Universidade de Brasília - Campus Darcy Ribeiro
Instituto de Química - IQ
Bacharelado em Química Tecnológica
Laboratório de Dinâmica e Reatividade Molecular

BRUNA SEGUINS DE PAULA

A QUÍMICA DAS ARTES EM TRÊS ATOS: ÍNDIGOS, CINÁBRIO E AMARELO DE CÁDMIO.

Brasília, 2026.

BRUNA SEGUINS DE PAULA

A QUÍMICA DAS ARTES EM TRÊS ATOS: ÍNDIGOS, CINÁBRIO E AMARELO DE CÁDMIO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção de título de Bacharel em Química Tecnológica pela Universidade de Brasília - Campus Darcy Ribeiro.

Orientador: Daví Alexsandro Cardoso Ferreira

Brasília, 2026.

CIP - Catalogação na Publicação

Sq

Seguins, Bruna.
A QUÍMICA DAS ARTES EM TRÊS ATOS: ÍNDIGOS, CINÁBRIO E AMARELO DE CÁDMIO. / Bruna Seguins;

Orientador: Daví Alexsandro Cardoso Ferreira. Brasília, 2026.
64 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Química Tecnológica) Universidade de Brasília, 2026.

1. pigmentos históricos . 2. atividade óptica não linear. 3. química computacional. 4. UV-vis. I. Cardoso Ferreira, Daví Alexsandro, orient. II. Título.

BRUNA SEGUINS DE PAULA

A QUÍMICA DAS ARTES EM TRÊS ATOS:
ÍNDIGOS, CINÁBRIO E AMARELO DE CÁDMIO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade de Brasília, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel.

Brasília, 01 de julho de 2026.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Daví Alexsandro C. Ferreira

_____

Prof.a D.ra Sarah Silva Brum

_____

Prof.a. D.ra Adriana Pereira Ibaldo

AGRADECIMENTOS

Este trabalho carrega muito mais do que estudo e pesquisa; ele carrega a presença constante de pessoas que caminharam comigo até aqui.

Aos meus pais, João Tadeu e Mônica Cristina, minha base e meu porto seguro. Obrigada por cada incentivo silencioso, por cada conversa nos momentos de dúvida e por me ensinarem, com o exemplo, o valor do esforço e da honestidade. Se hoje concluo esta etapa, é porque sempre soube que tinha vocês ao meu lado.

Às minhas irmãs, Gabriela e Camila, por serem apoio, amizade e carinho em todos os momentos. Crescer ao lado de vocês me ensinou sobre parceria e força, e isso me acompanhou durante toda essa trajetória.

Aos meus melhores amigos da faculdade, Lisandra Fabri e João Vitor Ventura, por dividirem comigo não apenas trabalhos e provas, mas também inseguranças, sonhos e conquistas. A leveza e a parceria de vocês tornaram essa caminhada mais humana e inesquecível.

"A trajetória somos nós mesmos. Em matéria de viver, nunca se pode chegar antes. A via-crúcis não é um descaminho, é a passagem única, não se chega senão através dela e com ela."

(Clarice Lispector)

RESUMO

A cor desempenha papel central na história da arte e das civilizações, sendo resultado não apenas de escolhas estéticas, mas também do domínio técnico e químico dos materiais utilizados. Nesse contexto, este trabalho investiga três sistemas cromáticos historicamente relevantes: os indigóides, o cinábrio e o amarelo de cádmio. A pesquisa foi organizada em três atos, relacionando o contexto histórico-artístico desses pigmentos às suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas.

No primeiro ato, foram analisados o índigo e o 6,6'-dibromoíndigo, associados, respectivamente, a sistemas como o Azul Maia e a Púrpura Tíria. Os resultados de UV-Vis mostraram boa concordância com dados experimentais da literatura, evidenciando que alterações estruturais, como a bromação, modificam a distribuição eletrônica do cromóforo e a percepção colorimétrica. No segundo ato, foram avaliadas as formas cristalinas do sulfeto de mercúrio, cinábrio (α-HgS) e meta-cinábrio (β-HgS), demonstrando que materiais com a mesma composição química podem apresentar respostas ópticas distintas em razão da estrutura cristalina. No terceiro ato, o sulfeto de cádmio (CdS), nas formas cúbica e hexagonal, foi estudado como modelo associado ao amarelo de cádmio, sendo observada absorção na região azul-violeta, compatível com a percepção complementar da cor amarela.

Além das propriedades ópticas lineares, foram avaliadas respostas de atividade óptica não linear dos sistemas inorgânicos, com destaque para HgS e CdS hexagonal. Os resultados indicaram que a resposta óptica depende da estrutura cristalina, do meio químico e da frequência da radiação incidente. Conclui-se que os métodos computacionais utilizados são adequados para compreender e comparar pigmentos históricos, contribuindo para a interpretação da cor, da degradação e de possíveis substituições em processos de conservação e restauro artístico.

Palavras-chave: pigmentos históricos; índigo; cinábrio; amarelo de cádmio; UV-vis; atividade óptica não linear; química computacional; restauro artístico.

ABSTRACT

Color plays a central role in the history of art and civilizations, resulting not only from aesthetic choices but also from the technical and chemical mastery of materials. In this context, this work investigates three historically relevant chromatic systems: indigoids, cinnabar, and cadmium yellow. The research was organized into three acts, connecting the historical and artistic context of these pigments with their structural, electronic, and optical properties.

In the first act, indigo and 6,6'-dibromoindigo were analyzed, associated respectively with systems such as Maya Blue and Tyrian Purple. The UV-Vis results showed good agreement with experimental data from the literature, indicating that structural modifications, such as bromination, alter the electronic distribution of the chromophore and the resulting color perception. In the second act, the crystalline forms of mercury sulfide, cinnabar (α-HgS) and metacinnabar (β-HgS), were evaluated, demonstrating that materials with the same chemical composition can present different optical responses due to their crystalline structure. In the third act, cadmium sulfide (CdS), in its cubic and hexagonal forms, was studied as a model associated with cadmium yellow, showing absorption in the blue-violet region, consistent with the complementary perception of yellow.

In addition to linear optical properties, nonlinear optical activity was evaluated for the inorganic systems, especially HgS and hexagonal CdS. The results indicated that the optical response depends on the crystalline structure, the chemical environment, and the frequency of the incident radiation. It is concluded that the computational methods used are suitable for understanding and comparing historical pigments, contributing to the interpretation of color, degradation processes, and possible pigment substitutions in art conservation and restoration.

Keywords: historical pigments; indigo; cinnabar; cadmium yellow; UV-Vis; nonlinear optical activity; computational chemistry; art restoration.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do 6,6'-dibromoíndigo (esquerda), carapaça do molusco fonte da matéria-prima para a síntese do pigmento (centro) e forma final do pigmento (direita).	18
Figura 2 -	Fragmento de tecido de lã decorado com fios tingidos de púrpura tíria (1000 a.C.), Vale de Timna, Israel.	19
Figura 3 -	Estrutura molecular do índigo (esquerda), planta fonte da matéria-prima para a síntese do pigmento (centro) e forma final do pigmento (direita).	21
Figura 4 -	Artefato associado ao estudo do pigmento Azul Maya, material híbrido orgânico-inorgânico utilizado por povos mesoamericanos.	22
Figura 5 -	Arranjo tridimensional do cinábrio (esquerda, fase α-HgS), forma comercial (centro) e aspecto do pigmento (direita).	24
Figura 6 -	Caixa circular entalhada em laca vermelha (*cinnabar lacquer*), Dinastia Ming, período Yongle (1402–1424).	25
Figura 7 -	*Assunção da Virgem* (1516–1518), de Tiziano Vecellio.	26
Figura 8 -	Arranjo tridimensional do cinábrio negro (esquerda e centro, fase β-HgS) e aspecto natural de ocorrência mineral (direita).	27
Figura 9 -	*Flores em um vaso azul* (1887), de Vincent van Gogh.	30
Figura 10	Arranjo tridimensional do CdS (esquerda, fase hexagonal) e aspecto do pigmento (direita).	31
Figura 11 -	Arranjo tridimensional do CdS (esquerda, fase cúbica) e aspecto do pigmento (direita).	31
Figura 12 -	Representação da molécula dissubstituída do índigo em meio a solvatação de 200 moléculas de água.	43
Figura 13 -	Espectro teórico de UV-Vis para o índigo.	45

Figura 14 - Orbitais envolvidos nas transições eletrônicas ocorridas na região de 614 nm do UV-Vis para o índigo. 46

Figura 15 - Espectro teórico de UV-Vis para o Índigo-Br. 47

Figura 16 - Orbitais envolvidos nas transições eletrônicas ocorridas na região de 599 nm do UV-Vis para o Índigo-Br. 48

Figura 17 - Espectro teórico de energia do HgS no vácuo. 49

Figura 18 - Espectro teórico de energia do HgS em óleo de linhaça. 50

Figura 19 - Espectro teórico de UV-Vis para o CdS em óleo de linhaça. 51

Figura 20 - Espectro teórico de UV-Vis para o CdS em água. 52

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades estruturais e aplicações tecnológicas de indigóides, HgS e CdS. 32

Tabela 2 - Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, em ambiente aquoso com radiação incidente de 1064 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional). 53

Tabela 3 - Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, com radiação incidente de 1064 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional). 54

Tabela 4- Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, em ambiente aquoso com radiação incidente de 1907 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional). 56

Tabela 5 - Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, com radiação incidente de 1907 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional). 57

SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO** 13
   1.1. Motivação 15
   1.2. Objetivos 17
2. **INDIGÓIDES, CINÁBRIO E AMARELO DE CÁDMIO** 18
   2.1. Ato I: Indigóides 18
   2.2. Ato II: Cinábrio 24
   2.3. Ato III: Amarelo de Cádmio 29
3. **PERCEPÇÃO COLORIMÉTRICA E EFEITO NIVELADOR DO SOLVENTE, INTERAÇÕES CORANTE/PIGMENTO QUANDO COR ABSORVIDA/REFLETIDA** 33
4. **ATIVIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR: COR E INTENSIDADE** 36
5. **DETALHES COMPUTACIONAIS** 43
6. **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 45
7. **CONCLUSÃO** 59
8. **REFERÊNCIAS** 60

1. INTRODUÇÃO

A relação entre arte e química é anterior à própria formalização da Química como ciência. Muito antes da compreensão dos orbitais moleculares, das transições eletrônicas ou das propriedades ópticas dos materiais, diferentes civilizações já selecionavam minerais, extratos vegetais e compostos de origem animal para produzir cores duráveis, simbólicas e visualmente marcantes. A escolha de um pigmento, portanto, nunca foi apenas estética: ela esteve relacionada à disponibilidade de matérias-primas, ao domínio técnico de processos de extração e síntese, ao valor econômico dos materiais e aos significados culturais atribuídos às cores.

Ao longo da história, determinados pigmentos passaram a ocupar lugar de destaque por sua raridade, estabilidade, intensidade cromática ou associação com poder e religiosidade. A púrpura, os azuis minerais e orgânico-minerais, os vermelhos à base de mercúrio e os amarelos metálicos modernos constituem exemplos de materiais cuja presença em obras e artefatos revela tanto escolhas artísticas quanto conhecimento empírico sobre a matéria. Nesse sentido, os pigmentos podem ser compreendidos como registros químicos da cultura material de diferentes períodos históricos.

Entretanto, a cor observada em um pigmento não é uma propriedade simples. Ela resulta da interação entre a radiação eletromagnética e a estrutura eletrônica do material. Fatores como composição química, estrutura molecular ou cristalina, simetria, estado de agregação, meio químico, tamanho de partícula, polarização eletrônica e processos de degradação podem alterar significativamente a forma como a luz é absorvida, refletida ou espalhada. Assim, materiais com a mesma fórmula química podem apresentar cores distintas, enquanto pequenas modificações estruturais podem deslocar bandas de absorção e modificar a percepção colorimétrica.

Essa complexidade torna o estudo físico-químico dos pigmentos especialmente relevante para a conservação e o restauro de obras de arte. A degradação de um pigmento, a mudança de fase cristalina ou a substituição por análogos modernos pode comprometer a aparência original de uma obra, modificando sua intensidade, profundidade, luminosidade ou equilíbrio cromático. Por isso, compreender a origem molecular e cristalina da cor é fundamental para interpretar o comportamento desses materiais e auxiliar decisões de preservação do patrimônio artístico.

Nesse contexto, a Química Computacional oferece uma abordagem complementar aos métodos experimentais, permitindo investigar sistemas moleculares e cristalinos em nível eletrônico. Por meio de cálculos teóricos, é possível estimar espectros de absorção, avaliar o efeito do meio, comparar diferentes estruturas e analisar propriedades ópticas lineares e não lineares. Essa perspectiva permite aproximar a interpretação artística da descrição físico-química da matéria, contribuindo para uma compreensão mais ampla da cor.

Este trabalho parte dessa interface entre arte, história e ciência dos materiais para estudar três grupos de pigmentos de relevância histórica: os indigóides, o sulfeto de mercúrio e o sulfeto de cádmio. A escolha desses sistemas permite discutir diferentes formas de produção e percepção da cor: modificações estruturais em cromóforos orgânicos, influência do polimorfismo cristalino em pigmentos minerais e efeitos do meio sobre semicondutores inorgânicos. Além disso, a análise da atividade óptica não linear amplia a discussão sobre como esses materiais respondem à radiação incidente para além da absorção convencional.

Dessa forma, o presente trabalho busca compreender como a estrutura e o ambiente químico influenciam a resposta óptica de pigmentos históricos, relacionando os resultados computacionais à percepção colorimétrica e à preservação de obras de arte. A proposta é demonstrar que a cor, no contexto artístico, não é apenas uma manifestação visual, mas um fenômeno físico-químico complexo, dependente da interação entre luz, matéria e história.

1.1 Motivação

O estudo de pigmentos históricos envolve desafios que ultrapassam a simples identificação de sua composição química. A cor observada em uma obra de arte depende de fatores como estrutura molecular ou cristalina, ambiente químico, interação com o aglutinante, processos de degradação e resposta do material à radiação eletromagnética. Dessa forma, compreender a origem físico-química da cor é essencial tanto para o estudo de materiais artísticos quanto para a conservação e o restauro de obras.

A motivação deste trabalho surge da necessidade de avaliar se métodos computacionais podem descrever, de forma coerente, propriedades ópticas de pigmentos historicamente relevantes. Para isso, foram escolhidos sistemas que representam diferentes classes de materiais: os indigóides, como modelos orgânicos conjugados; o sulfeto de mercúrio, como pigmento mineral sujeito a polimorfismo cristalino; e o sulfeto de cádmio, como semicondutor inorgânico associado ao amarelo de cádmio.

Nos indigóides, a motivação principal foi verificar se os cálculos de estrutura eletrônica e espectroscopia UV-Vis seriam capazes de reproduzir valores experimentais descritos na literatura. A comparação entre o índigo e o 6,6’-dibromoíndigo permitiu investigar como uma alteração estrutural, como a bromação, modifica a distribuição eletrônica do cromóforo e desloca a absorção no visível. Assim, os métodos computacionais foram utilizados não apenas para prever bandas de absorção, mas também para avaliar sua concordância com resultados reais experimentais.

No caso do sulfeto de mercúrio, a motivação esteve relacionada à influência da estrutura cristalina sobre a cor. O cinábrio e o meta-cinábrio apresentam a mesma fórmula química, HgS, mas estruturas e respostas ópticas distintas. Desse modo, os cálculos foram empregados para verificar se a modelagem computacional seria capaz de diferenciar energeticamente essas fases e explicar por que uma delas está associada à coloração vermelha, enquanto a outra apresenta aparência escura.

Para o sulfeto de cádmio, a motivação foi compreender como as formas cúbica e hexagonal influenciam a absorção na região do visível e a percepção complementar da cor amarela. A comparação entre água e óleo de linhaça também foi relevante, pois permitiu avaliar o efeito do meio químico sobre a resposta óptica. O óleo de linhaça foi considerado por se aproximar melhor do ambiente pictórico, enquanto a água foi analisada como meio polar capaz de promover alterações interfaciais na superfície do material.

Além das propriedades ópticas lineares, este trabalho também teve como motivação investigar se os sistemas inorgânicos analisados apresentariam respostas compatíveis com atividade óptica não linear. Para isso, foram avaliadas propriedades como polarizabilidade, hiperpolarizabilidades, resposta dependente da frequência, hiperespalhamento Rayleigh e taxa de despolarização. Essa análise permitiu verificar se os resultados computacionais estavam de acordo com o comportamento esperado para sistemas com diferentes simetrias cristalinas, especialmente no caso do HgS e do CdS hexagonal.

Portanto, a motivação central deste trabalho foi testar a capacidade dos métodos computacionais de simular, interpretar e comparar propriedades ópticas de pigmentos históricos, aproximando os valores calculados de dados experimentais e de comportamentos esperados para atividade óptica não linear. Com isso, buscou-se avaliar a utilidade da Química Computacional como ferramenta auxiliar para compreender a cor, a degradação e possíveis substituições de pigmentos em estudos voltados à conservação e ao restauro artístico.

1.2 Objetivos

O estudo contempla a análise das interações entre radiação e matéria em sistemas orgânicos conjugados e sólidos cristalinos inorgânicos, considerando o efeito do meio químico sobre os sistemas avaliados, bem como a distinção entre corantes e pigmentos quanto aos processos de absorção, reflexão e modificação da radiação visível. Além disso, busca-se avaliar a adequação dos métodos computacionais utilizados para reproduzir tendências experimentais descritas na literatura e prever comportamentos esperados para a atividade óptica não linear dos materiais investigados.

Investigar, por meio de uma abordagem químico-computacional, as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de pigmentos históricos associados aos indigóides, ao sulfeto de mercúrio e ao sulfeto de cádmio, buscando correlacionar suas estruturas moleculares ou cristalinas com a resposta óptica linear e não linear, com os espectros de absorção e energia, e com os mecanismos físico-químicos responsáveis pela percepção da cor.

2. INDIGÓIDES, CINÁBRIO E AMARELO DE CÁDMIO: DAS ARTES À TECNOLOGIA

A trajetória histórica dos pigmentos revela que a prática artística antecedeu a consolidação teórica da química e da física da matéria. Muito antes da compreensão da estrutura eletrônica responsável pela absorção seletiva da luz visível, civilizações antigas já exploravam minerais e compostos orgânicos para produzir efeitos cromáticos duráveis e simbolicamente carregados (BALL, 2001; GAGE, 1999; ORNA, 2013).

Indigóides, cinábrio e amarelo de cádmio exemplificam essa transição: materiais inicialmente associados à expressão estética tornaram-se objetos centrais na ciência dos materiais, na física do estado sólido e na óptica não linear.

2.1 Indigóides

Os indigóides constituem uma classe de compostos orgânicos conjugados de grande relevância histórica, artística e química. Sua importância decorre da intensidade cromática, da estabilidade relativa e da diversidade de contextos culturais em que foram empregados. Neste trabalho, os indigóides são discutidos a partir de duas manifestações históricas principais: a Púrpura Tíria, associada ao Mediterrâneo antigo, e o Azul Maia, desenvolvido por civilizações mesoamericanas. Embora apresentem origens, formas de obtenção e significados culturais distintos, ambos têm como ponto comum a presença de cromóforos derivados do núcleo indigóide.

O 6,6’-dibromoíndigo, Índigo-Br, apresenta estrutura molecular semelhante à do índigo, diferenciando-se pela substituição de dois átomos de hidrogênio por átomos de bromo nas posições 6 e 6’ dos anéis aromáticos. Essa modificação estrutural altera a distribuição eletrônica do sistema π-conjugado, aumenta a polarizabilidade molecular e influencia diretamente as transições eletrônicas responsáveis pela absorção na região do visível. Por essa razão, o 6,6’-dibromoíndigo é considerado o principal cromóforo associado à coloração púrpura característica da Púrpura Tíria (**Figura 1**).

Figura 1. Estrutura molecular do 6,6’-dibromoíndigo (esquerda), carapaça do molusco fonte da matéria-prima para a síntese do pigmento (centro) e forma final do pigmento (direita).



A obtenção desse corante envolvia um processo complexo e trabalhoso, iniciado pela extração da glândula hipobranquial de moluscos marinhos. A secreção obtida apresentava, inicialmente, coloração incolor ou levemente amarelada, tornando-se progressivamente verde, azul e, por fim, púrpura após exposição ao oxigênio atmosférico e à radiação solar. Essas alterações cromáticas resultam de uma sequência de reações enzimáticas, fotoquímicas e oxidativas, que culminam na formação de compostos indigóides bromados, especialmente o 6,6'-dibromoíndigo, responsável pela tonalidade púrpura intensa do corante (BALL, 2001; FINLAY, 2002; COOKSEY, 2001).

A complexidade da obtenção conferiu à Púrpura Tíria elevado valor econômico e forte significado simbólico. Registros históricos indicam que milhares de moluscos eram necessários para produzir pequenas quantidades do corante, tornando-o acessível principalmente às elites políticas, militares e religiosas (COOKSEY, 2001). Por esse motivo, a cor púrpura tornou-se associada ao poder imperial, à autoridade e à distinção social, sendo amplamente utilizada em mantos, cerimônias, vestimentas de governantes e tecidos destinados a contextos oficiais e religiosos (BALL, 2001; GAGE, 1999). A relevância cultural desse material é evidenciada por achados arqueológicos, como fragmentos de tecidos tingidos com púrpura tíria datados de aproximadamente 1000 a.C., provenientes do Vale de Timna, em Israel – como mostrado na **Figura 2** – e as tecnologias emergentes da eletrônica orgânica contemporânea (GŁOWACKI et al., 2015).

Figura 2. Fragmento de tecido de lã decorado com fios tingidos de púrpura tíria (1000 a.C.), Vale de Timna, Israel.



Fonte: Autoridade de Antiguidades de Israel.

Do ponto de vista molecular, o 6,6’-dibromoíndigo apresenta estrutura semelhante à do índigo tradicional, diferenciando-se pela substituição de dois átomos de hidrogênio por átomos de bromo nas posições 6 e 6’ dos anéis aromáticos. Essa modificação altera a distribuição eletrônica do sistema π-conjugado e influencia diretamente os processos de absorção da radiação visível. Experimentalmente, o 6,6’-dibromoíndigo apresenta absorção próxima de 590 nm, valor associado à tonalidade púrpura característica desse corante (COOKSEY, 2001; RONDÃO et al., 2012). A presença dos substituintes bromados também aumenta a polarizabilidade molecular e pode favorecer interações intermoleculares que contribuem para a estabilidade fotofísica do material.

Nas últimas décadas, técnicas espectroscópicas modernas permitiram ampliar significativamente o conhecimento sobre esse cromóforo histórico. Estudos de fotoluminescência demonstraram que o dibromoíndigo pode apresentar emissão na região do infravermelho próximo, característica incomum para corantes naturais e relevante para a identificação de vestígios de púrpura em artefatos arqueológicos. A combinação entre espectroscopia eletrônica, imageamento hiperespectral e modelagem teórica tem possibilitado correlacionar a estrutura molecular do composto com suas propriedades ópticas, contribuindo para a conservação, autenticação e análise de materiais históricos (VERRI et al., 2019).

Em outro contexto geográfico e cultural, desenvolveu-se o Azul Maia, pigmento identificado em diversos sítios arqueológicos localizados no atual território do México e da Guatemala. Diferentemente da púrpura produzida no Mediterrâneo, o Azul Maia não corresponde apenas a um corante orgânico isolado, mas a um material híbrido orgânico-inorgânico formado pela associação entre o índigo, extraído principalmente de espécies vegetais como *Indigofera suffruticosa*, e a argila fibrosa paligorsquita. O índigo é uma molécula orgânica conjugada associada à coloração azul, formada por dois núcleos indólicos conectados por uma ligação dupla central e contendo grupos carbonila e grupos N–H. Sua estrutura favorece a deslocalização eletrônica ao longo do sistema π-conjugado, o que permite transições eletrônicas na região do visível. Por essa razão, o índigo atua como cromóforo principal em sistemas históricos como o Azul Maia, no qual sua interação com a matriz mineral contribui para a estabilidade e a percepção da cor azul, como representado na **Figura 3**.

Figura 3. Estrutura molecular do índigo (esquerda), planta fonte da matéria-prima para a síntese do pigmento (centro) e forma final do pigmento (direita).



O processo de preparação envolvia aquecimento controlado da mistura, favorecendo a incorporação de moléculas orgânicas aos canais estruturais do mineral e originando um compósito de elevada estabilidade química (DOMÉNECH; DOMÉNECH-CARBÓ; VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL, 2011). Esse pigmento foi amplamente empregado na decoração de murais, cerâmicas e objetos utilizados em cerimônias religiosas, como o apresentado na **Figura 3**, estando frequentemente associado a rituais, práticas funerárias e representações cosmológicas da civilização maia (GAGE, 1999). A notável preservação de sua coloração em artefatos expostos por séculos a condições ambientais adversas despertou o interesse científico, especialmente quanto à compreensão da interação entre o cromóforo orgânico e a matriz mineral.

Figura 4. Artefato associado ao estudo do pigmento Azul Maya, material híbrido orgânico-inorgânico utilizado por povos mesoamericanos.



Fonte: Doménech-Carbó et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021.

Investigações espectroscópicas, eletroquímicas e computacionais indicam que a resistência do Azul Maia não decorre apenas da presença da paligorsquita, mas também das interações estabelecidas entre a matriz mineral e espécies derivadas do próprio índigo formadas durante o tratamento térmico. Essas interações promovem reorganizações eletrônicas capazes de modificar o perfil espectroscópico do material, contribuindo para sua estabilidade óptica e para a manutenção da coloração observada em artefatos históricos (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2021). Estudos de absorção eletrônica demonstram ainda que a interação entre o corante e a argila altera as bandas espectrais características do índigo, evidenciando a influência do ambiente químico sobre as propriedades ópticas do sistema.

Experimentalmente, o índigo apresenta banda de absorção próxima de 616 nm, associada à absorção na região alaranjada/vermelha do espectro visível e, consequentemente, à percepção da cor azul. Esse comportamento está relacionado ao sistema π-conjugado da molécula, responsável pelas transições eletrônicas características dos compostos indigóides.

Sob a perspectiva da ciência dos materiais, o Azul Maia é atualmente reconhecido como um dos exemplos mais antigos de material híbrido orgânico-inorgânico produzido pelo ser humano. A combinação entre um cromóforo molecular e uma matriz mineral nanoestruturada inspirou pesquisas contemporâneas envolvendo encapsulamento molecular, adsorventes para remediação ambiental, materiais fotocatalíticos e sistemas híbridos

destinados ao armazenamento e transporte controlado de espécies químicas (DOMÉNECH; DOMÉNECH-CARBÓ; VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL, 2011).

Dessa forma, a Púrpura Tíria e o Azul Maia demonstram como diferentes civilizações desenvolveram materiais cromáticos de elevado valor simbólico, tecnológico e artístico a partir de fontes naturais distintas. Para fins deste trabalho, as estruturas moleculares escolhidas para representar os sistemas indigóides foram o índigo e o 6,6’-dibromoíndigo. Essa escolha permite comparar dois cromóforos estruturalmente relacionados, mas com respostas colorimétricas distintas, evidenciando como a substituição por bromo e o ambiente químico podem influenciar a absorção de luz e a percepção da cor.

2.2. Cinábrio

O cinábrio é um mineral constituído por sulfeto de mercúrio na fase α-HgS, historicamente reconhecido por sua coloração vermelha intensa, elevada opacidade e forte poder de cobertura (**Figura 5**).

Figura 5. Arranjo tridimensional do cinábrio (esquerda, fase α-HgS), forma comercial (centro) e aspecto do pigmento (direita).



Essa fase apresenta estrutura trigonal/hexagonal, sendo a forma mais conhecida e artisticamente relevante do sulfeto de mercúrio. O pigmento foi explorado em depósitos naturais localizados em diferentes regiões do mundo, incluindo a China, a Península Ibérica, especialmente Almadén, na Espanha, e regiões da América Central. Sua obtenção ocorria por mineração direta do minério, seguida de processos de trituração, lavagem e purificação. Além da forma natural, o pigmento também podia ser produzido artificialmente por meio do aquecimento de mercúrio metálico com enxofre, originando o chamado vermelhão, amplamente utilizado em diferentes tradições artísticas (GETTENS; FELLER; CHASE, 1993).

Na China Imperial, o HgS foi incorporado a resinas naturais para a produção de lacas vermelhas esculpidas, conhecidas como *cinnabar lacquer*. Esses objetos eram empregados em caixas decorativas e artefatos cerimoniais associados à longevidade, à proteção espiritual e ao prestígio social (BALL, 2001). Um exemplo relevante é a caixa circular entalhada em laca vermelha da Dinastia Ming, período Yongle, apresentada na **Figura 6.**

Figura 6. Caixa circular entalhada em laca vermelha (*cinnabar lacquer*), Dinastia Ming, período Yongle (1402–1424).



Fonte: Aberdeen City Museums & Galleries.

Já na Europa renascentista, o cinábrio/vermelhão foi amplamente utilizado na pintura devido à sua intensidade cromática e à capacidade de produzir efeitos visuais de destaque. Sua coloração vermelha era frequentemente empregada para direcionar o olhar do observador, criar hierarquia visual e conferir maior profundidade às composições. Em pinturas de temática religiosa, esse pigmento contribuía para enfatizar figuras centrais, vestes e elementos simbólicos.

Dentre as obras em que o cinábrio foi aplicado, destaca-se Assunção da Virgem (*Assunzione della Vergine*), concebida entre 1516 e 1518 por Tiziano Vecellio, apresentada na Figura 4. Nessa obra, o vermelho das vestes centrais orienta o olhar do observador, estabelece hierarquia visual e contribui para a profundidade cromática da composição. Esse efeito está relacionado às propriedades ópticas características do HgS, como o alto índice de refração, a elevada opacidade e a interação eficiente com a luz visível (GETTENS; FELLER; CHASE, 1993).

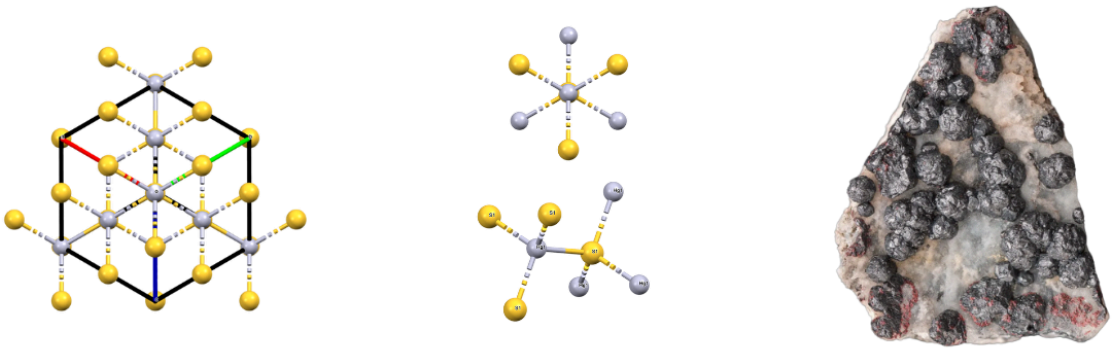
Figura 7. *Assunção da Virgem* (1516–1518), de Tiziano Vecellio.



Fonte: Basilica dei Frari, Veneza.

Além do cinábrio, este trabalho também considera o meta-cinábrio, correspondente à fase β-HgS. Embora apresente a mesma composição química do cinábrio, o meta-cinábrio possui organização cristalina distinta, geralmente descrita como cúbica, em contraste com a estrutura trigonal/hexagonal do α-HgS. Essa diferença estrutural produz alterações significativas nas propriedades eletrônicas e ópticas do material. Enquanto o cinábrio é reconhecido por sua coloração vermelha intensa, o meta-cinábrio apresenta coloração escura ou negra, como representado na **Figura 8**.

Figura 8. Arranjo tridimensional do cinábrio negro (esquerda e centro, fase β-HgS) e aspecto natural de ocorrência mineral (direita).



A comparação entre α-HgS e β-HgS evidencia, portanto, que a cor do sulfeto de mercúrio não depende apenas da fórmula química HgS, mas também da forma como os átomos estão organizados no sólido. A mudança da estrutura trigonal/hexagonal do cinábrio para a estrutura cúbica do meta-cinábrio altera a simetria do sistema, a distribuição eletrônica e as transições envolvidas na interação com a radiação eletromagnética. Desse modo, dois materiais com a mesma composição química podem apresentar comportamentos colorimétricos profundamente distintos (GETTENS; FELLER; CHASE, 1993; CARDONA et al., 2009; CARDONA et al., 2010).

Além das fases α-HgS e β-HgS, o sulfeto de mercúrio também pode ocorrer como γ-HgS, conhecido como hipercinábrio, fase associada a temperaturas mais elevadas. Em um esquema de equilíbrio entre fases, à pressão de 1 atm, o cinábrio é a forma predominante em condições ambientais, enquanto a transição para o meta-cinábrio ocorre em torno de 617 K, aproximadamente 344 ºC. Em temperaturas ainda mais altas, próximas de 743 K, pode ocorrer a formação do hipercinábrio. Assim, a maior ocorrência natural e artística é atribuída ao cinábrio vermelho, enquanto o meta-cinábrio e o hipercinábrio aparecem em condições específicas de temperatura, ambiente mineral ou transformação do material.

A discussão sobre essas fases também é importante para compreender processos de degradação em obras de arte. O escurecimento de pigmentos à base de cinábrio não deve ser interpretado apenas como resultado de aquecimento até a temperatura de transição de fase. Em contextos pictóricos, fatores como luz, umidade, oxigênio, sais e composição do aglutinante podem alterar a superfície do pigmento, favorecendo transformações fotoquímicas ou interfaciais capazes de modificar sua resposta óptica. Essas alterações podem comprometer a coloração original e afetar a integridade estética da obra.

Do ponto de vista tecnológico e científico, a investigação moderna do cinábrio revelou propriedades semicondutoras associadas à sua estrutura cristalina, além de evidenciar riscos toxicológicos decorrentes da presença de mercúrio. O estudo de sua degradação em obras históricas impulsionou o desenvolvimento de métodos espectroscópicos, estruturais e elementares aplicados à conservação patrimonial, como espectroscopia Raman, fluorescência de raios X e técnicas de análise de fases. Paralelamente, o conhecimento sobre o comportamento geoquímico do mercúrio também contribui para tecnologias de monitoramento ambiental e processos de estabilização de resíduos industriais contaminados (GETTENS; FELLER; CHASE, 1993).

Neste trabalho, os sistemas selecionados para representar o sulfeto de mercúrio foram o cinábrio (α-HgS) e o meta-cinábrio (β-HgS). A escolha dessas fases permite avaliar como o polimorfismo cristalino influencia a cor e a resposta óptica de um mesmo composto químico. Dessa forma, o estudo do HgS contribui para compreender a relação entre estrutura cristalina, percepção colorimétrica, degradação e conservação de pigmentos históricos.

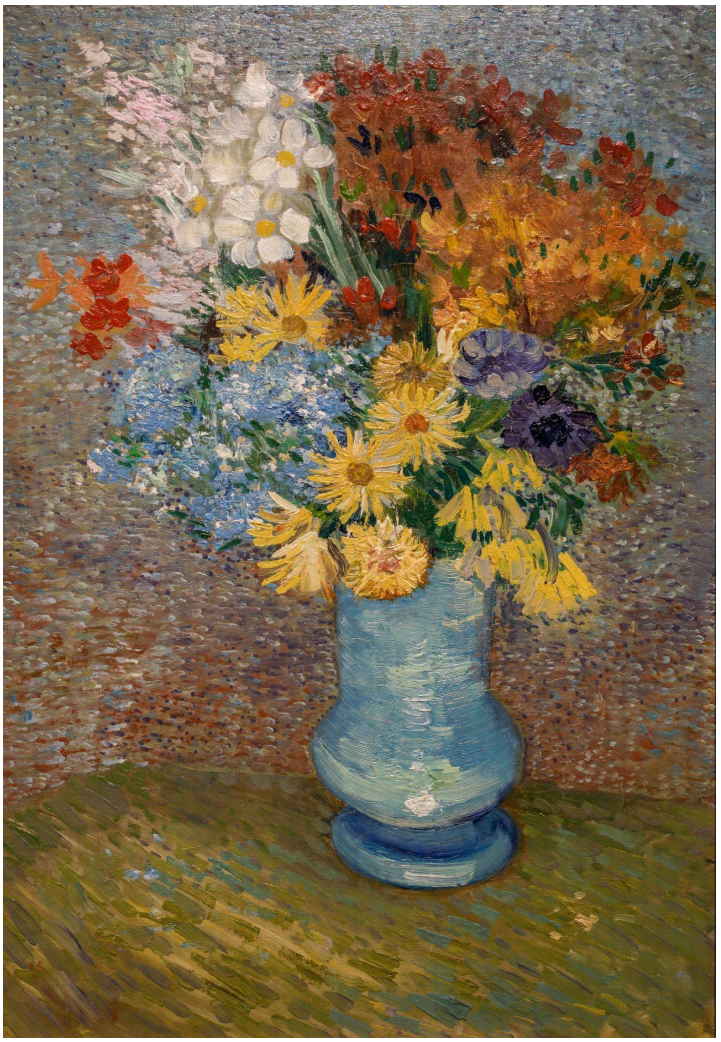
2.3. Amarelo de Cádmio

O amarelo de cádmio passou a integrar a paleta artística no século XIX, em um contexto marcado pelos avanços da química moderna e da Revolução Industrial. Sua introdução ampliou significativamente as possibilidades cromáticas dos artistas, especialmente pela obtenção de tonalidades amarelas intensas, estáveis e de elevado poder de cobertura. Esse pigmento é constituído principalmente por sulfeto de cádmio (CdS), composto inorgânico semicondutor produzido por síntese química controlada, geralmente pela precipitação de íons Cd^{2+} com espécies sulfuradas (FELLER, 1986).

O controle das condições de síntese, como pureza, tamanho de partícula e organização cristalina, permitiu a obtenção de variações cromáticas que vão do amarelo-claro ao amarelo-alaranjado. Essas características tornaram o amarelo de cádmio um pigmento muito valorizado na pintura moderna, pois sua elevada saturação, opacidade e capacidade de refletir a luz incidente contribuíram para efeitos de luminosidade, contraste e profundidade visual.

Uma das obras que evidencia o potencial estético desse pigmento é Flores em um vaso azul (*Flowers in a Blue Vase*), de Vincent van Gogh, produzida em 1887 e apresentada na **Figura 9**. Nessa pintura, o amarelo vibrante das flores estabelece forte contraste com os tons frios do vaso e do fundo, criando uma composição marcada pela intensidade cromática e pelo equilíbrio entre cores complementares. A presença do amarelo de cádmio contribui para a luminosidade da obra e intensifica a sensação de volume, profundidade e vitalidade das flores representadas.

Figura 9. *Flores em um vaso azul* (1887), de Vincent van Gogh.



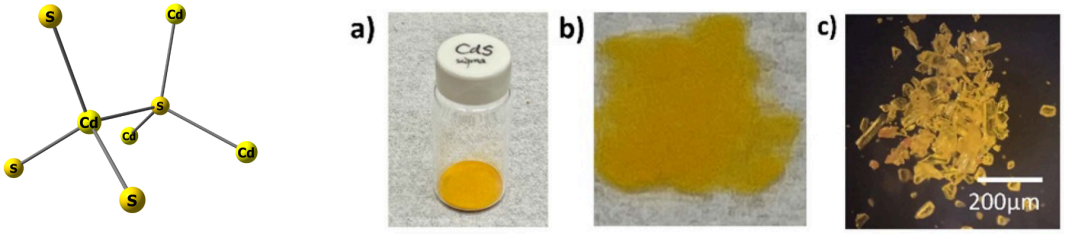
Fonte: Van Gogh Museum, Amsterdam.

Apesar de suas qualidades artísticas, o amarelo de cádmio apresenta desafios importantes relacionados à conservação de obras históricas. Processos fotoquímicos, exposição à umidade, oxigênio e radiação ultravioleta podem promover a oxidação do sulfeto de cádmio, levando à formação de compostos mais claros, como sulfatos e carbonatos de cádmio. Essas transformações modificam a absorção óptica do material e podem provocar esmaecimento gradual da cor, comprometendo a intensidade cromática originalmente concebida pelo artista (FELLER, 1986).

Do ponto de vista estrutural, o sulfeto de cádmio pode ocorrer em diferentes formas cristalinas, entre as quais se destacam a fase hexagonal, conhecida como wurtzita, e a fase cúbica, associada à estrutura blenda de zinco. Ambas correspondem ao mesmo composto químico, CdS, mas apresentam arranjos cristalinos distintos, capazes de influenciar a distribuição dos estados eletrônicos e as transições responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética.

A fase hexagonal do CdS (**Figura 10**) apresenta menor simetria cristalográfica e ausência de centro de inversão, características relevantes para a ocorrência de respostas ópticas não lineares de segunda ordem.

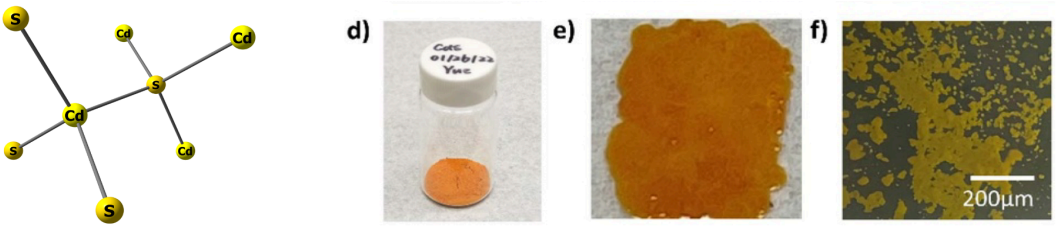
Figura 10. Arranjo tridimensional do CdS (esquerda, fase hexagonal) e aspecto do pigmento (direita).



Essa estrutura é particularmente importante para discutir fenômenos como o Efeito Pockels, a geração de segundo harmônico e o hiperespalhamento Rayleigh, uma vez que tais respostas dependem fortemente da simetria do material (BOYD, 2020).

A fase cúbica do CdS, por sua vez, apresenta maior simetria estrutural e é frequentemente utilizada em estudos de estrutura eletrônica, espectroscopia UV-Vis e efeitos relacionados à absorção óptica. Sua organização cristalina influencia a posição das bandas de absorção e a distribuição dos estados eletrônicos envolvidos na interação entre radiação e matéria. Assim, a comparação entre as formas cúbica e hexagonal permite avaliar como a estrutura cristalina interfere na resposta óptica de um mesmo composto.

Figura 11. Arranjo tridimensional do CdS (esquerda, fase cúbica) e aspecto do pigmento (direita).



No contexto artístico, o CdS está associado à percepção da cor amarela porque absorve radiação principalmente na região azul-violeta do espectro visível. A cor observada corresponde, portanto, à resposta complementar da luz absorvida. Essa relação entre absorção e percepção colorimétrica é fundamental para compreender o impacto visual do amarelo de cádmio em pinturas modernas. Neste trabalho, os sistemas selecionados para representar o amarelo de cádmio foram o CdS cúbico e o CdS hexagonal. A escolha dessas fases permite discutir a influência da estrutura cristalina sobre a absorção óptica, a percepção da cor e a atividade óptica não linear. Além disso, o estudo do CdS contribui para compreender processos de degradação e possíveis alterações cromáticas em obras que utilizam pigmentos à

base de cádmio, reforçando a importância da análise físico-química para a conservação e o restauro artístico.

Um aspecto particularmente relevante para a compreensão das propriedades ópticas do sulfeto de cádmio está relacionado à coexistência de diferentes fases cristalinas. Entre elas, destacam-se as estruturas hexagonal (wurtzita) e cúbica (blenda de zinco), cujas diferenças de simetria influenciam diretamente a resposta eletrônica do material. A fase hexagonal apresenta menor simetria cristalográfica e ausência de centro de inversão, características que favorecem fenômenos de óptica não linear de segunda ordem, descritos pela susceptibilidade elétrica $\chi^{(2)}$. Em contrapartida, a fase cúbica é frequentemente associada a estudos envolvendo estrutura eletrônica, espectroscopia UV-Vis e efeitos de confinamento quântico, uma vez que sua organização cristalina exerce influência significativa sobre a distribuição dos estados eletrônicos e sobre as transições responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética (BOYD, 2020), como visto na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Propriedades estruturais e aplicações tecnológicas de indigóides, HgS e CdS

Propriedade	**Indigóides**	**Cinábrio (HgS)**	**Amarelo de Cádmio (CdS)**
Natureza química	Orgânico conjugado	Inorgânico cristalino e semicondutor	Inorgânico cristalino e semicondutor
Tipo de transição	$\pi \rightarrow \pi^{\star}$	Banda de valência → condução	Banda de valência → condução
Dependência do solvente	Alta	Baixa	Baixa
Aplicação histórica	Tinturaria	Pintura artística	Pintura artística
Aplicação tecnológica	OFETs, sensores orgânicos	Detectores ópticos, materiais não lineares	Células solares, quantum dots
Óptica não linear	Alta polarizabilidade molecular	χ^2 e χ^3 dependente da simetria	Forte χ^3 e efeito Kerr
Escala nano	Ajuste por substituição química	Confinamento quântico	Confinamento quântico

Fonte: Elaboração própria com base em BALL (2001), GAGE (1999), ORNA (2013), FINLAY (2002), DOERNER (1984), GLOWACKI et al. (2015), GETTENS; FELLER; CHASE (1993), KASHYAP et al. (2006) e BOYD (2020).

No item seguinte, serão apresentadas as bases fenomenológicas da percepção colorimétrica dos pigmentos de uma perspectiva físico-química.

3. PERCEPÇÃO COLORIMÉTRICA E EFEITO NIVELADOR DO SOLVENTE, INTERAÇÕES CORANTE/PIGMENTO QUANDO COR ABSORVIDA/REFLETIDA

A percepção da cor em materiais artísticos resulta da interação entre a radiação eletromagnética e a estrutura eletrônica do material, especialmente por meio de transições entre níveis energéticos associados aos elétrons de valência. Quando a luz incide sobre uma substância colorida, determinadas regiões do espectro visível podem ser absorvidas, enquanto outras são refletidas ou transmitidas. A cor percebida pelo observador corresponde, em geral, à radiação que não foi absorvida pelo material. Assim, um pigmento percebido como amarelo tende a absorver radiação na região azul-violeta do espectro, enquanto materiais percebidos como azuis absorvem preferencialmente na região alaranjada ou avermelhada (BALL, 2001; GAGE, 1999; ORNA, 2013; BOYD, 2020).

Essa relação entre cor absorvida e cor observada é fundamental para compreender o comportamento óptico de corantes e pigmentos. Nos corantes, especialmente os orgânicos conjugados, a cor está associada a transições eletrônicas entre orbitais moleculares, geralmente envolvendo sistemas π-conjugados. Pequenas alterações estruturais, como a substituição de átomos ou grupos funcionais, podem modificar a distribuição eletrônica da molécula e deslocar suas bandas de absorção no visível. Esse efeito é observado em compostos indigóides, nos quais o índigo e o 6,6’-dibromoíndigo apresentam estruturas semelhantes, mas percepções colorimétricas distintas.

O meio químico em que o cromóforo está inserido também exerce papel importante na percepção colorimétrica. Em soluções aquosas, a presença de moléculas de água introduz um ambiente dinâmico, caracterizado por reorganizações constantes de sua rede de ligações de hidrogênio. Essas interações podem afetar diretamente o entorno eletrônico do cromóforo, uma vez que efeitos intermoleculares e de polarização alteram a distribuição de cargas e a estabilidade relativa dos estados eletrônicos envolvidos nas transições ópticas. Como consequência, parâmetros espectroscópicos como posição, intensidade e largura das bandas de absorção podem variar em relação ao sistema isolado (TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005; MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

Em cromóforos orgânicos conjugados, como os sistemas indigóides, essas interações são particularmente relevantes devido à presença de elétrons π deslocalizados e de grupos funcionais capazes de participar de ligações de hidrogênio. Em meio aquoso, pode ocorrer equilíbrio entre solvatação individual e processos de associação intermolecular, favorecendo a formação de agregados moleculares. Esses agregados modificam o acoplamento eletrônico entre moléculas vizinhas, gerando alterações perceptíveis no espectro eletrônico, tanto na posição quanto na intensidade das bandas de absorção (GŁOWACKI et al., 2015; RONDÃO et al., 2012; DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2021).

Dessa forma, a cor observada experimentalmente não deve ser atribuída apenas a uma molécula isolada, mas ao resultado de um sistema dinâmico que envolve cromóforo, solvente e interações intermoleculares. Ainda assim, a transição eletrônica responsável pela cor tende a ser reproduzida quando o núcleo cromofórico responsável pela absorção no visível é preservado. A inclusão de moléculas de solvente ou de espécies vizinhas pode modificar a posição, a intensidade e a largura das bandas, mas não necessariamente elimina a natureza da transição principal associada à resposta colorimétrica característica.

Esse aspecto é particularmente relevante para a interpretação de medidas espectroscópicas em meio líquido, nas quais efeitos de solvatação podem mascarar, deslocar ou intensificar características intrínsecas do sistema investigado. Nesse sentido, a análise computacional permite distinguir a contribuição essencial da estrutura eletrônica do cromóforo dos efeitos adicionais provocados pelo ambiente químico ao seu redor (BALL, 2001; ORNA, 2013; DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2021).

Nos pigmentos inorgânicos sólidos, por outro lado, a cor não depende apenas de transições moleculares isoladas, mas também da estrutura cristalina, da organização dos átomos no sólido, dos estados eletrônicos e da interação da radiação com a superfície do material. Por isso, pigmentos com a mesma composição química podem apresentar cores diferentes quando possuem fases cristalinas distintas. Esse comportamento é observado no sulfeto de mercúrio, em que o cinábrio, α-HgS, apresenta coloração vermelha, enquanto o meta-cinábrio, β-HgS, possui aparência escura ou negra.

Em materiais inorgânicos semicondutores, como CdS e HgS, a influência da água deve ser compreendida de forma distinta daquela observada em cromóforos orgânicos solúveis. Por apresentarem baixa solubilidade em meio aquoso, esses materiais não são solvatados de maneira homogênea em toda a sua estrutura. Entretanto, moléculas de água podem interagir com a superfície do sólido, especialmente em escala nanométrica. Essas interações superficiais podem promover efeitos de hidratação, reorganização local de cargas, passivação ou ativação de defeitos e alterações nos estados eletrônicos de superfície.

Assim, ainda que a água não dissolva significativamente CdS e HgS, sua presença pode modificar algumas propriedades ópticas e eletrônicas desses semicondutores, principalmente na interface entre a fase sólida e o meio líquido. Em partículas menores, nas quais a razão entre área superficial e volume é maior, esse efeito tende a ser mais relevante, pois uma fração significativa dos átomos encontra-se exposta ao ambiente. Como consequência, processos como absorção, emissão, recombinação eletrônica e resposta óptica global podem variar em função do tamanho da partícula, da estrutura cristalina e das interações estabelecidas com moléculas de água na superfície do material (ALI, 2024; NIBRET et al., 2023).

O óleo de linhaça, por sua vez, possui relevância especial no contexto pictórico, pois representa de forma mais próxima o ambiente em que muitos pigmentos históricos foram aplicados. Em pinturas a óleo, o pigmento não se encontra isolado, mas disperso em uma matriz orgânica formada pelo aglutinante. Assim, o óleo de linhaça envolve as partículas de pigmento e interfere na forma como a luz atravessa, é espalhada e refletida pela camada pictórica.

Diferentemente da água, que pode atuar como um meio mais polar e perturbador, o óleo de linhaça apresenta maior compatibilidade com o contexto artístico analisado. Ele permite representar, ainda que de forma aproximada, a interação entre pigmento e aglutinante, sendo especialmente importante para pigmentos inorgânicos pouco solúveis, como HgS e CdS. Além disso, o óleo pode modificar o ambiente dielétrico ao redor do pigmento, influenciando a forma como o material interage com a radiação eletromagnética e podendo alterar a posição e a intensidade das bandas calculadas.

Além da absorção, a reflexão e o espalhamento da luz também influenciam a percepção final da cor. Pigmentos com alta opacidade e alto índice de refração tendem a refletir e espalhar a luz de forma mais eficiente, produzindo maior cobertura, brilho e profundidade visual. Esse aspecto é particularmente relevante para pigmentos minerais e semicondutores, como o cinábrio e o amarelo de cádmio, cuja intensidade visual está relacionada tanto às transições eletrônicas quanto às propriedades físicas do sólido.

Dessa forma, a cor observada em corantes e pigmentos não pode ser atribuída a um único fator. Ela resulta da combinação entre absorção seletiva da luz, estrutura eletrônica, organização molecular ou cristalina, meio químico, reflexão, espalhamento e polarização do material. A compreensão desses fatores é essencial para interpretar a aparência de pigmentos históricos, avaliar processos de degradação e orientar estudos voltados à conservação e ao restauro de obras de arte.

4. ATIVIDADE ÓPTICA NÃO LINEAR: COR E INTENSIDADE

Em eventos de interação radiação-matéria, quando a luz atravessa a matéria, o campo elétrico (E) oscilante da radiação eletromagnética interage com as nuvens eletrônicas dos átomos e moléculas, deslocando as cargas em relação às suas posições de equilíbrio e induzindo uma polarização. Essa manifestação depende de quão forte é a interação elétron-núcleo, de modo que a capacidade de "deformação" da nuvem eletrônica recebe o nome de polarizabilidade. A polarizabilidade mede a facilidade com que a nuvem eletrônica de um átomo, molécula ou unidade estrutural se deforma sob a ação de um campo elétrico, gerando um momento de dipolo induzido, tal que o momento de dipolo induzido dar-se-á por

$$\mu_{ind} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial^n \mu}{\partial E^n}\right) \frac{1}{n!} E^n \quad \textbf{(Eq. 1)},$$

que explicitamente seria

$$\mu_{ind} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial E}\right) E + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial E^2}\right) \frac{1}{2} E^2 + \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial E^3}\right) \frac{1}{6} E^3 \ldots \quad \textbf{(Eq. 2)},$$

ou

$$\mu_{ind} = \alpha E + \frac{\beta}{2} E^2 + \frac{\gamma}{6} E^3 \ldots \textbf{(Eq. 3)},$$

onde α é o tensor polarizabilidade, β o tensor hiperpolarizabilidade de primeira ordem e γ o tensor hiperpolarizabilidade de segunda ordem (BOYD, 2020; LU; CHEN, 2012; LU, 2024).

No regime de baixa intensidade, essa polarização responde de modo estritamente proporcional ao campo aplicado, e os fenômenos resultantes (refração, absorção, reflexão) são lineares; ou seja, a frequência da luz não se altera ao atravessar o meio. Como consequência, propriedades como o índice de refração são conservadas, pois independerão da intensidade da radiação incidente.

A fuga desse comportamento é o campo de estudo da óptica não linear (ONL). A óptica não linear trata do regime em que os campos elétricos são suficientemente intensos para que a resposta do material deixe de ser proporcional ao campo. Formalmente, a polarização macroscópica induzida no meio passa a ser descrita como uma expansão em série de potências do campo elétrico, dada por

$$p = \epsilon_0 \left(\sum_{i=1}^{n} \chi^i E^i \right) \textbf{(Eq. 4)}$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, χ é a suscetibilidade linear (se i=1, responsável pela refração e absorção ordinárias) e, para $\forall\, i \in Z_+^*$, $i \geq 2$, os termos descrevem propriedades não lineares. Esses termos de ordem superior, normalmente desprezíveis sob iluminação

convencional, tornam-se relevantes sob alta intensidade e dão origem aos fenômenos não lineares: geração de harmônicos, mistura de frequências, efeito Kerr óptico, absorção de dois fótons, autofocalização, entre outros. Uma propriedade óptica não linear é, portanto, qualquer grandeza que descreve a capacidade de um material de responder de forma não proporcional ao campo óptico e de mediar a conversão ou modulação de frequências, fase ou intensidade da luz (BOYD, 2020).

A polarizabilidade tem dimensão de volume (em unidades CGS-esu) e está fisicamente associada ao tamanho efetivo e à deslocalização da densidade eletrônica; tal que sistemas com nuvens eletrônicas difusas, ricos em elétrons π deslocalizados ou com pares isolados polarizáveis, apresentam polarizabilidades elevadas. A polarizabilidade governa o índice de refração linear e a dispersão. Embora seja, por si só, um efeito linear, ela condiciona toda a resposta não linear, pois sistemas altamente polarizáveis tendem a também exibir hiperpolarizabilidades maiores. A polarizabilidade pode ser estática (campo constante, frequência nula) ou dinâmica (dependente da frequência ω da radiação), e a sua dependência com a frequência (ω) torna-se acentuada à medida que ω se aproxima de transições eletrônicas do material.

É essencial distinguir as duas escalas em que essas propriedades são descritas. Na escala microscópica, a resposta de cada unidade é caracterizada pela polarizabilidade e pelas hiperpolarizabilidades. Na escala macroscópica, a resposta coletiva é descrita pelas suscetibilidades (BOYD, 2020; LU; CHEN, 2012; LU, 2024).

As duas escalas estão conectadas, de modo que a suscetibilidade macroscópica resulta da soma orientada das respostas microscópicas das unidades constituintes do material, ponderada pela densidade de unidades por unidade de volume e por fatores de campo local. Essa ponte entre o microscópico e o macroscópico é o que permite, por exemplo, estimar χ^2 a partir de uma hiperpolarizabilidade, β, calculada a partir de cálculos químico-computacionais de primeiros princípios, de modo que a intensidade de geração de segundo harmônico (SHG) pode estimada por

$$\mathrm{SHG} = \chi^2/2 \quad \textbf{(Eq. 5)}, \text{ onde}$$

$$\chi^2 = [2\pi\beta(-2\omega;\ \omega,\ \omega)/V] \quad \textbf{(Eq. 6)}.$$

Neste contexto, $\beta(-2\omega;\ \omega,\ \omega)$ é uma medida de primeira hiperpolarizabilidade associada à SHG.

A SHG, ou duplicação de frequência, é o fenômeno não linear de segunda ordem mais emblemático. Nele, dois fótons de frequência ω são convertidos, no interior do material, em um único fóton de frequência 2ω (e, portanto, metade do comprimento de onda e o dobro da energia). É o processo que, historicamente, inaugurou a óptica não linear experimental e que hoje sustenta tecnologias como os apontadores laser verdes (1064 nm → 532 nm) e a microscopia multifotônica. A SHG é governada pela suscetibilidade macroscópica de segunda ordem χ^2, conectada à primeira hiperpolarizabilidade β das unidades microscópicas. Por ser um efeito de segunda ordem, a SHG está sujeita à mesma regra de simetria que β: só ocorre em meios não centrossimétricos (BOYD, 2020).

Materiais com centro de inversão não geram segundo harmônico de volume (embora possam exibir uma SHG fraca de superfície, onde a simetria é localmente quebrada, ou uma SHG induzida por substrato, deformação ou campo aplicado). Essa exigência de não centrossimetria torna a SHG uma sonda extremamente sensível da estrutura e da simetria de um material: a sua mera presença sinaliza ausência de centro de inversão, e a sua intensidade e polarização revelam detalhes da orientação cristalina e da quebra de simetria local. A magnitude da resposta depende da força de oscilador da transição entre orbitais de fronteira, do grau de superposição das funções de onda das bandas de valência e condução e do gap eletrônico. Em meios cristalinos, a eficiência prática de SHG também depende da entrada de fase, que requer o ajuste dos índices de refração à frequência fundamental e à harmônica que, por sua vez, é frequentemente obtido explorando a birrefringência do cristal (BOYD, 2020; LU; CHEN, 2012; LU, 2024).

Por sua vez, a primeira hiperpolarizabilidade, β, é um tensor que descreve a resposta quadrática da nuvem eletrônica relativo ao campo da radiação incidente. Ao mesmo tempo, a forma escalar de β pode ser dada por

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \textbf{ (Eq. 7)},$$

que é a forma total da primeira hiperpolarizabilidade. Aqui, cada elemento β_i é dado pela soma dos elementos do tensor em suas respectivas dependências, tal que

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \textbf{ (Eq. 8)}.$$

Outra forma de se obter um escalar de β é tomando sua projeção (β_{vet}) de modo que

$$\beta_{vet} = \sum_i \left(\frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \right) \textbf{ (Eq. 9)}.$$

Trata-se de uma grandeza microscópica responsável pelos efeitos de segunda ordem tais como SHG e efeito Pockels (efeito eletro-óptico linear). Uma característica determinante de β é a sua dependência da simetria: por argumentos de inversão, β é rigorosamente nulo em qualquer sistema centrossimétrico (que possua centro de inversão). Esta é uma regra de seleção severa, e explica por que tantos materiais não exibem efeitos de segunda ordem (BOYD, 2020).

Outra propriedade útil na verificação de AONL é a segunda hiperpolarizabilidade (γ); que é um tensor que descreve a resposta cúbica e governa os efeitos de terceira ordem: geração de terceiro harmônico, efeito Kerr óptico, absorção de dois fótons, autofocalização e autodesfocalização (associada a γ negativo), e a geração de segundo harmônico induzida por campo elétrico (EFISHG, do inglês *electric field induced second harmonic generation*). Diferentemente de β, γ é não nulo mesmo em sistemas centrossimétricos, motivo pelo qual o grafeno puro (por exemplo), apesar de não exibir β, apresenta γ apreciável, dominado pela sua nuvem π deslocalizada. As hiperpolarizabilidades podem ser estáticas (simbolizadas por β e γ simplesmente) ou dinâmicas, em que se especifica o processo óptico pelas frequências envolvidas: β(-ω;ω,0) para o efeito Pockels, $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ para SHG, γ(-ω;ω,0,0) $\gamma(-\omega;\omega,0,0)$ para o efeito Kerr óptico e $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$ para EFISHG. Em geral, espera-se a ordenação $\beta(2\omega) > \beta(\omega) > \beta(0)$ para a parte dispersiva, refletindo o aumento da resposta ONL à medida que 2ω se aproxima de uma ressonância eletrônica.

Uma técnica comumente utilizada para acompanhar a manifestação de AONL é o Espalhamento Hyper-Rayleigh (HRS, do inglês *Hyper-Rayleigh Scattering*). HRS é uma técnica de espalhamento de luz incoerente empregada para medir a primeira hiperpolarizabilidade β de moléculas e nanopartículas, em particular em solução, onde a orientação das unidades é aleatória. Em um meio isotrópico desordenado, a SHG coerente macroscópica cancela-se pela média sobre todas as orientações; entretanto, as flutuações instantâneas de orientação das moléculas geram um sinal de espalhamento incoerente na frequência 2ω, cuja intensidade é proporcional à média do quadrado da hiperpolarizabilidade, $\langle\beta_{ijk}^2\rangle$, das espécies presentes. Detectando-se a luz espalhada em 2ω e analisando-se a sua dependência quadrática com a intensidade incidente – bem como a sua polarização – extrai-se o valor de β sem necessidade de orientar as moléculas (por exemplo, por campo elétrico, como exige a técnica EFISH) ou de crescer cristais não centrossimétricos. Diante disso, pode-se determinar seu escalar β_{HRS} através da relação (CLAYS; PERSOONS, 1991; CLAYS; PERSOONS, 1992).

$$\beta_{HRS}(-2\omega;\omega,\omega) = \sqrt{\langle\beta_{zzz}^2\rangle + \langle\beta_{xzz}^2\rangle} \quad \textbf{(Eq. 10)},$$

O HRS é especialmente valioso porque acede diretamente à grandeza microscópica β em condições próximas das fisiológicas ou ambientais, é aplicável a espécies iônicas e octupolares (que não respondem ao EFISH por terem momento de dipolo nulo). E tornou-se um método padrão para caracterizar cromóforos para óptica não linear, nanopartículas metálicas e semicondutoras, e materiais moleculares. O seu principal cuidado experimental é a separação do sinal de HRS de eventuais contribuições de fluorescência multifotônica, que podem sobrepor-se na mesma região espectral.

As grandezas aqui descritas formam uma hierarquia coerente que permite diagnosticar e quantificar a AONL de um material. Assim, a presença de valores não nulos e elevados de β em uma unidade microscópica, ou de χ^2 em um material, indica capacidade de mediar processos de segunda ordem (SHG, Pockels), e é incompatível com centrossimetria; de modo que medir SHG ou um β apreciável é, simultaneamente, uma afirmação sobre a resposta não linear e sobre a assimetria do sistema. Valores elevados de γ ou χ^3 apontam para atividade de terceira ordem (efeito Kerr, absorção de dois fótons, geração de terceiro harmônico); que é universal e não exige quebra de simetria, mas que é potencializada por deslocalização eletrônica extensa. O HRS, por sua vez, oferece uma rota experimental para confirmar e quantificar β mesmo em meios desordenados. Em conjunto, polarizabilidade elevada (nuvem eletrônica difusa e deformável), quebra de centrossimetria (que ativa β e χ^2) e deslocalização eletrônica (que amplifica γ e χ^3) constituem a assinatura de um material com AONL. Nesse contexto, as medidas dessas propriedades em pigmentos podem nos fornecer informações relevantes sobre os aspectos colorimétricos e assinatura química de obras de arte contendo metais como cadmio e mercúrio, por exemplo (BOYD, 2020; CLAYS; PERSOONS, 1991; LU; CHEN, 2012).

Os sulfetos de cádmio (CdS) e de mercúrio (HgS) são semicondutores de banda relativamente estreita que reúnem vários dos ingredientes associados a respostas ópticas não lineares significativas: átomos pesados e altamente polarizáveis (Cd, Hg, S), gaps eletrônicos na região visível ou próxima e, a depender do arranjo cristaloquímicos, são estruturas não centrossimétricas. Ambos são também pigmentos históricos de grande importância (o amarelo de cádmio, baseado em CdS, e o vermelhão/cinábrio, baseado em α-HgS), o que liga diretamente as suas propriedades ópticas ao seu comportamento em obras de arte. Tanto o CdS quanto o HgS são pigmentos de enorme importância na história da pintura. Notadamente, o amarelo de cádmio e o vermelhão/cinábrio demonstram entrelaçamento entre suas propriedades ópticas e seus aspectos colorimétricos (GETTENS; FELLER; CHASE, 1993; KASHYAP et al., 2006; CARDONA et al., 2009; CARDONA et al., 2010).

Do ponto de vista não linear, o CdS é um material historicamente estudado. O HgS, por sua vez, apresenta duas formas principais. A forma estável é o cinábrio (α-HgS), de cor vermelha e estrutura cristalina hexagonal/trigonal e a forma negra (metacinábrio), que adota a estrutura cúbica do tipo blenda de zinco, metaestável. O dado estrutural mais relevante para a óptica não linear é que o cinábrio é um cristal quiral e fortemente não centrossimétrico. Sua estrutura helicoidal confere ao cinábrio (α-HgS) uma das maiores atividades ópticas conhecidas entre os cristais naturais. A ausência de centrossimetria garante que β e $\chi^{(2)}$ sejam, em princípio, não nulos no cinábrio, habilitando-o à SHG (CARDONA et al., 2010; ISHITO et al., 2023).

A cor de um pigmento semicondutor é determinada, em primeira instância, pelo seu gap eletrônico e pela posição da borda de absorção. Para o CdS, o gap de cerca de 2,42 eV (≈512 nm) faz com que o pigmento absorva a luz azul e reflita o amarelo-laranja, produzindo o característico amarelo de cádmio. Qualquer alteração química que modifique a estrutura eletrônica do material – e, portanto, as suas suscetibilidades ópticas – manifesta-se como mudança de cor. Isso pode ser observado no estudo de van der Snickt e colaboradores (VAN DER SNICKT et al., 2012), onde a degradação do CdS proporcionou a formação de sulfato de cádmio hidratado ($CdSO_4 \cdot xH_2O$). Essa transformação foi acompanhada de um desbotamento e de um deslocamento da curva de reflectância para o azul; isto é, de um clareamento da cor para tons mais claros de amarelo.

O ponto central, e elegante, é que a propriedade não linear decai antes de a mudança de cor se tornar visível a olho nu ou por microscopia. Assim, a resposta óptica não linear funciona como um indicador precoce e sensível da degradação que, em estágio mais avançado, se traduzirá em perda de cor, conectando diretamente a propriedade não linear ao aspecto colorimétrico futuro da obra (KASHYAP et al., 2006; VAN DER SNICKT et al., 2012).

No caso do HgS, o estudo da degradação do amarelo de cádmio em uma pintura de van Gogh ("Flores em um vaso azul") identifica, por difração de raios X, a presença de cinábrio (α-HgS) como pigmento vermelho (vermelhão) na camada pictórica, ao lado do CdS amarelo degradado. A cor vermelha intensa do cinábrio decorre, novamente, da posição da sua borda de absorção; e a sua forte birrefringência e atividade óptica contribuem para o seu poder de cobertura, o seu brilho e a sua interação peculiar com a luz polarizada, características exploradas pelos artistas (ainda que empiricamente) e relevantes para a aparência da obra. A transformação fotoquímica do cinábrio (notoriamente, o seu escurecimento por conversão parcial a metacinábrio ou por reações com cloretos) altera tanto a estrutura cristalina quanto a resposta óptica, com impacto colorimétrico direto. (VAN DER SNICKT et al., 2012).

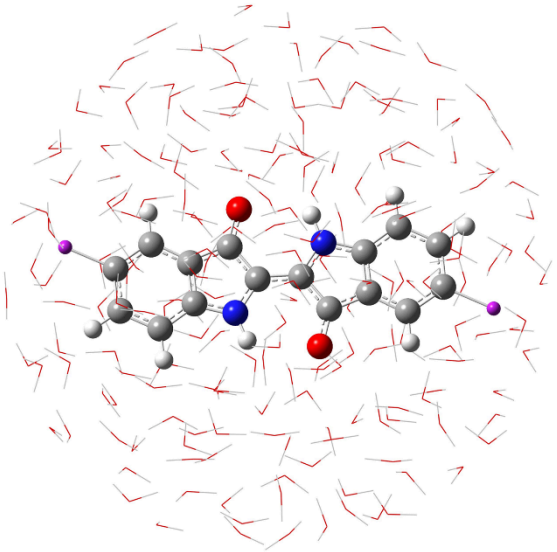
A migração e a recristalização de espécies de Cd, Pb, Ba, Sr e Hg na interface tinta/verniz, descritas no estudo de van der Snickt e colaboradores, alteram localmente os índices de refração e a opacidade das camadas, gerando a crosta cinza-alaranjada que desfigura a pintura no nível macroscópico. Em resumo, trata-se de um exemplo de como mudanças químicas na escala micrométrica (e até nanométrica), que afetam as propriedades ópticas (lineares e não lineares) dos compostos formados, repercutem no aspecto colorimétrico global da obra (GETTENS; FELLER; CHASE, 1993; ELERT; PÉREZ MENDOZA; CARDELL, 2021).

No próximo item, serão apresentados os procedimentos de investigação adotados no presente trabalho.

5. DETALHES COMPUTACIONAIS

Na investigação dos indigóides, realizamos optimizações de geometrias das espécies Ind e IndBr através do método computacional baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)(PARR; WEITAO, 1994), via funcional híbrido B3LYP(BECKE, 1988, 1993) com correção dispersiva D3(GRIMME, 2011; GRIMME et al., 2010), com função de base do tipo def2-TZVPP. Em seguida, com estas estruturas optimizadas, foram construídas esferas de solvatação de raio 9Å, contendo 200 moléculas de água e uma molécula de indigóides na região central do sistema (**Figura 12**).

Figura 12. Representação da molécula dissubstituída do índigo em meio a solvatação de 200 moléculas de água.



Após isto, foram realizadas simulações de metadinâmica(BARDUCCI; BONOMI; PARRINELLO, 2011; ENSING et al., 2006; LAIO; PARRINELLO, 2002; TIWARY; PARRINELLO, 2015), ensemble NVT e termostato de Nosè-Hoover(EVANS; HOLIAN, 1985; HOOVER, 1985; NOSÉ, 1984) para controle de temperatura de 298,16 K, considerando uma janela de 5ps dividida em 10 mil passos de 0,5 fs cada. Esta etapa do estudo foi desenvolvida através do método xTB2(BANNWARTH et al., 2021; BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019; ZIMMERMAN, 2013). Após a finalização do cálculo, foram realizados cálculos de espectros de UV visível, considerando a forma solvatada via dinâmica semi-clássica. Para a simulação do UV, foram consideradas as moléculas de água que, efetivamente, estabeleceram ligações de hidrogênio com os indigóides e, então aplicado o método PBE0(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e base atômica def2-TZVP(HELLWEG; RAPPOPORT, 2015; LAIO; PARRINELLO, 2002), juntamente com o modelo de solvatação CPCM(BARONE; COSSI, 1998), cujo modelo de solvente SMD(MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009) aplicado foi água.

No estudo dos pigmentos CdS e HgS, inicialmente, através de dados cristalográficos de x e y, obtivemos as celas unitárias dos polimorfos α-CdS e β-CdS, bem como dos polimorfos do HgS (cinábrio e metacinábrio). Em seguida, com as celas unitárias, realizamos cálculos single point através do Funcional CAM-B3LYP(KUMAR et al., 2022; MUHAMMAD et al., 2019) e base atômica 6-311++G(d,p)(MUHAMMAD et al., 2019; WIBERG, 2004) (e LanL2DZ para Hg e Cd)(HAY; WADT, 1985) para a avaliação da AONL (com frequências 1064 nm e 1907,2 nm)(CHADLI et al., 2024; HASSAN et al., 2023; KUMAR et al., 2022; MUHAMMAD et al., 2019; SHAFIQ et al., 2023). Já para a geração de espectros UV visível, foram realizados cálculos single point via CAM-B3LYP, base ma-def2-TZVP(ZHENG; XU; TRUHLAR, 2011) em ambiente de vácuo e em diferentes meios (água e óleo de linhaça) via modelo de solvatação CPCM.

Todos os cálculos foram realizados usando os softwares Gaussian 09(ZHENG; XU; TRUHLAR, 2011)(ZHENG; XU; TRUHLAR, 2011) e Orca 6.1(ZHENG; XU; TRUHLAR, 2011), com visualização realizada através do ChemCraft(GRIGORIY A. ANDRIENKO, 2019), além do Multiwfn(LU; CHEN, 2012), para a obtenção de propriedades ONL.

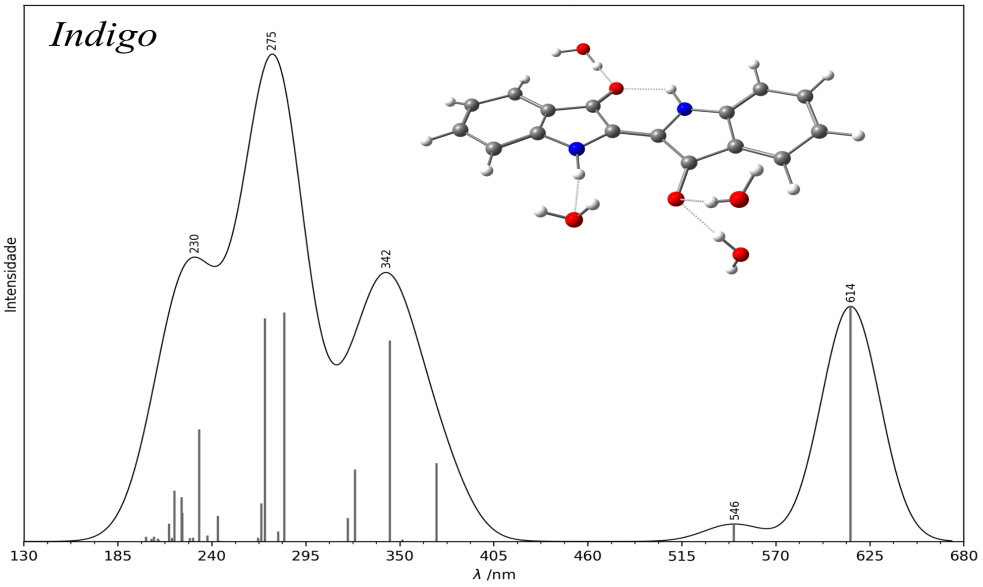
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise dos espectros UV-Vis dos sistemas indigóides

A análise dos espectros de absorção dos sistemas indigóides foi concentrada nas bandas localizadas na região do visível, uma vez que essas transições são diretamente responsáveis pela percepção colorimétrica dos compostos estudados.

No caso do índigo, a principal banda calculada aparece em 614 nm (**Figura 13**), região associada à absorção de luz alaranjada/vermelha e, consequentemente, à percepção da coloração azul característica do composto. Esse valor apresenta excelente concordância com dados experimentais da literatura, que reportam máximo de absorção em aproximadamente 616 nm para o índigo em solução acetona/água, resultando em diferença de apenas 2 nm (CELIS et al., 2020).

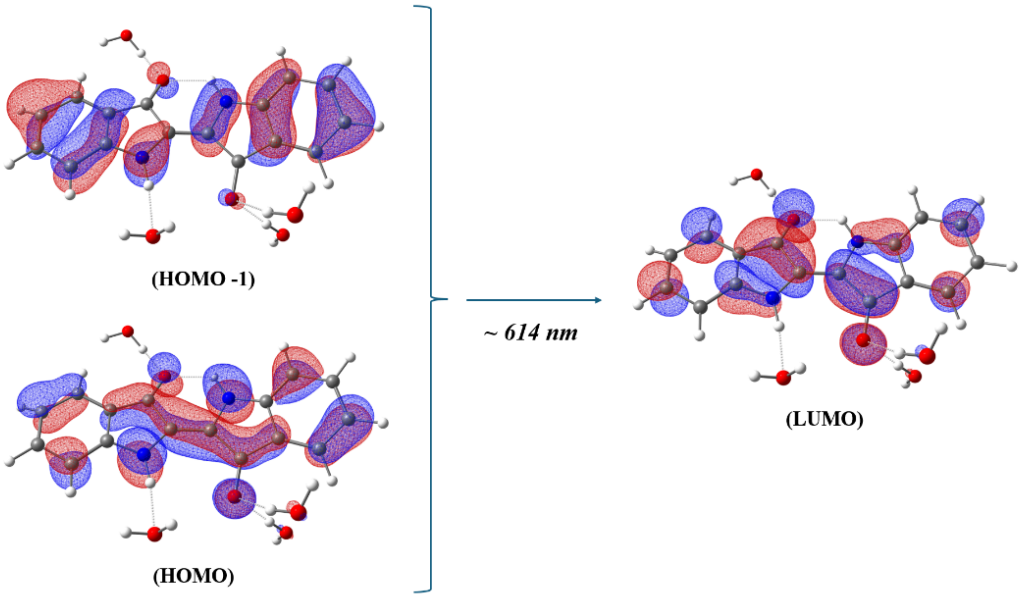
Figura 13. Espectro teórico de UV-Vis para o índigo.



Fonte: Elaboração própria.

No presente espectro simulado, a absorção observada em 614 nm está relacionada principalmente às transições eletrônicas (HOMO − 1) → LUMO e HOMO → LUMO (**Figura 14**).

Figura 14. Orbitais envolvidos nas transições eletrônicas ocorridas na região de 614 nm do UV-Vis para o índigo.

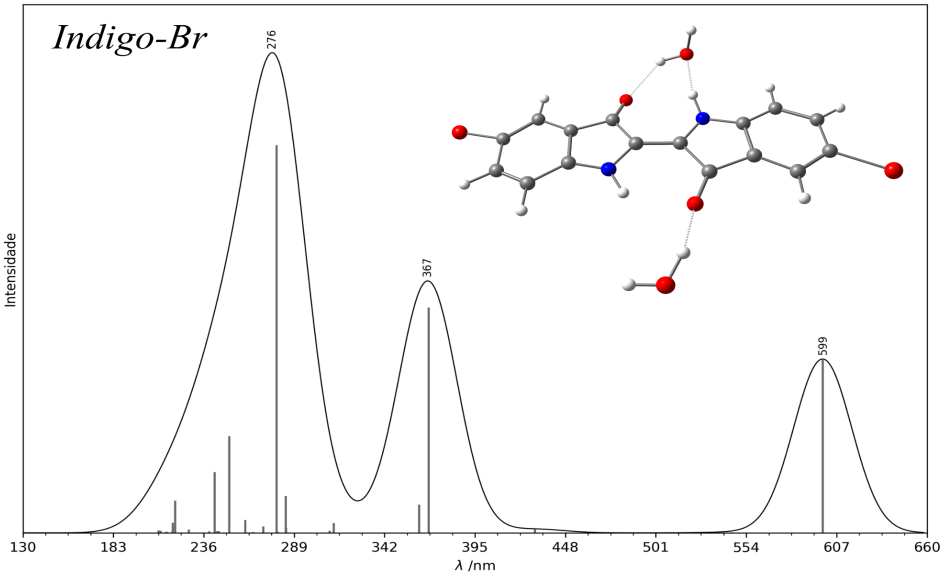


Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser verificado, essas transições envolvem orbitais associados ao sistema π-conjugado da molécula, responsável pela absorção na região visível e pela resposta colorimétrica característica do índigo.

Para o 6,6’-dibromoíndigo, ou Índigo-Br, a banda responsável pela cor foi calculada em 599 nm (**Figura 15**), também situada na região do visível. Esse resultado é compatível com dados experimentais descritos para compostos bromados derivados do índigo, como o dibromoíndigo, cujo máximo de absorção em solução é reportado em torno de 590 nm (COOKSEY, 2001).

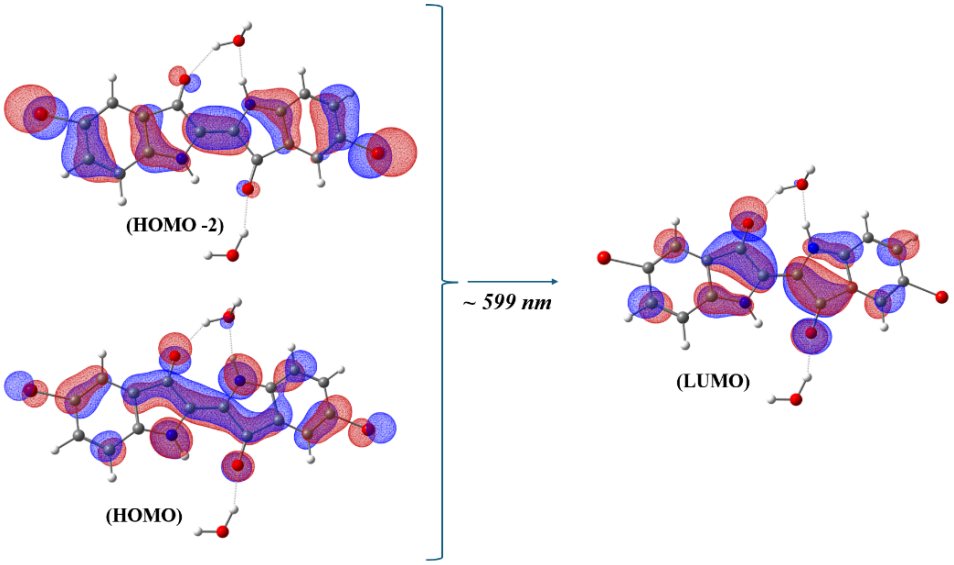
Figura 15. Espectro teórico de UV-Vis para o Índigo-Br.



Fonte: Elaboração própria.

A diferença de aproximadamente 9 nm entre o valor calculado e o experimental indica boa aproximação, especialmente considerando que pequenas variações podem decorrer do modelo molecular utilizado, do tratamento de solvatação, da conformação adotada e das condições experimentais de referência. As transições responsáveis pela absorção em 599 nm são semelhantes às observadas para o índigo, envolvendo principalmente (HOMO − 2) → LUMO e HOMO → LUMO.

Figura 16. Orbitais envolvidos nas transições eletrônicas ocorridas na região de 599 nm do UV-Vis para o Índigo-Br.



Fonte: Elaboração própria.

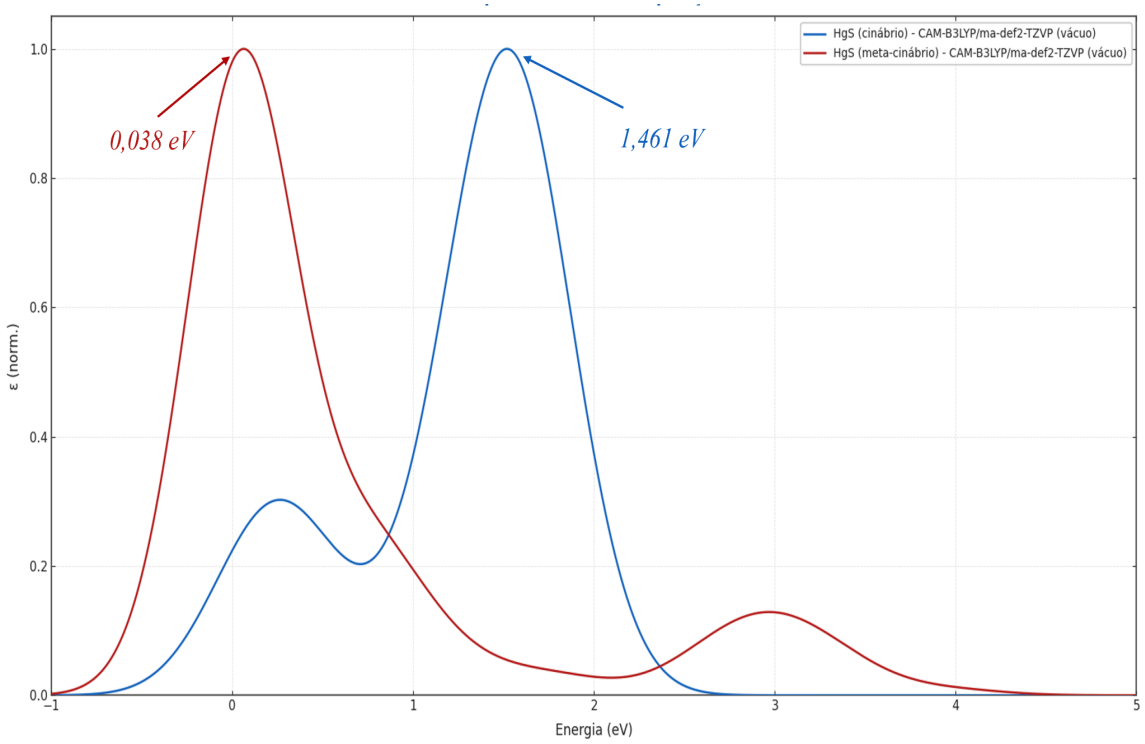
A comparação entre os dois sistemas mostra que a substituição por átomos de bromo desloca a banda principal do visível de **614 nm**, no índigo, para **599 nm**, no Índigo-Br. Esse deslocamento para menor comprimento de onda indica que a bromação altera a distribuição eletrônica do cromóforo e modifica a energia da transição responsável pela cor. Ainda assim, a banda permanece na mesma região espectral geral, demonstrando que o núcleo indigóide continua governando a resposta colorimétrica principal.

Dessa forma, considerando as bandas responsáveis pela percepção da cor, os resultados calculados podem ser considerados uma boa aproximação dos dados experimentais. A pequena diferença observada para o índigo, e a diferença ainda aceitável para o Índigo-Br, indicam que o método empregado conseguiu reproduzir adequadamente as transições eletrônicas principais associadas à coloração dos sistemas estudados.

6.2. Espectros teóricos de energia do HgS: cinábrio e meta-cinábrio

A interpretação dos espectros teóricos de energia calculados para o cinábrio (α-HgS) e para o meta-cinábrio (β-HgS) encontra respaldo na literatura. Cardona et al. descrevem que o meta-cinábrio, correspondente à fase cúbica do HgS, apresenta região de gap zero ou próximo de zero, característica compatível com sua coloração escura e com a presença de transições em baixíssima energia (CARDONA et al., 2009). Em contraste, o cinábrio, fase trigonal do HgS, apresenta gap direto próximo de 2,0 eV, associado a transições eletrônicas mais energéticas e coerente com sua manifestação óptica como pigmento vermelho (CARDONA et al., 2010).

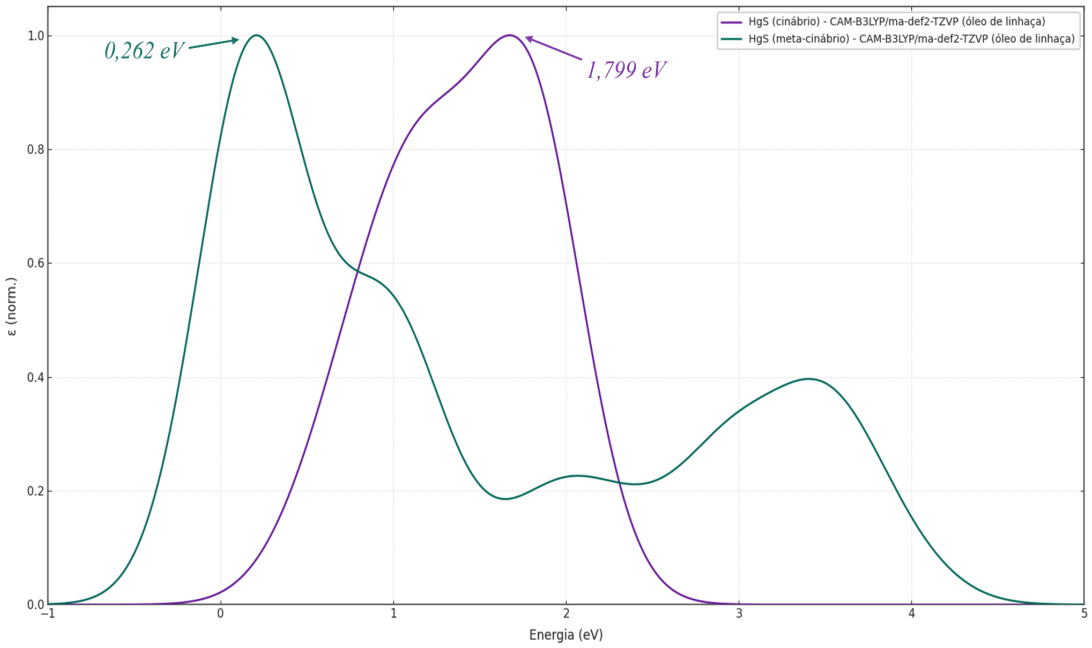
Figura 17. Espectro teórico de energia do HgS no vácuo.



Fonte: Elaboração própria.

Essa diferença explica o comportamento observado nos resultados calculados: no vácuo, o meta-cinábrio apresentou transição em aproximadamente 0,038 eV, próxima da região de gap quase nulo descrita para o β-HgS, enquanto o cinábrio apresentou transição principal em 1,461 eV, mais próxima da faixa energética esperada para o α-HgS. Essa diferença evidencia que, embora os dois sistemas apresentem a mesma composição química, suas estruturas cristalinas distintas resultam em respostas ópticas significativamente diferentes.

Figura 18. Espectro teórico de energia do HgS em óleo de linhaça.



Fonte: Elaboração própria.

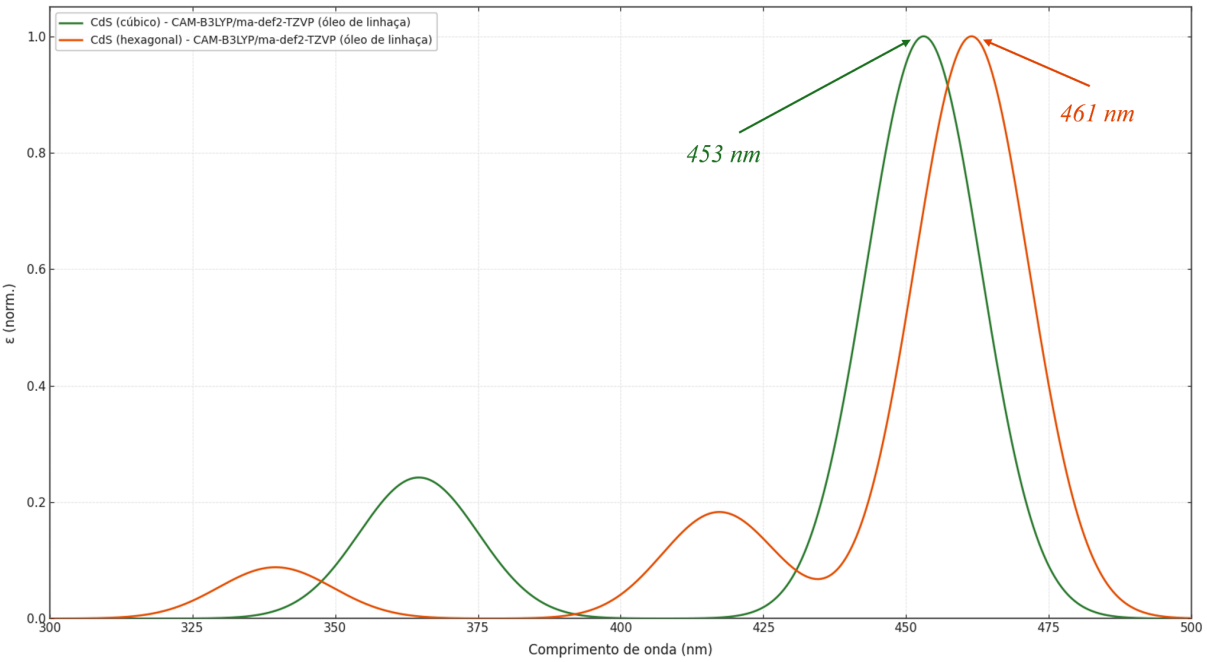
Em óleo de linhaça, essa distinção torna-se ainda mais evidente. O meta-cinábrio apresentou transição em aproximadamente 0,262 eV, enquanto o cinábrio apresentou transição em torno de 1,799 eV. A maior separação entre as respostas dos dois polimorfos indica que o óleo de linhaça fornece um ambiente mais adequado para representar o comportamento óptico do HgS em contexto pictórico, uma vez que atua como matriz orgânica dispersante e se aproxima melhor do ambiente de pinturas a óleo.

Assim, a análise dos espectros de energia permite distinguir com maior clareza os comportamentos do α-HgS e do β-HgS. Para esse tipo de sistema, constituído por sólido cristalino contendo metal pesado, a interpretação por energia mostrou-se mais adequada do que a análise direta de UV-Vis, que pode apresentar bandas alargadas, sobrepostas ou menos diretas para fins interpretativos.

6.3. Espectros UV-Vis do CdS: efeito do meio e percepção da cor amarela

Para o composto CdS, a análise foi concentrada nas bandas localizadas na região do visível, pois essas transições contribuem diretamente para a percepção colorimétrica do amarelo de cádmio. O CdS absorve principalmente na região azul-violeta do espectro; assim, a cor percebida resulta da radiação complementar, associada à tonalidade amarela característica desse pigmento.

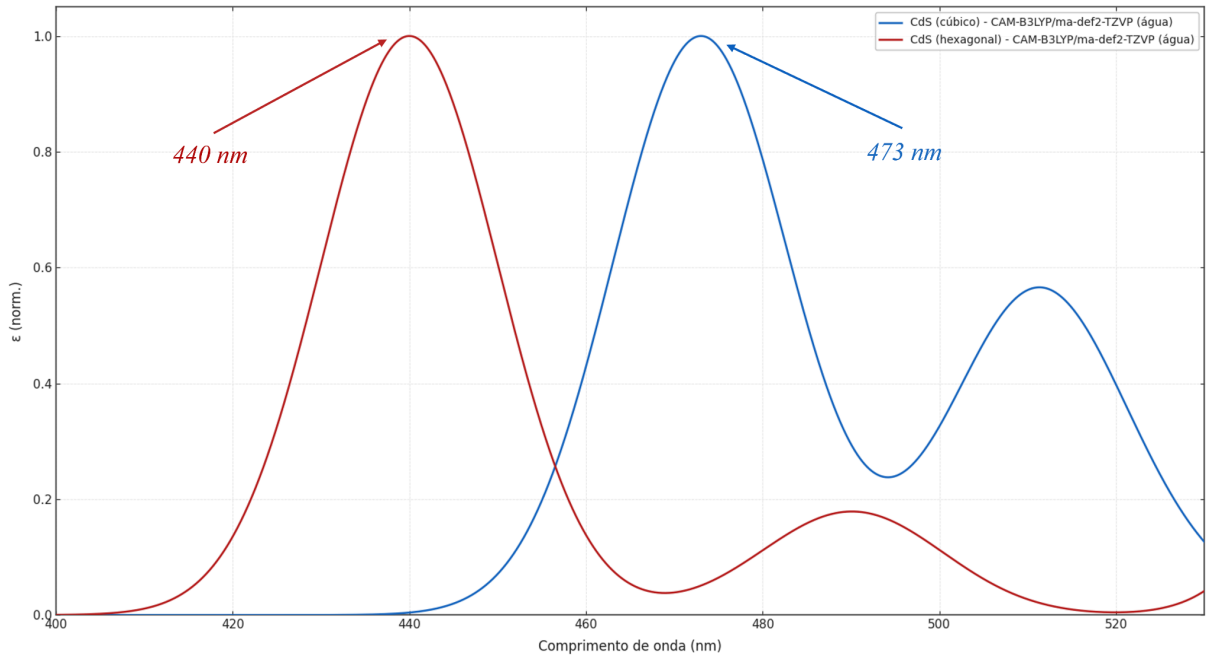
Figura 19. Espectro teórico de UV-Vis para o CdS em óleo de linhaça.



Fonte: Elaboração própria.

Em óleo de linhaça, as bandas principais do CdS cúbico e do CdS hexagonal aparecem em valores próximos, respectivamente em 453 nm e 461 nm. Essa proximidade indica que o meio oleoso preserva melhor a resposta óptica das duas fases cristalinas, sendo mais compatível com o contexto pictórico em que o amarelo de cádmio é historicamente empregado. Como matriz orgânica, o óleo de linhaça favorece a dispersão do pigmento e mantém de forma mais estável a interação entre o sólido e o meio.

Figura 20. Espectro teórico de UV-Vis para o CdS em água.



Fonte: Elaboração própria.

Em água, observa-se maior separação entre as bandas: o CdS cúbico desloca-se para 473 nm, enquanto o CdS hexagonal apresenta banda em 440 nm. Esse comportamento sugere que o meio aquoso modifica de forma mais intensa e desigual a resposta eletrônica das duas estruturas cristalinas.

Como o CdS apresenta baixa solubilidade em água, essa alteração não deve ser interpretada como solvatação homogênea do material, mas como efeito interfacial. Nesse caso, moléculas de água podem interagir com a superfície do sólido, reorganizar cargas locais e modificar estados eletrônicos superficiais. Essa interpretação é coerente com estudos de degradação do amarelo de cádmio em pinturas, nos quais se observa que o CdS pode sofrer alterações químicas em presença de umidade, oxigênio e radiação UV.

Van der Snickt et al. (2012), ao investigarem o amarelo de cádmio na obra *Flowers in a Blue Vase*, de Vincent van Gogh, demonstraram que a degradação do CdS envolve oxidação inicial do sulfeto, seguida de reações secundárias com componentes do verniz, levando à formação de produtos como oxalato de cádmio e sulfato de chumbo. Esses processos resultam em alteração óptica e perda da aparência amarela original do pigmento.

Assim, os resultados calculados indicam que o óleo de linhaça representa melhor o comportamento óptico do CdS em contexto artístico, enquanto a água produz maior perturbação nas bandas. A faixa calculada entre 440 e 473 nm é compatível com a absorção azul-violeta esperada para um pigmento percebido como amarelo. Além disso, a literatura experimental reforça que o ambiente pictórico, a presença de umidade, oxigênio, radiação UV e produtos de degradação do verniz podem modificar significativamente a estabilidade e a resposta óptica do amarelo de cádmio.

6.4. Atividade óptica não linear dos sistemas HgS e CdS

A atividade óptica não linear foi avaliada para os sistemas inorgânicos HgS, CdS cúbico e CdS hexagonal, considerando radiações incidentes de 1064 nm e 1907,2 nm, tanto em sistemas puros quanto em ambiente aquoso. As propriedades analisadas incluíram momento de dipolo, polarizabilidade, hiperpolarizabilidades, respostas dependentes da frequência, hiperespalhamento Rayleigh e taxa de despolarização.

6.4.1. Sistemas em 1064 nm

Tabela 2 – Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, em ambiente aquoso com radiação incidente de 1064 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional).

Sistema Aquoso (1064 nm)	CdS Cúbico	CdS Hexagonal	HgS
μ	35,003929	34,516507	47,105815
α	6,721E-23	7,006E-23	1,521E-22
β^0	4,979E-28	5,952E-28	1,535E-27
β_{vec}	-4,979E-28	-5,952E-28	-1,531E-27
γ^0	3,219E-33	2,953E-33	9,882E-33
α(1064nm)	7,901E-23	8,347E-23	5,614E-23
β(−ω; ω, 0)	1,002E-27	1,187E-27	1,677E-25
$\beta_{vec}(-\omega; \omega, 0)$	-1,002E-27	-1,187E-27	-1,606E-25
β(−2ω; ω, ω)	3,499E-27	5,972E-27	2,079E-26
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	3,499E-27	5,972E-27	1,517E-26
$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega)$	1,364E-27	2,224E-27	1,698E-26
γ(−ω; ω, 0, 0)	8,885E-33	7,971E-33	-3,394E-29
γ(−2ω; ω, ω, 0)	1,531E-32	3,237E-32	2,474E-30
DR (HRS)	6,353000	11,326000	1,095000

Tabela 3 – Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, com radiação incidente de 1064 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional).

Sistema Puro (1064 nm)	**CdS Cúbico**	**CdS Hexagonal**	**HgS**
μ	5,173641	5,817536	5,969072
α	7,902E-23	6,292E-23	8,112E-23
β^0	9,141E-29	1,210E-29	4,032E-28
β_{vec}	4,373E-29	1,210E-29	-2,600E-28
γ^0	-1,289E-33	1,380E-33	-3,309E-32
α(1064nm)	1,268E-22	5,696E-23	7,383E-23
β(−ω; ω, 0)	1,061E-26	2,099E-28	7,638E-28
$\beta_{vec}(-\omega; \omega, 0)$	8,734E-27	-2,099E-28	7,426E-28
β(−2ω; ω, ω)	2,704E-27	2,828E-28	1,328E-28
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	2,465E-27	-2,828E-28	-3,272E-29
$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega)$	1,681E-27	2,148E-28	1,813E-28
γ(−ω; ω, 0, 0)	-9,718E-30	5,041E-33	4,564E-33
γ(−2ω; ω, ω, 0)	-2,211E-30	2,405E-33	-1,273E-32
DR (HRS)	1,025000	0,310000	0,882000

Para os sistemas puros avaliados em 1064 nm, o HgS apresentou os maiores valores de polarizabilidade estática (α) e de primeira hiperpolarizabilidade estática (β^0), indicando maior facilidade de deformação da nuvem eletrônica em regime estático. Esse comportamento evidencia uma resposta relevante do HgS à presença do campo elétrico aplicado.

Embora o CdS cúbico apresente valores elevados em alguns parâmetros dependentes da frequência, essa resposta deve ser interpretada com cautela, pois ocorre de forma pontual e não caracteriza, por si só, maior atividade óptica não linear global. Como a fase cúbica possui maior simetria estrutural, ela tende a ser menos favorecida para respostas não lineares de segunda ordem.

Nesse sentido, o CdS hexagonal é mais significativo para a discussão da atividade óptica não linear, especialmente por apresentar menor simetria cristalina. Essa característica favorece respostas de segunda ordem, relacionadas a fenômenos como o Efeito Pockels, a geração de segundo harmônico e o hiperespalhamento Rayleigh.

Com a inclusão do ambiente aquoso, observa-se aumento expressivo do momento de dipolo (μ) em todos os sistemas, indicando reorganização da distribuição de cargas provocada pela presença da água. Como CdS e HgS possuem baixa solubilidade em água, esse comportamento não deve ser interpretado como solvatação homogênea do sólido, mas como uma interação interfacial entre as moléculas de água e a superfície do material.

Nesse contexto, o HgS em meio aquoso passa a apresentar as respostas ópticas não lineares mais expressivas, principalmente em parâmetros associados à polarização e às hiperpolarizabilidades. O CdS hexagonal também se mantém relevante pela sua estrutura menos simétrica, que favorece respostas não lineares de segunda ordem. Assim, os resultados em 1064 nm indicam que a atividade óptica não linear é melhor discutida a partir do HgS e do CdS hexagonal, enquanto o CdS cúbico, apesar de apresentar alguns valores elevados pontuais, não deve ser considerado o sistema mais representativo para esse tipo de resposta.

6.4.2. Sistemas em 1907 nm

Tabela 4 – Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, em ambiente aquoso com radiação incidente de 1907 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional).

Sistema Aquoso (1907 nm)	**CdS Cúbico**	**CdS Hexagonal**	**HgS**
μ	35,003929	34,516507	47,105815
α	6,721E-23	7,006E-23	1,521E-22
β^0	4,979E-28	5,952E-28	1,535E-27
β_{vec}	-4,979E-28	-5,952E-28	-1,531E-27
γ^0	3,219E-33	2,953E-33	9,882E-33
α(1907nm)	7,002E-23	7,329E-23	1,648E-22
$\beta(-\omega; \omega, 0)$	5,934E-28	7,114E-28	2,415E-27
$\beta_{vec}(-\omega; \omega, 0)$	-5,934E-28	-7,114E-28	-2,408E-27
$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$	9,538E-28	1,130E-27	6,216E-28
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	-9,538E-28	-1,130E-27	6,079E-28
$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega)$	3,420E-28	4,175E-28	3,704E-28
$\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$	4,131E-33	3,799E-33	2,142E-32
$\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$	8,368E-33	7,489E-33	2,193E-32
DR (HRS)	14,971000	10,123000	2,650000

Fonte: Elaboração própria com base em simulações computacionais.

Tabela 5 – Propriedades ONL calculadas, para sistemas as formas cúbica e hexagonal do CdS e para o Cinábrio, com radiação incidente de 1907 nm. Todas as propriedades estão em *esu*, exceto o momento de dipolo (μ, em a.u.) e a taxa de despolarização (adimensional).

Sistema Puro (1907 nm)	**CdS Cúbico**	**CdS Hexagonal**	**HgS**
μ	5,173641	5,817536	5,969072
α	7,902E-23	6,292E-23	8,112E-23
β^0	9,140E-29	1,210E-29	4,032E-28
β_{vec}	4,373E-29	1,210E-29	-2,600E-28
γ^0	-1,289E-33	1,378E-33	-3,309E-32
α(1907nm)	6,194E-23	5,899E-23	6,735E-23
β(−ω; ω, 0)	4,620E-29	1,144E-28	1,947E-28
$\beta_{vec}(-\omega; \omega, 0)$	-2,246E-29	-1,144E-28	1,654E-28
β(−2ω; ω, ω)	1,847E-27	2,936E-28	8,175E-28
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	-8,596E-28	2,935E-28	-8,127E-28
$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega)$	1,041E-27	2,455E-28	3,393E-28
γ(−ω; ω, 0, 0)	1,543E-33	-9,525E-32	1,090E-32
γ(−2ω; ω, ω, 0)	5,729E-31	4,260E-32	1,002E-32
DR (HRS)	1,874000	0,379000	4,775000

Para os sistemas puros avaliados em 1907,2 nm, o HgS apresentou os maiores valores de polarizabilidade estática (α), primeira hiperpolarizabilidade estática (β^0) e segunda hiperpolarizabilidade estática (γ^0), indicando maior facilidade de deformação eletrônica em regime estático. Esse comportamento mostra que o HgS possui uma resposta expressiva à polarização induzida pelo campo elétrico.

Nas propriedades dependentes da frequência, o comportamento é mais seletivo. O HgS se destaca em α(1907 nm) e em β(−ω;ω,0), parâmetros associados à resposta eletro-óptica do sistema. O CdS cúbico apresenta valores pontualmente elevados em β(−2ω;ω,ω), βHRS e γ(−2ω;ω,ω,0) no sistema puro. No entanto, essa resposta também deve ser interpretada com cautela, pois ocorre em parâmetros específicos e não representa, isoladamente, maior atividade óptica não linear global.

Nesse sentido, o HgS continua sendo o sistema mais relevante para a resposta de polarização e para os efeitos eletro-ópticos em 1907,2 nm. O CdS hexagonal, por sua menor simetria cristalina, permanece mais coerente com a discussão de respostas ópticas não lineares de segunda ordem, ainda que nem sempre apresente os maiores valores numéricos no sistema puro.

Com a inclusão da água, observa-se aumento expressivo do momento de dipolo (μ) em todos os sistemas, indicando reorganização da distribuição de cargas provocada pelo ambiente aquoso. Em 1907,2 nm, o HgS aquoso passa a apresentar os maiores valores de α(1907 nm), $\beta(-\omega;\omega,0)$ e dos termos de γ, mostrando maior sensibilidade à polarização induzida pela presença da água.

Já o CdS hexagonal aquoso se destaca em $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ e βHRS, parâmetros relacionados à geração de segundo harmônico e ao hiperespalhamento Rayleigh. Esse resultado reforça a influência da estrutura cristalina sobre a atividade óptica não linear, especialmente em sistemas de menor simetria.

Assim, a água não aumenta todas as propriedades de forma uniforme, mas modifica seletivamente a resposta óptica conforme a estrutura do material. Como HgS e CdS possuem baixa solubilidade em água, esse efeito deve ser interpretado como uma interação interfacial, e não como solvatação homogênea do sólido.

6.4.3. Comparação entre 1064 nm e 1907,2 nm

Comparando os resultados obtidos em 1064 nm e 1907,2 nm, observa-se que a radiação de 1064 nm descreve melhor as diferenças de resposta óptica não linear entre os sistemas, pois produz respostas mais intensas e mais contrastantes, especialmente no sistema aquoso. Em 1907,2 nm, os efeitos aparecem de forma mais moderada, sendo úteis como referência complementar para avaliar a dependência da resposta óptica com o comprimento de onda.

Dessa forma, para discutir a sensibilidade óptica não linear dos pigmentos, os dados em 1064 nm são mais representativos, enquanto os dados em 1907,2 nm funcionam como comparação em condição de menor energia. No conjunto da análise, os sistemas mais relevantes para a AONL são o HgS e o CdS hexagonal, enquanto o CdS cúbico apresenta respostas pontuais, mas não deve ser tratado como o principal sistema não linear.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível investigar, por meio de uma abordagem químico-computacional, comparativa com dados experimentais, a relação entre estrutura eletrônica, meio químico e percepção colorimétrica em sistemas orgânicos e inorgânicos de relevância histórica e artística. Os resultados obtidos para os compostos indigóides demonstraram que a banda responsável pela cor foi bem reproduzida teoricamente, evidenciando que o núcleo cromofórico principal permanece determinante para a absorção no visível (visto que as transições são similares entre si), ainda que o ambiente de solvatação possa deslocar ou modificar a intensidade das bandas.

Para os sistemas inorgânicos, a comparação entre cinábrio (α-HgS) e meta-cinábrio (β-HgS) confirmou que a diferença de cor e de resposta óptica não depende apenas da composição química, mas principalmente da organização cristalina. Enquanto o cinábrio apresentou transições mais próximas da região esperada para sua manifestação como pigmento vermelho, o meta-cinábrio apresentou transições de menor energia, coerentes com sua aparência mais escura. A análise também indicou que o óleo de linhaça representa melhor o comportamento desses pigmentos em contexto pictórico, enquanto a água tende a produzir um efeito nivelador e perturbador nas transições eletrônicas.

No caso do CdS, as bandas calculadas na região azul-violeta do visível foram compatíveis com a percepção complementar da cor amarela característica do pigmento. A comparação entre as fases cúbica e hexagonal mostrou que o óleo de linhaça preserva melhor a proximidade entre as respostas ópticas dos sistemas, enquanto a água promove maior separação entre as bandas, indicando maior influência interfacial sobre a estrutura eletrônica do material.

As análises sobre resposta ONL, de modo geral, indicaram que as estas respostas são mais evidentes e mais intensas em 1064 nm, e contrastantes em comparação a 1907 nm; mostrando-se mais adequados para discutir o comportamento ONL dos sistemas investigados aqui. Sobretudo, cabe destacar que todos os pigmentos investigados apresentaram alguma AONL, o que reforça que estas propriedades são importantes, em alguma medida, para a intensidade e penetração visual das cores nessas obras.

Assim, conclui-se que a cor de pigmentos históricos não pode ser compreendida apenas pela composição química ou pela posição isolada de uma banda de absorção. Ela resulta da interação entre estrutura molecular ou cristalina, ambiente, agregação, polarização eletrônica e resposta à radiação eletromagnética. Dessa forma, o estudo contribui para uma compreensão físico-química mais ampla dos pigmentos analisados e reforça a importância da modelagem computacional como ferramenta auxiliar na interpretação de propriedades ópticas, degradação e possíveis substituições em processos de conservação e restauro artístico.

8. REFERÊNCIAS

ABERDEEN CITY MUSEUMS & GALLERIES. Circular carved cinnabar lacquer box: Ming Dynasty, Yongle period (1402-1424). Aberdeen: Aberdeen City Museums & Galleries, [s.d.]. 1 objeto museológico.

ALI, Omar Abdulsada. Estimated the nanoparticles size of CdS from UV-Vis spectrum absorption by effective mass approximation model (EMA) using capping and complex agent. Journal of Optics, v. 53, n. 2, p. 1551-1556, 2024. DOI: 10.1007/s12596-023-01296-6.

BALL, Philip. Bright earth: art and the invention of color. Chicago: University of Chicago Press, 2001.

BOYD, Robert W. Nonlinear optics. 4. ed. San Diego: Academic Press, 2020.

CARDONA, M. et al. Electronic, vibrational, and thermodynamic properties of metacinnabar β-HgS, HgSe, and HgTe. Physical Review B, v. 80, artigo 195204, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.195204.

CARDONA, M. et al. Electronic and phononic properties of cinnabar: ab initio calculations and some experimental results. Physical Review B, v. 82, artigo 085210, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.085210.

COOKSEY, C. J. Tyrian purple: 6,6′-dibromoindigo and related compounds. Molecules, v. 6, n. 9, p. 736-769, 2001. DOI: 10.3390/60900736.

DOERNER, Max. The materials of the artist and their use in painting: with notes on the techniques of the old masters. Rev. ed. New York: Harcourt Brace Jovanovich, 1984.

DOMÉNECH, Antonio; DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa; VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL, María Luisa. From Maya Blue to “Maya Yellow”: a connection between ancient nanostructured materials from the voltammetry of microparticles. Angewandte Chemie International Edition, v. 50, n. 25, p. 5741-5744, 2011. DOI: 10.1002/anie.201100921.

DOMÉNECH-CARBÓ, Antonio et al. Isomerization and redox tuning: reorganizing the Maya Blue puzzle from synthetic, spectral, and electrochemical issues. The Journal of Physical Chemistry C, v. 125, n. 47, p. 26188-26200, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c07932.

FELLER, Robert L. (ed.). Artists’ pigments: a handbook of their history and characteristics. Washington: National Gallery of Art, 1986. v. 1.

FINLAY, Victoria. Color: a natural history of the palette. New York: Random House, 2002.

GAGE, John. Color and culture: practice and meaning from antiquity to abstraction. Berkeley: University of California Press, 1999.

GETTENS, Rutherford J.; FELLER, Robert L.; CHASE, W. T. Vermilion and cinnabar. In: ROY, Ashok (ed.). Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Washington: National Gallery of Art, 1993. v. 2, p. 159-182.

GŁOWACKI, Eric D. et al. Hydrogen-bonded diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments as organic semiconductors. Organic Electronics, v. 15, n. 12, p. 3521-3528, 2014. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.09.038.

KASHYAP, S. C. et al. Optical properties of CdS and HgS nanoparticles. Materials Science and Engineering: B, v. 132, n. 1-2, p. 148-152, 2006.

LU, Tian. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn. The Journal of Chemical Physics, v. 161, n. 8, artigo 082503, 2024. DOI: 10.1063/5.0216272.

LU, Tian. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer: software manual. Beijing: Beijing Kein Research Center for Natural Sciences, 2026.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. Journal of Computational Chemistry, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012. DOI: 10.1002/jcc.22885.

MÉXICO. Instituto Nacional de Antropología e Historia. Zona Arqueológica de Bonampak: murales de la Estructura 1. Ciudad de México: INAH, [s.d.].

MOSAICO DI TEODORA. c. 547 d.C. Mosaico. Basílica de San Vitale, Ravenna.

NIBRET, Yordanos T. et al. Size-dependent solvatochromism of CdS nanoparticles: experimental absorption and fluorescence analyses. Journal of Molecular Structure, v. 1291, artigo 136041, 2023. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136041.

ORNA, Mary Virginia. The chemical history of color. Berlin: Springer Heidelberg, 2013.

RONDÃO, R. et al. Spectroscopic characterization of dibromoindigo (Tyrian Purple). Dyes and Pigments, v. 95, p. 201-208, 2012.

VAN DER SNICKT, Geert et al. Combined use of synchrotron radiation based micro-X-ray fluorescence, micro-X-ray diffraction, micro-X-ray absorption near-edge, and micro-Fourier transform infrared spectroscopies for revealing an alternative degradation pathway of the pigment cadmium yellow in a painting by Van Gogh. Analytical Chemistry, v. 84, n. 23, p. 10221-10228, 2012. DOI: 10.1021/ac3015627.

VECELLIO, Tiziano. Assunção da Virgem. 1516-1518. 1 pintura, óleo sobre madeira, 690 × 360 cm. Basílica de Santa Maria Gloriosa dei Frari, Veneza.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). Chemical Physics Letters, v. 393, n. 1-3, p. 51-57, 2004. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.

ZHENG, J.; XU, X.; TRUHLAR, D. G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets. Theoretical Chemistry Accounts, v. 128, n. 3, p. 295-305, 2011. DOI: 10.1007/s00214-010-0846-z.

DOMÉNECH, Antonio; DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa; VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL, María Luisa. Mayan Blue: an ancient nanostructured material. Accounts of Chemical Research, v. 44, n. 6, p. 497-505, 2011.

VAN GOGH, Vincent. Flowers in a blue vase. c. junho 1887. 1 pintura, óleo sobre tela, 61,5 × 38,5 cm. Kröller-Müller Museum, Otterlo, Países Baixos. Número de inventário: KM 107.055.

BANNWARTH, Christoph; CALDEWEYHER, Eike; EHLERT, Sebastian; HANSEN, Andreas; PRACHT, Philipp; SEIBERT, Jakob; SPICHER, Sebastian; GRIMME, Stefan. Extended tight-binding quantum chemistry methods. WIREs Computational Molecular Science, v. 11, n. 2, p. e1493, 2021. DOI: https://doi.org/10.1002/wcms.1493. Disponível em: https://doi.org/10.1002/wcms.1493.

BANNWARTH, Christoph; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176.

BARDUCCI, Alessandro; BONOMI, Massimiliano; PARRINELLO, Michele. Metadynamics. WIREs Computational Molecular Science, v. 1, n. 5, p. 826–843, 2011. DOI: https://doi.org/10.1002/wcms.31. Disponível em: https://doi.org/10.1002/wcms.31.

BARONE, Vincenzo; COSSI, Maurizio. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. The Journal of Physical Chemistry A, v. 102, n. 11, p. 1995–2001, 1998. DOI: 10.1021/jp9716997. Disponível em: https://doi.org/10.1021/jp9716997.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098.

BECKE, Axel D. Density‐functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. DOI: 10.1063/1.464913. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.464913.

CHADLI, R.; ZOUAOUI RABAH, M.; KHELLADI, I.; HADDOU, A.; AMERI, B.; SAKKAL-RAHAL, M. Synthesis, spectroscopic characterization techniques of aromatic

iminoaniline derived compound, along with the evaluation of its LNO properties using quantum chemistry. Scientific Reports, v. 14, n. 1, p. 27383, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-75117-6. Disponível em: https://doi.org/10.1038/s41598-024-75117-6.

ENSING, Bernd; DE VIVO, Marco; LIU, Zhiwei; MOORE, Preston; KLEIN, Michael L. Metadynamics as a Tool for Exploring Free Energy Landscapes of Chemical Reactions. Accounts of Chemical Research, v. 39, n. 2, p. 73–81, 2006. DOI: 10.1021/ar040198i. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ar040198i.

EVANS, D. J.; HOLIAN, B. L. The Nose–Hoover thermostat. The Journal of Chemical Physics, v. 83, n. 8, p. 4069–4074, 1985. DOI: 10.1063/1.449071. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.449071.

ANDRIENKO, Grigoriy A. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. 2019. Disponível em: https://www.chemcraftprog.com.

GRIMME, Stefan. Density functional theory with London dispersion corrections. WIREs Computational Molecular Science, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011. DOI: 10.1002/wcms.30. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.30.

GRIMME, Stefan; ANTONY, Jens; EHRLICH, Stephan; KRIEG, Helge. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. The Journal of Chemical Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. DOI: 10.1063/1.3382344. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.3382344.

HASSAN, Abrar U.; MOHYUDDIN, Ayesha; GÜLERYÜZ, Cihat; NADEEM, Sohail; NKUNGLI, Nyiang K.; HASSAN, Sadaf U.; JAVED, Mohsin. Novel pull–push organic switches with D–π–A structural designs: computational design of star shape organic materials. Structural Chemistry, v. 34, n. 2, p. 399–412, 2023. DOI: 10.1007/s11224-022-01983-3. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11224-022-01983-3.

HAY, J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. Journal of Chemical Physics, v. 82, p. 270–283, 1985.

HELLWEG, Arnim; RAPPOPORT, Dmitrij. Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 17, n. 2, p. 1010–1017, 2015. DOI: 10.1039/C4CP04286G. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/C4CP04286G.

HOOVER, William G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. Physical Review A, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695.

KUMAR, Rajneesh; YADAV, Santosh Kumar; SETH, Ritu; SINGH, Ajeet. Designing of gigantic first-order hyperpolarizability molecules via joining the promising organic fragments: a DFT study. Journal of Molecular Modeling, v. 29, n. 1, p. 5, 2022. DOI: 10.1007/s00894-022-05401-7. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00894-022-05401-7.

LAIO, Alessandro; PARRINELLO, Michele. Escaping free-energy minima. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 99, n. 20, p. 12562–12566, 2002. DOI: 10.1073/pnas.202427399. Disponível em: https://doi.org/10.1073/pnas.202427399.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. Journal of Computational Chemistry, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012. DOI: 10.1002/jcc.22885. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.22885.

MARENICH, Aleksandr V.; CRAMER, Christopher J.; TRUHLAR, Donald G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. The Journal of Physical Chemistry B, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.