico e são úteis, por exemplo, para uma descrição mais precisa de ligações químicas, principalmente de átomos com grande coordenação.

Orbitais do tipo Slater (STO) foram os primeiros tipos de funções de base a serem utilizados, pois são semelhantes aos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Porém são computacionalmente caros e, por isso, os orbitais do tipo Gaussianos (GTO) foram desenvolvidos.

A combinação de funções GTO com coeficientes e expoentes diferentes pode gerar uma forma aproximada das funções STO. Pode-se utilizar mais de uma função do tipo GTO para representar uma função STO e ainda assim, economizar tempo computacional em relação a função de base STO.

Conjuntos de bases podem ter as camadas de valência melhores descritas quando cada orbital atômico é representado por mais de uma função. Esses conjuntos de base são denominados como de valência dividida (do inglês, *split valence*) e podem ser designados de maneira geral. As letras usadas nessa representação dos conjuntos de base representam os orbitais atômicos nas regiões do caroço atômico e da valência. A letra "a", representa o número de funções gaussianas usadas para representar cada função atômica do caroço (camadas eletrônicas completamente preenchidas), enquanto as letras "bc" representam o número de funções gaussianas usadas para representar cada função da valência atômica. Nesse caso, temos um conjunto de base chamado de split-valence duplo zeta.

O termo "*split valence*" diz que cada função de valência será dividida em mais de uma função. O termo duplo-zeta significa que cada função de valência será dividida em duas funções. Uma destas funções é construída pela contração de "b" funções gaussianas e outra pela contração de "c" funções gaussianas. Assim, no conjunto de base 6-31G, temos cada função do caroço representada pela contração de seis gaussianas, enquanto cada função de valência será representada por duas funções, uma construída pela contração de três funções gaussianas e uma representada por somente uma função gaussiana. Estes conjuntos de base, mesmo parecendo complexos, são ainda de base mínima.

Um aprimoramento pode ser feito nestes conjuntos ao considerar orbitais atômicos adicionais ao conjunto de base mínima. Como dito anteriormente, os orbitais adicionais podem ser de dois tipos: de polarização e difusos. Os orbitais de polarização são usualmente designados por asteriscos, como em 6-31G\*, ou através de letras entre parênteses, como em 6-31G(d), onde a letra dentro dos parênteses representa o momento angular orbital da função de polarização adicional. Funções difusas são representadas por um sinal de mais, +, como em 6-31G++, onde adiciona-se duas funções difusas ao conjunto de base mínima split-valence duplo-zeta 6-31G.

Para átomos pesados, os orbitais mais internos em geral não desempenham qualquer função nas ligações químicas que o átomo pode realizar. Nestes casos, pode-se substituir o potencial gerado pelo núcleo atômico mais as camadas eletrônicas completamente preenchidas mais internas por um potencial efetivo, mais fraco, que atua sobre os elétrons de valência. Nestes casos, teremos a definição de um potencial de caroço efetivo e um conjunto de base que representa somente as funções que representam orbitais não incluídos na definição do caroço efetivo.

### 3.6 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E DE REDUÇÃO

Os potenciais de oxidação e redução dos sistemas moleculares estudados foram determinados utilizando-se o ciclo termodinâmico de Born-Haber, o qual requer o cálculo da energia livre de Gibbs das moléculas tanto na fase gasosa quanto num meio solvente. Para determinar a energia livre de Gibbs partiu-se da configuração do estado fundamental das moléculas de Fta e Mfta, obtidas através de um processo de otimização de geometria, usando o método do gradiente conjugado.

Através de uma análise termoquímica, implementada no código computacional Gaussian 09, que assume um modelo de gás ideal e que não leva em conta os estados excitados para as estimativas das quantidades termodinâmicas envolvidas, pode-se determinar a energia livre envolvidas na determinação dos potenciais redox (MCQUARRIE; SIMON, 2016)

Para descrição do meio solvente foi utilizado o modelo de Meio Contínuo Polarizável (do inglês Polarizable Continuum Model - PCM). A energia livre molecular em solução obtida ao utilizar o método PCM é a soma de três termos: contribuições eletrostática, de dispersão e de repulsão e a energia de cavitação (TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005). Para analisar a influência da polaridade do solvente nas propriedades estudadas, escolhemos dois solventes com constantes dielétricas conforme descritas na tabela 1.

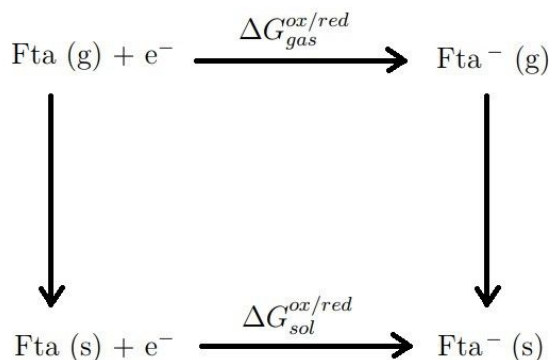
Tabela 1 – Constantes dielétricas ( $\epsilon$ ) dos solventes utilizados neste trabalho.

Solvente	$\epsilon$
Acetonitrila	35,688
Diclorometano	2,3741

O ciclo termodinâmico de Born-Haber, com o qual foi determinada a variação da energia

livre de Gibbs do processo de redução ( $\Delta G^{red}$ ) pode ser visto na figura 6.

Figura 6 – Ciclo de Born-Haber



Segundo Roy e colaboradores (ROY; BATISTA; HAY, 2008), a determinação da energia livre de Gibbs de meia reação redox é calculada pela mudança na energia livre na fase gasosa e nas energias livres de solvatação das espécies oxidadas e reduzidas.

Seguindo o ciclo de Born-Haber para determinar  $\Delta G^{red}(solv)$ , primeiramente são feitas as otimizações das estruturas neutras e reduzidas. Em seguida são obtidas as energias das estruturas em solução, sem otimização, ou seja, usando-se a geometria do estado fundamental na fase gasosa, e finalmente utiliza-se a equação 3.36.

Os potenciais de redução obtidos experimentalmente são medidos em função do potencial de um eletrodo de referência, porém os medidos de forma teórica são obtidos isoladamente, por isso é necessário corrigir essa diferença. Para isso, foi considerado como referência o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE, do inglês Standart Hydrogen Electrode).

Para obtenção dos resultados, foram realizados cálculos de meia reação, subtraindo o valor do potencial de redução do eletrodo de referência. A equação que ajusta os valores obtidos em nossos cálculos ao valor de referência é dada por:

$$E^0 = \frac{\Delta G^{red}(solv)}{nF} - E_r \quad (3.36)$$

onde  $E^0$  representa o potencial de redução/oxidação,  $\Delta G^{red/ox}(solv)$  é a energia livre de Gibbs para a redução/oxidação,  $E_r$  é o potencial do eletrodo de referência,  $n$  é o número de elétrons transferidos ( $n = 1$ ) e  $F$  é a constante de Faraday ( $23,061 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ). Segundo o trabalho publicado em 2015 de Cobianco e colaboradores (CAPOBIANCO; VELARDO; PELUSO, 2015), considera-se que:  $nFE^0 = -\Delta G^{red} = \Delta G^{ox}$ .



## 4 RESULTADOS

### 4.1 ABSORÇÃO ÓTICA

A espectroscopia eletrônica compreende a radiação eletromagnética que varia de 200 a 780 nm e se refere a absorção na região do UV-VIS. Na interação entre um feixe de luz e átomos ou moléculas no estado fundamental (de energia mais baixa), podem ocorrer transições eletrônicas que acontecem em decorrência da absorção de energia, com estes sistemas passando a um estado de maior energia, chamado estado excitado.

A espectroscopia de absorção do UV-VIS é capaz de caracterizar diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, pois o processo de absorção de energia é específico para cada estrutura eletrônica. A energia envolvida no processo de absorção no UV-VIS, não é suficiente para promover elétrons mais internos ou próximos do núcleo. Estas transições eletrônicas acontecem com os elétrons de ligação, na região de valência da molécula ou próximos a ela em energia.

A substituição dos átomos centrais de hidrogênio das Ftas por átomos metálicos leva a mudanças no espectro de absorção dessas moléculas. Estas modificações nos espectros de absorção aparecerão como modificações nas energias e/ou intensidades das transições eletrônicas, com a possibilidade de aparição de novos picos ou mesmo eliminação de picos anteriormente existentes.

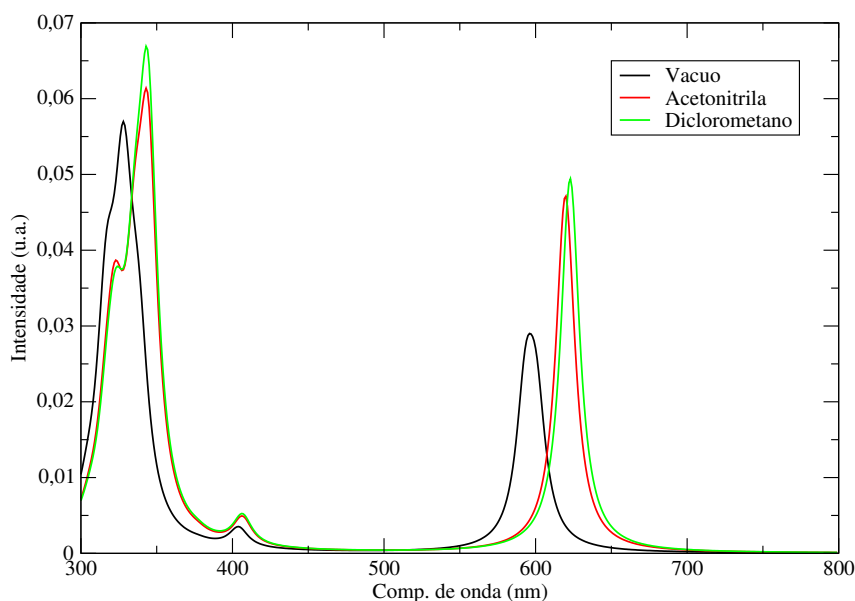
Os resultados a seguir foram obtidos usando-se a TD-DFT. Utilizou-se o funcional híbrido B3LYP para descrever-se as interações de troca e correlação. Os orbitais moleculares foram descritos por combinações lineares de funções de base atômica 6-31G(d). Diferentemente de sistemas com simetria translacional, em que temos a formação de bandas de níveis de energia, nos casos moleculares teremos níveis de energia discretos, sem a formação de bandas. Desse modo, o análogo do topo da banda de valência num sistema com simetria translacional passa a ser o orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Da mesma forma, o fundo da banda de condução tem como análogo molecular o orbital molecular desocupado de energia mais baixa, LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Os gráficos de absorção ótica foram obtidos fazendo-se um ajuste dos picos de absorção a funções Lorentzianas, cuja largura a meia altura empregada foi de 15 nm.

#### 4.1.1 Fta de base livre

Na Ftalocianina de base livre, aquela que possui dois átomos de hidrogênio no anel central, observa-se três bandas de absorção (figura 7) sendo duas mais energéticas, com comprimentos de onda em 328 nm e 405 nm e energias de 3,90 eV e 3,06 eV, respectivamente. Estes picos mais

Figura 7 – Espectro de absorção da Fta de base livre.



energéticos constituem a chamadas banda B ou Soret. A terceira banda encontra-se na região entre 550 nm e 650 nm, com pico em 594 nm e energia de 2,09 eV. Essa banda menos energética é chamada de banda Q e, nesse caso, é responsável pela intensa cor azul da Fta.

Tabela 2 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta de base livre sem solvente.

Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	F.O.	Contribuição Principal
2,07	600	0,39	HOMO→LUMO+1
2,09	594	0,44	HOMO→LUMO
3,06	404	0,60	HOMO-1→LUMO
3,90	328	0,91	HOMO-5→LUMO+1

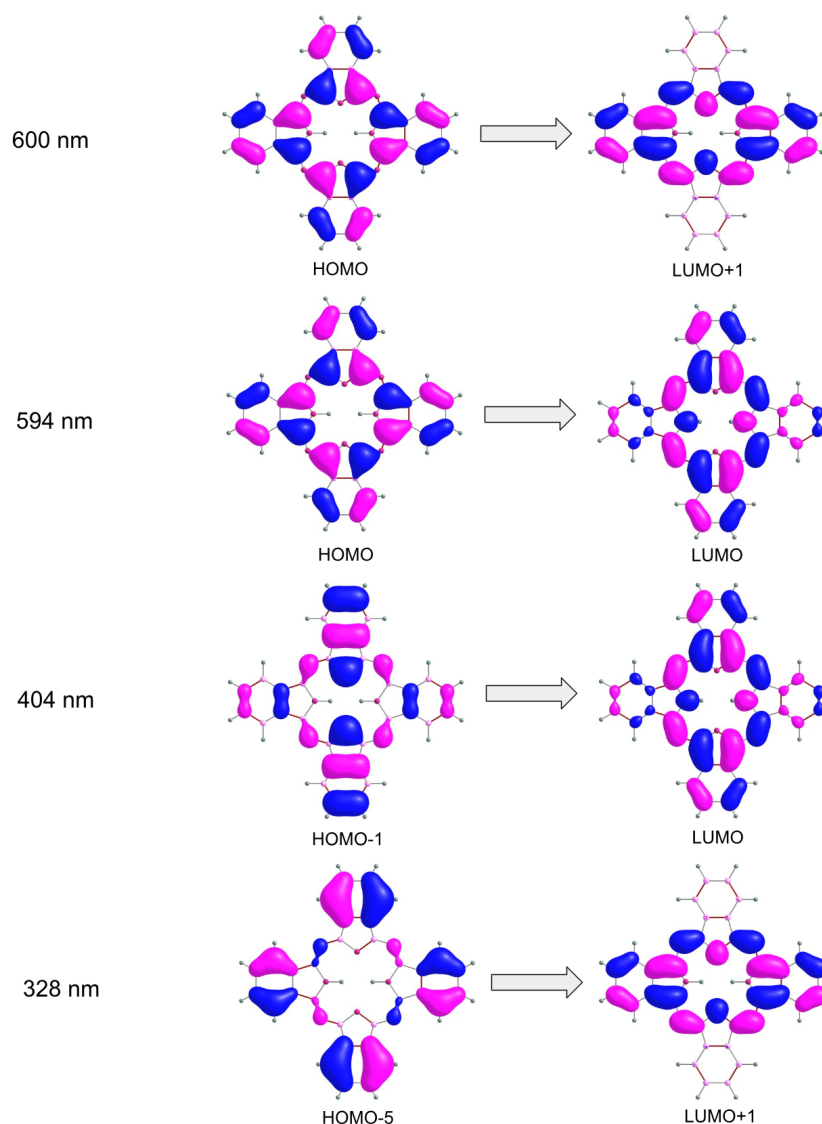
Na tabela 2 é possível observar que a banda Q (menos energética) se forma a partir das transições eletrônicas em 600 e em 594 nm. Para a transição eletrônica em 600 nm, a principal contribuição é a promoção de um elétron do HOMO para o orbital LUMO+1. Já para a excitação eletrônica em 594 nm, a transição eletrônica é a de HOMO para LUMO.

As designações HOMO-N ou LUMO+N representam os N-ésimos orbitais moleculares, em ordem de energia, contados a partir do HOMO e do LUMO, respectivamente. Assim, HOMO-3 representará o terceiro orbital mais baixo em energia do que o HOMO, e o LUMO+4 o quarto orbital mais alto em energia que o LUMO.

A banda de 404 nm possui maior contribuição da transição de HOMO-1 para LUMO, enquanto que a banda localizada entre 300 nm e 400 nm tem em sua origem de formação maior contribuição da transição HOMO-5 para LUMO+1. Os orbitais moleculares com maior contribuição para os picos de absorção podem ser vistos na figura 8.

Os orbitais LUMO e LUMO+1 apresentam características bastante semelhantes, diferindo

Figura 8 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta de base livre sem solvente.



somente pela fase das funções de onda que os representam, apresentando contribuições do anel central e de dois dos quatro anéis benzênicos da molécula, com exceção de dois átomos de N do anel central. O orbital HOMO tem contribuições de tipo-pi de todos os átomos de carbono da molécula, sem contar com contribuições de qualquer um dos átomos de N. O orbital HOMO-1 apresenta contribuições mais destacadas de dois anéis benzênicos e de dois átomos de N do anel central. Por fim, o orbital HOMO-5 concentra-se quase que exclusivamente nos anéis benzênicos periféricos, sem componentes vindas do anel central.

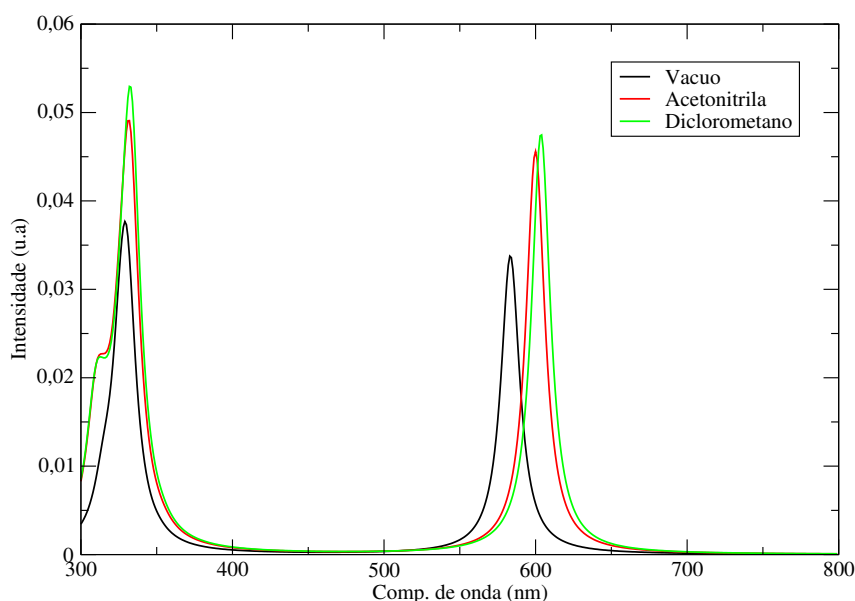
A presença dos solventes, independentemente de suas constantes dielétricas, causou deslocamentos nas transições eletrônicas para a região de mais baixa energia (red-shift), sendo o deslocamento causado pelo Diclorometano pouco maior que o deslocamento causado pela Acetonitrila.

Segundo o estudo feito por Davidson (DAVIDSON, 1982) o pico de absorção da Fta de base

livre para a banda Q, localizada na região dos comprimentos de onda visíveis, possui energia de 2,00 eV, o que corresponde a um comprimento de onda de 620 nm, em bom acordo com o valor encontrado neste trabalho, 2,07 eV. Para a banda B ou Soret o pico com energia de 3,74 eV, localizado em 331 nm, também está próximo ao valor obtido neste trabalho, 328 nm e energia de 3,90 eV.

#### 4.1.2 Fta-Co

Figura 9 – Espectro de absorção da Fta-Co.



O espectro de absorção da Fta-Co apresenta dois picos, um em 583 nm, correspondente a energia de 2,13 eV e outro localizado em 330 nm, com energia de 3,76 eV. No trabalho experimental (DAVIDSON, 1982) é encontrado um pico de absorção em aproximadamente 626 nm (1,98 eV) com uma diferença em relação ao obtido em nossos cálculos de 43 nm. A banda Soret tem sua formação em duas transições, uma com energia de 3,76 eV e localizada em 330 nm e outra com energia de 3,80 eV e localizada em 326 nm. Comparando novamente com o valor de 3,79 eV encontrado por Davidson (DAVIDSON, 1982), temos uma boa concordância entre o valor experimental e o encontrado neste trabalho.

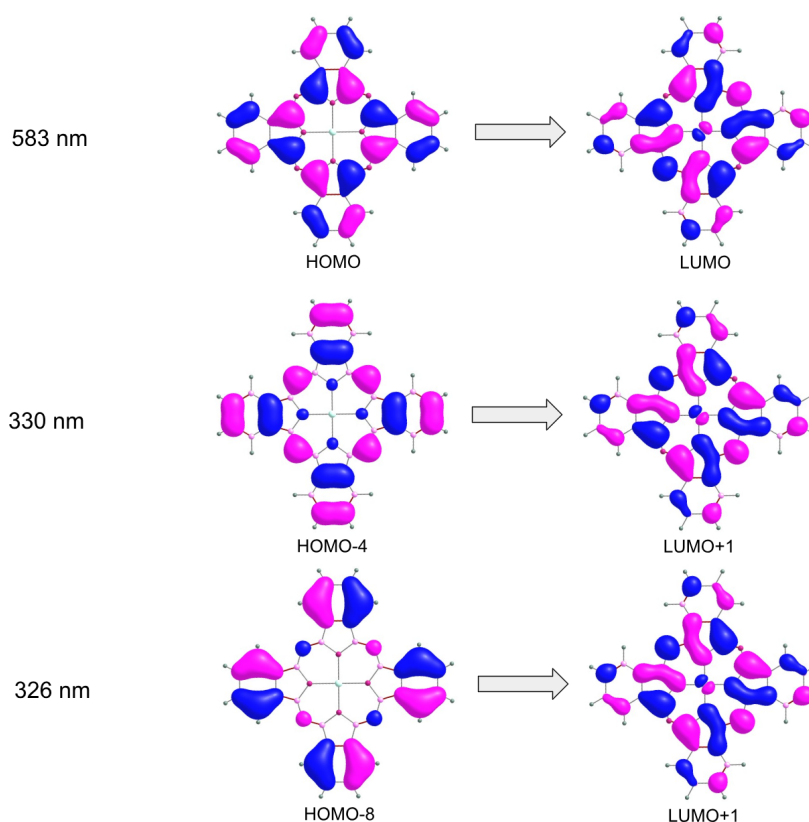
Tabela 3 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Co sem solvente.

Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	F.O.	Contribuição Principal
2,12	583	0,40	HOMO→LUMO
3,76	330	0,33	HOMO-4→LUMO+1
3,80	326	0,13	HOMO-8→LUMO+1

Pela tabela 3 percebe-se que a transição responsável pela formação do pico na região do visível é de HOMO para LUMO. A banda Soret é formada por duas transições, uma de HOMO-4 para LUMO+1 e outra formada de HOMO-8 para LUMO+1. Os orbitais moleculares envolvidos nessas transições podem ser vistos na figura 10. O orbital HOMO nesse caso é bastante semelhante ao caso da Fta de base livre, sem contribuições do átomo metálico no centro do anel. Os LUMO e LUMO+1, por outro lado, apresentam distribuição espacial distinta do caso da Fta de base livre.

Ambos os solventes provocam um deslocamento dos picos de absorção para regiões de menores energias, mais acentuadamente na banda Q. No caso da banda Soret, pode-se observar um desdobramento do pico de absorção devido a presença do meio solvente, independentemente da polaridade do solvente considerado.

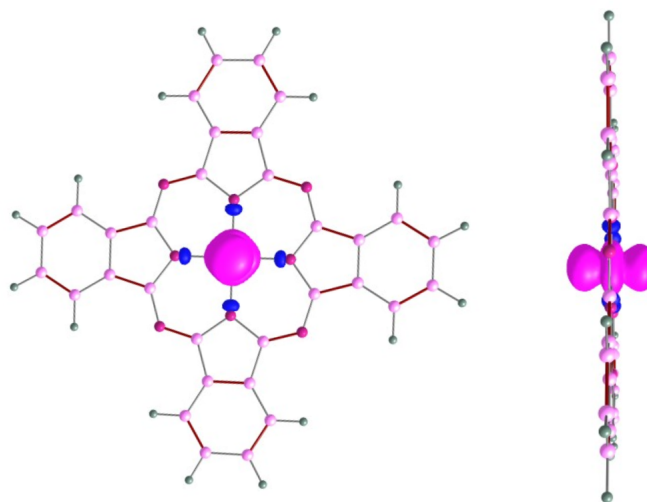
Figura 10 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Co sem solvente.



A Fta-Co é um dubleto pois possui um elétron desemparelhado. A diferença entre elétrons do tipo alfa e elétrons do tipo beta pode ser vista na figura 11. Como pode ser visto nesta figura, a densidade de spin resultante concentra-se sobre o átomo de Co.

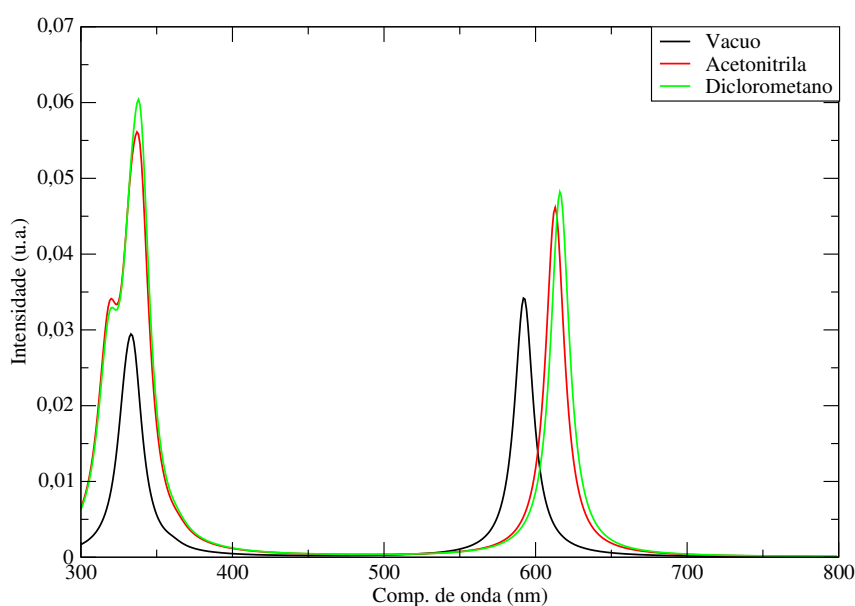
Segundo (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008), as ftalocianinas que possuem um metal de camada aberta adsorvida em seu centro, como Fta-Co, mostram uma forte interação do metal com o anel central da ftalocianina, causando um deslocamento do pico máximo de absorção.

Figura 11 – Diferença entre a densidade de elétrons com spin beta e alfa.



### 4.1.3 Fta-Cu

Figura 12 – Espectro de absorção da Fta-Cu.



Ao introduzirmos um íon de cobre (Cu) no anel interno da ftalocianina (Fta-Cu), podemos observar o aparecimento de duas bandas de absorção, uma na região do visível, com comprimento de onda de 592 nm e energia de 2,10 eV e outra banda formada na região de maior energia, localizada em 335 nm e com energia de 3,80 eV. No trabalho de Davidson (DAVIDSON, 1982), o valor encontrado para a banda Q foi de 2,02 eV, sendo um valor 0,8 eV menor quando comparado ao encontrado neste trabalho. Para a banda Soret, o valor encontrado experimentalmente foi de 3,79 eV, próximo aos 3,71 eV encontrado neste trabalho.

O pico de absorção formado na região do visível provém da transição de HOMO para LUMO+1 e o pico formado pela banda Soret tem origem em duas transições, uma de HOMO-5

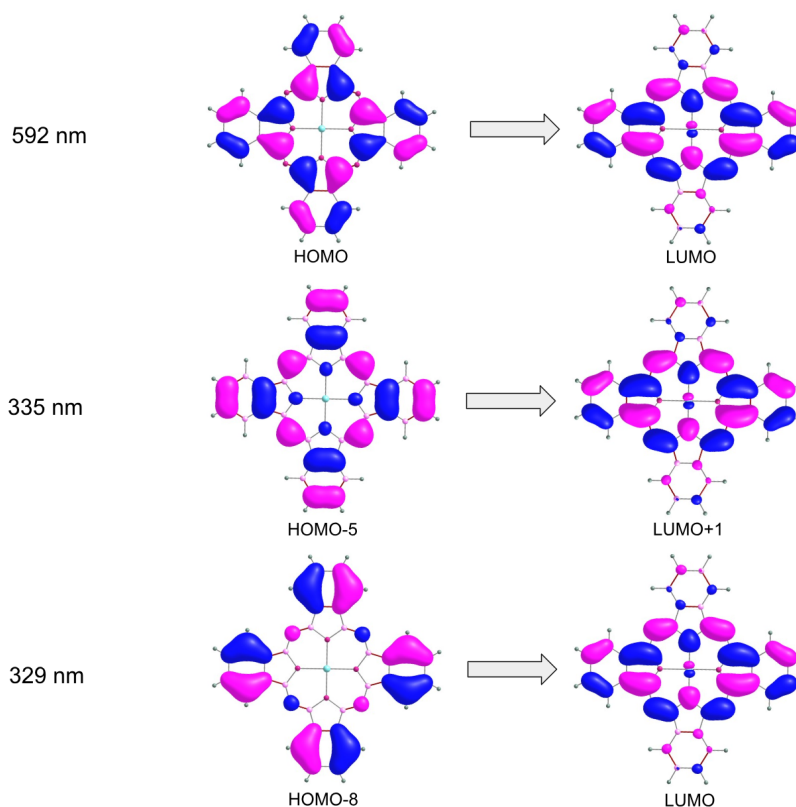
para LUMO+1 e a outra de HOMO-8 para LUMO. Os orbitais envolvidos nas transições podem ser vistos na figura 12. Os orbitais envolvidos nestas transições têm características especiais, com os orbitais HOMO e HOMO-N sendo bastante parecidos a estes mesmos orbitais no caso da Fta-Co, enquanto que os orbitais LUMO e LUMO+N guardam bastante semelhança a estes mesmo orbitais no caso da Fta de base livre.

Como no caso da Fta-Co, a presença dos solventes provocam um deslocamento dos picos de absorção para regiões de menores energias, mais destacadamente na banda Q, com um desdobramento da banda Soret.

Tabela 4 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Cu sem solvente.

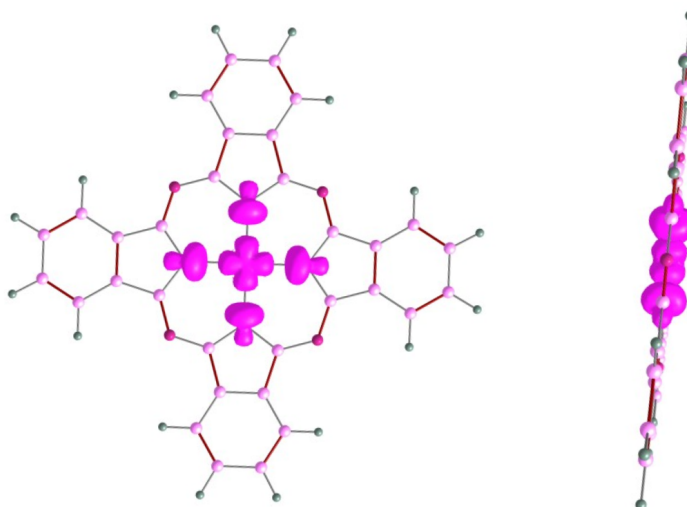
Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	F.O.	Contribuição Principal
2,09	592	0,40	HOMO→LUMO
3,71	335	0,33	HOMO-5→LUMO+1
3,80	329	0,13	HOMO-8→LUMO

Figura 13 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Cu



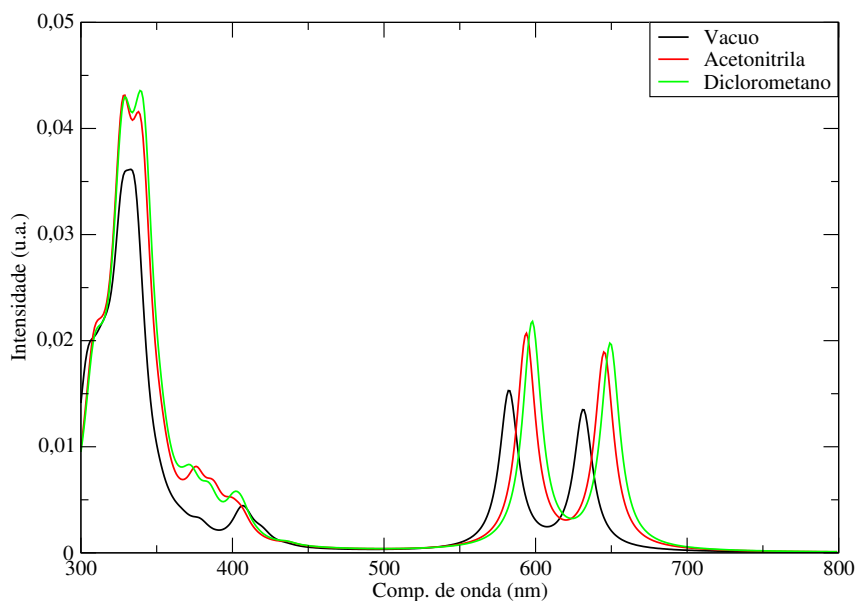
A Fta-Cu possui camada aberta e quantidades diferentes de elétrons do tipo alfa e do tipo beta. A diferença entre a densidade de spins alfa e beta pode ser vista na figura 14. Nesse caso, diferentemente da Fta-Co, temos momento magnético de spin resultante não só no átomo metálico como também nos átomos de N próximos ao metal.

Figura 14 – Diferença entre a densidade de elétrons com spin beta e alfa.



#### 4.1.4 Fta-Fe

Figura 15 – Espectro de absorção da Fta-Fe.



Para a Fta-Fe observa-se que o pico característico em 600 nm da Fta de base livre se divide em dois, um em 631 nm com energia de 1,96 eV e o outro em 582 nm com 2,13 eV de energia. A banda Soret está localizada em 328 nm e possui energia de 3,90 eV.

O pico em 631 nm é formado pela transição de HOMO para LUMO+1 e o pico de 582 nm é proveniente da transição HOMO para LUMO. O pico localizado em 404 nm para a Fta de base livre pode ser visto na Fta-Fe em 405 nm, formado pela transição de HOMO-5 para LUMO. A banda Soret possui sua formação na transição de HOMO-4 para LUMO+1, conforme mostrado na tabela 5.

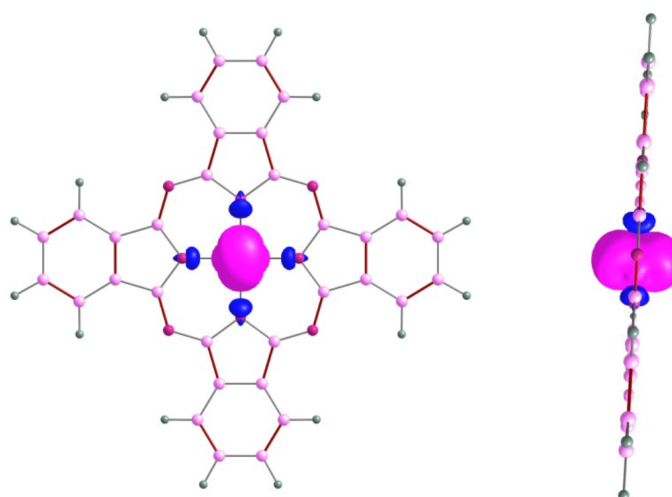


Há ainda picos de menor intensidade na região de 350 a 400 nm, os quais não apareciam nos casos dos outros átomos metálicos no centro do anel.

Tabela 5 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Fe sem solvente.

Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	F.O.	Contribuição Principal
1,96	631	0,31	HOMO→LUMO+1
2,13	582	0,35	HOMO→LUMO
3,06	405	0,05	HOMO-5→LUMO
3,90	328	0,32	HOMO-4→LUMO+1

Figura 16 – Diferença entre a densidade de elétrons com spin beta e alfa para a Fta-Fe

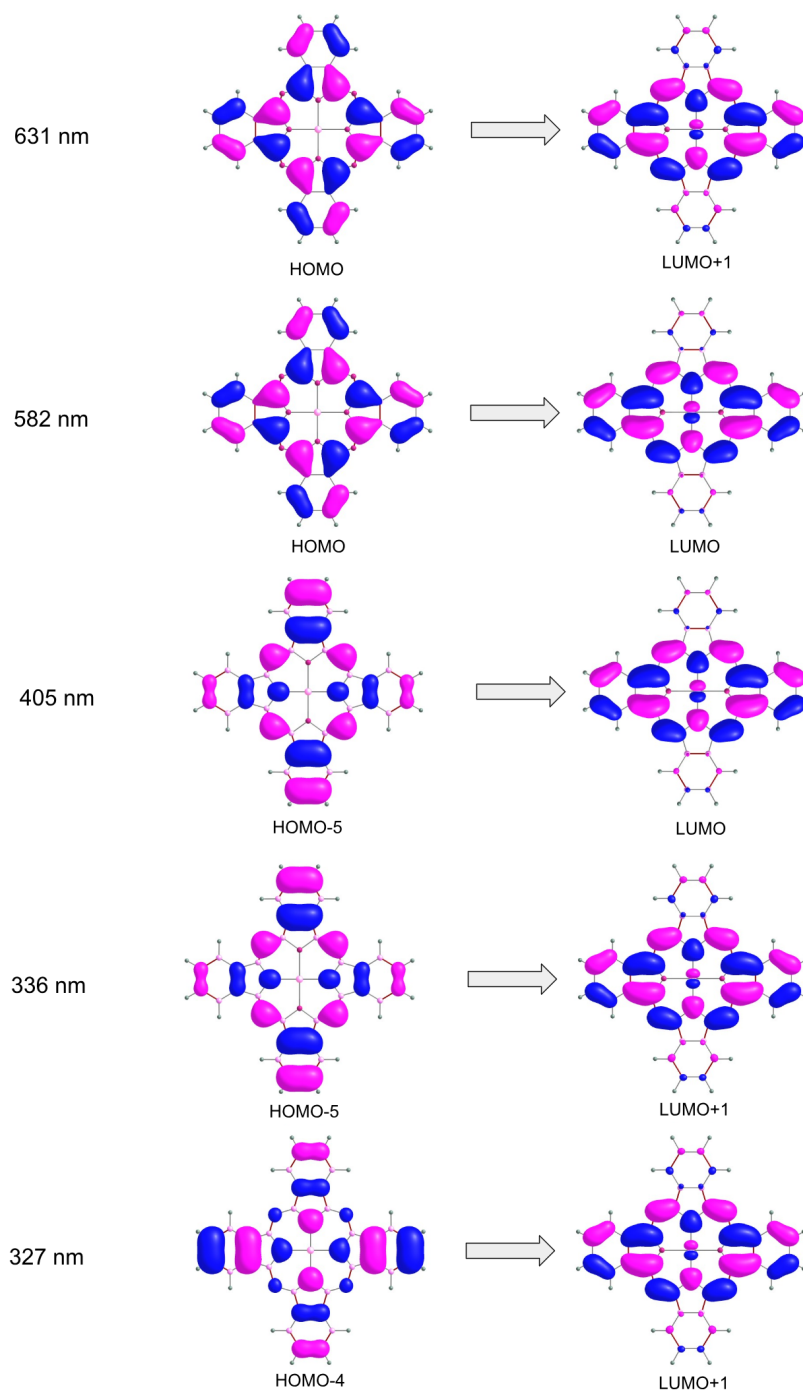


Os orbitais moleculares com maior contribuição para a formação das bandas de absorção na Fta-Fe podem ser vistos na figura 17. Pode-se observar que os orbitais de onde os elétrons são retirados não apresentam contribuição do átomo de Fe e estão distribuídos por toda molécula, ao passo que aqueles para os quais os elétrons são promovidos possuem contribuição do átomo de Fe, embora minoritária, e não apresentam contribuição de dois dos quatro anéis benzênicos.

Ao calcular a diferença entre os spins do tipo alfa e os spins do tipo beta percebem-se 2 spins desemparelhados, o que caracteriza a Fta-fe como um tripleto no seu estado fundamental. A diferença entre a densidade de spins alfa e beta pode ser vista na figura 16.

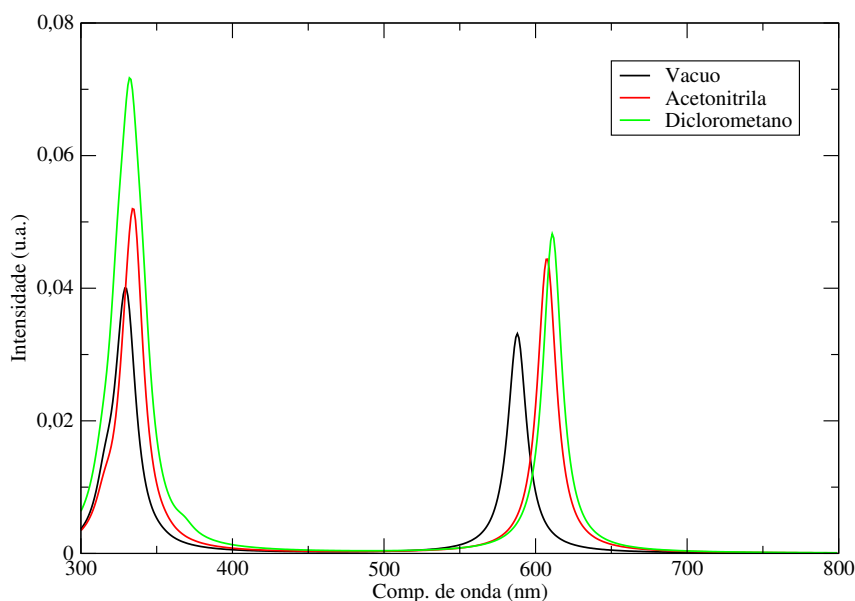
Similar ao caso em que temos um átomo de cobalto no centro do anel aromático da ftalocianina (Fta-Co), aqui notamos os estados de spin altamente concentrados sobre o íon metálico de ferro. Isso mostra a influência da inclusão de metal na estrutura eletrônica desses compostos porfirínicos, com consequências para as propriedades magnéticas da molécula.

Figura 17 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Fe sem solvente.



## 4.1.5 Fta-Ni

Figura 18 – Espectro de Absorção da Ftalocianina de Níquel.



Pelo espectro de absorção da Fta-Ni é possível observar que as duas bandas características das Fta estão presentes, a primeira entre 300 nm e 450 nm, conhecida como banda B e a segunda próximo a 600 nm. A presença do solvente aumenta a intensidade dos picos. O diclorometano causa um deslocamento 4 nm maior quando comparado ao causado pela acetonitrila na região do visível. Porém, o deslocamento na região entre 300 nm e 400 nm é o mesmo para os dois solventes, 5 nm, comparado com o valor da Fta-Ni no vácuo.

Percebe-se que a presença do Níquel no anel central causa um pequeno deslocamento de 600 nm para 588 nm, que tem em sua maior contribuição a transição de HOMO para LUMO+1.

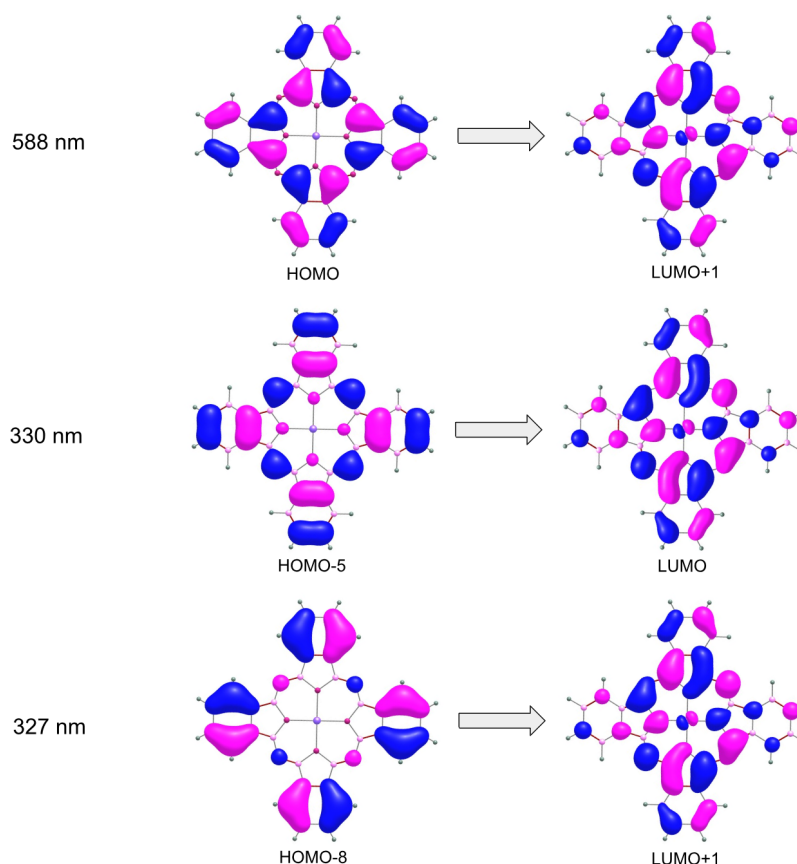
Tabela 6 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Ni sem solvente.

Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	F.O.	Contribuição Principal
2,11	588	0,39	HOMO→LUMO+1
3,75	330	0,34	HOMO-5→LUMO
3,79	327	0,14	HOMO-8→LUMO+1

Ao observar-se a tabela 6 e a figura 18 percebe-se que a banda de absorção entre 300 e 400 nm é formada por duas transições. Os orbitais moleculares dessas transições podem ser vistos na figura 19. Também nesse caso, os orbitais de onde os elétrons são promovidos não apresentam contribuições do átomo metálico (Ni), enquanto os orbitais para onde os elétrons são levados têm pequena contribuição, do tipo  $\pi$ , dos átomos de Ni. Os orbitais HOMO(-N) apresentam distribuição especial de simetria  $D_{4h}$ , enquanto os orbitais LUMO(+N) apresentam simetria  $D_{2h}$ .

Quanto a multiplicidade de spin, a Fta-Ni é um singleto ou seja, a quantidade de elétrons com spins do tipo alfa é igual a quantidade de elétrons com spins do tipo beta.

Figura 19 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Ni sem solvente.



#### 4.1.6 Fta-Zn

Tabela 7 – Descrição das transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Zn sem solvente.

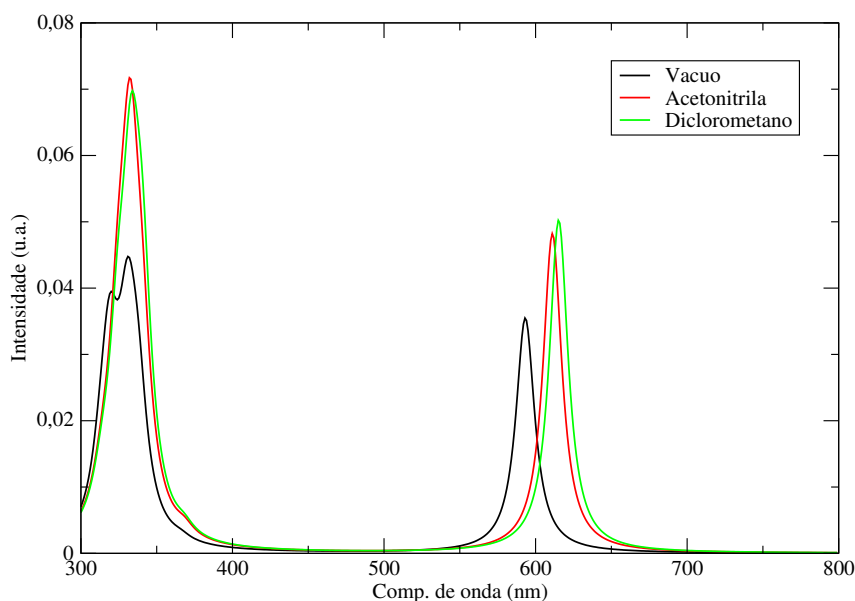
Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	F.O.	Contribuição Principal
2,09	593	0,42	HOMO→LUMO+1
3,67	338	0,20	HOMO-5→LUMO+1
3,75	331	0,32	HOMO-8→LUMO+1

Para a Fta-Zn percebe-se os dois picos característicos das Ftas, o primeiro entre 300 e 400 nm formada por duas transições, como pode ser visto na tabela 7, com energia aproximada de 3,75 eV.

A banda de absorção localizada na região do visível possui energia de 2,09 eV e comprimento de onda de 593 nm. Comparando a Fta de base livre, percebe-se um deslocamento de 7 nm para a região de menor comprimento de onda.

Na presença dos solventes, os picos de absorção são deslocados para uma região de maior comprimento de onda e o deslocamento causado pelo diclorometano foi de 4 nm maior do que o causado pela acetonitrila para a banda na região do visível. Já para a banda Soret o deslocamento

Figura 20 – Espectro de Absorção da Fta-Zn.



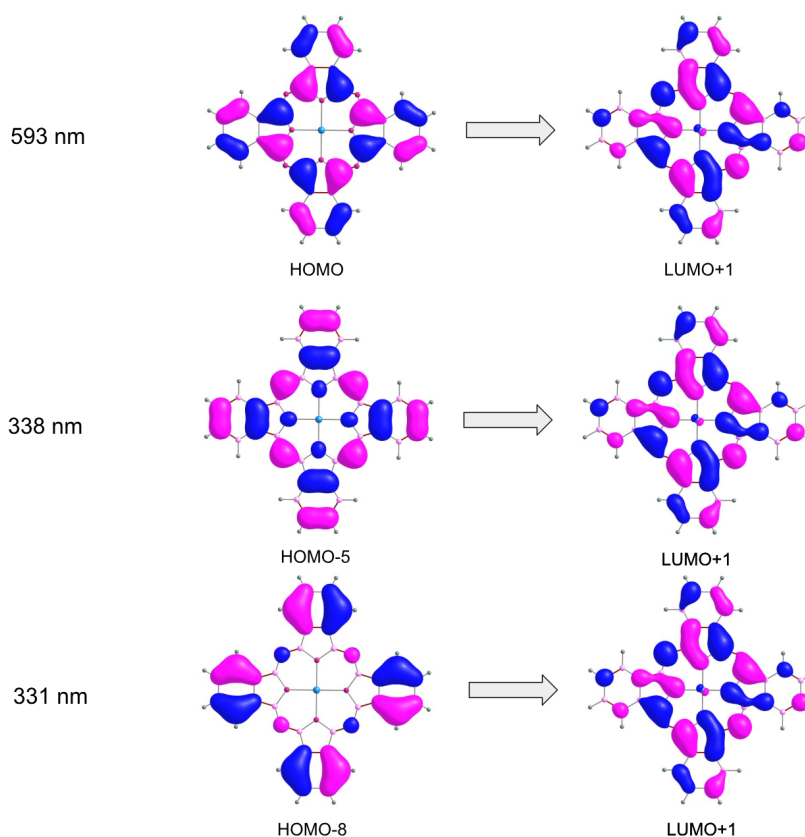
causado pelos dois solventes foi equivalente, 7 nm para a região de maior energia, comparando com o mesmo pico para a molécula no vácuo

O pico de absorção da banda na região do visível possui maior contribuição da transição de HOMO para LUMO+1. As transições que mais contribuem para a formação da banda Soret podem ser visualizadas na tabela 7.

Os orbitais moleculares das transições que mais contribuem para a formação das bandas de absorção podem ser vistos na figura 21. A quantidade de spins do tipo alfa é idêntica a quantidade de spins do tipo beta, o que caracteriza a Fta-Zn como um singleto.

Novamente, os orbitais HOMO(-N) não apresentam contribuição do átomo de Zn e tem simetria  $D_{4h}$ , enquanto os orbitais LUMO(+N) apresentam simetria  $D_{2h}$  e pequena contribuição do átomo de Zn.

Figura 21 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia do espectro de absorção da Fta-Zn sem solvente.



#### 4.1.7 Espectros de absorção no vácuo

A Fta-Co tem um deslocamento da banda de absorção para 583 nm, o que mantém o pico de absorção na mesma faixa da Fta de base livre e caracteriza a intensa cor azul dessa molécula. Para a banda Soret o deslocamento foi praticamente nulo

Para o caso da Fta-Cu, o deslocamento da banda de absorção na banda Q leva a banda para uma região com comprimento de onda de 592 nm, 8 nm distante do pico da Fta de base livre (600 nm). Portanto, a cor azul intensa para essa molécula se mantém.

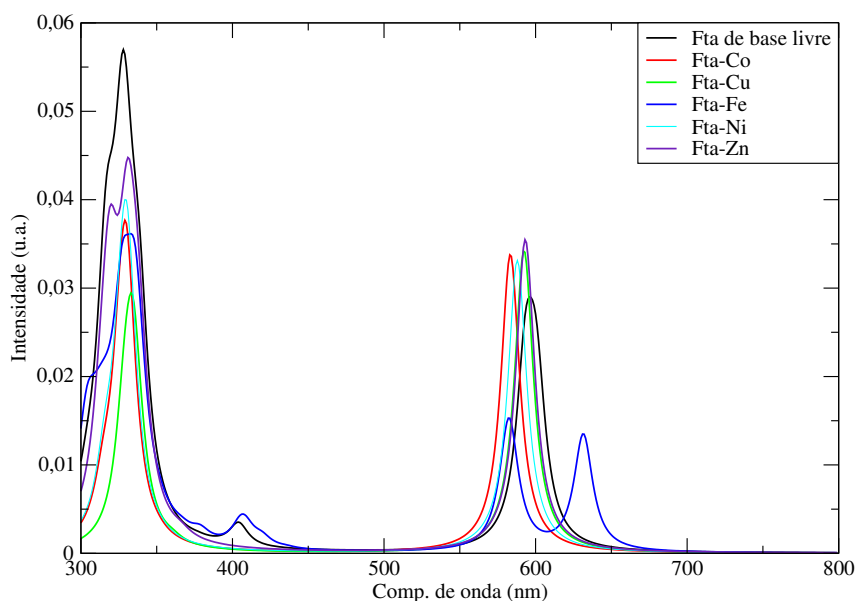
Para a Fta-Fe observa-se um desdobramento do pico originalmente localizado em 600 nm para um em 631 nm e outro localizado em 582 nm. Esse desdobramento é responsável pela cor violeta azulada desta Fta.

O átomo de Ni na estrutura da Fta-Ni desloca o pico de absorção para uma região de menor comprimento de onda, centrada em 588 nm, 12 nm distante dos 600 da Fta de base livre. O deslocamento é pequeno e a cor da Fta-Ni é um azul intenso.

Para a Fta-Zn, a banda de absorção deslocou-se para um comprimento de onda menor, ficando centrada em 593 nm.

Analisando os espectros juntamente, pode-se perceber que na região próxima a 600 nm as Fta, exceto a de Fe, possuem um pico semelhante, apenas mais intensos mas dentro da mesma

Figura 22 – Espectro de absorção das Mftas e da Fta de base livre no vácuo.



região. Para a Fta-Fe nota-se o desdobramento dessa banda.

Para a Fta-Zn observa-se que a intensidade do pico diminui e o mesmo ocorre para a Fta-Ni.

Tabela 8 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre no vácuo.

Fta de base livre	Fta-Co	Fta-Cu	Fta-Fe	Fta-Ni	Fta-Zn
600	583	592	631-582	588	593
404	-	-	405	-	-
328	330	335	328	330	331

#### 4.1.8 Espectros de absorção em Acetonitrila

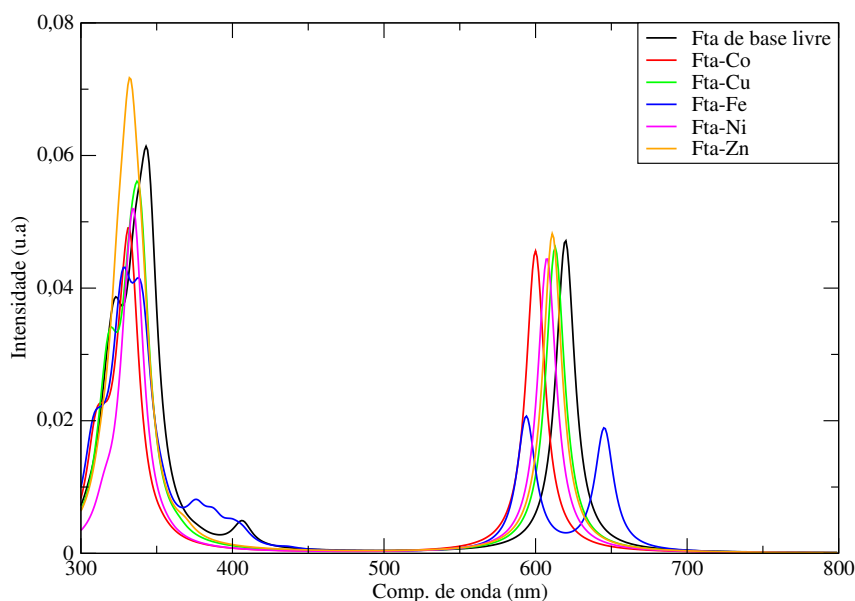
Na presença da acetonitrila percebe-se um deslocamento dos espectros de todas as Mftas e a Fta de base livre para as regiões de maiores energias.

A banda de absorção localizada em 404 nm para a Fta de base livre no vácuo sofre pequenos deslocamentos na presença da acetonitrila, e a posição é a mesma para Fta de base livre e da Fta-Fe. Os valores dos picos de absorção no vácuo e em acetonitrila podem ser vistos na tabela 9.

Tabela 9 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre em acetonitrila e no vácuo (entre parênteses).

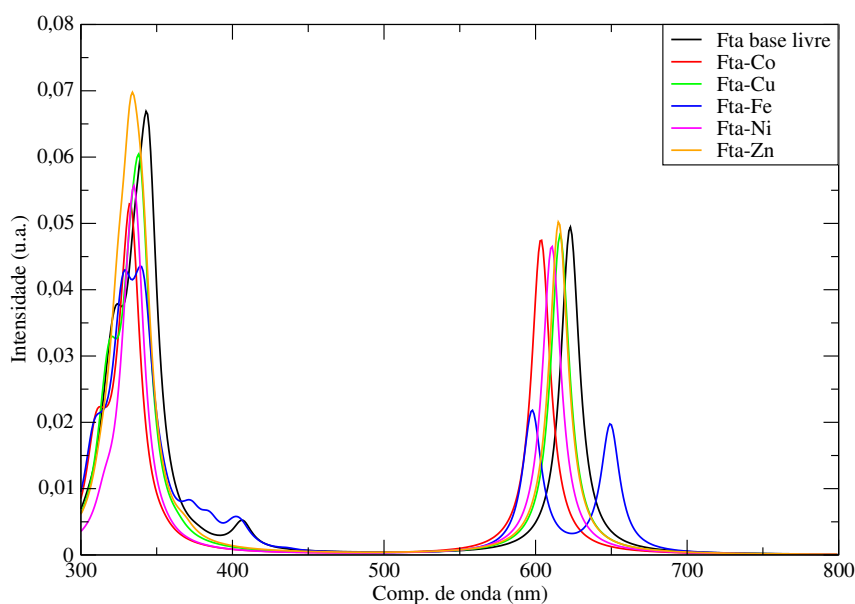
Fta de base livre	Fta-Co	Fta-Cu	Fta-Fe	Fta-Ni	Fta-Zn
620 (600)	600 (583)	613 (592)	645 (631)-594 (582)	607 (588)	611 (593)
406 (404)	-	-	406 (404)	-	-
345 (328)	332 (330)	339 (335)	341 (328)	335 (330)	324 (331)

Figura 23 – Espectro de absorção das Mftas e da Fta de base livre em acetonitrila.



#### 4.1.9 Espectros de absorção em Diclorometano

Figura 24 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre em diclorometano.



Como pode ser visto dos dados da tabela 10, a presença do diclorometano, assim como para acetonitrila, percebe-se um deslocamento dos espectros de todas as Mftas e a Fta de base livre para as regiões de menores energias, sendo este deslocamento superior ao causado pela presença da Acetonitrila

O deslocamento médio da banda de absorção na região do visível para as Mftas e para a Fta de base livre causado pela acetonitrila foi de aproximadamente 17 nm, 7 nm menor que o deslocamento médio causado pelo diclorometano, de 24 nm.



Tabela 10 – Posição das bandas de absorção (nm) das Mftas e da Fta de base livre em Diclorometano e no vácuo (entre parênteses).

Fta de base livre	Fta-Co	Fta-Cu	Fta-Fe	Fta-Ni	Fta-Zn
623 (600)	604 (583)	616 (592)	649 (631) - 597 (582)	611 (588)	615 (593)
406 (404)	-	-	406 (404)	-	-
344 (328)	336 (330)	339 (335)	342 (328)	335 (330)	324 (331)

Para a banda Soret o deslocamento causado pelo diclorometano foi de 4,4 nm para maiores comprimentos de onda, exceto para a Fta-Zn, cujo deslocamento da banda Soret foi de 7 nm para menores comprimentos de onda.

Na presença da acetonitrila, o deslocamento da banda Soret foi de 3,4 nm, inferior ao causado pelo diclorometano. Para a Fta-Zn novamente o deslocamento da banda entre 300 e 400 nm foi para regiões de menores comprimentos de ondas.

## 4.2 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E DE REDUÇÃO

A busca por energias renováveis, como hidrogênio molecular ( $H_2$ ) é de fundamental importância para o desenvolvimento sustentável da humanidade. Processos como a quebra da molécula de água para a produção de hidrogênio podem se tornar mais eficientes e limpos ao empregarmos biomoléculas fotossensíveis.

Para que esses compostos fotocatalíticos sejam aplicados na quebra da molécula de água, alguns requisitos devem ser satisfeitos: o potencial de redução da molécula deve ser mais negativo que o da água; o potencial de oxidação deve ser mais positivo e a diferença entre seus potenciais de redução e oxidação deve ser maior do que 1,23 V (BEVILACQUA et al., 2017).

Segundo o trabalho publicado por Tachibana e colaboradores (TACHIBANA; VAYSSIERES; DURRANT, 2012), os potenciais de redução e oxidação da água são de -0,47 V e +0,82 V, respectivamente, em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE).

Como veremos a seguir, os resultados para os potenciais de oxidação e redução das Ftas são significativamente alterados, de acordo com a substituição do metal no anel central da molécula e do solvente utilizado. Além disso, apresentamos um estudo levando em conta dois diferentes funcionais de troca e correlação dentro do cálculo de DFT. A determinação dos potenciais de oxidação e redução foi feita usando-se o ciclo de Born-Haber, conforme discutido anteriormente.

Neste trabalho investigamos também a implementação do funcional de longo alcance CAM-B3LYP que, a princípio, por construção, deve ter melhor desempenho no tratamento de interações de exchange de longo alcance, como no caso de excitações eletrônicas, onde elétrons são promovidos para orbitais mais afastados dos núcleos atômicos, eventualmente para estados conhecidos como estados de Rydberg, o que não é o caso das excitações que estamos tratando neste trabalho (SANDORFY, 1981). A comparação entre esses dois funcionais nos permitirá determinar a influência das interações de longo alcance sobre o cálculo das propriedades

fotocatalíticas dos materiais estudados. Na tabela 11 apresentamos entre parênteses os potenciais de oxidação e redução obtidos utilizando o funcional CAM-B3LYP para a Fta de base livre e as Mftas.

Na tabela 11, os potenciais de oxidação e redução das Ftas podem ser comparados, mostrando que o substituinte na estrutura central pode afetar os potenciais redox.

Tabela 11 – Potenciais de oxidação e redução para as Fta e Mftas em solventes acetonitrila e diclorometano para os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP. Os valores entre parênteses foram obtidos utilizando o CAM-B3LYP

	acetonitrila			diclorometano		
	$E_{ox}$	$E_{red}$	$E_{ox} - E_{red}$	$E_{ox}$	$E_{red}$	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)			(V vs. SHE)		
Fta	0,42 (0,25)	-1,14 (-0,48)	1,56 (0,73)	0,51 (0,34)	-1,29 (-0,63)	1,80 (0,97)
Fta-Co	1,77 (2,68)	-1,50 (-2,20)	3,27 (4,88)	1,86 (2,75)	-1,62 (-2,16)	3,48 (4,91)
Fta-Cu	0,53 (0,96)	-2,17 (-2,65)	2,70 (3,61)	0,61 (1,05)	-2,30 (-2,79)	2,91 (3,84)
Fta-Fe	0,30 (0,68)	-1,28 (-1,02)	1,58 (1,70)	0,40 (0,75)	-1,41 (-1,26)	1,81 (2,01)
Fta-Ni	0,36 (0,39)	-1,28 (-1,17)	1,64 (1,53)	0,45 (0,45)	-1,42 (-1,42)	1,87 (1,87)
Fta-Zn	0,38 (0,36)	-1,30 (-1,41)	1,68 (1,77)	0,48 (0,46)	-1,38 (-1,54)	1,86 (2,00)

Considerando os valores obtidos usando o funcional B3LYP, vemos que o intervalo redox ( $E_{ox} - E_{red}$ ) para todas as Ftas estudadas é superior aos 1,23 V da molécula de água, o que mostra que estas moléculas satisfazem ao menos o critério do *gap* redox maior que 1,23 V. Entretanto, este valor é inferior a 1,23 V para a Fta de base livre, em ambos os solventes, quando usamos o funcional CAM-B3LYP. Outro critério para aplicação dessas moléculas em processos fotocatalíticos para a quebra da molécula de água é que o potencial de redução deve ser mais negativo que o da água, estabelecido como -0,47 V. Todas as Ftas possuem um potencial de redução mais negativo, o que torna o segundo critério satisfeito para todas elas, independente do funcional de troca e correlação utilizado. O terceiro e último critério é que o potencial de oxidação deve ser mais positivo que 0,82 V, o potencial de oxidação da água. Os resultados obtidos com o funcional B3LYP mostram que somente a Fta-Co atende também a este critério, com todas as outras moléculas apresentando valores de potencial de oxidação bastante inferiores ao desejado. Entretanto, ao utilizar-se o CAM-B3LYP, vemos que a Fta-Cu também passa a satisfazer este critério.

Por fim, ao analisar a influência de solventes com maior e menor constantes dielétricas nos potenciais de oxidação e redução, percebe-se que os potenciais redox não são fortemente alterados pela mudança na polaridade do solvente. Os potenciais redox foram maiores para o solvente com menor constante dielétrica, o que está de acordo com estudos anteriores (TSIERKEZOS, 2007).

O fato da maioria das Ftas não possuírem os potenciais de oxidação adequados para a quebra da molécula de água não descarta sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos, como células solares. O espectro de absorção das moléculas mostra que elas absorvem radiação para

toda a região dos comprimentos de onda visíveis, isso as torna adequadas para melhorar o aproveitamento da luz solar.

Comparando aos valores encontrados com os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP percebe-se que os valores obtidos apresentam variações significativas, com menor extensão para os casos Fta-Ni e Fta-Zn. Isso demonstra que as interações de longo alcance devem ser consideradas, principalmente quando estamos considerando gaps de carga, como é o caso quando queremos determinar os potenciais de oxidação e de redução, em que tratamos sistemas carregados positivamente e negativamente.

O valor encontrado com o CAM-B3LYP para a diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução da Fta de base livre, para os dois solventes, é menor que os 1,23 V requisitados para a quebra da molécula de água.

Os valores obtidos com o CAM-B3LYP para a Fta-Co e para a Fta-Cu mostram que os potenciais de oxidação ficaram mais positivos e os de redução mais negativos que o da água, o que também causou um aumento na diferença no gap redox para as duas moléculas. Já para a molécula de Fta-Fe percebemos valores mais positivos para o potencial de oxidação e menos negativos para o de redução, quando comparado o CAM-B3LYP ao B3LYP.

Para a Fta-Ni e para a Fta-Zn os valores encontrados para os dois funcionais continuam sendo mais eletronegativos que o da água, estabelecido como -0,47 V e a diferença entre o potencial de oxidação e de redução mantém-se superior aos 1,23 V, valor mínimo para que ocorra a quebra da molécula de água.

## 5 CONCLUSÃO

Nossos estudos espectroscópicos das Ftalocianinas de base livre e com a inclusão de metais (Co, Cu, Fe, Ni, Zn), no vácuo e na presença dos solventes Acetonitrila e Diclorometano permitem algumas conclusões. É observado que a influência dos meios solventes, com polaridades distintas, é similar, apontando desvios dos picos de absorção das bandas B e Q para regiões de mais baixa energia, ou maior comprimento de onda. Esta influência é mais intensa para a Fta de base livre, o que faz com que a posição dos picos de absorção das Fta-X (X = Co, Cu, Fe, Ni, Zn) na presença de solventes resulte com menores comprimentos de onda que os mesmos picos na Fta de base livre em meio solvente. Isso indicaria que os metais reduzem a influência dos meios solventes na posição dos picos de absorção.

Foi também encontrado que o átomo de Fe desdobra o pico da banda Q em dois, um destes picos sendo deslocado para energias ainda mais baixas que o pico da Fta de base livre em meio solvente. Os orbitais envolvidos nas transições eletrônicas evidenciam que os átomos metálicos contribuem somente para os orbitais para os quais os elétrons são promovidos.

Os sistemas Fta-Co, Fta-Cu e Fta-Fe mostram momento magnético resultante, centrado nos átomos metálicos no anel central.

Com respeito a aplicabilidade dos compostos estudados na geração de energia renovável, observa-se que somente os compostos Fta-Co e Fta-Cu satisfazem todas as condições necessárias para a ação fotocatalítica da quebra da molécula de água. Verificou-se que o tratamento das interações de longo alcance é determinante para a correta descrição dos potenciais de oxidação e redução dos compostos estudados. A polaridade do meio solvente nos potenciais redox é verificada, com maiores potenciais redox para o solvente de menor polaridade.

Foi ainda notada uma ampliação do espectro de absorção da radiação solar na faixa do visível com a introdução de átomos de metal no anel central, o que pode ser benéfico para a geração de energia elétrica via absorção da energia solar.

# REFERÊNCIAS

- BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 256, p. 454 – 464, 1996.
- BECKE, A. Density functional thermochemistry III The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648–5652, 1993.
- BEVILACQUA, A. C. **Estudo de primeiros princípios de propriedades fotofísicas de macrociclos tetrapirrólicos**. 2018. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2018.
- BEVILACQUA, A. C. et al. Photophysical and photocatalytic properties of corrophyll and chlorophyll. **Computational Materials Science**, v. 158, p. 228-234, 2019.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Quantum theory of the molecules. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457–484, 1927.
- BONETTA, S. et al. Photocatalytic bacterial inactivation by TiO<sub>2</sub>-coated surfaces. **AMB Express**, v. 3, p. 59-67, 2013.
- BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 40, p. 2709–2714, 1907.
- CAO, S.; YU, J. Carbon-based H<sub>2</sub> - production photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 27, p. 72–99, 2016.
- CAPOBIANCO, A.; VELARDO, A.; PELUSO, A. DFT predictions of the oxidation potential of organic dyes for opto-electronic devices. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1070, p. 68–75, 2015.
- CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, v. 8, p. 75-97, 2008.
- Da Silva Filho, D. A. et al. Intramolecular reorganization energy in zinc phthalocyanine and its fluorinated derivatives: a joint experimental and theoretical study. **Chemical Communications**, v. 49, p. 6069, 2013.
- DARWENT, J. R. et al. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 44, p. 83–126, 1982.
- DAVIDSON, A. T. The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine films. **The Journal of Chemical Physics**, v. 77, p. 168–172, 1982.
- DENT, C. E.; LINSTED, R. P.; LOWE, A. R. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. **Journal of the Chemical Society**, v. 217, p. 1033-1039, 1934.
- DE OLIVEIRA, K. T. et al. Basic Concepts and Applications of Porphyrins, Chlorins and Phthalocyanines as Photosensitizers in Photonic Therapies. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, p. 310-335, 2014

- DE SOUZA, T. D. et al. Evaluation of photodynamic activity, photostability and in vitro drug release of zinc phthalocyanine-loaded nanocapsules. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 83, p. 88-98, 2016
- ETACHERI, V. et al. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la deteminazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69–96., 1995.
- HOHENBERG, K.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. 864–871, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, J. L. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- KOSTKA, M. et al. Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 178, p. 16–25, 2006.
- KRISHNA, V. et al. Contaminant-Activated Visible Light Photocatalysis. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1894, 2018.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. Phys. re v. b 1988, 37,785.. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648, 1993.
- LINSTEAD, R. P.; ROBERTSON, J. M. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. **Journal of the Chemical Society**, p. 1736-1738, 1936.
- LU, W.-C. Greenhouse gas emissions, energy consumption and economic growth: A panel cointegration analysis for 16 asian countries. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, v. 1436, 2017.
- MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 2655–2661, 2010.
- MARENICH, A. V. et al. Computational electrochemistry: prediction of liquid-phase reduction potentials. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 15068–15106, 2014.
- MCQUARRIE, D. A. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [S.l.]: Editora University Science Books, 2016. ISBN 978-0935702996.
- MELO, M. de O. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aguosa de glicerol**. 2010. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- MENDONÇA, B. H. S. et al. Diffusion behavior of water confined in deformed carbon nanotubes. **Physica A** DOI:10.1016/j.physa.2018.11.042

- MIHILL, A.; BUELL, W.; FINK, M. Structure of zinc phthalocyanine by gas phase electron diffraction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 6416–6420, 1993
- MORISHIGE, K.; ARAKI, K. Crystal structures of nickel, copper and zinc naphthalocyanines. **Journal of the Chemical Society**, v. 22, p. 4303, 1996
- MOSER, F. H.; THOMAS, A. L. Phthalocyanine compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 41, p. 245-249, 1964
- MPHUTHI, N. G.; ADEKUNLE, A. S.; EBENSO, E. E. Electrocatalytic oxidation of Epinephrine and Norepinephrine at metal oxide doped phthalocyanine/MWCNT composite sensor. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-20, 2016.
- NI, M. et al. Review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401–425, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.. **Quimica Nova**, v. 21, p. 69–72, 1998.
- PETERSILKA, M.; GOSSMANN, E. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, p. 1212, 1996.
- POLDI, G.; CAGLIO, S. Phthalocyanine identification in paintings by reflectance spectroscopy. A laboratory and in situ study. **Optics and Spectroscopy**, v. 114, p. 929-935, 2013.
- ROBERTSON, J. M. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. **Journal of the Chemical Society**, v. 136, p. 615-621, 1935.
- ROY, L. E.; BATISTA, E. R.; HAY, P. J. Theoretical Studies on the Redox Potentials of Fe Dinuclear Complexes as Models for Hydrogenase. **Inorganic Chemistry**, v. 47, p. 9228–9237, 2008.
- RUAN, C.; MASTRYUKOV, V.; FINK, M. Electron diffraction studies of metal phthalocyanines, MPc, where M=Sn, Mg, and Zn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, p. 3035–3041, 1999.
- RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. **Phys. Rev. Lett.**, v. 52, p. 997–1000, 1984.
- RUPP, C. J. **Sistemas bidimensionais formados por silício e germânio: Um estudo de primeiros princípios**. 2015. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2015.
- SANDORFY, C. Rydberg states in chemistry. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 19, p. 1147-1156, 1981.
- SATTLER, C. et al. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**, v. 29, p. 835, 2004.
- SENTHILARASU, S. et al. Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 77, p. 383–389. 2003.
- SILVA, A. T. B. et al. Nano-Assembled Supramolecular Films from Chitosan-Stabilized Gold Nanoparticles and Cobalt(II) Phthalocyanine. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.24, p.1237-1245 2013.

- SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas – A Review of Technical Advancements and Prospects. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, 2007.
- TACHIBANA, Y.; VAYSSIERES, L.; DURRANT, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. **Nature**, v. 6, p. 511–518, 2012.
- TIAN, J. et al. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured surface heterostructures: a review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 6920–6937, 2014.
- TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models.. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 2999–3094, 2005.
- TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. **J. Solution Chem.**, v. 36, p.289–302, 2007.
- VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 8588325160.
- XIA, X.H. et al. Synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanostructures. **Nature Climate Change**, v. 43, p. 2187, 2008.
- WEST, J. J. et al. Co-benefits of mitigating global greenhouse gas emissions for future air quality and human health. **Nature Climate Change**, v. 3, p. 885, 2013.
- YAO, N.; YEUNG, K. L. Investigation of the performance of TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings.. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 13–21, 2011.
- ZHANG, L. J. et al. Highly Efficient CdS/WO<sub>3</sub> Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution under Visible Light.. **Nature Climate Change**, v. 3, p. 885, 2014.