Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo teórico da espectroscopia da clorofila d.

ARGEL NASIR SOSA NUÑEZ

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sylvio Canuto (IF/USP)
Prof. Dr. Antonio Carlos Borin (IQ/USP)
Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri (UFAM)

São Paulo
2017

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

Sosa Nuñez, Argel Nasir

Estudo teórico da espectroscopia da clorofila d.
São Paulo, 2017.

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

Orientador: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto

Área de Concentração: Física.

Unitermos:

1. Clorofila;
2. Absorção;
3. Solvente;
4. Espectroscopia.

USP/IF/SBI-091/2017

University of São Paulo
Institute of Physics

Theoretical study of chlorophyll d spectroscopy.

ARGEL NASIR SOSA NUÑEZ

Supervisor: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto

MASTER DISSERTATION SUBMITTED TO THE INSTITUTE OF PHYSICS OF THE UNIVERSITY OF SÃO PAULO FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

Approved by:

Prof. Dr. Sylvio Canuto (IF/USP)
Prof. Dr. Antonio Carlos Borin (IQ/USP)
Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri (UFAM)

São Paulo
2017

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo regalo da vida e por ter me dado sempre o suporte necessário

À minha esposa por compartilhar comigo nos bons e maus momentos

À minha família toda por estar sempre ali para mim

Aos integrantes do grupo de Física Molecular e Modelagem pelas enriquecedoras discussões nos seminários

À professora Kaline Coutinho por a sua ajuda e conselhos com o DICE

Ao professor Sylvio Canuto por ter me orientado nesta etapa de mi vida, por as conversas e os ensinamentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos que direta ou indiretamente fizeram possível a realização desta dissertação

A todos meu muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho estudamos o espectro de absorção da clorofila d, incluindo os efeitos do solvente metanol, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo em combinação com o método s-QM/MM. Diferentes abordagens para a descrição do meio solvente, que vão desde o modelo contínuo polarizável até a inclusão de moléculas explícitas do solvente, são utilizadas. Observamos que a inclusão do solvente desloca o espectro, em relação ao calculado em vácuo, para o vermelho. A inclusão de 20 moléculas explícitas de metanol e 880 representadas como as cargas pontuais dos seus átomos para a descrição do meio solvente foi a que melhor concordou com os valores experimentais. Mediante cálculos de mecânica quântica obtivemos para o complexo composto por a molécula de clorofila d e apenas uma de metanol explícita um deslocamento do átomo de magnésio da clorofila d em relação ao anel de 0,31 Å. Mediante a análise da função de distribuição radial de pares obtida da simulação clássica comprovamos que esse átomo de magnésio é penta-coordenado. Além disso, é usada uma estrutura simplificada da clorofila d baseado na localização dos orbitais moleculares participantes das transições eletrônicas com o objetivo de diminuir o custo computacional dos cálculos de mecânica quântica. Os espectros calculados para a clorofila d não apresentaram diferenças significativas com os calculados para a simplificação proposta. Como complementação o espectro Raman da clorofila d isolada é calculado mediante DFT e alguns dos modos normais são caracterizados.

Palavras-chaves: clorofila d; espectro de absorção; efeitos de solvente; s-QM/MM; TD-DFT.

ABSTRACT

In this work we study the absorption spectrum of chlorophyll d, including the effects of the solvent methanol, using the Time Dependent Density Functional Theory in combination with the method s-QM/MM. Different approaches for the description of the solvent medium, ranging from the polarizable continuum model to the inclusion of explicit solvent molecules, are used. We note that the inclusion of solvent shifts the spectrum, relative to that calculated in vacuum, to the red side of the spectrum. The inclusion of 20 explicit molecules of methanol and 880 represented as point charges of their atoms for the description of the solvent medium was the one that best agreed with the experimental values. By quantum mechanics calculations we obtained for the complex composed of the molecule of chlorophyll d and only one explicit methanol molecule a displacement of the magnesium atom of chlorophyll d in relation to the ring of 0,31 Å. By means of the analysis of the radial distribution function obtained from the classic simulation we can see that this atom of magnesium is penta-coordinated. In addition, a simplified structure of chlorophyll d is used based on the location of the molecular orbitals involved in the electronic transitions in order to reduce the computational cost of quantum mechanics calculations. The spectra calculated for chlorophyll d did not show significant differences with those calculated for the proposed simplification. As a complement the Raman spectrum of isolated chlorophyll d is calculated by DFT and some of the normal modes are characterized.

Keywords: chlorophyll d; absorption spectrum; solvent effects; s-QM/MM; TD-DFT.

ÍNDICE

	AGRADECIMENTOS	I
	RESUMO	II
	ABSTRACT	III
	LISTA DE FIGURAS	VI
	LISTA DE TABELAS	VIII
1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
	2.1 Aproximação de Born–Oppenheimer	4
	2.2 Método de Hartree–Fock	5
	2.3 Teoria do Funcional da Densidade	7
	2.3.1 Funcional híbrido B3LYP	9
	2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo	9
	2.4 Modelos Contínuos de Solvente	10
	2.5 Método sequencial-QM/MM	11
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
	3.1 Otimização da geometria	14
	3.1.1 Complexo [Chl–d + MET]	16
	3.2 Simulação Monte Carlo usando o programa DICE	17
	3.3 Cálculo do espectro de absorção da Chl–d	22

3.4	Modelo simplificado da Chl-d	26
3.5	Caracterização dos modos normais de vibração	28
CONCLUSÕES		32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		34

LISTA DE FIGURAS

1.1	Estrutura molecular das clorofilas a e d. Observe que as diferenças entre elas foram sinalizadas no retângulo vermelho.	1
1.2	Comparação dos espectros de absorção in vitro das Chl-a (linha cheia azul) e Chl-d (linha quebrada vermelha) em metanol, extraído da referencia [Larkum and Kuhl, 2005]	2
2.1	Esquema representativo dos modelos contínuos.	10
2.2	Esquema representativo do Modelo Contínuo Polarizável.	11
2.3	Representação gráfica do potencial de Lennard-Jones.	13
3.1	Comparação das geometrias otimizadas da chl-d, isolada e no metanol, calculadas no <i>Gaussian-09</i> com o funcional/conjunto de funções base B3LYP/6-31+G(d).	15
3.2	Estrutura molecular da Chl-d com os rótulos dos átomos representados, onde Phytyl é a cauda $C_{20}H_{45}$	16
3.3	Geometria otimizada do complexo [Chl-d + MET] calculada no <i>Gaussian-09</i> com o nível B3LYP/6-31+G(d).	17
3.4	Distribuição da densidade da mistura de Chl-d e metanol liquido ao longo da simulação.	18
3.5	Superposição de 100 configurações da molécula de metanol mais próxima ao átomo de magnésio da Chl-d.	19
3.6	Função de distribuição radial (RDF) entre o átomo de magnésio da Chl-d e o oxigênio do metanol.	20
3.7	MDDF entre a Chl-d e as moléculas de metanol.	20

3.8	Configuração do ASEC gerado com 900 moléculas de metanol representadas pelas cargas pontuais de seus átomos.	21
3.9	Uma das configurações empregadas para descrever o solvente com 20 moléculas explícitas de metanol e 880 representadas por cargas pontuais de seus átomos. As moléculas explícitas de metanol são representadas na cor amarela.	22
3.10	Comparação dos espectros de absorção da Chl-d obtidos a partir dos resultados teóricos mediante diferentes aproximações, convoluídos por Lorentzianas. As larguras de linha individuais estão no intervalo desde 18 nm até 25 nm.	23
3.11	Orbitais envolvidos nas transições eletrônicas.	25
3.12	Estrutura molecular da Chl ^S -d.	26
3.13	Geometria otimizada no Gaussian-09 com B3LYP/6-31+G(d) do complexo [Chl ^S -d + MET].	27
3.14	Comparação do espectro de absorção obtido por diferentes aproximações da Chl ^S -d e a Chl-d.	28
3.15	Espectro Raman da Chl-d calculado a partir de DFT no intervalo 2800-3200 cm^{-1} convoluído com Lorentzianas e uma largura de linha de 10 cm^{-1}	29
3.16	Espectro Raman da Chl-d calculado a partir de DFT no intervalo 1000-1800 cm^{-1} convoluído com Lorentzianas e uma largura de linha de 10 cm^{-1}	30

LISTA DE TABELAS

3.1	Distâncias entre o átomo de magnésio e os nitrogênios na Chl-d. . . .	15
3.2	Ângulos dos diedros que apresentaram maiores diferenças.	15
3.3	Valores dos máximos das convoluções dos espectros mostrados na figura 3.10 e os correspondentes valores experimentais extraídos da referência [Li et al., 2012].	23
3.4	Valores dos máximos das convoluções dos espectros mostrados na figura 3.14 para a Chl-d e Chl ^S -d e os correspondentes valores experimentais extraídos da referência [Li et al., 2012].	28
3.5	Frequências vibracionais dos modos normais (em cm^{-1}) na faixa de 2800–3200 cm^{-1} e as seus correspondentes atribuições, os rótulos dos átomo da Chl-d foram mostrados anteriormente na figura 3.2. a – este trabalho b – calculado mediante DFT (B3LYP/6–31G(d)) na referência [Chen et al., 2004]. c – medido a 77 K na referência [Chen et al., 2004].	30
3.6	Frequências vibracionais dos modos normais (em cm^{-1}) na faixa de 1000–1800 cm^{-1} e as seus correspondentes atribuições, os rótulos dos átomo da Chl-d foram mostrados anteriormente na figura 3.2. a – este trabalho b – calculado mediante DFT (B3LYP/6–31G(d)) na referência [Chen et al., 2004]. c – medido a 77 K na referência [Chen et al., 2004]. ν – alongamentos, σ – dobramentos, δ – dobramentos no plano.	31

1 | INTRODUÇÃO

Uma área de grande interesse no tema da geração de energia está associada com a fotossíntese, conhecida como “fotossíntese artificial”. Neste tema, a pesquisa científica está orientada ao estudo de fontes alternativas de energia, como podem ser nanoestruturas híbridas inspiradas na fotossíntese. O principal incentivo destas iniciativas é construir estruturas supramoleculares que definam um sistema fotossintético natural como o modelo para a obtenção de “estruturas fotossintéticas artificiais” de maior rendimento energético. A importância da fotossíntese para a vida levou à realização de numerosos estudos com o objetivo de compreender os seus mecanismos moleculares [Chen and Blankenship, 2011].

As clorofilas (Chls) desempenham um importante papel na fotossíntese, o qual vai depender das suas características de absorver luz e convertê-la em energia fotoquímica. A clorofila a (Chl-a) é o fotopigmento mais frequente na natureza e a clorofila d (Chl-d) é a única clorofila (Chl) conhecida que pode substituir quase todas as funções da Chl-a na fotossíntese. As suas estruturas moleculares são mostradas na figura 1.1.

Figura 1.1: Estrutura molecular das clorofilas a e d. Observe que as diferenças entre elas foram sinalizadas no retângulo vermelho.

A Chl-d foi reportada pela primeira vez como um pigmento verde numa alga vermelha (Rhodophyta) [Manning and Strain, 1943], embora tenha sido considerado depois um subproduto artificial da extração de pigmento e não presente em nenhum organismo. No ano de 1996 foi reportada uma cianobactéria [Miyashita et al., 1996], *Acaryochloris marina*, que continha cerca de 95% de Chl-d como o pigmento principal e só pequenas quantidades de Chl-a. Isso revelou a existência in vivo da Chl-d como um pigmento fotossintético fundamental na natureza.

A substituição do grupo vinil na Chl-a pelo formil na Chl-d, retângulo vermelho na figura 1.1, causa que o máximo de absorção da banda Q_y ¹ seja deslocado para um comprimento de onda maior, de 665 nm na Chl-a para 697 nm na Chl-d e uma característica banda de Soret dupla localizada nos 400 nm e 455 nm em metanol, como mostrado na figura 1.2.

Figura 1.2: Comparação dos espectros de absorção in vitro das Chl-a (linha cheia azul) e Chl-d (linha quebrada vermelha) em metanol, extraído da referencia [Larkum and Kuhl, 2005]

O objetivo principal desta dissertação será analisar o espectro de absorção de sistemas com interesse em fotossíntese, particularmente a Chl-d. A determinação do espectro de absorção será feita usando a teoria do funcional da densidade em sua forma dependente do tempo (TD-DFT) [Runge and Gross, 1984].

Temos interesse também no estudo dos efeitos de solvente nas propriedades

¹No caso das clorofilas a e d a banda Q_y é localizada na região de maior comprimento de onda no espectro de absorção

eletrônicas da Chl-d, neste caso utilizaremos o metanol, utilizado nas medidas experimentais. Para a determinação das propriedades em meio solvente, primeiramente será utilizado o Modelo Contínuo Polarizável (PCM) [Tomasi, 2004] e posteriormente uma descrição explícita das interações intermoleculares será empregada através do método sequencial-QM/MM [Coutinho and Canuto, 1997, Coutinho et al., 2000, Coutinho and Canuto, 2000], que combina simulações clássicas com cálculos de mecânica quântica.

2 | FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A equação de Schrödinger independente do tempo é fundamental para obter estados estacionários de um sistema atômico ou molecular.

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.1)$$

Embora a equação pareça muito simples, na verdade isso não é assim, ela só é resolvida exatamente para o átomo de hidrogênio e alguns sistemas bem simples. Portanto, precisam ser feitas aproximações para tentar resolvê-la para sistemas mais complexos, como é o caso particular das moléculas. Neste capítulo faremos uma breve introdução aos principais métodos utilizados nesta dissertação.

2.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

Para um sistema (não relativístico) de muitos corpos que possui N núcleos e n elétrons temos o seguinte Hamiltoniano, escrito em unidades atômicas (au) [Szabo and Ostlund, 1996]:

$$\mathcal{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{A<B}^N \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{iA}} \quad (2.2)$$

- $\mathcal{T}_N = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ é o operador de energia cinética dos núcleos, M_A é a massa do núcleo A .
- $\mathcal{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$ é o operador de energia cinética dos elétrons.
- $\mathcal{V}_N = \sum_{A<B}^N \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R}_{AB}}$ é o potencial de interação núcleo–núcleo, Z_A é a carga do núcleo A e $\mathbf{R}_{AB}$ é a distancia entre os núcleos A e B .

- $\mathcal{V}_e = \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}}$ é o potencial de interação elétron–elétron, r_{ij} é a distância entre o elétron i e o j .
- $\mathcal{V}_{e-N} = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$ é o potencial de interação elétron–núcleo.

A resolução da equação 2.1 para esse Hamiltoniano não pode ser feita exatamente, com exceção do átomo de hidrogênio e alguns sistemas simples, portanto é necessário incluir algumas aproximações.

Numa primeira abordagem vamos considerar os núcleos fixos, já que os elétrons apresentam movimentos mais rápidos que os núcleos atômicos. Essa abordagem é conhecida como Aproximação de Born–Oppenheimer (BO) a qual consegue separar o Hamiltoniano 2.2 na soma de dois termos, o Hamiltoniano eletrônico e o nuclear:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{el} + \mathcal{H}^{nuc}, \quad (2.3)$$

onde a parte eletrônica do operador de Hamilton, com as coordenadas $\mathbf{R}$ dos núcleos contidas no termo r_{iA} consideradas como parâmetros, fica:

$$\mathcal{H}^{el} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_e + \mathcal{V}_{e-N} \quad (2.4)$$

E a parte nuclear é:

$$\mathcal{H}^{nuc} = \mathcal{T}_N + \mathcal{V}_N \quad (2.5)$$

Portanto a equação de Schrödinger (2.1) pode ser separada da seguinte maneira:

$$\mathcal{H}^{el} |\psi^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \epsilon^{el}(\mathbf{R}) |\psi^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (2.6)$$

$$(\mathcal{T}_N + \mathcal{U}(\mathbf{R})) |\psi^{nuc}(\mathbf{R})\rangle = \epsilon |\psi^{nuc}(\mathbf{R})\rangle \quad (2.7)$$

onde $\mathcal{U}(\mathbf{R}) = \mathcal{V}_N + \epsilon^{el}(\mathbf{R})$.

Ou seja, quando resolvida a equação de Schrödinger para a parte eletrônica podemos resolver o problema nuclear e portanto o problema inicial. Para solucionar a equação 2.6 precisaremos, no caso geral, outros métodos aproximados que serão discutidos nas próximas seções.

2.2 Método de Hartree–Fock

Um dos primeiros métodos para resolver a equação 2.6 foi o de Hartree–Fock (HF). A ideia do método é escrever a função de onda eletrônica do estado funda-

mental mediante un único determinante de Slater representado com funções spin-orbitais $|\varphi_k(l)\rangle$ linearmente independentes, ou seja:

$$|\psi_0^{el}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Substituindo a função de onda eletrônica 2.8 na equação 2.4 obtemos [Vianna et al., 2004]:

$$\epsilon_0^{el} = \langle \psi_0^{el} | \mathcal{H}^{el} | \psi_0^{el} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{e-N} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n \langle \varphi_i | \mathcal{J}_j - \mathcal{K}_j | \varphi_i \rangle \quad (2.9)$$

- $\mathcal{J}_j$ é o operador de Coulomb devido à repulsão eletrônica.
- $\mathcal{K}_j$ é o operador de Troca e está relacionado com a antissimetria da função de onda.

Minimizando a energia 2.9 pelo método variacional [Roothaan, 1951], utilizando o procedimento dos multiplicadores de Lagrange, obtemos o conjunto de equações de HF:

$$\mathcal{F}_i |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (2.10)$$

Sendo $\mathcal{F}_i = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{e-N} + \sum_{j=1}^n (\mathcal{J}_j - \mathcal{K}_j)$ o chamado operador de Fock. Como o operador de Fock depende explicitamente de $|\varphi\rangle$, a equação 2.10 deve ser resolvida de modo iterativo:

- Escolhemos uma função de onda inicial $|\varphi_i^{inicial}\rangle$.
- Calculamos o operador de Fock correspondente $\mathcal{F}_i$.
- Resolvemos a equação 2.10 para obter uma nova $|\varphi_i^1\rangle$.
- Construimos um novo operador de Fock $\mathcal{F}_i^1$ com a função de onda $|\varphi_i^1\rangle$.
- Continuamos o processo assim por diante até a convergência.

Esse processo iterativo é conhecido como Campo Auto Consistente (SCF – Self-Consistent Field).

A aproximação de Hartree-Fock é dita de campo médio, ou seja, a interação elétron-elétron $\mathcal{V}_e$ do sistema é substituída por um potencial eletrostático médio. A diferença entre a energia exata não relativística com a obtida utilizando o método HF é chamada energia de correlação eletrônica:

$$\epsilon_{corr} = \epsilon_{exata} - \epsilon_{HF} \quad (2.11)$$

Os métodos ab-initio posteriores a HF tentam calcular a energia de correlação eletrônica 2.11, melhorando assim os resultados obtidos pelo método de HF.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos ab-initio se tornam inviáveis para sistemas com um número elevado de elétrons já que a função de onda envolve as coordenadas de cada um deles, o seja $3n$ variáveis. A partir dos trabalhos de Hohenberg e Kohn (HK) [Hohenberg and Kohn, 1964] e de Kohn e Sham (KS) [Kohn and Sham, 1965] surgiu a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) a qual busca representar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ com apenas 3 variáveis para reproduzir a função de onda.

A base da DFT são os teoremas de Hohenberg e Kohn:

Teorema 1 (HK-1): O potencial externo ao que estão sujeitos os elétrons, $\mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r})$, é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho_0(\mathbf{r})$, do estado fundamental.

Teorema 2 (HK-2): A energia do estado fundamental, $\epsilon_0[\rho(\mathbf{r})]$, é mínima para a densidade eletrônica exata.

Neste caso o Hamiltoniano eletrônico é:

$$\mathcal{H}^{el} = \mathcal{T} + \mathcal{V}_e + \mathcal{V}_{ext} \quad (2.12)$$

onde $\mathcal{V}_{ext} = \sum v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ é a soma das contribuições ao potencial $v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ sentido pelo i -ésimo elétron devido à presença dos núcleos.

A energia, escrita como funcional da densidade, fica:

$$\epsilon[\rho] = \mathcal{T}[\rho] + \mathcal{V}_e[\rho] + \mathcal{V}_{ext}[\rho] \quad (2.13)$$

A equação 2.13 pode ser reescrita, segundo KS, explicitando a interação cou-

lombiana entre os elétrons como:

$$\epsilon[\rho] = \mathcal{T}_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \epsilon_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

aqui $\mathcal{T}_0[\rho]$ é o funcional de energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes, $\epsilon_{xc}[\rho]$ é o funcional de energia de *troca-correlação*.

A minimização do funcional 2.14 leva as equações de KS [Koch and Holthausen, 2001, Vianna et al., 2004]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{V}_{eff} \right) |\varphi_i^{KS}\rangle = \epsilon_i^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.15)$$

onde $\mathcal{V}_{eff} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta\epsilon_{xc}[\rho]}{\delta\rho}$.

A solução das equações 2.15 deve ser feita de modo iterativo e autoconsistente já que o termo $\mathcal{V}_{eff}$ depende da densidade eletrônica e esta pela sua vez das autofunções de KS, o seja:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \langle \varphi_i^{KS} | \varphi_i^{KS} \rangle \quad (2.16)$$

- Escolhemos um conjunto de orbitais de KS inicial $|\varphi_i^{inicial}\rangle$.
- Calculamos a densidade eletrônica correspondente $\rho(\mathbf{r})$.
- Resolvemos as equações 2.15 para obter um novo conjunto $|\varphi_i^1\rangle$.
- Construimos uma nova densidade $\rho^1(\mathbf{r})$ com os $|\varphi_i^1\rangle$.
- Continuamos o processo assim por diante até a convergência.

Se o funcional de troca-correlação $\epsilon_{xc}[\rho]$ fora o exato do problema, a energia do estado fundamental calculada pela DFT fora exata também. Mas na prática isso não é assim já que a sua dependência com a densidade eletrônica não é conhecida. Existem varias aproximações feitas para os funcionais de troca-correlação, na obtenção dos resultados dos cálculos quânticos desta dissertação sera usado o B3LYP (Becke, Three-Parameter, Lee-Yang-Parr) que foi utilizado com sucesso no nosso grupo para o estudo da clorofila c_2 [Jaramillo et al., 2011, Cabral et al., 2013].

2.3.1 Funcional híbrido B3LYP

O B3LYP é uma combinação linear de funcionais puros e o termo de troca de HF, daí o nome de funcional híbrido, e está dado por:

$$\epsilon_{xc}^{B3LYP} = a\epsilon_{xc}^{LSDA} + (1 - a)\epsilon_x^{HF} + b\Delta\epsilon_x^{B88} + c\epsilon_c^{LYP} + (1 - c)\epsilon_c^{VWN} \quad (2.17)$$

os parâmetros $a = 0.20$, $b = 0.72$ e $c = 0.81$ foram obtidos mediante ajustes a dados experimentais. ϵ_{xc}^{LSDA} é o funcional de troca-correlação da Aproximação de Densidade Local de Spin, ϵ_x^{HF} é a energia de troca de HF, $\Delta\epsilon_x^{B88}$ é a correção do termo de troca de Becke-88 [Becke, 1988], ϵ_c^{LYP} é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [Lee et al., 1988], ϵ_c^{VWN} é o funcional de correlação local proposto por Vosko, Wilk e Nusair [Vosko et al., 1980].

2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A DFT não permite o estudo de estados excitados já que as hipóteses dos Teoremas de HK são definidas para o estado fundamental. Para resolver essa dificuldade, Runge e Gross (RG) [Runge and Gross, 1984] fizeram uma generalização do primeiro teorema de HK (HK-1) para sistemas dependentes do tempo. Do teorema de RG, o qual estabelece que a densidade eletrônica dependente do tempo $\rho(\mathbf{r}, t)$ determina, num instante qualquer, de maneira única o potencial externo $\mathcal{V}_{ext}(\mathbf{r}, t)$, surgiu a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT – Time Dependent Density Funtional Theory).

O operador Hamiltoniano eletrônico do sistema, para um potencial externo dependente do tempo, é neste caso dependente do tempo:

$$\mathcal{H}^{el}(t) = \mathcal{T} + \mathcal{V}_e + \mathcal{V}_{ext}(t) \quad (2.18)$$

Portanto deve ser resolvida a equação de Schrödinger dependente do tempo, ou seja:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \mathcal{H}(t) |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.19)$$

As energias de excitação são obtidas através da Teoria de Resposta Linear (LRT – Linear Response Theory), conhecendo como o sistema responde a uma pequena perturbação dependente do tempo.

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \left[\frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}) | n \rangle \langle n | \rho(\mathbf{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}') | n \rangle \langle n | \rho(\mathbf{r}) | 0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0) + i\eta} \right] \quad (2.20)$$

A função χ (equação 2.20), chamada de função resposta linear da densidade [Marques and Gross, 2004], mede a mudança de densidade quando é introduzida uma perturbação infinitesimal no potencial externo e os seus polos são as energias de excitação do sistema.

2.4 Modelos Contínuos de Solvente

Na análise de propriedades eletrônicas de moléculas os efeitos de solvente são de grande interesse. Para representar um sistema em solução, é necessária a inclusão de um elevado número de moléculas do solvente, o que faz os cálculos quânticos inviáveis. Portanto foi necessário o desenvolvimento de aproximações com o propósito de agilizar os cálculos computacionais e possibilitar os estudos das moléculas em meios solventes. Entre essas abordagens, os chamados de Modelos Contínuos de Solvente [Kirkwood, 1934, Onsager, 1936, Tapia and Goscinski, 1975], onde o soluto é colocado em uma cavidade inserida em um contínuo dielétrico descrevendo o solvente, figura 2.1, têm sido os mais utilizados.

Figura 2.1: Esquema representativo dos modelos contínuos.

Neste modelo, o momento de dipolo da molécula $\vec{\mu}$ polariza o meio dielétrico que por sua vez cria um campo de reação $\vec{R}$, ver equação 2.21, que modifica o dipolo da molécula, gerando assim um processo autoconsistente chamado Campo de Reação Auto Consistente (SCRF – Self Consistent Reaction Field).

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)\vec{\mu}}{(2\epsilon + 1)r^3} \quad (2.21)$$

onde r é o raio da cavidade assumida esférica.

O Modelo Contínuo Polarizável (PCM – Polarizable Continuum Model), desenvolvido por Tomasi e colaboradores [Tomasi, 2004] é o modelo contínuo mais destacado e apresenta algumas melhorias em relação aos originais:

- A cavidade agora é representada pela interseção de esferas centradas nos átomos da molécula com raios de aproximadamente 20% maior do que o raio de Van der Waals de cada átomo. Assim a forma da cavidade e da molécula são similares.
- Considera a interação eletrostática dada pela geração, por parte do soluto, de uma densidade superficial de cargas na cavidade com o médio dielétrico.

O PCM, representado na figura 2.2, é implementado atualmente utilizando um formalismo de equações integrais [Cancès et al., 1997] que faz com que o método seja muito eficiente computacionalmente.

Figura 2.2: Esquema representativo do Modelo Contínuo Polarizável.

Este método descreve melhor sistemas nos quais predominam interações eletrostáticas entre o momento de dipolo e o meio dielétrico e não as interações específicas entre o soluto e o solvente, tais como ligações de hidrogênio e transferência de carga.

2.5 Método sequencial-QM/MM

Quando os modelos contínuos não descrevem corretamente nosso sistema de estudo ou buscamos melhorar a precisão dos cálculos, precisamos então fazer um tratamento explícito do solvente. Varias aproximações surgiram para

reduzir o número de moléculas explícitas a incluir do meio solvente a fim de manter boa concordância nos resultados. Uma abordagem para resolver esse problema são os métodos híbridos que combinam simulações clássicas com cálculos quânticos, conhecidos como métodos QM/MM.

O método sequencial-QM/MM (s-QM/MM) foi desenvolvido por Canuto e Coutinho [Coutinho and Canuto, 1997, Coutinho et al., 2000, Coutinho and Canuto, 2000] como alternativa aos métodos QM/MM convencionais, separando a simulação clássica da quântica. Isso garante que a simulação clássica esteja convergida antes de iniciar os cálculos quânticos. Além disso permite a escolha de uma pequena quantidade de configurações não correlacionadas, reduzindo assim o número de cálculos de Mecânica Quântica a se realizar, e também a simulação clássica é reutilizável para calcular várias propriedades quânticas .

As simulações clássicas deste trabalho foram feitas no programa *DICE* [Coutinho and Canuto, 2003], desenvolvido no nosso grupo, o qual utiliza o método Monte Carlo e a técnica de amostragem Metropolis [Frenkel and Smit, 2002] numa caixa de simulação cúbica ou em forma de paralelepípedo com condições periódicas de fronteira e se aplica o método das imagens para diminuir os efeitos de borda.

No método Monte Carlo Metropolis as configurações são geradas partindo de uma configuração inicial e selecionando uma molécula i que se movimenta para uma posição aleatória j , se aplica o teste de aceitação do Metropolis para o ensemble em questão, se a nova posição é rejeitada, o sistema é retornado para a configuração anterior.

O teste de aceitação do algoritmo Metropolis vai depender do ensemble desejado, neste caso são possíveis dois tipos de ensembles, a saber, NVT (número de partículas, volume e temperatura fixos) e NPT (número de partículas, pressão e temperatura fixos). No NVT é utilizada a energia U e no NPT a entalpia H no calculo da distribuição de equilíbrio de Gibbs.

Para o NVT uma nova configuração j é aceita imediatamente se $U_j \leq U_i$, caso contrário é sorteado um número aleatório $\xi_i \in [0, 1]$ e comparado com a probabilidade de transição $\rho_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$, se $\xi_i \leq \rho_{ij}$ então é aceita a configuração de outro modo ela é rejeitada.

Para o NPT uma nova configuração j é aceita imediatamente se $H_j \leq H_i$, onde $H_i = U_i + pV_i + NkT\ln(V_i)$ é a entalpia conformacional da configuração i , caso contrário é sorteado um número aleatório $\xi_i \in [0, 1]$ e comparado com a proba-

bilidade de transição $\rho_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$, se $\xi_i \leq \rho_{ij}$ então é aceita a configuração de outro modo ela é rejeitada.

O potencial de interação intermolecular utilizado é uma combinação dos potenciais de Lennard-Jones (representado na figura 2.3) e Coulomb, o seja:

$$U_{ab} = \sum_i^{\text{sob } a} \sum_j^{\text{sob } b} \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (2.22)$$

onde $\sum^{\text{sob } a}$, $\sum^{\text{sob } b}$ é a soma pelos átomos da molécula a, b respetivamente, $e = 18,22 \text{ (Å kcal/mol)}^{1/2}$ é a carga elementar do elétron, $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$, $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ e ε_i , σ_i e q_i são os parâmetros para o átomo i .

O método s-QM/MM tem algumas desvantagens, a principal é que fazendo os cálculos de maneira sequencial, não se considera a polarização do soluto pelo solvente, mas isto pode ser tratado separadamente colocando a priori as cargas calculadas com mecânica quântica (por exemplo mediante o método CHELPG). Nesta dissertação a parte clássica da simulação é feita com o método de Monte Carlo, no ensemble NPT. Apenas valores médios serão reportados já que é um método estocástico e além disso as moléculas são tratadas como rígidas durante a simulação.

Figura 2.3: Representação gráfica do potencial de Lennard-Jones.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo se apresentam os detalhes das simulações realizadas para a obtenção dos resultados deste trabalho, assim como discussões dos resultados. O objetivo como já foi exposto anteriormente na introdução, é a determinação do espectro de absorção da Chl-d. Para isso utilizaremos varias aproximações para a descrição do solvente, neste estudo o metanol. Primeiramente um modelo isolado da molécula será empregado, depois utilizaremos o modelo PCM para a representação do solvente. Como uma outra abordagem, a descrição será feita mediante uma molécula explícita de metanol e por último o método s-QM-MM será utilizado.

3.1 Otimização da geometria

As estruturas em fase gasosa (VAC) e no solvente metanol (MET) da Chl-d foram determinadas fazendo otimizações geométricas com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções base 6-31+G(d), sintetizado B3LYP/6-31+G(d), usando o programa de simulações de cálculos quânticos Gaussian-09 [Frisch and et al., 2009]. Foi utilizado o modelo de solvente contínuo polarizável para os cálculos de otimização da geometria em metanol.

Na figura 3.1 são mostradas as diferenças nas estruturas otimizadas da Chl-d. Pode ser apreciado que a inclusão do meio solvente tem como consequência um pequeno deslocamento da estrutura molecular em relação à estrutura de mínima energia em vácuo, principalmente nas distâncias dos átomos de nitrogênio do anel da clorofila ao átomo de magnésio, tabela 3.1, e alguns ângulos de diedro, tabela 3.2. Os rótulos utilizados para diferenciar os átomos se mostram na figura 3.2.

Figura 3.1: Comparação das geometrias otimizadas da chl-d, isolada e no metanol, calculadas no *Gaussian-09* com o funcional/conjunto de funções base B3LYP/6-31+G(d).

Átomos/dist(Å)	VAC	PCM
N ₁ -Mg	2,036	2,048
N ₂ -Mg	2,073	2,084
N ₃ -Mg	2,019	2,031
N ₄ -Mg	2,152	2,155

Tabela 3.1: Distâncias entre o átomo de magnésio e os nitrogênios na Chl-d.

Átomos/diedro(°)	VAC	PCM
C ₁ -C ₂ -C ₂₃ -H ₇	-177,20	-121,43
C ₁ -C ₂ -C ₂₃ -H ₈	62,40	120,72
C ₁ -C ₂ -C ₂₃ -H ₉	-56,34	-0,30
C ₃ -C ₂ -C ₂₃ -H ₇	2,97	58,60
C ₃ -C ₂ -C ₂₃ -H ₈	-117,40	-59,24
C ₃ -C ₂ -C ₂₃ -H ₉	123,84	179,72

Tabela 3.2: Ângulos dos diedros que apresentaram maiores diferenças.

Cálculos do espectro infravermelho na aproximação harmônica foram realizados para verificar se as geometrias obtidas representavam pontos de mínimo de energia potencial, resultando todas as frequências dos modos normais positivas.

Figura 3.2: Estrutura molecular da Chl-d com os rótulos dos átomos representados, onde Phytol é a cauda $C_{20}H_{45}$

3.1.1 Complexo (Chl-d + MET)

Numa outra aproximação uma molécula de metanol explícita foi agregada à Chl-d para formar assim um complexo, representado como [Chl-d + MET]. A estrutura do complexo foi determinada fazendo a otimização da geometria com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções base 6-31+G(d) no Gaussian-09 .

Na figura 3.3 a estrutura otimizada do complexo é mostrada, nela pode ser observado que o átomo de magnésio da Chl-d sai do plano do anel 0,31 Å e se torna penta-coordenado. A distância calculada para os átomos de magnésio da Chl-d e o oxigênio do metanol (Mg-O) é de 2,135 Å.

Figura 3.3: Geometria otimizada do complexo [Chl-d + MET] calculada no *Gaussian-09* com o nível B3LYP/6-31+G(d).

Semelhante deslocamento do átomo de magnésio foi obtido em simulações quânticas para outras clorofilas e bacterioclorofilas [Linnanto and Korppi-Tommola, 2006, Cabral et al., 2013]. No estudo de Cabral, Coutinho e Canuto da Chl-c₂ [Cabral et al., 2013] o valor médio no solvente metanol foi de 0,38 Å. Além disso, estudos de raios X confirmam isto. No trabalho de Chow, Serlin e Strouse [Chow et al., 1975], obtêm-se que o penta-coordenado átomo de magnésio da Chl-a se deslocou 0,39 Å do plano N₁-N₂-N₃.

3.2 Simulação Monte Carlo usando o programa DICE

Com a intenção de utilizar o método s-QM/MM, foram realizadas simulações pelo método Monte Carlo com o programa DICE. Foi usado 1 molécula de Chl-d e 1800 moléculas de metanol no ensemble NPT em condições normais numa caixa cúbica de lado igual a 50 Å. O campo de forças foi parametrizado usando OPLS-AA [Jorgensen et al., 1996], os valores de ϵ e σ para o átomo de magnésio foram extraídos da referência [Aqvist, 1990].

A geometria da Chl-d empregada para a simulação foi aquela obtida da estrutura de mínima energia do complexo [Chl-d + MET], eliminando a molécula de metanol. As cargas utilizadas para o termo de Coulomb do potencial intermolecular foram calculadas com mecânica quântica mediante o mé-

todo CHELPG [Breneman and Wiberg, 1990] com o nível B3LYP/6-31+G(d) no Gaussian-09. Neste caso o solvente foi descrito pelo método PCM e para o átomo de magnésio obtivemos uma carga $+0,957e$, onde e é a carga do elétron. Este valor está em concordância com aquele obtido em casos anteriores, por exemplo $0,901e$ para a Chl-a calculado mediante B3LYP/6-31G(d) na referência [Karki and Roccatano, 2011].

Primeiramente se executou uma etapa de termalização de 1×10^5 passos de Monte Carlo (MCS) por molécula seguido do estágio de média o qual levou 2×10^5 MCS por molécula. Na figura 3.4 é mostrado o histograma de variação da densidade ao longo da simulação no DICE onde se evidencia que a densidade média foi de $0,778 \text{ g/cm}^3$ o que está em concordância com o valor experimental para o metanol ($0,787 \text{ g/cm}^3$) que é a molécula predominante na caixa (1800 MET : 1 Chl-d).

Figura 3.4: Distribuição da densidade da mistura de Chl-d e metanol líquido ao longo da simulação.

Conhecemos da otimização do complexo [Chl-d + MET], figura 3.3, que a distância entre os átomos de magnésio da Chl-d e o átomo de oxigênio do metanol é $2,135 \text{ \AA}$. A modo de comparação foram geradas 100 configurações da molécula de metanol mais próxima ao átomo de magnésio da Chl-d, a superposição delas é mostrada na figura 3.5, obtendo em média uma separação entre estes átomos de $2,140 \text{ \AA}$, um valor apenas de $0,005 \text{ \AA}$ maior do que o valor otimizado para o complexo.

Figura 3.5: Superposição de 100 configurações da molécula de metanol mais próxima ao átomo de magnésio da Chl-d.

O número de coordenação do magnésio é obtido analisando a função de distribuição radial de pares (RDF) entre o átomo mais próximo do magnésio nas moléculas do solvente. Já que se trata de somente um átomo, se pode utilizar uma distribuição esférica. Neste trabalho o átomo mais próximo do magnésio é o oxigênio do metanol caracterizando uma interação do tipo $\text{Mg}^+ - \text{O}^-$. Normalmente se espera que o magnésio das clorofilas em solução seja penta ou hexa coordenado [Linnanto and Korppi-Tommola, 2006], na figura 3.6 a RDF entre o átomo de magnésio da Chl-d e o oxigênio do metanol é mostrada.

O primeiro pico começa em 1,75 Å e finaliza em 2,85 Å com o máximo valor em 2,15 Å. A integração da RDF(Mg-O) até 2,85 Å resulta em um número de coordenação de 1 molécula de metanol. Isso somado à coordenação com os quatro nitrogênios do anel da Chl-d, dá como resultado que o magnésio seja penta-coordenado como obtido mediante cálculos quânticos para o complexo [Chl-d + MET].

As camadas de solvatação usualmente se selecionam da análise da RDF entre o centro de massa (CM) do soluto e o CM das moléculas do solvente. No caso da Chl-d, que é uma molécula alongada, para a delimitação das camadas de solvatação será empregada a função de distribuição de mínima distância (MDDF), como recomendado na referência [Georg et al., 2007].

Figura 3.6: Função de distribuição radial (RDF) entre o átomo de magnésio da Chl-d e o oxigênio do metanol.

A primeira camada de solvatação neste estudo é calculada pela integral da função de MDDF, mostrada na figura 3.7, sob o primeiro pico que na nossa simulação vai desde 1,45 Å até 3,95 Å. Esta primeira camada de solvatação contém 78 moléculas de metanol.

Figura 3.7: MDDF entre a Chl-d e as moléculas de metanol.

Para a posterior aplicação de cálculos de mecânica quântica foram selecionadas 100 configurações compostas de uma molécula de Chl-d e as 900 molé-

culas de metanol mais próximas. A seleção dessas 100 configurações foi para garantir uma correlação estatística inferior ao 15%, o que garante a convergência estatística dos resultados.

Em primeira aproximação será utilizada a metodologia ASEC (Average Solvent Electrostatic Configuration) [Coutinho et al., 2007] onde o solvente é descrito numa abordagem eletrostática, ou seja, as moléculas do solvente são tratadas como cargas pontuais localizadas nos sítios atômicos. Na figura 3.8 é mostrada a configuração do ASEC utilizada.

Figura 3.8: Configuração do ASEC gerado com 900 moléculas de metanol representadas pelas cargas pontuais de seus átomos.

Uma descrição mais completa do solvente será feita posteriormente considerando uma parte das moléculas do solvente como explícitas. Como a primeira camada de solvatação tem 78 moléculas o que inviável desde o ponto de vista dos cálculos de mecânica quântica, somente utilizaremos 20 moléculas explícitas de metanol e o resto como fundo eletrostático representado por cargas pontuais. Neste caso 100 cálculos quânticos são realizados, na figura 3.9 se apresenta uma das configurações utilizadas, nomeadas como [Chl-d + 20 MET + 880 CP].

Figura 3.9: Uma das configurações empregadas para descrever o solvente com 20 moléculas explícitas de metanol e 880 representadas por cargas pontuais de seus átomos. As moléculas explícitas de metanol são representadas na cor amarela.

3.3 Cálculo do espectro de absorção da Chl-d

Os cálculos dos espectros de absorção da Chl-d foram baseados na teoria do funcional da densidade em sua forma dependente do tempo. Novamente se utilizou o funcional/conjunto de funções base B3LYP/6-31+G(d).

Sendo obtidos na região do espectro visível os espectros de absorção para a Chl-d mostrados na figura 3.10 mediante diferentes aproximações:

- Molécula isolada
- Uso do modelo PCM para representar o solvente
- Inclusão de apenas uma molécula explícita de metanol, ou seja, o complexo [Chl-d + MET]
- Utilização do ASEC para representar apenas a parte eletrostática das interações da Chl-d com o solvente
- Inclusão de 20 moléculas explícitas de metanol e 880 representadas por

cargas pontuais [Chl-d + 20 MET + 880 CP] (como descrito no item anterior)

Pode ser observado na figura 3.10 que a inclusão do meio solvente traz como consequência um deslocamento do espectro de absorção, em relação ao da Chl-d isolada, para a região do vermelho (red shift). O referido deslocamento foi inferior a 35 nm para as bandas Q e 40 nm para a banda de Soret [Stockett et al., 2015], na tabela 3.3 os valores correspondentes aos máximos das convoluções do espectro são mostrados. A melhor concordância com os valores experimentais foi obtida mediante a inclusão de 20 moléculas explícitas de solvente, [Chl-d + 20 MET + 880 CP].

Figura 3.10: Comparação dos espectros de absorção da Chl-d obtidos a partir dos resultados teóricos mediante diferentes aproximações, convoluídos por Lorentzianas. As larguras de linha individuais estão no intervalo desde 18 nm até 25 nm.

Aproximação	Banda Q_y		Soret I		Soret II	
	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)
VAC	605	2,05	399	3,11	338	3,67
PCM	630	1,97	422	2,94	354	3,50
Chl-d + MET	607	2,04	406	3,05	342	2,63
Chl-d + MET + PCM	634	1,96	425	2,92	358	3,46
ASEC	624	1,97	420	2,95	359	3,45
Chl-d + 20 MET + 880 CP	640	1,94	438	2,83	376	3,30
Experimental	697	1,78	455	2,72	400	3,10

Tabela 3.3: Valores dos máximos das convoluções dos espectros mostrados na figura 3.10 e os correspondentes valores experimentais extraídos da referência [Li et al., 2012].

A intensidade relativa da banda Q_y aumenta com a inclusão do solvente o que é compatível com o resultado experimental embora a banda calculada seja ainda menos intensa que a banda de Soret. O seu máximo obtido em 640 nm difere do experimental por 57 nm, o que nesta região do espectro é uma diferença relativamente pequena de 0,16 eV. Uma descrição melhor é obtida para as duas bandas de Soret cujas diferenças entre os valores calculado e experimental são de 17 nm e 24 nm. Mas note que isto corresponde a desvios de 0,11 eV e 0,20 eV, respectivamente. Portanto, a diferença entre o resultado calculado no modelo [Chl-d + 20 MET + 880 CP] é um desvio geral da ordem 0,11-0,20 eV.

As bandas Q do espectro de absorção da Chl-d envolvem transições desde os orbitais moleculares:

o que concorda com o esquema de 4-orbitais de Gouterman [Gouterman, 1961, Ceulemans et al., 1986]. O antigo esquema de Gouterman descreve qualitativamente a banda Q , como foi obtido no nosso grupo no estudo da clorofila c_2 [Jaramillo et al., 2011], mas não a banda de Soret. Na banda de Soret o esquema é mais complexo e também aparecem envolvidos os orbitais HOMO - 5, HOMO - 2, LUMO + 2 e LUMO + 3.

Na figura 3.11 são mostrados os orbitais participantes das transições eletrônicas. Podemos observar que a cauda da Chl-d não participa desses orbitais. Portanto propomos um modelo simplificado da molécula de Chl-d (nomeado Chl^S-d) saturando a cauda (phytyl na figura 3.2) com um grupo metil. Assim teríamos um sistema menor comparado à molécula original e passamos de 135 átomos na Chl-d a somente 83 na Chl^S-d, levando a uma consequente diminuição do custo computacional. Com isto poderíamos fazer uma abordagem que utilize um número maior de moléculas explícitas de solvente.

Figura 3.11: Orbitais envolvidos nas transições eletrônicas.

3.4 Modelo simplificado da Chl-d

Como dito no item anterior, foi utilizado um modelo simplificado da Chl-d para reproduzir o espectro de absorção. A estrutura molecular da Chl^S-d é representada na figura 3.12.

Figura 3.12: Estrutura molecular da Chl^S-d.

Com o intuito de verificar se com a simplificação da Chl-d introduz, ou não, mudanças significativas em relação ao espectro de absorção da Chl-d, o espectro de absorção da Chl^S-d foi recalculado. Para fazer esses cálculos quase as mesmas aproximações descritas na seção 3.3 foram utilizadas, o seja:

- Molécula isolada
- Uso do modelo PCM para representar o solvente
- Inclusão de apenas uma molécula explícita de metanol, ou seja, o complexo [Chl^S-d + MET]
- Utilização do ASEC para representar apenas a parte eletrostática das interações da Chl^S-d com o solvente

A geometria foi reotimizada usando novamente DFT (B3LYP/6-31+G(d)), para a fase gasosa, com a representação do metanol com o modelo PCM e mediante a inclusão de apenas uma molécula explícita de metanol [Chl^S-d + MET].

Para os cálculos de mecânica molecular no programa DICE foi empregada a estrutura de mínima energia do sistema [$\text{Chl}^S\text{-d}$ + MET], mostrada na figura 3.13.

Figura 3.13: Geometria otimizada no Gaussian-09 com B3LYP/6-31+G(d) do complexo [$\text{Chl}^S\text{-d}$ + MET].

Na simulação no DICE se utilizou 1 molécula de $\text{Chl}^S\text{-d}$ e 1500 de metanol numa caixa cúbica de 47 Å de lado. A etapa de termalização e o estágio de média levaram a mesma quantidade de passos de Monte Carlo por molécula que a simulação para a Chl-d (veja a seção 3.2), 1×10^5 e 2×10^5 respectivamente.

Com a utilização de TD-DFT (mediante o funcional/funções base B3LYP/6-31+G(d)) foram calculados os espectros de absorção para a $\text{Chl}^S\text{-d}$ utilizando as abordagens descritas acima. No caso do ASEC, foram geradas 100 configurações contendo o soluto ($\text{Chl}^S\text{-d}$) e as 900 moléculas de solvente (MET) mais próximas representadas pelas cargas pontuais do seus átomos.

Na figura 3.14 se apresentam as comparações dos resultados calculados para os espectros de absorção da $\text{Chl}^S\text{-d}$ com os obtidos anteriormente para a Chl-d (figura 3.10). Na tabela 3.4 são mostradas as posições dos máximos das convoluções dos espectros mostrados na figura 3.14 tanto para a $\text{Chl}^S\text{-d}$ quanto para a Chl-d . Pode ser apreciado que não existem diferenças significativas entre ambos os espectros da $\text{Chl}^S\text{-d}$ e a Chl-d para cada uma das aproximações na representação do meio solvente empregadas.

Este resultado senta as bases para, em cálculos quânticos futuros, incluir um número maior de moléculas explícitas no modelo simplificado de Chl-d para a obtenção do espectro de absorção.

Figura 3.14: Comparação do espectro de absorção obtido por diferentes aproximações da $\text{Chl}^S\text{-d}$ e a Chl-d .

Aproximação	Banda		$\mathcal{Q}_y$		Soret I		Soret II	
	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)
VAC (Chl-d)	605	2,05	399	3,11	338	3,67		
VAC ($\text{Chl}^S\text{-d}$)	604	2,05	398	3,12	338	3,67		
PCM (Chl-d)	630	1,97	422	2,94	354	3,50		
PCM ($\text{Chl}^S\text{-d}$)	629	1,97	422	2,94	352	3,52		
$\text{Chl-d} + \text{MET}$	607	2,04	406	3,05	342	2,63		
$\text{Chl}^S\text{-d} + \text{MET}$	606	2,05	406	3,05	343	2,61		
ASEC (Chl-d)	624	1,97	420	2,95	359	3,45		
ASEC ($\text{Chl}^S\text{-d}$)	626	1,98	421	2,94	360	3,44		
Experimental	697	1,78	455	2,72	400	3,10		

Tabela 3.4: Valores dos máximos das convoluções dos espectros mostrados na figura 3.14 para a Chl-d e $\text{Chl}^S\text{-d}$ e os correspondentes valores experimentais extraídos da referência [Li et al., 2012].

3.5 Caracterização dos modos normais de vibração

Uma outra técnica espectroscópica amplamente empregada é a espectroscopia Raman, que é uma técnica de espalhamento de luz e dá informações sobre os

modos vibracionais do sistema. Existem na literatura medidas experimentais do espectro Raman da Chl-d a 77 K em metanol e cálculos teóricos usando DFT onde a cauda é suprimida [Cai et al., 2002, Chen et al., 2004]. Neste trabalho faremos uma caracterização dos modos normais de vibração mediante o cálculo do espectro Raman da Chl-d completa, ou seja sem supressão da cauda, em fase gasosa.

A molécula de Chl-d contém 135 átomos e portanto tem 399 modos normais de vibração. Para caracterizar estes modos o espectro Raman foi calculado empregando DFT (B3LYP/6-31G(d,p)). Nos cálculos aproximados com DFT, devido à anarmonicidade do potencial, obtemos frequências de vibração maiores que as observadas experimentalmente [Borowski, 2012]. Devido a isso, métodos de escalamento tem sido desenvolvidos e estes utilizam os chamados fatores de escala, que são obtidos por ajustes de mínimos quadrados dos cálculos teóricos e os obtidos experimentalmente. Os diferentes fatores de escala utilizados nesta dissertação foram os recomendados por Chen e coautores na referência [Chen et al., 2004]:

- 0.962 para os modos νCH (CH_3)
- 0.940 para os modos νCO ($\text{C}=\text{O}$)
- 0.980 para os modos νCC e dobramentos CH_3

onde νXY representa um alongamento dos átomos X e Y.

Na figura 3.15 se mostra a convolução do espectro na faixa dos 2800–3200 cm^{-1} .

Figura 3.15: Espectro Raman da Chl-d calculado a partir de DFT no intervalo 2800–3200 cm^{-1} convoluído com Lorentzianas e uma largura de linha de 10 cm^{-1} .

A caracterização dos modos normais no intervalo 2800–3200 cm^{-1} são mostradas na tabela 3.5.

DFT ^a	DFT ^b	Exp ^c	Atribuições
2985	3001	3001	8 ² CH ₃ ν CH
2916	2932	–	3 ¹ CHO, 8 ² CH ₃ ν CH
2910	2926	2938	12 ¹ CH ₃ ν CH
2908	2924	–	7 ¹ CH ₃ ν CH
2896	2923	2938	2 ¹ CH ₃ ν CH
2819	2814	–	3 ¹ CHO ν CH

Tabela 3.5: Frequências vibracionais dos modos normais (em cm^{-1}) na faixa de 2800–3200 cm^{-1} e as seus correspondentes atribuições, os rótulos dos átomo da Chl-d foram mostrados anteriormente na figura 3.2.

a – este trabalho

b – calculado mediante DFT (B3LYP/6–31G(d)) na referência [Chen et al., 2004].

c – medido a 77 K na referência [Chen et al., 2004].

Na figura 3.16 se mostra a convolução do espectro Raman na faixa 1000–1800 cm^{-1} e as diferentes atribuições para os modos normais neste intervalo são mostradas na tabela 3.6.

Figura 3.16: Espectro Raman da Chl-d calculado a partir de DFT no intervalo 1000–1800 cm^{-1} convoluído com Lorentzianas e uma largura de linha de 10 cm^{-1} .

No foram encontradas atividades Raman na região de 1800–2800 cm^{-1} e as intensidades para frequências menores de 1000 cm^{-1} eram muito baixas e não foram analisadas.

DFT ^a	DFT ^b	Exp ^c	Atribuições
1681	1717	1743	17^3CO_2 νCO
1676	1704	1718	13^3CO_2 , 13^1C=O νCO
1647	1663	1659	3^1CHO νCO
1612	1652	1654	$\nu\text{C}_4\text{C}_5$, $\nu\text{C}_{10}\text{C}_{11}$, $\nu\text{C}_{15}\text{C}_{16}$, $\nu\text{C}_{19}\text{C}_{20}$
1590	1610	1610	$\nu\text{C}_4\text{C}_5$, $\nu\text{C}_7\text{C}_8$, $\nu\text{C}_{15}\text{C}_{16}$, $\nu\text{C}_{19}\text{C}_{20}$
1561	1554	1554	$\nu\text{C}_2\text{C}_3$, $\nu\text{C}_2\text{C}_3$, $\nu\text{C}_{10}\text{C}_{11}$, $\nu\text{C}_{14}\text{C}_{15}$
1527	1532	1533	$\nu\text{C}_1\text{C}_{20}$, $\nu\text{C}_9\text{C}_{10}$, $\nu\text{C}_{15}\text{C}_{16}$
1500	1505	1493	$\nu\text{C}_1\text{C}_{20}$, $\nu\text{C}_5\text{C}_6$, $\nu\text{C}_{12}\text{C}_{13}$ e $\sigma(8^1, 8^2, 12^1)$
1463	1462	1456	$(3^1 + 10 + 5)\delta(\text{CH})$, $\sigma(2^1, 12^1)$
1435	1442	1435	$(3^1)\delta(\text{CH})$, $\sigma(7^1, 12^1)$, $\nu\text{C}_8\text{C}_9$, $\nu\text{C}_{13}\text{C}_{14}$, $\nu\text{C}_{19}\text{C}_{20}$
1405	1408	1402	$(5 + 20)\delta(\text{CH})$, $\sigma(8^1, 8^2)$
1399	1395	1378	$(5 + 10 + 20)\delta(\text{CH})$, $\sigma(7^1, 8^1, 18^1)$, $\nu\text{N}_1\text{C}_1$
1356	1345	1350	$(5 + 10 + 20)\delta(\text{CH})$, $\sigma(7^1, 8^1, 8^2, 17^1, 18^1)$, $\nu\text{N}_1\text{C}_4$
1314	1319	1309	$(10 + 17 + 18 + 20)\delta(\text{CH})$, $\sigma(8^1, 17^1, 18^1)$
1208	1215	1213	$(5 + 10 + 13^2 + 17 + 18 + 20)\delta(\text{CH})$, $\nu\text{C}_6\text{C}_7$, $\nu\text{C}_8\text{C}_9$
1053	1069	1065	$\sigma(7^1, 8^2)$

Tabela 3.6: Frequências vibracionais dos modos normais (em cm^{-1}) na faixa de 1000–1800 cm^{-1} e as seus correspondentes atribuições, os rótulos dos átomos da Chl-d foram mostrados anteriormente na figura 3.2.

a – este trabalho

b – calculado mediante DFT (B3LYP/6–31G(d)) na referência [Chen et al., 2004].

c – medido a 77 K na referência [Chen et al., 2004].

ν – alongamentos, σ – dobramentos, δ – dobramentos no plano.

CONCLUSÕES

O objetivo fundamental desta dissertação foi o estudo do espectro de absorção da clorofila d incluindo efeitos de solvente. Para lograr esse objetivo o espectro de absorção foi calculado utilizando TD-DFT para diferentes aproximações na descrição do solvente, modelos contínuos, discretos e moléculas explícitas. O modelo empregado para a descrição do solvente foi inicialmente o PCM e posteriormente para as descrições discreta e explícita se utilizou o método sequencial-QM/MM que combina tratamento estatístico, mediante o método Monte Carlo, e posteriormente cálculos quânticos.

Com os cálculos clássicos no programa DICE, como primeira etapa do método s-QM/MM, encontramos que a densidade média ao longo da simulação da molécula de Chl-d imersa nas 1800 moléculas de metanol estava em boa concordância com o valor experimental para o metanol líquido. Além disso, comprovamos mediante a função de distribuição radial de pares que efetivamente, como obtido na otimização do complexo [Chl-d + MET], o átomo de magnésio tinha coordenação cinco. A distância obtida pela simulação Monte Carlo para a separação média entre o átomo de magnésio da Chl-d e o oxigênio do metanol é essencialmente a mesma que aquela obtida por otimização de geometria para o complexo.

Observando as convoluções dos espectros calculados, concluímos que o solvente deslocou as bandas de absorção para o vermelho comparado à molécula isolada. A abordagem de solvente que apresentou o melhor concordância com respeito aos valores experimentais foi a inclusão de 20 moléculas explícitas de metanol e 880 como fundo eletrostático representadas como as cargas pontuais de seus átomos. De um modo geral neste caso a diferença entre as bandas calculadas e experimentais é de 0,11–0,20 eV.

Um modelo simplificado para a Chl-d foi proposto baseado na localização dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas do espectro da Chl-d. Foi comprovado que a simplificação da Chl-d não levou a diferenças sig-

nificativas entre o espectro de absorção calculado para a Chl-d e o calculado para a Chl^S-d. Isto pode ser usado em cálculos quânticos futuros para incluir um maior número de moléculas explícitas na descrição do meio solvente e possivelmente seja uma descrição com melhor acurácia numérica.

Como complementação foi calculado o espectro Raman da Chl-d em fase gasosa no intervalo de 1000 – 3200 cm^{-1} utilizando DFT, mais especificamente B3LYP/6-31G(d,p) e foram caracterizados alguns dos 399 modos normais de vibração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Aqvist, 1990] Aqvist, J. (1990). Ion-water interaction potentials derived from free energy perturbation simulations. *J. Phys. Chem.*, 94:8021–8024.
- [Becke, 1988] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 36(6):3098–3100.
- [Borowski, 2012] Borowski, P. (2012). An evaluation of scaling factors for multiparameter scaling procedures based on dft force fields. *J. Phys. Chem. A*, 116:3866–3880.
- [Breneman and Wiberg, 1990] Breneman, C. M. and Wiberg, K. B. (1990). Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comp. Chem.*, 11(3):361–373.
- [Cabral et al., 2013] Cabral, B. J. C., Coutinho, K., and Canuto, S. (2013). Born-oppenheimer molecular dynamics and electronic properties of chlorophyll-c2 in liquid methanol. *Journal of Chemical Physics*, 138:225102.
- [Cai et al., 2002] Cai, Z.-L., Zeng, H., Chen, M., and Larkum, A. W. (2002). Raman spectroscopy of chlorophyll d from *acaryochloris marina*. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1556:89–91.
- [Cancès et al., 1997] Cancès, E., Mennucci, B., and Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J. Chem. Phys.*, 107(8):3032–3041.
- [Ceulemans et al., 1986] Ceulemans, A., Oldenhof, W., Gorller-Walrand, C., and Vanquickenborne, L. G. (1986). Gouterman’s ‘four-orbital’ model and the mcd spectra of high-symmetry metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(6):1155–1163.
- [Chen and Blankenship, 2011] Chen, M. and Blankenship, R. E. (2011). Expanding the solar spectrum used by photosynthesis. *Trends in Plant Science*, 16(8):427–431.
- [Chen et al., 2004] Chen, M., Zeng, H., Larkum, A. W., and Cai, Z.-L. (2004). Raman properties of chlorophyll d, the major pigment of *acaryochloris marina*: studies using both raman spectroscopy and density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:527–534.

- [Chow et al., 1975] Chow, H.-C., Serlin, R., and Strouse, C. E. (1975). Crystal and molecular structure and absolute configuration of ethyl chlorophyllide a-dihydrate. model for the different spectral forms of chlorophyll a. *J. Am. Chem. Soc.*, 97(25):7230–7237.
- [Coutinho and Canuto, 1997] Coutinho, K. and Canuto, S. (1997). Solvent effects from a sequential monte carlo – quantum mechanical approach. *Adv. Quantum Chem.*, 28:89–105.
- [Coutinho and Canuto, 2000] Coutinho, K. and Canuto, S. (2000). Solvent effects in emission spectroscopy: A monte carlo quantum mechanics study of the $n \leftarrow \pi^*$ shift of formaldehyde in water. *J. Chem. Phys.*, 113(20):9132–9139.
- [Coutinho and Canuto, 2003] Coutinho, K. and Canuto, S. (2003). DICE: A monte carlo program for molecular liquid simulation, version 2.9. *University of São Paulo, Brazil*.
- [Coutinho et al., 2000] Coutinho, K., Canuto, S., and Zerner, M. (2000). A monte carlo-quantum mechanics study of the solvatochromic shifts of the lowest transition of benzene. *J. Chem. Phys.*, 112(22):9874–9880.
- [Coutinho et al., 2007] Coutinho, K., Georg, H., Fonseca, T., Ludwig, V., and Canuto, S. (2007). An efficient statistically converged average configuration for solvent effects. *Chemical Physics Letters*, 437:148–152.
- [Frenkel and Smit, 2002] Frenkel, D. and Smit, B. (2002). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2nd edition.
- [Frisch and et al., 2009] Frisch, M. J. and et al. (2009). Gaussian–09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [Georg et al., 2007] Georg, H. C., Coutinho, K., and Canuto, S. (2007). Solvent effects on the uv-visible absorption spectrum of benzophenone in water: A combined monte carlo quantum mechanics study including solute polarization. *J. Chem. Phys.*, 126:034507.
- [Gouterman, 1961] Gouterman, M. (1961). Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6:138–163.
- [Hohenberg and Kohn, 1964] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physics Review*, 136(3B):864–871.
- [Jaramillo et al., 2011] Jaramillo, P., Coutinho, K., Cabral, B. J., and Canuto, S. (2011). Explicit solvent effects on the visible absorption spectrum of a photosynthetic pigment: Chlorophyll- c_2 in methanol. *Chemical Physics Letters*, 516:250–253.
- [Jorgensen et al., 1996] Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., and Tirado-Rives, J. (1996). Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(45):11225–11236.

- [Karki and Roccatano, 2011] Karki, K. and Roccatano, D. (2011). Molecular dynamics simulation study of chlorophyll a in different organic solvents. *J.Chem.TheoryComput.*, 7(4):1131–1140.
- [Kirkwood, 1934] Kirkwood, J. G. (1934). Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. *J. Chem. Phys.*, 2(7):351–361.
- [Koch and Holthausen, 2001] Koch, W. and Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley–VCH Verlag GmbH, second edition.
- [Kohn and Sham, 1965] Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physics Review*, 140(4A):1133–1138.
- [Larkum and Kuhl, 2005] Larkum, A. W. and Kuhl, M. (2005). Chlorophyll d: the puzzle resolved. *Trends in Plant Science*, 10(8):355–357.
- [Lee et al., 1988] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the colic-salvetti correlation-energy into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785–789.
- [Li et al., 2012] Li, Y., Scales, N., Blankenship, R. E., Willows, R. D., and Chen, M. (2012). Extinction coefficient for red-shifted chlorophylls: Chlorophyll d and chlorophyll f. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1817:1292–1298.
- [Linnanto and Korppi-Tommola, 2006] Linnanto, J. and Korppi-Tommola, J. (2006). Quantum chemical simulation of excited states of chlorophylls, bacteriochlorophylls and their complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:663–687.
- [Manning and Strain, 1943] Manning, W. and Strain, H. (1943). Chlorophyll d, a green pigment of red algae. *J. Biol. Chem.*, 151:1–19.
- [Marques and Gross, 2004] Marques, M. and Gross, E. (2004). Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55(1):427–455.
- [Miyashita et al., 1996] Miyashita, H., Ikemoto, H., Kurano, N., Adachi, K., Chihara, M., and Miyachi, S. (1996). Chlorophyll d as a major pigment. *Nature*, 383:402.
- [Onsager, 1936] Onsager, L. (1936). Electric moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 58(8):1486–1493.
- [Roothaan, 1951] Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2):69–89.
- [Runge and Gross, 1984] Runge, E. and Gross, E. K. U. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52(12):997–1000.

- [Stockett et al., 2015] Stockett, M. H., Musbat, L., Kjaer, C., Houmøller, J., Toker, Y., Rubio, A., Milne, B. F., and Nielsen, S. B. (2015). The solet absorption band of isolated chlorophyll a and b tagged with quaternary ammonium ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:25793–25798.
- [Szabo and Ostlund, 1996] Szabo, A. and Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, New York, USA.
- [Tapia and Goscinski, 1975] Tapia, O. and Goscinski, O. (1975). Self-consistent reaction field theory of solvent effects. *Mol. Phys.*, 29(6):1653–1661.
- [Tomasi, 2004] Tomasi, J. (2004). Thirty years of continuum solvation chemistry: a review, and prospects for the near future. *Theor. Chem. Acc.*, 112:184–203.
- [Vianna et al., 2004] Vianna, J. D. M., Fazzio, A., and Canuto, S. (2004). *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física.
- [Vosko et al., 1980] Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusai, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200–1211.