Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Simulações computacionais de moléculas com aplicações em biociências

Eduardo Díaz Suárez

Orientadora: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli

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

Banca: Examinadora:

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IF-USP)
Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari (IPEN)
Prof. Dr. Luiz Tadeu Fernandes Eleno (EEL-USP)

São Paulo
2015

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

Díaz Suárez, Eduardo

Simulações computacionais de moléculas com aplicações em biociências. São Paulo, 2015.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Helena Maria Petrilli

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1.Estrutura eletrônica; 2.Biomoléculas; 3.Interações hiperfinas; 4.Porfirinas.

USP/IF/SBI-114/2015

*"Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado,
mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado"*

Albert Einstein

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos

À minha orientadora, Professora Helena Maria Petrilli, agradeço pela confiança depositada em mim, pela atenção e paciência que sempre teve e pelos sábios conselhos que com certeza vou levar comigo.

À Prof. Dra. Lucy Vitória Credido Assali, Prof. Luis Gregório Dias e família pela ajuda em momentos delicados.

Ao Prof. Dr. Breno Pannia Espósito, Prof. Vera R. Leopoldo Constantino e seu grupo de pesquisa do IQ, pela ajuda ao tratar e entender a Química envolvida neste presente trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho Philippe Petersen, Filipe Dalmatti, Arles Víctor Gil Rebaza, Rafael Rodrigues Nascimento, Marcos Brown Goncalves, Luis Tadeu Fernandes Eleno, Ivan de Paula Miranda, Adamor Luz Eleiel Virgino, Samuel Silva dos Santos, Ricardo Igarashi, Ana Maria Valencia, Eder Ruiz Hernández, Arthur Prado Camargo, David Ruiz Tijerina, e grupo NANOMOL. Peço sinceras desculpas se esqueci de alguém.

Agradecimentos especiais para os meus amigos Philippe Petersen, Arles Gil Rebaza e Filipe Dalmatti por ter me ajudado muito para que este trabalho fosse realizado. A Sandra e Família, por serem pessoas muito boas e terem tido muita paciência comigo. À Rosana, pela sua calma e prontidão para resolver os problemas.

À Adriana Rocio Cárdenas Arias, por seu amor e por ser a pessoa que mais me incentivou e me ajudou nos momentos difíceis.

À meus pais René Diaz Barroso e Norma Suarez Cruz por ajudar a realizar meus sonhos.

À meus irmãos Jorge e René por sempre acreditar em mim.

Ao INEO, rede Nanobiomed e redes nacionais dos quais se realizou o presente trabalho.

À CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada da USP (LCCA), e o convenio USP-RICE pelos recursos computacionais necessários deste trabalho, em particular a Paul Charles Whitford e Francisco Ribacionka.

Resumo

Neste trabalho realizamos cálculos de estrutura eletrônica dentro do esquema de Kohn-Sham para a teoria do funcional da densidade (DFT). Estudamos duas moléculas com potencial aplicação em biociências e medicina que são a ferrioxamina B e a porfirina 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)-21H,23H (TMPyP). Utilizamos diferentes métodos e diferentes funcionais de troca e correlação, analisando propriedades óticas, vibracionais e hiperfinas. No caso da ferrioxamina B, os resultados em fase cristalina (cristal molecular) e fase gasosa foram comparados com resultados de medidas realizadas utilizando espectroscopia Mössbauer encontradas na literatura. Analisamos os parâmetros hiperfinos como o desdobramento quadrupolar elétrico, parâmetro de assimetria, campo hiperfino e deslocamento isomérico. No caso da porfirina TMPyP, analisamos propriedades vibracionais na fase gasosa e propriedades óticas. No caso da absorção eletrônica, estudamos efeitos de solvente e estados de carga eletrônica.

Abstract

In the present work we performed electronic structure calculations within the Kohn-Sham scheme of the density functional theory (DFT). We studied two molecules with potential applications in life sciences and medicine: ferrioxamine B and *5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)-21H,23H* (TMPyP) porphyrin. We used different methods and different exchange and correlation functionals, analyzing optical and vibrational properties and hyperfine interactions. In the case of ferrioxamine B, results in the crystalline phase (molecular crystal), and gas phase were compared with experimental results obtained using Mössbauer spectroscopy from the literature. We analyzed hyperfine parameters such as the electric quadrupole splitting, asymmetry parameter, hyperfine field and isomer shift. In the case of TMPyP porphyrin we analyzed vibrational properties in the gas phase and optical properties. For the electronic absorption, solvent effects and electronic charges states were analyzed.

Lista de Abreviações:

APW	<i>Augmented Plane Wave</i>
CAM	<i>Coulomb attenuating methods</i>
CHELPG	<i>CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GCE	Gradiente de Campo Elétrico
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	Hartree-Fock, pode referir-se o método ou as equações
HK	Hohenberg e Kohn
KS	Kohn-Sham
LAPW	<i>Linearized Augmented Plane wave</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LRC	<i>Long Range Corrected Functional</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
TD-DFT	<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>
TMPyP	<i>Porfirina 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)-21H,23H</i>

Índice

Agradecimentos	V
Resumo	VII
Abstract	IX
Lista de Abreviações:	XI
Índice	XIII
Lista de figuras	XV
1 Introdução.....	1
1.1 Ferrioxamina B	1
1.2 Porfirinas.....	2
2 Fundamentos Teóricos.....	5
2.1 Sistema de Muitos Corpos	5
2.2 Aproximação Born-Oppenheimer.....	6
2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	7
2.3.1 Funcionais de Troca e Correlação	9
2.4 Base LAPW	12
2.5 Base PAW	14
2.6 Bases locais	15
2.7 Modelos Contínuos de Solventes	16
3 Interações hiperfinas.....	19
3.1 Interação hiperfina elétrica.	19
3.2 Interação hiperfina magnética	22
4 Resultados	25
4.1 Ferrioxamina B	25
4.1.1 Ferrioxamina B na fase cristalina.....	25
4.1.2 Ferrioxamina B gasosa isolada.....	27
4.2 Porfirina TMPYP	35
4.2.1 Estudo das vibrações.....	35

4.2.2 Espectro UV-vis	38
Conclusões	53
Referências	55
Anexo A. Cargas	62
Anexo B. Espectros óticos e orbitais porfirina TMPYP	65
Anexo C. Base não relativística para o Fe.....	73
Anexo D. Teoria do funcional da Densidade dependente do Tempo.	74

Lista de figuras

Figura 1.1. Representação esquemática de uma porfirina de base livre. R é a representação do possível grupo radical ligado à porfirina na posição meso, β e α indicam as posições dos átomos de carbono do anel pirrol. Note que geralmente os R são equivalentes por simetria [19].	3
Figura 2.1. Partição do espaço nas esferas atômicas (II) e região intersticial (I).	12
Figura 2.2. Modelo PCM, representando a região da cavidade. a) as esferas concêntricas b) mostrando a cavidade gerada a partir das esferas concêntricas.	16
Figura 3.1. a) Ilustração dos níveis nucleares de energia do ^{57}Fe , <i>correspondente Isomer shift</i> e desdobramento quadrupolar. b) Ilustração do <i>Isomer shift</i> e (ΔEQ) em um espectro Mössbauer para um ^{57}Fe não magnético.	22
Figura 3.2. Desdobramento hiperfino magnético no espectro do Mössbauer e representação dos níveis nucleares de energia do ^{57}Fe .	24
Figura 4.1. Ferrioxamina B na estrutura cristalina baseada na Ref. [68], na célula unitária de 504 átomos.	26
Figura 4.2. Arranjo estrutural da ferrioxamina B baseado na estrutura cristalográfica [68]	28
Figura 4.3. Energia total em função da energia de truncamento da base de ondas planas (E_{max}), utilizando o código CP-PAW, para a ferrioxamina B.	29
Figura 4.4. Componente V_{zz} em função da energia de truncamento da base de ondas planas (E_{max}), utilizado o código CP-PAW, para a ferrioxamina B.	30
Figura 4.5. Representação dos átomos mais próximos do Fe na ferrioxamina B.	33
Figura 4.6. Arranjo estrutural da porfirina TMPYP otimizada, partindo da estrutura cristalográfica [82].	36
Figura 4.7. Espectro IR experimental (preto) e teórico (roxo) da porfirina TMPyP calculada usando o funcional B3LYP e a base 6-311G(d,p).	38
Figura 4.8. Densidade de carga eletrônica da molécula TMPYP	40
Figura 4.9. Transições UV-vis dos 4 modelos aqui estudados.	43
Figura 4.10. Orbitais HOMO dos modelos (a), (b), (c) e (d). A isodensidade utilizada foi de 0.02. O vermelho representa a parte negativa da isodensidade e o verde a positiva.	44
Figura 4.11. Orbitais HOMO-1 dos modelos (a), (b), (c) e (d). A isodensidade utilizada foi de 0.02. O vermelho representa a parte negativa da isodensidade e o verde a positiva.	44
Figura 4.12. Espectros teóricos calculados com PCM-TD-DFT/6-311+G* em solvente aproximado de água. Em preto está o resultado experimental [81].	48
Figura 4.13. Análise da variação dos ângulos diedros, utilizando o PCM para modelar o solvente (água). Em (a) energia em função de um diedro, (b) energia em função da variação dos quatro ângulos diedrais juntos. Para ambos os cálculos utilizamos a base 6-311G(d,p).	50

1 Introdução

Nos últimos anos, avanços tecnológicos e procura de novos materiais fazem da modelagem computacional uma ferramenta fundamental para o estudo das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares, de cristais, etc. Os nanomateriais têm evoluído neste ritmo, unindo diferentes áreas como a química, física, biologia e a medicina na mesma área de interesse. Particularmente, os materiais com aplicações em medicina e biociências têm modelagem de efeitos quânticos complicada. Neste trabalho abordamos duas moléculas de grande interesse: a ferrioxamina B e uma porfirina 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)-21H,23H (TMPyP). Estudaremos as interações hiperfinas no sítio nuclear do Fe da ferrioxamina B e as propriedades eletrônicas da TMPyP. Analisaremos estas duas moléculas em diferentes níveis de aproximação, observando as variações das propriedades eletrônicas.

1.1 Ferrioxamina B

A desferrioxamina B é um quelante de Fe e essas propriedades quelantes podem ser usadas na medicina, para o balanço de Fe [1]. A ferrioxamina B é o complexo de Fe da desferrioxamina B. Na literatura existem vários indícios de que o desbalanceamento do Fe no cérebro e processos neurodegenerativos induzidos por metais estão envolvidos no surgimento de neuropatias tais como doença de Parkinson e Alzheimer [2–4]. O Fe, um metal redox-ativo, é o elemento de transição mais abundante em sistemas vivos. No entanto, uma das desordens genéticas mais prevalentes em humanos é causada por sobrecarga de Fe no organismo (hemocromatose hereditária) [5]. Desta forma o Fe é particularmente nocivo quando em excesso ou pobremente compartimentalizado. Sendo assim, é importante a investigação e busca de novas estratégias que permitam a entrega controlada de agentes quelantes com o objetivo de remover Fe do cérebro.

Por exemplo, o grupo do Prof. Breno Espósito do Instituto de Química de Universidade de São Paulo (IQ-USP) tem sintetizado peptídeos ricos em arginina tais como TAT [6] e Penetratina [7], que possuem potencial para penetrar na barreira sangue-cérebro, e que são conjugados à desferroxamina com o objetivo de serem utilizados como vetores na entrega destes quelantes.

O Fe age como um catalisador de muitos processos enzimáticos, não apenas em bactérias, mas também em outros organismos [8,9]. Estudos preliminares em bactérias mostram que são necessários aproximadamente de 10^{-5} a 10^{-7} moles de Fe por célula para um crescimento ótimo [10], por isso a disponibilidade deste metal é essencial tanto para a sua sobrevivência, como para infectar hospedeiros. As bactérias desenvolveram várias estratégias para a obtenção de Fe em ambientes externos e nos hospedeiros. Uma dessas estratégias é a síntese de sideróforos, compostos orgânicos de peso molecular baixo produzidos por bactérias, fungos e plantas. Estes são capazes de capturar o Fe (III) externo, solubilizando-o de outros minerais e tornando-o disponível para sua captação, ou extraindo o Fe de substâncias orgânicas. Em muitos casos o Fe é obtido a partir de hospedeiros, tornando o sideróforo da bactéria um fator de virulência [10,11]. Em alguns casos, tais como *Staphylococcus aureus*, os sideróforos desempenham um papel fundamental na patogenicidade destas bactérias [12] e em outros casos colaboram na homeostase de Fe em microorganismos [9]. Em sistemas bacterianos, tais como *Aeromonas hydrophila*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, entre outros, a ferroxiamina B é usada como um sideróforo [13–16].

1.2 Porfirinas

As porfirinas são moléculas orgânicas que pertencem ao grupo dos macrociclos [17]. Elas estão conformadas por quatro anéis pirrol (C_4H_5N) ligados por ligações metínicas ($-CH-$), permitindo a ligação de uma variedade de radicais neste grupo, tendo um espaço apropriado para acomodar um íon metálico. Esta variedade existe graças à sua estrutura que permite uma grande

variedade de alterações de substituintes nas posições β do anel pirrol ou nas posições meso do esqueleto porfirínico, como mostrado na Figura 1.1.

Na Figura 1.1 é representada esquematicamente uma porfirina de base livre (não possui metal no seu centro). As porfirinas de base livre geralmente tem simetria D_{2h} quando possuem quatro grupos radicais iguais na mesma orientação. Nas Porfirinas de base não-livre, os nitrogênios estão coordenados com um metal, tais como Fe, Mg, Co, etc. Nesta conformação, a simetria D_{4h} será obtida se os quatro grupos R forem iguais e tiverem a mesma configuração geométrica [18].

Figura 1.1. Representação esquemática de uma porfirina de base livre. R é a representação do possível grupo radical ligado à porfirina na posição meso, β e α indicam as posições dos átomos de carbono do anel pirrol. Note que geralmente os R são equivalentes por simetria [19].

Algumas das características das porfirinas são armazenar e transportar oxigênio (no grupo heme da hemoglobina), e a conversão da luz solar em energia química (encontrada na clorofila) [20].

Do mesmo modo existem estudos experimentais das porfirinas como dispositivos de memória em conjunto com nanofios (*nanowires*) de In_2O_3 (como mostrado na referência [21]). Nestes dispositivos, o tipo de porfirina usado possui um centro de Co, o bit é representado pela carga elétrica armazenada nestas moléculas e a condutância do nanofio é utilizada como leitura [21].

As argilas pertencentes ao grupo esmectitas (saponita, montmorillonita, etc.) têm uma estrutura em camadas onde as camadas de silicato, de carga negativa, estão separadas por cargas positivas de cátion e moléculas de água [22]. Quando a carga é compensada por cátions inorgânicos e sistemas orgânicos no espaço inter-lamelar, estão suficientemente separadas [23] para permitir uma variedade de processos de adsorção e reações catalíticas [24]. As porfirinas são bem conhecidas por suas aplicações biológicas e catalíticas [25], e é de interesse a absorção e intercalação das porfirinas em lamelas [17]. Estudos da interação de lamelas com porfirinas foram motivados pela ocorrência de porfirinas em sedimentos e depósitos de petróleo [26,27]. Estudos posteriores focaram na reatividade das metalloporfirinas na região interlamelar das lamelas [28,29]. Uma outra aplicação dos sistemas lamelares e porfirinas é como *light-harvesting* [30].

2 Fundamentos Teóricos

No presente capítulo, apresentaremos de forma breve o esquema de Kohn-Sham(KS) para a Teoria do Funcional Densidade(DFT) [31,32], assim como algumas abordagens utilizadas por diferentes métodos auto-consistentes.

2.1 Sistema de Muitos Corpos

Numa primeira abordagem, uma molécula ou um sólido pode ser representado por um conjunto de núcleos carregados positivamente e elétrons de carga negativa [33]. O Hamiltoniano não-relativístico em unidades atômicas, para N elétrons e M núcleos, é dado por [34]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Aqui, M_A é a massa do núcleo A com carga nuclear Z_A , $\mathbf{r}_\mu$ são as coordenadas dos elétrons e $\mathbf{R}_A$ são as coordenadas dos núcleos atômicos. O primeiro ($\hat{T}_n$) e o segundo termo ($\hat{T}_e$) de (2.1) são os operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. O terceiro termo ($\hat{V}_{ne}$) descreve a interação de atração de Coulomb entre os elétrons e os núcleos, enquanto que o quarto ($\hat{V}_{ee}$) e o quinto ($\hat{V}_{nn}$) termos representam a interação repulsiva entre os elétrons e interação repulsiva entre os núcleos respectivamente. Note-se que, conforme o uso de unidades atômicas, $\hbar = m_e = e^2 = 1$, e unidades unidade de energia de Hartree, na notação de [34,35].

Se $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ é a função de onda independente do tempo, a equação de Schrödinger não-relativística correspondente é:

$$\hat{H}|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (2.2)$$

na qual $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ e $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ são as coordenadas dos núcleos e dos elétrons. A equação (2.2) é impossível de ser resolvida analiticamente e para sua solução numérica temos de fazer várias aproximações para se tornar acessível a partir de um ponto de vista computacional.

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

Para resolver (2.2), em primeiro lugar, as coordenadas nucleares são separadas das eletrônicas [34]. Esta abordagem foi introduzida por Born e Oppenheimer em 1927 [36], sendo fundamental para o estudo do problema de muitos corpos aqui abordado. A massa dos núcleos atômicos é muito maior do que a massa dos elétrons, portanto os elétrons têm movimentos mais rápidos do que os núcleos. Por isso, numa primeira abordagem podem-se realizar os cálculos de estrutura eletrônica fixando as posições nucleares $\mathbf{R}$, desprezando o primeiro termo da equação (2.1). Além disso, o último termo de (2.1), pelas considerações feitas até agora, é uma constante aditiva. O operador hamiltoniano eletrônico resultante fica:

$$\hat{H}_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}. \quad (2.3)$$

A equação (2.3) depende apenas das variáveis $\mathbf{r}$, sendo as coordenadas $\mathbf{R}$ tratadas como parâmetros. Separado o movimento nuclear do movimento eletrônico, a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}_{elet}|\Phi(\mathbf{r})\rangle_n = E_n|\Phi(\mathbf{r})\rangle_n. \quad (2.4)$$

Historicamente, uma proposta para resolver essa equação foi através de método de Hartree-Fock (HF) [35,37] que considera a função de onda total do sistema de N elétrons formado por um único determinante de Slater [35]. Assim, a função de onda total é construída como um

produto anti-simétrico dos orbitais de spin $|\varphi_i\rangle$, que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli pelo fato dos elétrons serem férmios e indistinguíveis:

$$|\Phi(\mathbf{r})\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Ao utilizar o princípio variacional [35] para um funcional dependente da função de onda, e minimizando a energia, conduz-se ao conjunto de equações de HF.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] |\varphi_i^{HF}\rangle = \epsilon_i |\varphi_i^{HF}\rangle. \quad (2.6)$$

Aqui $\hat{J}_j$ e $\hat{K}_j$ são os operadores de Coulomb e troca(ou *Exchange*) respectivamente [33–35,37]. Essas equações são não lineares e devem ser resolvidas de forma iterativa. Este procedimento é chamado *Self Consistent Field* (SCF). O método HF foi inicialmente usado em moléculas e / ou em sistemas isolados pequenos, prevendo as distâncias inter-atômicas de equilíbrio e ângulos, em muitos casos com uma boa concordância, para as moléculas H₂, CH₄, C₂H₆, CO, N₂ [38] por exemplo.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Os métodos baseados na função de onda, tal como HF, são caracterizados por $|\Phi(\mathbf{r})\rangle_0$, que é uma função de muitas variáveis contendo as coordenadas de todos os elétrons. Uma outra maneira de resolver a equação (2.4) é baseada na chamada Teoria do Funcional Densidade ou *Density Functional Theory* (DFT) [31] no esquema de Kohn-Sham [32] que surgiu na década de 1960 a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn (HK) [31] em 1964 e Kohn e Sham [32] em 1965 para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares. Nesta representação é

utilizada a densidade eletrônica ρ que depende apenas das coordenadas espaciais, sendo dada por:

$$\rho = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.7)$$

onde $\mathbf{r}$ é um ponto do espaço.

A DFT está baseada em dois teoremas [31]:

Teorema 1: O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ a que estão sujeitos os elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, exceto por uma constante aditiva.

Corolário: Desde que $\rho(\mathbf{r})$ possa determinar a $v_{ext}(\mathbf{r})$, conseqüentemente $\rho(\mathbf{r})$ determina o estado fundamental do sistema e qualquer observável do estado fundamental.

Teorema 2: É possível definir um funcional $E[\rho]$ em termos de densidade, válido para qualquer $v_{ext}(\mathbf{r})$. A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para uma densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ que minimiza a funcional.

Estes teoremas estabelecem uma conexão direta unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e a função de onda do estado fundamental. O sistema é definido pelo operador Hamiltoniano, que pode ser representado por: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$, onde $\hat{V}_{ext} = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i)$, é o potencial externo, $\hat{V}_{ee}$ representa o potencial de interação elétron-elétron e $\hat{T}$ representa o operador de energia cinética total. Assim, pode-se construir o funcional do sistema em função da densidade, funcional de Kohn-Sham, dado por [34,39]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

na qual $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$, e $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação, que contém toda informação sobre

os efeitos de muitos corpos. Nesta aproximação, o problema original de um sistema de N elétrons interagentes é reduzido a N problemas de uma partícula, sujeita ao vínculo de que a densidade resultante seja igual àquela do sistema interagente.

A minimização do funcional com respeito a $\rho(\mathbf{r})$ leva a [34]

$$h^{KH}|\varphi_i^{KS}\rangle = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i^{KS}\rangle = \epsilon_i |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.9)$$

na qual o termo

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

é chamado de potencial de troca e correlação e depende de $\rho(\mathbf{r})$. Esta é uma equação de uma partícula na qual os φ_i^{KS} são os orbitais de Kohn-Sham e os ϵ_i são as respectivas energias dos orbitais. Note-se que, diferentemente das equações de Hartree-Fock, o termo de troca, é aqui incorporado ao termo $v_{xc}(\mathbf{r})$. Uma vez que o potencial de Kohn-Sham depende da densidade, as equações (2.8) e (2.9) devem ser resolvidas de forma iterativa e auto-consistente: o método auto-consistente baseia-se em calcular uma densidade inicial e consequentemente calcular o potencial de Kohn-Sham para obter um novo conjunto de orbitais, e determinar uma nova densidade. Este procedimento é repetido até que certo critério de convergência seja satisfeito. A precisão dos cálculos DFT é estritamente vinculada à qualidade das aproximações utilizadas para o potencial $v_{xc}(\mathbf{r})$. Existem várias propostas para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ (funcionais de troca e correlação) que consideram diferentes tipos de aproximações. Na próxima seção serão discutidas as aproximações do funcional utilizadas neste trabalho.

2.3.1 Funcionais de Troca e Correlação

Uma primeira proposta para o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a chamada de aproximação local da densidade ou *Local Density Approximation* (LDA) [31,32], que leva em conta somente variações

lineares da densidade. Nesta aproximação se considera um gás de elétrons homogêneo, para derivar os funcionais de troca-correlação [34]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]] d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

no qual e os termos $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ e $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$, são os termos de troca e correlação e podem ser parametrizados nesta aproximação, para qualquer valor de ρ . Nota-se que se a densidade for fortemente não uniforme, a aproximação do gás de elétrons uniforme não vai ser, para este caso, uma boa aproximação.

Na tentativa de melhorar a descrição do funcional surgiu a aproximação *Generalized Gradient Approximation* (GGA) que propõe a expansão em série da densidade e considera a dependência com o gradiente da densidade como alternativa de refinamento do funcional, na forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Estas integrais dependem da forma de f , a qual não tem uma forma estabelecida, mas possui diversas propostas possíveis, gerando diversos tipos de funcionais $E_{xc}^{GGA}[\rho]$. Existe uma extensa variedade de funcionais GGA e daremos uma breve descrição dos mais utilizados e relevantes neste trabalho. Recomendamos para maiores detalhes as referências [40,41].

Um dos primeiros funcionais a surgir foi o de Becke [42], no qual se tenta reproduzir o limite do comportamento assintótico de r^{-1} , que depende de um único parâmetro. Outro funcional que recebeu reconhecimento foi desenvolvido por Lee, Yang e Parr [43], conhecido pela sigla LYP. Perdew, Burke e Ernzerhof [44] desenvolveram um funcional conhecido como PBE que é bastante utilizado na Física do Estado Sólido. Esta é uma área corrente de pesquisa onde novos funcionais são constantemente sugeridos, tais como PBEsol [45] (bom para sólidos),

que efetua melhoras para o PBE original. Estes funcionais são conhecidos como funcionais puros.

Outros funcionais chamados de funcionais híbridos utilizam uma combinação de funcionais puros e o termo de troca de HF. Assim, uma fração da troca exata é introduzida nas equações de Kohn-Sham. Com isso, algumas propriedades moleculares, como energias de atomização, distâncias de ligação e frequências de vibração são descritas de forma mais precisa. Alguns funcionais híbridos conhecidos são o B3LYP, O3LYP, PBE0 e BhandHLYP. Em geral, os funcionais híbridos tem a forma [39]

$$E_{xc}^{hib} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFT} + E_c^{DFT}. \quad (2.13)$$

Onde o coeficiente a assume um valor específico ou é ajustado a alguma propriedade de bancos de dados moleculares. Um dos funcionais mais populares hoje em dia é o funcional B3LYP [46,47]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x\Delta E_x^{B88} + a_c\Delta E_c^{PW91}. \quad (2.14)$$

Onde a_0 , a_x e a_c são coeficientes semiempíricos determinados por ajustes a dados experimentais, E_x^{exact} é a energia de troca de HF, ΔE_x^{B88} é a correção do termo de troca de Becke 1988 [42], ΔE_c^{PW91} é a correção do termo de correlação de Perdew e Wang [48] e para o termo E_{xc}^{LSDA} é usada a parametrização da referência [49].

Outra propriedade importante para ser incluída pelo funcional é o comportamento assintótico da energia de interação de troca, incluindo o termo do método HF. Muitos dos funcionais DFT não mostram as propriedades de um comportamento assintótico de “*Long-range*” (*interação de longo alcance, excitação eletrônica e transferência de carga*). Assim, correções empíricas de curto alcance e longo alcance são adicionadas [50,51], combinando a integral da troca exata HF e funcionais de troca. Neste esquema o operador de dois elétrons $1/r_{12}$ é separado em:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (2.15)$$

na qual o primeiro termo na equação ($\frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$) representa a interação de curto alcance e o segundo termo ($\frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$) representa a interação de longo alcance, sendo μ um parâmetro que determina a razão entre as duas partes [50]. No caso do funcional CAM-B3LYP [52] dois parâmetros são acrescentados, generalizando a expressão (2.15). Este último funcional, que pertence aos métodos chamados CAM (*Coulomb attenuating methods*), é representado por [52]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - (\alpha + \beta * \text{erf}(\mu r_{12}))}{r_{12}} + \frac{(\alpha + \beta * \text{erf}(\mu r_{12}))}{r_{12}} \quad (2.16)$$

O funcional WB97XD [53], além de conter a interação de curto e longo alcance (2.15), inclui um termo de dispersão, numa tentativa de reproduzir os efeitos de Van der Waals.

2.4 Base LAPW

No método *Augmented Plane Wave* (APW) [54,55] o espaço é dividido em duas regiões, conforme ilustrado na Figura 2.1. Essa região é cercada por esferas chamadas de *muffin-tin* (MT) não sobrepostas, de raio R_{MT} específico para cada átomo α , nas quais os orbitais de KS são descritos por produtos de funções radiais $u_l^\alpha(r_i, E)$ e angulares $Y_{lm}(\hat{r}_i)$. A outra região, chamada região intersticial, é o espaço entre as esferas de MT, descrita por ondas planas.

Figura 2.1. Partição do espaço nas esferas atômicas (II) e região intersticial (I).

A base APW é definida como [33,39,55,56]

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & ; \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^{\alpha}(r_i, E) Y_{lm}(\hat{r}_i) & ; \mathbf{r} \in \text{esfera } \alpha, MT \end{cases} \quad (2.17)$$

na qual $\mathbf{K}$ é vetor da rede recíproca, $\mathbf{k}$ é o vetor de onda que faz parte da primeira zona de Brillouin, Ω é o volume da célula unitária no espaço real, $Y_{lm}(\hat{r}_i)$ são os harmônicos esféricos com índices de momento angular l, m . Além disso, $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}$, sendo $\mathbf{r}_{\alpha}$ a posição do átomo α na célula unitária, enquanto que $A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ são os coeficientes de expansão, e $u_l^{\alpha}(\mathbf{r}_i, E)$ é a solução da equação radial de Schrödinger com um potencial esférico médio localizado no átomo α . O termo radial $u_l^{\alpha}(\mathbf{r}_i, E)$ deve ter continuidade com a correspondente onda plana no limite da esfera de MT permitindo determinar os coeficientes $A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$.

Esse método considera o potencial em torno do átomo de forma esférica e constante no espaço inter-atômico, do mesmo modo, as funções de onda próximas do núcleo oscilam fortemente e são semelhantes às de um átomo isolado. Esta escolha faz com que muitas ondas planas sejam requeridas para descrever as funções de onda, aumentando o tempo computacional.

Uma desvantagem do método APW é que $u_l^{\alpha}(\mathbf{r}_i, E)$ depende da energia E , que é desconhecida. Isto significa que, para descrever adequadamente os orbitais da equação de KS (2.9), é necessário conhecer o autovalor correspondente que será usado para obter E . Uma solução geral para este problema seria a de melhorar a base dentro da esfera de MT, eliminando a dependência de energia.

Uma solução para o problema do método APW é considerar as bases APW como independentes entre si numa determinada faixa de energias. Este método é chamado *Linearized Augmented Plane Wave* (LAPW) [33,55,56] e divide o espaço de forma semelhante ao método

APW. Para a região intersticial, a base LAPW é a mesma que APW, mas na esfera de MT varia e é expressa como:

$$\phi_K^k(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & ; \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{l,m}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E) \Big|_{E_0} \right] Y_{lm}(\hat{r}_i) & ; \mathbf{r} \in \text{esfera } \alpha, MT \end{cases} \quad (2.18)$$

Neste trabalho utilizaremos o método LAPW conforme implementados no código Wien2k [57]. Na equação (2.18) pode-se observar que a região dentro da esfera de MT é descrita pela combinação linear de u_l^α e sua derivada $\dot{u}_l^\alpha = \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E}$, avaliada em E_0 . Sendo $u_l^\alpha(r_i, E)$ uma expansão de Taylor em torno de um valor E_0 . Este E_0 é um valor energeticamente próximo a E . Cada valor E_0 é específico para cada orbital l e para cada átomo α , assim E_l^α é normalmente usada como notação para o valor de E_0 . As bases LAPW definidas em (2.18) possuem ainda dois parâmetros a serem otimizados, l_{max} , que controla o tamanho da base de LAPW, e um K_{max} , que relaciona a energia de corte das ondas planas e satisfaz a condição $|K| \leq K_{max}$. O parâmetro K_{max} define o conjunto de ondas que fazem parte da base [33,56,57]. Consequentemente, l_{max} e K_{max} controlam a eficiência e qualidade do cálculo. Este pode ser reduzido para a otimização de um único parâmetro:

$$R_{MT} \times K_{max} = l_{max}. \quad (2.19)$$

Assim, se o valor de K_{max} é conhecido, então será possível obter o valor de l_{max} .

2.5 Base PAW

O método *Projector Augmented Wave* (PAW) desenvolvido por Blöchl [58] é uma generalização dos métodos LAPW e pseudopotenciais [59]. No método LAPW o casamento das funções de onda dentro e fora da região de *augmentation* de funções tão distintas como orbitais atômicos e ondas planas, é bastante custoso computacionalmente. No PAW este casamento dá-se

através de funções projetoras $\langle \tilde{p}_k |$, utilizadas na construção da função de onda *all electron* de KS $|\psi\rangle$, que é decomposta em três componentes [58],

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_k |\phi_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}\rangle - \sum_k |\tilde{\phi}_k\rangle \langle \tilde{p}_k | \tilde{\psi}\rangle \quad (2.20)$$

sendo $|\tilde{\psi}\rangle$ chamada de *pseudo* função de onda auxiliar, funções de ondas parciais $|\phi_k\rangle$ são soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado, e as $|\tilde{\phi}_k\rangle$ *pseudo* funções de ondas parciais. Estas últimas coincidem com as funções de onda parciais $|\phi_k\rangle$ fora da região de *augmentation*, por construção.

Todas as quantidades relacionadas com a *augmentation* ($|\phi_k\rangle$, $|\tilde{\phi}_k\rangle$, $\langle \tilde{p}_k |$) são importadas de cálculos atômicos. Uma descrição detalhada para a obtenção das funções *all electrons*, das funções parciais e das funções projetoras do método PAW pode ser encontrada na referência [58].

2.6 Bases locais

Na química quântica e física molecular, a abordagem mais utilizada, é expandir a função de onda em termos de orbitais tipo atômicos, centrados nos núcleos atômicos dados pelo produto de uma função radial e outra angular. A parte radial utilizada nos cálculos do código Gaussian (G09) é escrita em termos de orbitais do tipo gaussiano, que em coordenadas polares são da forma [39]:

$$|\varphi_{nlm}\rangle = \frac{2(2\alpha_{nl})^{\frac{3}{4}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{2^l}{(2l+1)!!}} (\sqrt{2\alpha_{nl}}r)^l e^{-\alpha_{nl}r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.21)$$

2.7 Modelos Contínuos de Solventes

Os modelos contínuos de solventes são formas de representar implicitamente a interação de solvente com o sistema em estudo. Estes modelos emergem como uma alternativa viável computacionalmente, em relação à solvatação explícita (muitas moléculas de solvente). Os primeiros modelos que surgiram são chamados modelos contínuos [60–62], que se baseavam na colocação do soluto no interior de uma cavidade esférica, que está em um meio contínuo, representando o solvente por uma constante dielétrica. Com base nestas teorias, surgiu o *Polarizable Continuum Model* (PCM) [63], no qual a cavidade deixa de ser esférica e torna-se uma superposição de esferas centradas nos átomos da molécula, como mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2. Modelo PCM, representando a região da cavidade. a) as esferas concêntricas b) mostrando a cavidade gerada a partir das esferas concêntricas.

No modelo PCM a cavidade é formada a partir da união de esferas com raios aproximadamente 20% maiores do que o raio de Van der Waals em cada átomo. Assim, a superfície tem uma forma semelhante à molécula. Por sua vez, o soluto gera uma densidade de carga na superfície da cavidade. Estas interações estão representadas por um campo de reação auto-consistente, o qual é resolvido de forma iterativa, tal como descrito na referência [64], permitindo o estudo de moléculas em solvente de maneira eficiente e com boa concordância com

os resultados experimentais. Este método não funciona bem para sistemas nos quais as interações soluto-solvente específicas são significativas, tais como a ligação de hidrogênio ou transferência de carga de soluto-solvente.

3 Interações hiperfinas

O capítulo anterior descreve as interações elétron-núcleo tratando os núcleos atômicos como pontos carregados eletricamente. Mas, na realidade, a natureza dos núcleos é mais diversa e tem outros fenômenos que envolvem mais que o modelo de um ponto carregado. A carga nuclear pode ser deformada, tendo um momento quadrupolar elétrico, os núcleos têm momento dipolar magnético associado ao spin, decaimento radiativo, etc.

3.1 Interação hiperfina elétrica.

As interações hiperfinas ocorrem quando núcleos atômicos, que possuem momentos elétricos e magnéticos, interagem com campos elétricos e magnéticos internos do próprio átomo, molécula ou cristal. Inicialmente [65], analisaremos a interação hiperfina elétrica sob o ponto de vista clássico das interações entre o núcleo, que tem uma distribuição de carga elétrica $\rho_n(\mathbf{r}')$ não simétrica, e a densidade eletrônica, juntamente com o potencial dos demais íons, representada por um potencial eletrostático $V(\mathbf{r}')$. A energia de interação entre a densidade nuclear $\rho_n(\mathbf{r}')$ e o potencial eletrostático externo $V(\mathbf{r}')$ no núcleo é dada por:

$$E = \int \rho_n(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (3.1)$$

O potencial externo no núcleo pode ser expandido em torno do centro nuclear. Adotaremos $V(0)$ como sendo o zero do sistema de referência, e por tanto

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{i=1}^3 x_i \left(\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x_i} \right) \Big|_{\mathbf{r}=0} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 x_i x_j \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{\mathbf{r}=0} + \dots \quad (3.2)$$

Para o nosso estudo, o Gradiente de Campo Elétrico (GCE), $V(\mathbf{r})$ será expandido até o termo quadrupolar e, como será visto depois, a interação de momento de quadrupolo nuclear

com o gradiente de campo elétrico no núcleo gera o desdobramento dos níveis de energia que podem ser observado na espectroscopia Mössbauer.

Substituindo a (3.1) em (3.2) temos [65]

$$E = \int \rho_n(\mathbf{r}') V(0) dv' + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial x_i} \right) \Big|_{\vec{r}=0} \int x'_i \rho_n(\mathbf{r}') dv' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{\vec{r}=0} \int \rho_n(\mathbf{r}') x'_i x'_j dv' + \dots \quad (3.3)$$

Analisando os três primeiros termos desta expressão observamos que o primeiro termo representa uma constante aditiva à energia do sistema, sendo dado pelo produto entre a carga nuclear e uma constante. O segundo termo representa a interação entre o dipolo elétrico nuclear e o campo elétrico no núcleo, e se anula devido a propriedades de paridade de estados nucleares. O terceiro termo representa a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o GCE no núcleo. Os termos restantes (termos de octopolo e demais) são muito pequenos, podendo ser desprezados.

Denotando o tensor GCE por

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{\mathbf{r}=0} \quad (3.4)$$

e adicionando e subtraindo $\frac{1}{6} \sum_i^3 \sum_j^3 V_{ij} \int \rho_n(\mathbf{r}') r'^2 \delta_{ij} dv'$ ao terceiro termo da equação (3.3)

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_i^3 V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}') r'^2 dv' + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 V_{ij} \left\{ \int \rho_n(\mathbf{r}') (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) dv' \right\}. \quad (3.5)$$

O primeiro termo da equação (3.5) é a distribuição da carga nuclear ($\int \rho_n(\mathbf{r}') r'^2 dv'$) multiplicado por uma constante, que causa uma mudança uniforme dos níveis de energia nucleares, devido ao potencial externo. Esta diferença dá origem ao deslocamento isômero

(*Isomer shift*), no espectro de Mössbauer, como mostra a Figura 3.1. O *Isomer shift* [65] é dado por

$$\delta \approx \text{const.} \{ \rho_A(0) - \rho_S(0) \} \quad (3.6)$$

onde $\rho_A(0)$ e $\rho_S(0)$ são, respectivamente, as densidades de carga eletrônicas no núcleo que absorve a radiação gama e no núcleo emissor, que é usualmente o ^{57}Fe no Fe(BCC).

Os termos de (3.5) podem ser representados em termos de operadores:

$$H^2 = H_{IS} + H_Q \quad (3.7)$$

Considerando um núcleo atômico com um estado de número quântico de spin $I > 1/2$, e um correspondente tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear dado por

$$Q_{ij} = \int \rho_n(\mathbf{r}') (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) d\mathbf{r}', \quad (3.8)$$

a interação quadrupolar pode ser escrita como

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} V_{ij}. \quad (3.9)$$

A energia de interação associada a H_Q para diferentes momentos de spin nuclear $m_I = I, I-1, \dots, -I$ e $I = 3/2$ é representada por

$$E_Q(I = 3/2, m_I) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \eta^2/3\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

onde Q é a maior componente Q_{ij} do tensor no estado $m_I = I$. O tensor GCE é simétrico, de traço nulo e diagonal, quando representando no sistema de eixos principais. Portanto temos apenas dois elementos independentes, que chamaremos GCE ou V_{zz} que é a componente de maior módulo dentre os V_{ii} , e o parâmetro de assimetria η dado por

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|. \quad (3.11)$$

Vemos pela equação (3.10) que a interação quadrupolar elétrica se desdobra em $(2I + 1)$ estados magnéticos, mas estados com o mesmo valor absoluto de $|m_I|$ mantêm-se degenerados. Para o caso do ^{57}Fe , como mostrado na Figura 3.1 (a), o estado fundamental $I = 1/2$, não é desdobrado e o estado excitado, $I = 3/2$, se desdobra em dois níveis duplamente degenerados cuja diferença é

$$\Delta E_Q = E_Q \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right) - E_Q \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right) \quad (3.12)$$

Figura 3.1. a) Ilustração dos níveis nucleares de energia do ^{57}Fe , correspondente *Isomer shift* e desdobramento quadrupolar. b) Ilustração do *Isomer shift* e (ΔE_Q) em um espectro Mössbauer para um ^{57}Fe não magnético.

Os valores teóricos de desdobramento quadrupolar são reportados a partir da magnitude ΔE_Q calculada a partir de GCE, parâmetro de assimetria e momento quadrupolar do núcleo atômico Q :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \eta^2/3 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

3.2 Interação hiperfina magnética

Os núcleos atômicos em um cristal ou molécula tem a presença de um campo magnético efetivo $\mathbf{B}_{eff}$, gerado pelos elétrons e outros núcleos da estrutura. O momento magnético de spin

μ dos núcleos interage classicamente através da interação dipolar ou de Zeeman com este campo efetivo:

$$E_{mag} = -\mu \cdot \mathbf{B}_{eff} \quad (3.14)$$

O momento de spin nuclear é tratado como um operador quântico que leva em conta a orientação do spin nuclear. O campo magnético efetivo tem as seguintes contribuições:

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_c + \mathbf{B}_{dip} + \mathbf{B}_{orb} + \mathbf{B}_{lat} \quad (3.15)$$

O primeiro termo é o campo de contato de Fermi $B_c = \frac{8\pi}{3}\mu_B[\rho_\uparrow(0) - \rho_\downarrow(0)]$, onde μ_B é o magnéton de Bohr. A interação de contato de Fermi é geralmente a contribuição dominante em sólidos metálicos do campo efetivo [66] é possível mostrar que, existe quando há uma densidade de spin eletrônica perto do núcleo. O $\mathbf{B}_{dip}$ é o campo dipolar do sitio nuclear, gerado pela densidade de spin de elétrons, $\mathbf{B}_{orb}$ é o campo orbital e a $\mathbf{B}_{lat}$ é a contribuição da rede. Para maiores detalhes recomendamos a referência [67].

A energia E_{mag} dependerá dos estados nucleares do núcleo $|I, m\rangle$, o qual depende dos estados de spin I e a orientação m [65]. Desta forma

$$E_{mag}(I, m) = -\frac{\mu}{I}m_I B_{eff} = -g_N \mu_N B_{eff} m_I \quad (3.16)$$

na qual g_N é o fator de Landé nuclear e μ_N é o magnéton nuclear. As transições gamma permitidas entre os níveis de energia (estado fundamental e excitado) são dadas por meio das regras de seleção onde $\Delta I = 1$ e $\Delta m = 0, \pm 1$, como é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2. Desdobramento hiperfino magnético no espectro do Mössbauer e representação dos níveis nucleares de energia do ^{57}Fe .

4 Resultados

Neste capítulo inicialmente relatamos e discutimos os resultados das propriedades hiperfinas, gradiente de campo elétrico e campo hiperfino no átomo de Fe da ferrioxamina B, usando várias abordagens. Comparamos os resultados obtidos com os reportados na literatura. Na segunda parte, os resultados de propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais da porfirina *5,10,15,20-tetraquis (1-metil-4-piridil) -21H, 23H* (TMPyP) serão apresentados.

4.1 Ferrioxamina B

A ferrioxamina B é um composto bastante utilizado devido a suas propriedades de sideróforo. Embora o Fe seja particularmente adequado para ser utilizado em medidas através de espectroscopia Mössbauer, um estudo teórico sistemático das propriedades hiperfinas no sítio do Fe na ferrioxamina nunca foi feito. Os estudos experimentais, na literatura, com relação às interações hiperfinas elétricas apresentam controvérsias no valor de η . Por outro lado, não existe, do nosso conhecimento, um estudo utilizando cálculos de estrutura eletrônica *ab-initio* para as propriedades hiperfinas elétricas, assim como também para as propriedades hiperfinas magnéticas da ferrioxamina B. Motivados por este fato e devido à controvérsia nos resultados experimentais, escolhemos utilizar diferentes métodos dentro da DFT para investigar este problema.

4.1.1 Ferrioxamina B na fase cristalina

Para este cálculo utilizamos a estrutura cristalina reportada em [68], um cristal molecular monoclinico, com o grupo espacial $P2_1/n$, onde as dimensões da célula unitária são $a = 21.1945$ Å, $b = 10.0034$ Å, $c = 23.3381$ Å e $\beta = 106.560^\circ$ tendo 504 átomos na célula unitária. Na Figura 4.1 mostramos uma representação do sistema ressaltando uma das quatro ferrioxaminas que há na célula unitária.

Para os cálculos da ferrioxamina B na estrutura cristalina utilizamos o método LAPW implementado no Wien2k, com os funcionais de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [44] e o novo funcional para sólidos PBEsol [45]. A fim de reduzirmos a carga externa à esfera e seguirmos a condição de não ter contato entre as esferas, utilizamos os seguintes raios otimizados de Muffin-Tin: $R_{MT}(Fe)=1.99$, $R_{MT}(O)=1.0$, $R_{MT}(N)=1.16$, $R_{MT}(C)=1.30$, $R_{MT}(H)=0.48$ em raios de Bohr. O parâmetro $R_{mt} * K_{max} = 7.0$ determina o tamanho do conjunto base de ondas planas usadas para o cálculo; $G_{max}=20$, o parâmetro que determina o número de ondas planas para descrever a densidade eletrônica e 12 o número K de pontos na zona reduzida de Brillouin irreduzível.

Figura 4.1. Ferrioxamina B na estrutura cristalina baseada na Ref. [68], na célula unitária de 504 átomos.

Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros hiperfinos de desdobramento quadrupolar ΔE_Q , parâmetro de assimetria η , deslocamento isomérico δ e campo hiperfino B_{HF} obtidos do cálculo; utilizando o Wien2k na fase cristalina da ferrioxamina B. Na mesma tabela são apresentados os resultados experimentais reportados nas referências [69] e [70]. Comparando com resultados experimentais ΔE_Q , observamos que os resultados para o sólido molecular se aproximam do resultado experimental mais recente (erro menor que 1%). Os resultados experimentais são obtidos em solução congelada (*Frozen solution*), onde se esperaria melhor concordância com o sólido. Quando comparamos os valores de η vemos que o resultado experimental apresenta valor $\eta = 1$ [70] (note que o valor reportado na referencia [69] deve conter um erro de digitação pois $\eta > 1$, o que não é aceitável), o que não está de acordo com os resultados aqui obtidos. Voltaremos à discussão do valor de η mais adiante.

Tabela 4.1. Parâmetros hiperfinos no sitio de Fe no cristal da ferrioxamina B aqui obtidos utilizando o código Wien2k com 2 funcionais (PBE [44] e PBEsol [45]), obtidos utilizando $Q(^{57}\text{Fe})=0.16$ b [71].

	Wien2k(PBE) [P21/n]	Wien2k(PBEsol) [P21/n]	EXP. Ref [69] T=4.2K	EXP. Ref [70] T=4.3K
$\Delta E_Q (mm/s)$	0.83	0.84	0.77	-0.84
η	0.208	0.199	1.38*	1.00
$B_{HF} (T)$	-28.6	-29.9	-	-22.1
$\delta (mm/s)$	0.45	0.45	-	0.52

* Valor reportado da referência [69] como $\frac{\eta}{3} = 0.46$.

4.1.2 Ferrioxamina B gasosa isolada

A modelagem da ferrioxamina B na fase cristalina (cristal molecular) é bastante custosa computacionalmente utilizando o código “estado da arte” para cálculo de ΔE_Q que é o Wien2k. Embora o tratamento de uma molécula isolada seja possível, este é ainda mais custoso computacionalmente do que o tratamento do cristal. A implementação do método LAPW no Wien2k para moléculas isoladas é bastante custosa, por ser este um método que leva em conta

todos os elétrons e por necessitar descrever em detalhe a região de vácuo dentro e ao redor da molécula, e célula unitária periódica, utilizando o esquema de “Super-célula”. Ressaltamos que, para isolar a molécula é necessário tomar uma região de vácuo bastante grande. O método LAPW, implementado no código Wien2k, demonstra ser um dos métodos mais precisos para o cálculo da estrutura eletrônica dentro do esquema KS para a DFT. No entanto, o cálculo usando bases locais como o contido no código ORCA é bastante eficiente para o tratamento de moléculas isoladas, enquanto que o cálculo do cristal não é possível. Em particular, resultados obtidos com o ORCA [72,73] com a base CP(PPP) (ver anexo C) e funcional B3LYP mostraram que a interação hiperfina do Fe pode ser bem descrita. Apresentamos na Tabela 4.2 os resultados obtidos para a ferrioxamina B com código ORCA na fase gasosa.

A ferrioxamina B isolada foi calculada com o código Wien2k utilizando uma caixa de 23x13x18 Å contendo 85 átomos e 7 Å de distância entre as imagens periódicas. Para os cálculos no vácuo com o Wien2k usamos os dados da estrutura cristalina [68], com um $R_{mt} * K_{max}=6$, $G_{max}=20$, (veja seção 2.4) e 12 pontos K na zona de Brillouin irreduzível. Utilizamos os mesmos raios de Muffin-Tin que para a fase cristalina. Na Figura 4.2 mostra-se a estrutura da ferrioxamina B utilizada nos cálculos.

Figura 4.2. Arranjo estrutural da ferrioxamina B baseado na estrutura cristalográfica [68]

Para os cálculos utilizando o código CP-PAW usamos a mesma célula unitária e posições [68] que Wien2k, mantendo a geometria e dados cristalográficos [68]. Na Figura 4.3 apresentamos a variação da energia total e na Figura 4.4 a variação do V_{zz} em função do crescimento do valor adotado para o truncamento da energia da base de ondas planas utilizadas no código CP-PAW. Observa-se pela Figura 4.3 e Figura 4.4 que um truncamento na base de ondas planas de 60 Ry é suficiente para estudar o sistema. O número de projetores usados para o Fe no orbital s é 2, para o orbital p é 2, é para o orbital l é 1. O funcional de troca-correlação utilizado para todos os cálculos no CP-PAW é o PBE.

Figura 4.3. Energia total em função da energia de truncamento da base de ondas planas ($E_{\max}$), utilizando o código CP-PAW, para a ferrioxamina B.

Figura 4.4. Componente V_{zz} em função da energia de truncamento da base de ondas planas (E_{max}), utilizado o código CP-PAW, para a ferrioxamina B.

Para o cálculo com o ORCA [74] foram utilizados os dados da estrutura cristalina da ferrioxamina B, na fase gasosa (isolada). Realizou-se cálculos sem otimização de geometria, e nesses casos utilizamos o funcional B3LYP [46,47] em combinação com a base CP(PPP) para o Fe [72], e a base SV(P) [75] com a auxiliar SV/J [76] para O, N, C e H. Para a integração numérica empregou-se uma grade densa em torno do átomo de Fe usando o parâmetro IntAcc=7.0, mantendo uma grade padrão para o resto dos átomos da molécula.

Na Tabela 4.2 apresentamos os resultados dos parâmetros hiperfinos no sítio do Fe para a ferrioxamina B isolada obtidos com os códigos Wien2k, CP-PAW e ORCA. Observamos uma boa concordância entre os valores obtidos pelos 3 métodos, mas pode ser visto que os cálculos com o Wien2k no vácuo e com o código ORCA são muito próximos. Os cálculos com o ORCA reportados nesta tabela são não-relativísticos. Uma discussão mais detalhada destes dados será feita adiante quando os compararmos com os cálculos do cristal. Ressaltamos que o código de

CP-PAW com o qual foram feitos estes cálculos é antigo e os valores reportados comparados com Wien2k deveriam dar exatamente o mesmo valor; conforme a literatura [77].

Tabela 4.2. Parâmetros hiperfinos no sítio de Fe da ferrioxamina B, aqui obtidos utilizando os códigos Wien2k com o funcional PBE [44], CP-PAW com o funcional PBE e ORCA usando o funcional B3LYP [46,47] e a base CP(PPP) para o átomo de Fe; foram obtidos utilizando $Q(^{57}\text{Fe})=0.16$ b [71] .

	Wien2k(PBE) [Isolada]	CP-PAW(PBE) [Isolada]	ORCA(B3LYP) [Isolada]	EXP. Ref [69] T=4.2K	EXP. Ref [70] T=4.3K
$\Delta E_Q (mm/s)$	0.78	0.97	0.78	0.77	-0.84
η	0.243	0.174	0.199	1.38*	1.00
$\delta (mm/s)$	0.47	-	0.68	-	0.52
$B_{HF}(T)$	-30.7	-	-	-	-22.1

Otimizamos a geometria da molécula na fase gasosa com o ORCA usando a base TZVPP para todos os átomos. Depois da convergência, no mínimo de energia do sistema foram calculados os parâmetros hiperfinos, como foi feito anteriormente usando a base CP(PPP) para o Fe. Também o cálculo de otimização de geometria com o CP-PAW foi realizado, Tabela 4.3. Observou-se que o valor do ΔE_Q aumenta em comparação aos valores da Tabela 4.2.

Tabela 4.3. Parâmetros hiperfinos no sítio de FE da ferrioxamina B após a otimização de geometria, obtidos utilizando os códigos CP-PAW com o funcional PBE e ORCA usando o funcional B3LYP e a base CP(PPP) para o átomo de Fe; foram obtidos utilizando $Q(^{57}\text{Fe})=0.16$ b [71].

	ORCA(B3LYP) [Isolada]	CP-PAW(PBE) [Isolada]	EXP. Ref [69] T=4.2K	EXP. Ref [70] T=4.3K
$\Delta E_Q (mm/s)$	1.02	1.04	0.77	-0.84
η	0.352	0.223	1.38*	1.00
$\delta (mm/s)$	0.76	-	-	0.52

Cálculos da literatura [78] mostram que a interação quadrupolar nuclear elétrica para o caso do nitrogênio no imidazol apresentam valores muito diferentes para o sólido molecular e

para a molécula isolada. No entanto, os valores de desdobramento quadrupolar em fase gasosa e sólido no caso do sítio de Fe na ferrioxamina aqui estudado são muitos parecidos tanto quando utilizamos o código Wien2k como o ORCA. Isto indica que, contrariamente ao observado na referência [78] para o caso do nitrogênio, o Fe na ferrioxamina B tem seu gradiente de campo elétrico determinado basicamente pelos constituintes da molécula (intramolecular), sendo pouco afetado pela interação entre as moléculas (intermolecular). Isso se deve ao fato de que, no Fe, o gradiente é dominado pela contribuição d , enquanto que no nitrogênio é dominado pela contribuição p ; além das ligações terem caracteres muitos distintos.

Para os cálculos de deslocamento isomérico (*Isomer shift*), dado pela equação (3.6), com o Wien2k usamos a expressão da referência [65]

$$\delta = \alpha[\rho_a(0) - \rho_s(0)] \quad (4.1)$$

onde $\rho_a(0)$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo do absorvedor e $\rho_s(0)$ a densidade eletrônica no núcleo da fonte (s), do Fe(BCC). A constante α é uma constante de calibração obtida a partir de uma correlação linear entre os dados experimentais e teóricos da literatura, aqui tomada $\alpha = -0.22 \text{ a}_0^{-3} \text{ mm/s}$ [79].

No caso dos cálculos com o ORCA para, o *Isomer shift* foi utilizada a expressão a seguir para a correlação linear, indicada na referência [73]:

$$\delta = \alpha(\rho_0 - C) + \beta \quad (4.2)$$

na qual C é uma constante arbitrária, e os valores de α e β são obtidos pelo ajuste aos dados experimentais. Note-se que estes valores de correlação variam de acordo com o método e a base. Para o nosso caso, usamos os valores para o funcional B3LYP de $\alpha = -0.367 \text{ au}^3 \text{ mm/s}$, $C = 11800.0 \text{ au}^{-3}$ e $\beta = 6.55 \text{ mm/s}$ [73].

Os valores *Isomer Shift* calculados pelo Wien2k e ORCA apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão próximos do experimental, (Tabela 4.1), sendo o resultado obtido com o Wien2k um

pouco melhores. Esses valores são consistentes com os valores associados a $\text{Fe}^{3+}(S=5/2)$ da tabela de valores de *Isomer shift* na referência [65]. Na Figura 4.5 estão representados os átomos mais próximos ao Fe.

Figura 4.5. Representação dos átomos mais próximos do Fe na ferrioxamina B.

Os valores de campo hiperfino obtidos com o código Wien2k com os dois funcionais na fase cristalina (Tabela 4.1) e na fase gasosa (Tabela 4.2) estão em boa concordância com o valor experimental disponível ($B_{hf} = -22.1\text{T}$). Esta diferença de alguns Tesla entre os valores teóricos e experimentais é usual no caso do Fe, como observado, por exemplo, na referência [80]: Notamos que os valores do campo hiperfino do Fe na ferrioxamina B são mais baixos do que o campo hiperfino do Fe-bcc ($B_{hf} = 33.9\text{ T}$) [80].

Da Tabela 4.1 e Tabela 4.2 observamos que os resultados obtidos de ΔE_Q utilizando os códigos Wien2k e ORCA reproduzem bem os reportados pela literatura, quando as posições atômicas experimentais são utilizadas. Nossos cálculos de desdobramento quadrupolar têm um desvio menor que 5% no caso do Wien2k e menor que 10% para o ORCA em relação a ΔE_Q experimental. Assim, com o código ORCA obtivemos um bom resultado de V_{zz} com menor custo computacional e menor tempo de cálculo, sendo eficiente na obtenção do valor de V_{zz} do

Fe, na fase gasosa, embora o cálculo com o Wien2k seja necessário para o estado da fase cristalina.

4.2 Porfirina TMPYP

As porfirinas são moléculas bastante utilizadas em superfície de lamelas e podem ser monitoradas com técnicas espectroscópicas como infravermelho (IR), espectroscopia Raman e UV-vis. Estas técnicas experimentais podem extrair informações uteis relativas à porfirina, sozinha ou com vínculo com outras estruturas (por exemplo lamelas). As abordagens teóricas, em especial os métodos baseados em cálculos da estrutura eletrônica *ab-initio*, são ferramentas poderosas para complementar experimentos e descrever as características ópticas em moléculas. Nesta seção estudaremos as propriedades ópticas e vibracionais da porfirina *5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)-21H,23H* que designaremos como (TMPYP), representada na Figura 4.6.

4.2.1 Estudo das vibrações

Para melhor caracterizar a TMPyP foram feitas medições de IR em uma fase cristalina pelo grupo da professora Vera L. Constantino do Instituto de Química Universidade de São Paulo (IQ-USP) [81]. Estamos interessados na caracterização das principais bandas do TMPyP dado o seu espectro IR. Para isso precisamos partir de uma estrutura de mínimo de energia para calcular os modos de vibração. Na tentativa de modelar a porfirina TMPyP (Figura 4.6), os dados cristalográficos foram obtidos da Ref. [82] e os cálculos foram feitos dentro da DFT usando o código Gaussian09. Na Figura 4.7 é apresentado o espectro IR TMPyP, com o funcional de B3LYP (seção 2.3.1) e a base 6-311G(d,p). Usamos fator de escala de 0.9619 conforme sugerido na referência [83] para este funcional e base. Podemos observar claramente na figura uma correspondência das bandas características das vibrações experimentais.

Figura 4.6. Arranjo estrutural da porfirina TMPYP otimizada, partindo da estrutura cristalográfica [82].

Na Tabela 4.4 são mostradas as atribuições teóricas para as frequências das bandas principais. Observa-se que as bandas, no intervalo $971\text{--}983\text{ cm}^{-1}$, correspondem essencialmente a uma vibração de “modos de respiração” dos grupos pirrol, como mostrado em [84,85] para a base livre de outras porfirinas. No nosso caso, neste mesmo intervalo, na TMPyP é observada outra contribuição em menor grau nesta mesma ordem de grandeza, valor correspondente ao modo torção dos hidrogênios ligados aos $\text{C}=\text{C}$ do anel piridil. Observa-se também que as bandas de 1060 cm^{-1} , $1469\text{--}1477\text{ cm}^{-1}$ correspondem às bandas reportadas na referência [86] para o grupo metilo de cianeto de metila.

Tabela 4.4. Atribuições das frequências do espectro IR da **Figura 4.7** para a porfirina TMPyP.

Calculados (cm-1)	Experimental [FT-IR](cm-1)	Atribuições
1522	1508	rotação (C=C-H2) piridil + deformação metil CH3
1491		respiração pirrole+ flexão N-H
1477		deformação metil CH3
1469		deformação metil CH3
1450		metil CH3 deformação
1403	1404	rotação (C=C-H2) pirrole
1372		flexão no plano (N-H) + rotação (C=C-H2) pirrole
1353	1354	rotação (C=C-H2) piridil + deformação pirrole
1283	1280	Deformação piridil
1174	1182	estiramento (metil-piridil) + Flexão (N-H)porphyrine base livre
1130		rotação(H2-C-H) metil
1095		tesoura (C=C-H2) pirrole
1068		rotação (C-H3) metil
1008	1001	rotação (C=C-H2) pirrole
971-983	970	breathing mode pirrole + Torção (C=C-H_2) piridil
918-923		Torção (C=C-H_2) pirrole
873	881	balanço (C=C-H_2) piridil + deformações pirrole
812		balanço (C=C-H_2) pirrole + Balanço (N-H) , base livre
787	773	estiramento (N-C) metil-piridil + balanço (C=C-H_2) pirrole + tesoura (C-C-C) piridil
738		balanço (N-H) + balanço (C-H)
726	720	flexão (N-H) fora do plano , base livre
678		Torção (C-N-C) pirrole
562	557	balanço simétrico, fora do plano pirrole
532		Torção (C-N-C) piridil
384		Deformação da estrutura

Figura 4.7. Espectro IR experimental (preto) e teórico (roxo) da porfirina TMPyP calculada usando o funcional B3LYP e a base 6-311G(d,p).

4.2.2 Espectro UV-vis

No espectro UV-vis da TMPyP é observado um deslocamento para o vermelho (*red shift*) quando em interação com a superfície de lamelas, comparado com o UV-vis na fase líquida [87]. Neste mesmo trabalho a explicação para este deslocamento está na variação do ângulo diedral entre o anel piridil e o plano da porfirina. Dias et. al [19] sugerem que outros

mecanismos, tais como protonação, distorção fora do plano do anel porfirínico e rotação do anel pirrolico meso-substituente, podem ser responsáveis pelo deslocamento para o vermelho observado.

É sabido na literatura que, para sistemas de porfirinas parecidos com o aqui estudado, valores de UV-vis sofrem uma superestimação de ~ 0.3 eV [88,89] e em casos de simulações da TMPYP [87,90] a incerteza ao determinar as energias de excitação, origina a indeterminação do *red shift*. Por outro lado melhoras em funcionais como CAM-B3LYP [52] e a inclusão das melhoras no âmbito do modelo contínuo polarizável (PCM) [91–93] fazem com que a simulação seja mais próxima dos resultados experimentais.

Usando o pacote Gaussian09, realizamos uma otimização inicial da estrutura em fase gasosa (isolada) utilizando o funcional B3LYP e a base 6-311G, usando os dados da estrutura cristalina. Para os espectros UV-vis usou-se cálculos de TD-DFT (ver anexo D) da estrutura otimizada, para obter informações sobre os estados excitados. Esta molécula tem uma carga total +4, resultando em uma carga +1 associada ao nitrogênio [19] nos extremos. Da análise da densidade de carga no vácuo e cálculo das cargas pelo método CHELPG (*CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*) (Ref. [94]), podemos ver na Figura 4.8 que a carga fica distribuída nos extremos da porfirina (ver também anexo A).

Figura 4.8. Densidade de carga eletrônica da molécula TMPYP

Em um primeiro ensaio tentamos reproduzir as características do espectro UV-vis da molécula em solução aquosa, onde há, claramente, efeitos de solvente. Outro problema que o sistema apresenta é a carga existente nos extremos. Propusemos assim, estudar 4 modelos:

- a) TMPYP com carga +4, no vácuo.
- b) TMPYP com carga +4, na água.
- c) TMPYP com 4 contra-ions de Cl, carga total 0, no vácuo
- d) TMPYP com 4 contra-ions de Cl, carga total 0, na água.

A TMPyP é carregada (+4), por isso os dois últimos modelos apresentam um balanço de carga entre a TMPYP e os íons de Cl, sendo que a carga resultante do sistema é nula. A estrutura

foi otimizada com a base 6-311G(d, p), para cada modelo proposto (a, b, c e d), e calculamos as respectivas cargas atômicas pelo método CHELPG [94].

Todos os casos foram otimizados com o funcional B3LYP com a base de gaussianas 6-311(d,p); e depois foi feito o cálculo de UV-vis utilizando TD-DFT. A mesma tendência foi observada com outros funcionais. Observou-se que a partir da mesma configuração estrutural para os modelos (c) e (d) existe uma variação significativa da posição relativa dos Cl quando realizada a otimização. Essa diferença na conformação é significativa em ambos os modelos. Analisando as cargas atômicas calculadas, podemos observar a variação fora do esperado para o modelo (c) (Tabela 4.5) e é provável que o Cl esteja fazendo ligações com o metil-piridil. Este efeito do Cl é um efeito indesejável, uma vez que a inclusão deste é só para um balanço da carga do sistema.

Tabela 4.5. Cargas atômicas calculadas pelo método CHELPG (Tabela A1 do anexo A) para os átomos de N do grupo metil-piridil.

Índice, átomo	Modelo (a)	Modelo (b)	Modelo (c)	Modelo (d)
N(22)	0.033	0.069	-0.098	0.096
N(31)	0.037	0.078	-0.155	0.103
N(57)	0.029	0.071	-0.104	0.121
N(66)	0.035	0.078	-0.146	0.113

Outro aspecto interessante é observado quando adicionamos parcialmente as cargas nas extremidades da porfirina TMPyP, mostrando a carga total do metil-piridil. Observa-se na Tabela 4.6 que a inclusão do átomo de Cl no modelo (d) reproduz uma característica empírica da carga (+1) nas extremidades e distribuída nos átomos do metil-piridil. Este modelo (d) fornece resultados um pouco melhores do que o (c), muito provavelmente pela inclusão dos efeitos do solvente, uma vez que é gerada uma densidade de carga na superfície da cavidade onde a molécula se encontra.

Tabela 4.6. Somas parciais das cargas dos átomos dos quatro grupos metil-piridil da TMPyP

	Modelo (a)	Modelo (b)	Modelo (c)	Modelo (d)
soma anel piridil 1	0.16	0.17	0.60	0.86
soma anel piridil 2	0.17	0.17	0.62	0.83
soma anel piridil 3	0.17	0.17	0.75	0.98
soma anel piridil 4	0.17	0.17	0.75	0.98

Na literatura as características gerais do espectro UV-vis das porfirinas é reportado como composto por uma banda muito intensa, chamada banda Soret, em torno dos 400nm, e sistema de bandas Q, de menor intensidade, entre os comprimentos de onda 450 e 700nm ambas de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Na Figura 4.9 apresentamos os resultados para o espectro UV-vis dos 4 modelos aqui estudados, usando o modelo contínuo de solventes *Polarizable Continuum Model* (PCM) [91,95,96] para os casos (b) e (d).

Na Figura 4.9 vemos que o modelo (a) apresentado não descreve o comportamento da banda *Soret* corretamente, sendo de menor intensidade que transições de tipo N (na qual níveis mais profundos são favorecidos nesse modelo). As transições N tem componentes de tipo HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (ver Tabela B1 do anexo B). O uso do funcional B3LYP mostra uma tendência a superestimar o valor de λ (nm) do UV-vis. Nos modelos (b) e (d) é possível observar a tendência experimental correta da banda Soret(em $\approx$ 420nm), apesar da superestimação deste valor pelo uso do funcional B3LYP. Analisando o modelo proposto (c), observamos uma inconsistência das cargas devido à inclusão do contra-íon, o que resultou em uma enorme mudança dos orbitais e a variação radical do espectro (Anexo B).

Figura 4.9. Transições UV-vis dos 4 modelos aqui estudados.

Ishida et al [87] observaram que as mudanças estruturais afetam o espectro visível da TMPyP, ao variar o ângulo diedral entre o plano do anel piridil e o plano da porfirina, mas desprezam os efeitos de solventes.

Outros autores [90] notam um pequeno desvio na banda Soret experimental quando se muda o solvente. A inclusão da água como um dielétrico e a inclusão de um funcional, que no termo de troca e correlação contém os efeitos de longo alcance, melhora os resultados em porfirinas. Na literatura não encontramos o tratamento dos cálculos com PCM nem algum teste de funcionais para a porfirina TMPyP, embora tenhamos encontrado sistemas semelhantes, como

na referência [92]. Como a TMPyP é um sistema carregado, um nível de detalhe e cuidados necessários devem ser levados em conta.

Os orbitais HOMO e HOMO-1 dos modelos (a), (b), (c) e (d) são mostrados na Figura 4.10 e na Figura 4.11. Nota-se que a irregularidade detectada nas cargas atômicas do modelo (c) afeta fortemente a distribuição dos orbitais e, conseqüentemente, há uma descrição errada da estrutura eletrônica. A natureza destes orbitais é π , como observado nos modelos de (a), (b) e (d). Os orbitais indicados encontram-se projetados nos átomos de nitrogênio do pirrol, nas ligações dos átomos pirrol-pirrol e nas ligações C-C dos átomos internos do pirrol.

Figura 4.10. Orbitais HOMO dos modelos (a), (b), (c) e (d). A isodensidade utilizada foi de 0.02. O vermelho representa a parte negativa da isodensidade e o verde a positiva.

Figura 4.11. Orbitais HOMO-1 dos modelos (a), (b), (c) e (d). A isodensidade utilizada foi de 0.02. O vermelho representa a parte negativa da isodensidade e o verde a positiva.

Daqui em diante vamos continuar com os estudos utilizando os modelos (a), (b) e (d). Os orbitais moleculares dos 4 modelos, até HOMO-6 e LUMO+6, são mostrados no Anexo B.

Tabela 4.7. Principais transições dos modelos (a), (b), (d). Na primeira coluna, são representadas as transições. Nas colunas seguintes os modelos (a), (b), (d) e os resultados experimentais. Para cada transição é mostrado o comprimento de onda, as transições dos orbitais e a porcentagem correspondente. A letra H representa o orbital HOMO, e a letra L o orbital LUMO. A bandas Q são representados por transições Q_x e Q_y e as transições Soret por B_x e B_y .

	Modelo A	Modelo B	Modelo D	Experimental(nm)
Q_x	588(nm)	586	583	603
	H-1 -> L (43%)	H-1->L (39%)	H-1 -> L (32%)	
	H ->L+1 (54%)	H -> L+1 (59%)	H ->L+1 (50%)	
			H -> L (11%)	
	0.004(força)	0.0198	0.0249	
Q_y	559(nm)	559	554	520
	H-1 -> L+1 (37%)	H-1->L+1 (34%)	H-1->L+1 (28%)	
	H -> L (62%)	H -> L (66%)	H -> L (54%)	
			H -> L+1 (10%)	
	0.0382	0.0871	0.0723	
B_x	471(nm)	479	471	422
	H-1->L (32%)	H-1 -> L (54%)	H-1 -> L (47%)	
	H->L+1 (25%)	H -> L+1 (36%)	H -> L+1 (31%)	
	H-1->L+4 (19%)		H-1->L+1 (8%)	
	H ->L+5 (19%)		H -> L+4 (7%)	
	0.3096	1.5019	1.6125	
B_y	467(nm)	474	465	422
	H-1->L+1 (33%)	H-1->L+1 (58%)	H-1->L+1 (51%)	
	H -> L+4 (37%)	H -> L (29%)	H -> L (26%)	
	H -> L (18%)	H -> L+4 (10%)	H->L+5 (9%)	
	0.2893	1.5114	1.6505	

Na tabela 4.7 mostramos as transições Q_x , Q_y , N_x e N_y , obtidas dos modelos (a), (b), e (d), em concordância com as transições do modelo de Gouterman [97]. As transições Q_x são descritas por excitações $\text{HOMO} -1 \rightarrow \text{LUMO}$ e $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} +1$. No entanto, para Q_y , as excitações são $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO} +1$ e $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$. Para o modelo (d), é interessante observar que há uma componente $\text{H} \rightarrow \text{L}$ (11%) para a excitação Q_x , como é observado na referência [92]. Para o modelo (d) a componente $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+4$ pode ser observada na transição B_x da banda Soret.

A partir dessas análises e levando em conta o custo computacional, o modelo (b) foi o escolhido para analisar outras características, tais como a influência do funcional de troca e correlação. Usando o funcional de troca-correlação CAM-B3LYP pode-se ver uma melhora na descrição das transições na região da banda *Soret* (B_x , B_y), apresentada na Tabela 4.8. Na mesma Tabela 4.8, observe-se que há uma inversão entre algumas transições nas bandas *Q* e *Soret*, como observado também na literatura [92].

Tabela 4.8. Transições eletrônicas do cálculo utilizando TD-DFT e o funcional de correlação CAM-B3LYP modelo (b).

	Modelo B (CAM-B3LYP)	Experimental (nm)
Q_y	588	603
	H-1 -> L+1 (49%)	
	H -> L (49%)	
	0.0004	
Q_x	543.	520
	H-1 -> L (48%)	
	H -> L+1 (51%)	
	0.0012	
B_x	427	422
	H-1->L+1 (47%)	
	H -> L (49%)	
	2.2097	
B_y	422	422
	H-1 -> L (51%)	
	H -> L+1 (47%)	
	2.387	

Escolhendo o modelo de solvente PCM para simular os efeitos do solvente, verificamos a influência do funcional para a descrição do espectro UV-vis. As medidas UV-vis da porfirina TMPyP em meio aquoso foram realizados no IQ-USP [81]. Os resultados para distintos funcionais, comparados aos experimentais, são mostrados na Figura 4.12.

Figura 4.12. Espectros teóricos calculados com PCM-TD-DFT/6-311+G* em solvente aproximado de água. Em preto está o resultado experimental [81].

Vemos que os funcionais BHandHLYP, CAM-B3LYP e O3LYP apresentam valores mais próximos ao experimental. Os funcionais PBE0 e B3LYP, por sua vez, superestimam o valor experimental, fato este que já é conhecido na literatura [98]. Da Tabela 4.8 pode-se ver que os níveis das transições calculados para o funcional CAM-B3LYP são afetados e o comprimento associado à banda Soret (B_x , B_y) é melhorado como se mostra na figura 4.12. Para este sistema, a inclusão dos efeitos do solvente mediante o modelo PCM e do funcional CAM-B3LYP para o tratamento são necessários para uma boa descrição do espectro UV-vis.

a)

b)

Figura 4.13. Análise da variação dos ângulos diedros, utilizando o PCM para modelar o solvente (água). Em (a) energia em função de um diedro, (b) energia em função da variação dos quatro ângulos diedrais juntos. Para ambos os cálculos utilizamos a base 6-311G(d,p).

A Figura 4.13 mostra que, variando os quatro ângulos diedros dos grupos piridils Figura 4.13 b) a energia é aproximadamente 4 vezes a obtida com a variação de um ângulo diedral de um só piridil. Podemos então considerar que não há interação apreciável entre piridil-piridil de uma mesma porfirina. Outra propriedade obtida destes cálculos é que a energia para o anel piridil ficar no mesmo plano (ângulo diedro 0°) é grande, sugerindo que estrutura dos quatro anéis pirrol não ficam no plano ao variar o ângulo diedral. A literatura mostra que, em superfície de prata, a porfirina tetrafenil-porfirina apresenta uma configuração “*saddle shape*” [99,100]. Sendo assim, a interação da porfirina TMPyP com a superfície de uma lamela não pode, energeticamente, adotar uma conformação planar, o que concorda com o sugerido por Dias et al [19], sendo que alguma conformação “*saddle shape*” pode ser adotada pelo sistema aqui estudado neste tipo de interação.

Conclusões

Neste trabalho realizamos cálculos de estrutura eletrônica dentro do esquema de Kohn-Sham para a teoria do funcional da densidade para a ferrioxamina B e a porfirina TMPyP. Utilizamos diferentes métodos e diferentes funcionais de troca e correlação, analisando propriedades hiperfinas, óticas e vibracionais. No caso da ferrioxamina B, os resultados em fase cristalina e fase gasosa foram comparados com resultados experimentais de medidas através de espectroscopia Mössbauer em soluções congeladas encontradas na literatura. Analisamos os parâmetros hiperfinos de desdobramento quadrupolar elétrico, parâmetro de assimetria, campo hiperfino e deslocamento isomérico. No caso da porfirina TMPyP, analisamos as vibrações do espectro IR na fase gasosa e a absorção eletrônica. No caso da absorção eletrônica, estudamos modelos diferentes, para tentar incluir efeitos de solvente e compensação da carga eletrônica.

No caso das propriedades hiperfinas para o sítio de Fe na ferrioxamina B, resultados obtidos com o código Wien2k do método LAPW, na fase cristalina estão em ótima concordância com valores experimentais obtidos para a ferrioxamina B em solução congelada. O desdobramento quadrupolar elétrico (ΔE_Q) tem um erro abaixo de 2% comparado com a mais recente medida Mössbauer encontrada na literatura; o campo hiperfino está em concordância com o experimental dentro do erro usual de alguns Tesla, sendo a maior contribuição dada pela interação de contato de Fermi. O deslocamento isomérico calculado é próximo ao valor reportado e de acordo com o estado de oxidação (3+) e spin (5/2) correspondente ao Fe. Resultados obtidos com os funcionais PBE e PBEsol fornecem resultados bastante semelhantes. Obtivemos um valor de parâmetro de assimetria de $\eta \approx 0.2$ para o sistema de eixos principais da ferrioxamina B. Verificamos que as propriedades hiperfinas do sítio de Fe do cristal molecular da ferrioxamina B, simulado tanto pelo o método LAPW do código Wien2k, quanto pelo método LCAO em fase gasosa (ORCA, base local de gaussianas), apresentam valores de propriedades hiperfinas muito semelhantes e ambos estão de acordo com os resultados experimentais de

Mössbauer. Concluimos, assim, que interações hiperfinas, neste caso, podem ser obtidas satisfatoriamente, considerando somente a molécula isolada, com a vantagem de ser menos custoso computacionalmente. Isto se deve ao fato de que os primeiros e segundos vizinhos do Fe se encontram, na própria molécula. Por outro lado, observamos que as interações hiperfinas após a relaxação estrutural da molécula isolada se afastam dos resultados experimentais, sugerindo que é importante ter em conta os outros átomos de rede cristalina para uma otimização de geometria. Sendo assim, as propriedades hiperfinas podem ser calculadas para a molécula isolada, desde que as posições atômicas sejam as extraídas do experimento.

No caso da porfirina, na fase gasosa, as vibrações do espectro IR têm uma boa concordância com o espectro experimental obtido na fase cristalina, reproduzindo as bandas principais que caracterizam este sistema. Também verificamos que vários modos vibracionais calculados são consistentes com sistemas de porfirinas semelhantes. Utilizando quatro modelos propostos (TMPYP com carga +4 no vácuo, TMPYP com carga +4 na água, TMPYP com 4 Cl, carga total 0 no vácuo, e TMPYP com 4 Cl, carga total 0 na água), estudamos as excitações verticais da TMPyP e comparamos com os resultados experimentais para a porfirina em solução aquosa. Concluimos que é importante considerar os efeitos do solvente, para obter uma boa descrição das transições eletrônicas. Testamos diferentes funcionais e verificamos que a interação de longo alcance ou a inclusão de 50 % de troca exata de HF melhora consideravelmente a descrição das bandas de absorção. Observamos também que a descrição da densidade de carga da superfície é muito importante para a descrição correta das propriedades óticas. Da análise de propriedades estruturais, verificamos que a energia envolvida no mecanismo de torção, sugerido como o responsável pelo deslocamento da banda Soret quando a TMPyP é colocada em contato com um material lamelar, é não realística. Isto nos leva a descartar tal mecanismo, indicando que a planarização da molécula não é possível sem que haja uma distorção apreciável no anel porfirínico.

Referências

- [1] D. Goswami, M. T. Machini, D. M. Silvestre, C. S. Nomura, and B. P. Esposito, *Bioconjug. Chem.* **25**, 2067 (2014).
- [2] L. Zecca, M. B. H. Youdim, P. Riederer, J. R. Connor, and R. R. Crichton, *Nat. Rev. Neurosci.* **5**, 863 (2004).
- [3] Z. M. Qian and Q. Wang, *Brain Res. Rev.* **27**, 257 (1998).
- [4] K. J. Thompson, S. Shoham, and J. R. Connor, *Brain Res. Bull.* **55**, 155 (2001).
- [5] Y. Ke and Z. M. Qian, *Prog. Neurobiol.* **83**, 149 (2007).
- [6] Z. Zhou, P. Zhang, J. Ren, H. Ran, Y. Zheng, P. Li, Q. Zhang, M. Zhang, and Z. Wang, *J. Control. Release* **170**, 437 (2013).
- [7] M. Lindberg, H. Biverståhl, A. Gräslund, and L. Mäler, *Eur. J. Biochem.* **270**, 3055 (2003).
- [8] J. Mokracka, E. Cichoszewska, and A. Kaznowski, *Biol. Lett.* **48**, (2011).
- [9] I. J. Schalk, M. Hannauer, and A. Braud, *Environ. Microbiol.* **13**, 2844 (2011).
- [10] S. C. Andrews, A. K. Robinson, and F. Rodríguez-Quñones, *FEMS Microbiol. Rev.* **27**, 215 (2003).
- [11] I. L. Lamont, P. A. Beare, U. Ochsner, A. I. Vasil, and M. L. Vasil, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 7072 (2002).
- [12] S. E. Dale, A. Doherty-Kirby, G. Lajoie, and D. E. Heinrichs, *Infect. Immun.* **72**, 29 (2004).

- [13] T. Funahashi, T. Tanabe, J. Maki, K. Miyamoto, H. Tsujibo, and S. Yamamoto, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **78**, 1777 (2014).
- [14] M. A. Llamas, M. Sparrius, R. Kloet, C. R. Jimenez, C. Vandenbroucke-Grauls, and W. Bitter, *J. Bacteriol.* **188**, 1882 (2006).
- [15] K. J. Podkowa, L.-A. K. Briere, D. E. Heinrichs, and B. H. Shilton, *Biochemistry* **53**, 2017 (2014).
- [16] T. Fukushima, B. E. Allred, A. K. Sia, R. Nichiporuk, U. N. Andersen, and K. N. Raymond, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 13821 (2013).
- [17] K. Kadish, R. Guilard, and K. M. Smith, editors, *The Porphyrin Handbook* (Elsevier, 2003).
- [18] C. Weiss, H. Kobayashi, and M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **16**, 415 (1965).
- [19] P. M. Dias, D. L. A. de Faria, and V. R. Leopoldo Constantino, *Clays Clay Miner.* **53**, 361 (2005).
- [20] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, and J. V Barth, *Nat. Chem.* **7**, 105 (2014).
- [21] C. Li, J. Ly, B. Lei, W. Fan, D. Zhang, J. Han, M. Meyyappan, M. Thompson, and C. Zhou, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9646 (2004).
- [22] K. A. Carrado and R. E. Winans, *Chem. Mater.* **2**, 328 (1990).
- [23] T. J. Pinnavaia, *Science.* **220**, 365 (1983).
- [24] I. E. Odom, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **311**, 391 (1984).
- [25] G. Alberti and U. Constantino, *Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks* (Pergamon, New York, USA, 1996).
- [26] N. Kaufherr, S. Yariv, and L. Heller, *Clays Clay Miner.* **19**, 193 (1971).
- [27] D. R. Kosiur, *Clays Clay Miner.* **25**, 365 (1977).
- [28] L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, and S. A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 439 (1995).

- [29] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **144**, 39 (1995).
- [30] T. Miyatake and H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **6**, 89 (2005).
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [32] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [33] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, New York, USA, 2004).
- [34] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas E Sólidos* (Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil, 2004).
- [35] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, New York, USA, 1996).
- [36] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [37] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [38] J. Sánchez Márquez and M. Fernández Núñez, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **624**, 239 (2003).
- [39] J. Kohanoff, *Electronic Structure Methods* (Cambridge University Press, New York, USA, 2006).
- [40] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course* (Springer, New York, USA, 2011).
- [41] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2001).
- [42] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [43] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [45] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
- [46] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [47] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994).
- [48] J. P. Perdew, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [50] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001).
- [51] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 234109 (2006).
- [52] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. **393**, 51 (2004).
- [53] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 6615 (2008).
- [54] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [55] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials, and the APW Method* (Springer, New York, USA, 2006).
- [56] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction* (Ghent University Technologiepark 903, BE-9052 Zwijnaarde Belgium, 2013).
- [57] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, Comput. Phys. Commun. **147**, 71 (2002).
- [58] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [59] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [60] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **2**, 351 (1934).
- [61] O. Tapia and O. Goscinski, Mol. Phys. **29**, 1653 (1976).

- [62] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
- [63] S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, Chem. Phys. **55**, 117 (1981).
- [64] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, and V. Barone, J. Chem. Phys. **117**, 43 (2002).
- [65] P. Gütllich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2011).
- [66] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **35**, 3271 (1987).
- [67] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules* (Academic Press, New York, USA, 1978).
- [68] S. Dhungana, P. S. White, and A. L. Crumbliss, J. Biol. Inorg. Chem. **6**, 810 (2001).
- [69] J. L. Bock and G. Lang, Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj. **264**, 245 (1972).
- [70] B. F. Matzanke, S. Anemüller, V. Schünemann, A. X. Trautwein, and K. Hantke, Biochemistry **43**, 1386 (2004).
- [71] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [72] F. Neese, Inorganica Chim. Acta **337**, 181 (2002).
- [73] S. Sinnecker, L. D. Slep, E. Bill, and F. Neese, Inorg. Chem. **44**, 2245 (2005).
- [74] F. Neese, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **2**, 73 (2012).
- [75] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **97**, 2571 (1992).
- [76] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **240**, 283 (1995).
- [77] H. M. Petrilli, P. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **57**, 14690 (1998).
- [78] M. B. Gonçalves, R. Di Felice, O. K. Poleshchuk, and H. M. Petrilli, Hyperfine Interact. **181**, 53 (2008).
- [79] O. Eriksson and A. Svane, J. Phys. Condens. Matter **1**, 1589 (1989).

- [80] G. Y. Guo and H. Ebert, Phys. Rev. B **53**, 2492 (1996).
- [81] D. C. Pereira and V. R. L. Constantino, *Comunicação Privada* (2015).
- [82] L. M. O. Lourenço, J. A. Fernandes, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. P. C. Tomé, and F. A. Almeida Paz, Acta Crystallogr. Sect. E **67**, o3157 (2011).
- [83] M. P. Andersson and P. Uvdal, J. Phys. Chem. A **109**, 2937 (2005).
- [84] X. Y. Li and M. Z. Zgierski, J. Phys. Chem. **95**, 4268 (1991).
- [85] B. Minaev and M. Lindgren, Sensors (Basel). **9**, 1937 (2009).
- [86] D. M. O’Leary, A. A. Ruth, S. Dixneuf, J. Orphal, and R. Varma, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **113**, 1138 (2012).
- [87] Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, and S. Takagi, J. Phys. Chem. C **116**, 7879 (2012).
- [88] M. Palummo, C. Hogan, F. Sottile, P. Bagalá, and A. Rubio, J. Chem. Phys. **131**, 084102 (2009).
- [89] B. Minaev and H. Ågren, Chem. Phys. **315**, 215 (2005).
- [90] Z. Chernia and D. Gill, Langmuir **15**, 1625 (1999).
- [91] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, Chem. Rev. **105**, 2999 (2005).
- [92] R. Improta, C. Ferrante, R. Bozio, and V. Barone, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 4664 (2009).
- [93] Z.-W. Qu, H. Zhu, V. May, and R. Schinke, J. Phys. Chem. B **113**, 4817 (2009).
- [94] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, J. Comput. Chem. **11**, 361 (1990).
- [95] D. M. Chipman, J. Chem. Phys. **112**, 5558 (2000).
- [96] E. Cancès and B. Mennucci, J. Chem. Phys. **114**, 4744 (2001).

- [97] A. Ceulemans, W. Oldenhof, C. Gorller-Walrand, and L. G. Vanquickenborne, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1155 (1986).
- [98] Z.-L. Cai, M. J. Crossley, J. R. Reimers, R. Kobayashi, and R. D. Amos, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15624 (2006).
- [99] F. Bischoff, K. Seufert, W. Auwärter, S. Joshi, S. Vijayaraghavan, D. Écija, K. Diller, A. C. Papageorgiou, S. Fischer, F. Allegretti, D. A. Duncan, F. Klappenberger, F. Blobner, R. Han, and J. V Barth, *ACS Nano* **7**, 3139 (2013).
- [100] K. Seufert, M.-L. Bocquet, W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, J. Reichert, N. Lorente, and J. V Barth, *Nat. Chem.* **3**, 114 (2011).
- [101] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [102] C. A. Ullrich and Z. Yang, *Brazilian J. Phys.* **44**, 154 (2013).

Anexo A. Cargas

Tabela A.1. Cargas atômicas calculadas para a porfirina TMPyP pelo método CHELPG.

Cargas atômicas e modelos utilizados					
Index	Elementos	Vácuo sem contra- íon, Modelo (a)	Água sem contra- íon, Modelo (b)	Vácuo com contra- íon, Modelo (c)	Água com contra- íon, Modelo (d)
1	C	0.319529	0.355996	0.390637	0.337618
2	C	-0.185838	-0.207533	-0.273776	-0.208072
3	H	0.125098	0.132270	0.212814	0.129013
4	C	-0.179973	-0.188639	-0.152833	-0.182959
5	H	0.121392	0.125159	0.075615	0.122587
6	C	0.319974	0.343550	0.329292	0.332031
7	C	-0.193821	-0.219535	-0.256427	-0.235716
8	C	0.210324	0.239741	0.288585	0.269366
9	C	-0.150722	-0.172878	-0.247421	-0.188382
10	H	0.128275	0.145696	0.223236	0.146596
11	C	-0.153472	-0.171249	-0.13322	-0.148016
12	H	0.129776	0.141444	0.085987	0.132281
13	C	0.210195	0.255784	0.23667	0.213893
14	C	-0.189758	-0.227371	-0.264043	-0.177397
15	N	-0.477978	-0.538603	-0.527993	-0.528218
16	N	-0.220214	-0.270631	-0.276254	-0.260617
17	H	0.203361	0.230874	0.208896	0.205715
18	C	0.309770	0.325770	0.371307	0.29648
19	C	-0.200061	-0.191828	-0.248563	-0.172264
20	H	0.141678	0.142541	0.120309	0.132273
21	C	0.090128	0.077268	0.103071	0.062747
22	N	0.033217	0.069403	-0.098043	0.09571
23	C	0.090273	0.100281	0.24363	0.052888
24	H	0.163709	0.164331	0.13078	0.203856
25	C	-0.188562	-0.212348	-0.337149	-0.189387
26	H	0.135047	0.146253	0.148684	0.129613
27	C	0.306269	0.316343	0.425539	0.303029
28	C	-0.195588	-0.184090	-0.388587	-0.162176
29	H	0.140979	0.141629	0.154656	0.116329
30	C	0.085041	0.068922	0.317705	0.040446
31	N	0.037007	0.078271	-0.155328	0.102701
32	C	0.083430	0.094473	0.152902	0.071044
33	H	0.165759	0.163158	0.115795	0.16643
34	C	-0.186005	-0.196259	-0.307953	-0.189593
35	H	0.135483	0.141063	0.120149	0.130897
36	C	0.328387	0.354183	0.361653	0.343925
37	C	-0.188194	-0.204271	-0.23263	-0.209066
38	H	0.127005	0.132409	0.187077	0.129331
39	C	-0.188436	-0.202507	-0.165202	-0.199255
40	H	0.125017	0.131815	0.076926	0.128043

41	C	0.329313	0.357400	0.33758	0.374216
42	C	-0.208071	-0.219994	-0.260261	-0.208866
43	C	0.213289	0.250677	0.295251	0.265922
44	C	-0.164488	-0.177275	-0.229891	-0.156215
45	H	0.135671	0.147947	0.21014	0.13
46	C	-0.158190	-0.172259	-0.139462	-0.165507
47	H	0.134325	0.145670	0.085645	0.136394
48	C	0.207070	0.238292	0.242767	0.228095
49	C	-0.203983	-0.215763	-0.256093	-0.178838
50	N	-0.486187	-0.542435	-0.526201	-0.550302
51	N	-0.210717	-0.266601	-0.319042	-0.315205
52	H	0.205599	0.231461	0.250043	0.26357
53	C	0.348252	0.325099	0.384423	0.260596
54	C	-0.217939	-0.193883	-0.256024	-0.15769
55	H	0.146001	0.143352	0.112387	0.123991
56	C	0.093367	0.086293	0.117304	0.060093
57	N	0.029020	0.070647	-0.103521	0.121251
58	C	0.083591	0.085312	0.233706	0.001507
59	H	0.167807	0.170209	0.13311	0.212487
60	C	-0.207548	-0.203217	-0.33887	-0.124145
61	H	0.141433	0.142965	0.154414	0.115982
62	C	0.335322	0.320818	0.427665	0.274094
63	C	-0.209236	-0.190054	-0.415605	-0.14922
64	H	0.144380	0.142182	0.171587	0.119695
65	C	0.088609	0.077237	0.31118	0.020125
66	N	0.034724	0.078003	-0.146115	0.112634
67	C	0.085996	0.097797	0.141947	0.075328
68	H	0.166677	0.165027	0.114568	0.160529
69	C	-0.209773	-0.210321	-0.299456	-0.184398
70	H	0.144092	0.146603	0.129173	0.138668
71	H	0.165830	0.171198	0.113117	0.209813
72	H	0.165185	0.171494	0.122482	0.166745
73	H	0.164573	0.166709	0.119243	0.164337
74	H	0.166733	0.172625	0.110732	0.203767
75	C	-0.205005	-0.215812	-0.056936	-0.200196
76	H	0.153762	0.142492	0.065492	0.12348
77	H	0.154280	0.145629	0.11215	0.150287
78	H	0.153886	0.144059	0.078966	0.12044
79	C	-0.235190	-0.219659	-0.049643	-0.209623
80	H	0.163695	0.145433	0.111356	0.154599
81	H	0.161607	0.144096	0.076956	0.124687
82	H	0.160696	0.144305	0.064581	0.12559
83	C	-0.235440	-0.214357	-0.06231	-0.201217
84	H	0.161452	0.143078	0.064234	0.124116
85	H	0.161118	0.142888	0.115624	0.153179
86	H	0.163642	0.144444	0.080936	0.123048
87	C	-0.220100	-0.246566	-0.03171	-0.211428
88	H	0.159684	0.152905	0.102981	0.153059
89	H	0.156434	0.151944	0.058154	0.125066

90	H	0.157251	0.151021	0.074571	0.126032
91	Cl	-	-	-0.722479	-0.970156
92	Cl	-	-	-0.707918	-0.96834
93	Cl	-	-	-0.717458	-0.967697
94	Cl	-	-	-0.701962	-0.968103

Anexo B. Espectros óticos e orbitais porfirina TMPYP

Tabela B.1. Comprimento de onda e de força do oscilador para as 30 primeiras transições no TMPYP 4+ no vácuo

Estado	E(eV)	λ (nm)	Força	Transições
1	2.10	588.44	0.004	H-1->LUMO (43%), HOMO->L+1 (54%)
2	2.21	559.24	0.0382	H-1->L+1 (37%), HOMO->LUMO (62%)
3	2.62	471.47	0.0052	HOMO->L+2 (97%)
4	2.63	471.20	0.3096	H-1->LUMO (32%), H-1->L+4 (19%), HOMO->L+1 (25%), HOMO->L+5 (19%)
5	2.65	466.61	0.2893	H-1->L+1 (33%), HOMO->LUMO (18%), HOMO->L+4 (37%)
6	2.70	459.18	0	H-1->L+2 (92%)
7	2.73	453.85	0	HOMO->L+3 (91%)
8	2.78	446.24	0	H-1->L+3 (99%)
9	2.81	440.05	0.0167	H-1->L+4 (36%), HOMO->L+5 (58%)
10	2.84	436.19	0.0051	H-1->L+5 (62%), HOMO->L+4 (31%)
11	3.08	401.93	0	H-2->L+1 (96%)
12	3.11	398.26	0.1736	H-3->L+1 (49%), H-1->L+4 (25%)
13	3.17	391.10	0	H-2->LUMO (98%)
14	3.19	387.52	0.153	H-3->LUMO (64%), HOMO->L+4 (13%)
15	3.40	364.87	0.9193	H-3->LUMO (32%), H-1->L+1 (17%), H-1->L+5 (14%), HOMO->LUMO (11%), HOMO->L+4 (12%)
16	3.42	362.30	0.6698	H-3->L+1 (35%), H-2->L+2 (11%), H-1->L+4 (11%), HOMO->L+1 (11%), HOMO->L+8 (10%)
17	3.61	343.36	0	HOMO->L+6 (99%)
18	3.61	343.05	0.0001	HOMO->L+7 (97%)
19	3.62	342.86	0.0199	H-2->L+2 (65%), HOMO->L+8 (20%)
20	3.66	338.65	0	H-3->L+2 (59%), H-2->L+5 (38%)

Figura B.1. Principais orbitais moleculares pertencentes aos 10 primeiros estados excitados das transições da TMPYP, obtidos com o funcional B3LPYP no vácuo. Os orbitais são representados com uma isodensidade igual a 0.02. Cor vermelha representa os valores negativos e cor verde os valores positivos.

Tabela B.2. Comprimento de onda e de força do oscilador para as 30 primeiras transições no TMPYP no vácuo

Estado	E(eV)	λ (nm)	Força	Transições
1	2.12	586.04	0.0198	H-1->LUMO (39%), HOMO->L+1 (59%)
2	2.22	559.26	0.0871	H-1->L+1 (34%), HOMO->LUMO (66%)
3	2.59	479.18	1.5019	H-1->LUMO (54%), HOMO->L+1 (36%)
4	2.61	474.32	1.5114	H-1->L+1 (58%), HOMO->LUMO (29%), HOMO->L+4 (10%)
5	2.77	446.98	0.0001	HOMO->L+2 (99%)
6	2.89	428.62	0	H-1->L+2 (80%), HOMO->L+3 (19%)
7	2.92	425.12	0	H-1->L+2 (19%), HOMO->L+3 (80%)
8	3.00	412.73	0	H-1->L+3 (99%)
9	3.01	412.38	0.0063	H-1->L+4 (20%), HOMO->L+5 (66%)
10	3.04	408.22	0.0025	H-1->L+5 (43%), HOMO->L+4 (45%)
11	3.14	394.76	0.3482	H-1->L+4 (66%), HOMO->L+5 (14%)
12	3.16	392.71	0	H-2->L+1 (97%)
13	3.17	391.52	0.5899	H-1->L+5 (47%), HOMO->L+4 (36%)
14	3.28	377.99	0	H-2->LUMO (98%)
15	3.34	370.89	0.5631	H-3->L+1 (84%)
16	3.37	368.29	0.2191	H-3->LUMO (96%)
17	3.82	324.16	0	HOMO->L+6 (80%), HOMO->L+7 (19%)
18	3.83	323.76	0.0001	HOMO->L+6 (19%), HOMO->L+7 (80%)
19	3.86	321.57	0.0076	H-2->L+2 (42%), HOMO->L+8 (50%)
20	3.87	320.69	0.0934	H-2->L+2 (44%), HOMO->L+8 (46%)

Figura B.2. Principais orbitais moleculares pertencentes aos 10 primeiros estados excitados das transições da TMPYP obtidos com o PCM/DFT/B3LPYP no vácuo. Os orbitais são representados com uma isodensidade igual a 0.02. Cor vermelha representa os valores negativos e cor verde os valores positivos.

Tabela B.3. Comprimento de onda e de força do oscilador para as 30 primeiras transições no TMPYP e 4 contra-íons de Cl no vácuo

Estado	E(eV)	λ (nm)	Força	Transições
1	2.07	599.27	0.0224	H-13->LUMO (10%), H-8->LUMO (10%), HOMO->LUMO (17%), HOMO->L+1 (43%)
2	2.12	585.99	0.0602	HOMO->LUMO (68%), HOMO->L+1 (16%)
3	2.18	567.38	0.0067	H-1->LUMO (89%)
4	2.19	565.10	0.0111	H-2->LUMO (88%)
5	2.20	564.07	0.0009	H-3->LUMO (94%)
6	2.24	554.49	0.0026	H-1->L+1 (93%)
7	2.25	551.97	0.0078	H-6->LUMO (30%), H-2->L+1 (51%)
8	2.25	551.67	0.0055	H-6->LUMO (48%), H-2->L+1 (34%)
9	2.26	549.47	0.0002	H-7->LUMO (82%)
10	2.26	548.53	0.0001	H-4->LUMO (57%), H-4->L+1 (34%)
11	2.27	547.19	0.0013	H-3->L+1 (92%)
12	2.28	542.91	0.0001	H-5->LUMO (59%), H-5->L+1 (29%)
13	2.30	539.83	0.0135	H-13->LUMO (10%), H-12->LUMO (15%), H-12->L+1 (16%), HOMO->L+1 (16%)
14	2.32	534.76	0.0208	H-12->LUMO (13%), H-10->LUMO (12%), H-8->LUMO (24%), H-8->L+1 (19%)
15	2.34	530.59	0.0012	H-11->LUMO (46%), H-10->LUMO (26%)
16	2.34	529.44	0.0056	H-12->LUMO (15%), H-11->LUMO (13%), H-9->LUMO (20%), H-9->L+1 (11%)
17	2.35	528.06	0.0127	H-13->LUMO (12%), H-11->LUMO (14%), H-10->LUMO (16%), H-9->LUMO (24%)
18	2.36	526.02	0.0009	H-4->LUMO (34%), H-4->L+1 (55%)
19	2.36	524.58	0.0013	H-5->LUMO (18%), H-5->L+1 (33%)
20	2.37	523.58	0.005	H-12->LUMO (14%), H-10->LUMO (11%), H-5->LUMO (14%), H-5->L+1 (27%)

Figura B.3: Principais orbitais moleculares pertencentes aos 10 primeiros estados excitados das transições da TMPYP + 4 Cl obtidos com o DFT/B3LPYPno vácuo. Os orbitais são representados com uma isodensidade igual a 0.02. Cor vermelha representa os valores negativos e cor verde os valores positivos.

Tabela B.4. Comprimento de onda e da força do oscilador para as 30 primeiras transições no TMPYP + e 4 contra-íons de Cl na água.

Estado	E(eV)	λ (nm)	Força	Transições
1	2.13	582.87	0.0249	H-1->LUMO (32%), HOMO->LUMO (11%), HOMO->L+1 (50%)
2	2.24	554.34	0.0723	H-1->L+1 (28%), HOMO->LUMO (54%), HOMO->L+1 (10%)
3	2.63	471.08	1.6125	H-1->LUMO (47%), HOMO->L+1 (31%)
4	2.66	465.56	1.6505	H-1->L+1 (51%), HOMO->LUMO (26%)
5	2.84	436.09	0.0004	HOMO->L+2 (98%)
6	2.97	417.86	0.0011	H-1->L+2 (17%), HOMO->L+3 (81%)
7	2.99	414.63	0.0007	H-1->L+2 (82%), HOMO->L+3 (17%)
8	3.03	408.59	0.0165	HOMO->L+4 (83%)
9	3.08	402.50	0.0035	H-1->L+3 (57%), H-1->L+4 (17%), HOMO->L+5 (23%)
10	3.08	401.93	0	H-5->LUMO (90%)
11	3.09	401.83	0.0001	H-4->LUMO (89%)
12	3.09	401.41	0.0005	H-6->LUMO (92%)
13	3.09	401.14	0.0005	H-7->LUMO (93%)
14	3.09	400.67	0.0017	H-11->LUMO (12%), H-1->L+3 (32%), H-1->L+4 (28%), HOMO->L+5 (19%)
15	3.09	400.58	0	H-12->LUMO (15%), H-11->LUMO (54%)
16	3.10	400.23	0.0006	H-12->LUMO (59%), H-11->LUMO (22%)
17	3.11	399.01	0	H-8->LUMO (47%), H-8->L+1 (45%)
18	3.11	398.54	0.0006	H-9->LUMO (52%), H-9->L+1 (45%)
19	3.12	397.69	0.0006	H-13->LUMO (36%), H-13->L+1 (43%)
20	3.12	397.28	0	H-2->LUMO (83%), H-2->L+1 (14%)

Figura B.4: Principais orbitais moleculares pertencentes aos 10 primeiros estados excitados das transições da TMPYP + 4 Cl obtidos com o PCM/DFT/B3LPYPno vácuo. Os orbitais são representados com uma isodensidade igual a 0.02. Cor vermelha representa os valores negativos e cor verde os valores positivos.

Anexo C. Base não relativística para o Fe.

A base CP(PPP) consiste majoritariamente na base de Ahlrichs VTZ [75], na qual a parte orbital s é completamente *uncontracted* e se estende ao longo de três termos em s do *core*, e três de polarização com 2 gaussianas de tipo p e uma de tipo f . Primitivos que foram adicionados ao conjunto de base VTZ são impressos em negrito na Tabela C1.

Tabela C.1. Representa-se os orbitais das gaussianas da base CP(PPP).

Orbitais	Expoentes	Coefficientes de contração (contracted coefficients)
S	5478814.47	
S	2191525.788	
S	876610.3152	
S	350644.1261	
S	52557.10448	
S	11962.1576	
S	3389.29879	
S	1109.940981	
S	406.7589212	
S	161.554192	
S	65.67521118	
S	16.42571322	
S	7.093028178	
S	2.159428509	
S	0.847713491	
S	0.110794962	
S	4.13E-02	
P	1953.604532	1.94E-03
	463.2931407	1.59E-02
	149.6749333	7.61E-02
P	56.70711203	0.236244305
	23.34102887	0.439788846
	10.01139316	0.383625856
P	4.156401958	
P	1.636958257	
P	0.603762975	
P	0.134915	
P	4.18E-02	
D	38.96644239	2.79E-02
	10.79897088	1.49E-01
	3.61297484	3.69E-01
D	1.213028583	
D	0.365239785	
F	1.598	

Anexo D. Teoria do funcional da Densidade dependente do Tempo.

A TD-DFT (*Time Dependent Density funcional Theory*) é a teoria que estuda as propriedades dinâmicas de um sistema de muitos corpos, por exemplo, sistemas quânticos não são estacionários. A traves da TD-DFT é possível sair do estado fundamental e chegar aos estados excitados, usando-se uma extensão da DFT, que é válida apenas para o estado fundamental. Parte-se da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_i^{KS}\rangle = \hat{h}^{KH} |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (D.1)$$

para estender as equações de KS para um potencial dependente do tempo. A TD-DFT é baseada no teorema de Runge-Gross [101], que generaliza o teorema de Hohenberg-Kohn (discutido no capítulo 2). Segundo o teorema de Runge-Gross existe uma relação unívoca entre $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$, e a densidade de probabilidade $\rho(\mathbf{r}, t)$, implicando que se a única informação que temos do sistema é a densidade, seja possível calcular o potencial externo a partir desta densidade.

A TD-DFT é comumente utilizada através da teoria de resposta linear. A teoria de resposta linear descreve a mudança na densidade $\rho(\mathbf{r}, t)$, que ocorre devido à perturbação do sistema em termos da mudança que acontece no potencial $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$. Nesta relação a coordenada temporal é submetida a uma transformação de Fourier. Pode-se mostrar que a função de resposta linear $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, é dada por:

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

Onde os polos da função (D.2) fornece as energias dos estados excitados. Uma descrição da TD-DFT pode ser encontrada na referência [102].