

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

ANNA KAROLYNA MACIEIRA SILVA GOMES

ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS EXCITADOS DE PORFIRINAS DA
FAMÍLIA DAS OXOCLORINAS

Rio de Janeiro
2020

ANNA KAROLYNA MACIEIRA SILVA GOMES

**ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS EXCITADOS DE PORFIRINAS DA FAMÍLIA
DAS OXOCLORINAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção de diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Messias Cardozo

Rio de Janeiro
2020

Estudo Teórico dos Estados Excitados de Porfirinas da Família das Oxoclorinas

Anna Karolyna Macieira Silva Gomes

Orientador: Thiago Messias Cardozo

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção de diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Dr. Thiago Messias Cardozo

Instituto de Química – UFRJ

Dra. Nanci Câmara de Lucas Garden

Instituto de Química – UFRJ

Dr. Márcio Soares Pereira

Instituto de Ciências Exatas – UFRRJ

“To understand the actual world as it is, not as we should wish it to be, is the beginning of wisdom”.

Bertrand Russell, Mortals and Others.

Agradecimentos

Agradeço aos meus familiares, por de uma maneira ou de outra terem me incentivado a seguir o caminho que escolhi. À minha mãe Valéria, por me ensinar que devemos fazer o que gostamos. Ao meu pai Luiz Carlos, por me mostrar a importância dos estudos e à minha madrastra Karla, por sempre me estimular a buscar cada vez mais.

Agradeço também a todos os meus professores, desde a alfabetização até a graduação, pois sem o esforço conjunto com certeza não teria chegado até aqui. Em especial, agradeço ao professor Thiago Messias Cardozo pelos ensinamentos na disciplina de Quântica, pela paciência e pela orientação neste trabalho. Além disso, gostaria de agradecer aos professores Alexandre Braga da Rocha e Ricardo Rodrigues de Oliveira Júnior por despertarem meu interesse pela Química Computacional.

Aos amigos que adquiri no ensino técnico: Tainara Ferreira, por ter confiado em mim e com seu jeito irônico ter sempre conseguido me alegrar e me fazer continuar. Ao Bruno Ferreira, pela paciência para aturar as viagens de volta para casa, enquanto eu estudava e tentava forçá-lo a fazer isso comigo.

Aos amigos que ganhei na universidade: Amanda Dornela, que conheci desde o primeiro dia e me acompanha desde então. Sou muita grata por ter te conhecido logo de cara para poder aproveitar ao máximo a sua amizade, muito obrigada por todas as palavras de motivação. À Gabriela Camargo, que também me acompanha desde o início, agradeço pelo seu instinto de mãezona, responsável por botar meus pés no chão e tentar me colocar na direção certa. Aos meus colegas de 2015.1: Andrew, Isabela, Amir, Matheus, Lucas, Sildmar, Jéssica. Ao Guilherme Rabelo que sempre me acolheu com palavras gentis nos momentos que mais precisei. Ao Marcos Aurélio, que apesar de usar a grosseria como demonstração de afeto, sempre esteve disposto a me escutar e me ajudar. Aos meus veteranos, que sempre estiveram lá para me aconselhar: Roger, Júlio, Kléber, Igor, Rodolfo.

Aos meus colegas de laboratório por toda a ajuda no desenvolvimento deste trabalho e aos integrantes do grupo de quarta: Mariana Casal, que me ensinou desde comandos básicos de terminal, até como lidar com inseguranças e a como dizer “não”. Muito obrigada por tudo que me ensinou e continua a me ensinar. Ao Rafael Souza, que além de sempre me escutar, me ajudar a lidar com o computador, com programas, normas ABNT, exercícios de programação e questões de matemática, teve que aguentar o caos que é conviver comigo diariamente em um laboratório pequeno. Peço desculpas por todas as vezes que te impedi de trabalhar. Ao Mayk Caldas, que não se encaixa muito bem no quesito colega de laboratório, mas esteve presente durante o desenvolvimento deste trabalho, agradeço pelo incentivo e por todas as vezes que tentou me manter calma em meio aos prazos.

Aos professores Marco Antônio Chaer do Nascimento e Itamar Borges pelo suporte computacional.

Ao Arthur Graf e Adrien Chauvet da universidade de Sheffield pela ideia do projeto, dados experimentais e por todas as discussões.

Por fim, peço perdão caso tenha esquecido de alguém.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS EXCITADOS DE PORFIRINAS DA FAMÍLIA DAS OXOCLORINAS

ALUNA: Anna Karolyna Macieira Silva Gomes

ORIENTADOR: Dr. Thiago Messias Cardozo. DFQ – Instituto de Química – UFRJ.

DATA DA DEFESA: 27/01/2020

PALAVRAS-CHAVE: Porfirinas, Oxoclorinas, Estados Excitados, TD-DFT.

Porfirinas contendo diferentes substituintes, denominadas OEP-RL, 2-oxoclorina, 2,13-dioxoclorina, RL-2,18-dioxoclorina, foram estudadas no intuito de elucidar suas propriedades fotofísicas. As geometrias otimizadas foram obtidas a nível DFT utilizando o funcionais B3LYP e a base def2-SV(P). As energias de excitação e a força do oscilador foram obtidas com este mesmo funcional e com a base def2-SVPD. Posteriormente, a análise das transições eletrônicas foi realizada com os NTOs (*Natural Transition Orbitals*) gerados com o programa TheoDore indicando que as transições mais intensas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. As absorções apresentam um desvio de aproximadamente 50 nm para menores comprimentos de onda em relação aos dados experimentais para a banda mais intensa. Entretanto, o perfil do espectro de absorção é consistente com o observado experimentalmente. Curvas de energia potencial ao longo de distorções das moléculas foram geradas a fim de esclarecer o possível mecanismo de desativação destas moléculas. Porém, até o presente momento não se encontrou um caminho não radiativo que leve ao estado fundamental.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon

Aluno: _____ Orientador: _____

Assinatura

Assinatura

Lista de Figuras

- Figura 1** Espectro de absorção da $\alpha,\beta,\delta,\gamma$ -tetrafenilporfina. **3**
- Figura 2** Orbitais moleculares da porfina desprotonada. **4**
- Figura 3** Estrutura molecular (a) Porfina. (b) 2,3-clorina. **4**
- Figura 4** Porphirinas estudadas no trabalho. (a) OEP. (b) 2,18-dioxoclorina. (c) 2-oxoclorina. (d) 2,13-dioxoclorina. **6**
- Figura 5** Esquema do mecanismo de desativação da porfina. **6**
- Figura 6** Distâncias de ligação para as geometrias otimizadas.(a) 2,18-dioxoclorina. (b) OEP (c) 2-oxoclorina (d) 2,13-dioxoclorina. **22**
- Figura 7** Orbitais associados às transições da banda Q para OEP-RL segundo a nomenclatura de Gouterman. **26**
- Figura 8** Orbitais associados às transições da banda Q para 2-oxoclorina segundo a nomenclatura de Gouterman. **26**
- Figura 9** Orbitais associados às transições da banda Q para 2,13-dioxoclorina segundo a nomenclatura de Gouterman. **27**
- Figura 10** Orbitais associados às transições da banda Q para 2,18-dioxoclorina. **27**
- Figura 11** Espectros de absorção das porfirinas. (a) 2-oxoclorina. (b) 2,18-dioxoclorina. (c) 2,13-dioxoclorina. Espectro experimental (azul). Energias de excitação calculadas (vermelho). **29**
- Figura 12** Vetores de deslocamento para o modo vibracional de "respiração" das porfirinas estudadas. (a) OEP-RL. (b) 2-oxoclorina. (c) 2,13-dioxoclorina. (d) 2,18-dioxoclorina. **30**
- Figura 13** Energias de excitação dos estados singlete e tripleto para OEP-RL ao longo do modo normal de respiração. **32**

- Figura 14** Energias de excitação dos estados singleto e tripleto para 2-oxoclorina ao longo do modo normal de respiração. **32**
- Figura 15** Energias de excitação dos estados singleto e tripleto para 2,18-dioxoclorina ao longo do modo normal de respiração. **33**
- Figura 16** Energias de excitação dos estados singleto e tripleto para 2,13-dioxoclorina ao longo do modo normal de respiração. **33**
- Figura 17** Curva de energia potencial ao longo do estiramento da carbonila para 2-oxoclorina. **35**
- Figura 18** Curva de energia potencial ao longo do estiramento simétrico das carbonilas para 2,13-dioxoclorina **36**
- Figura 19** Curva de energia potencial ao longo do estiramento simétrico das carbonilas para 2,18-dioxoclorina. **36**
- Figura 20** Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para 2,18-dioxoclorina. **38**
- Figura 21** Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para 2,13-dioxoclorina.. **38**
- Figura 22** Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para 2-oxoclorina.. **39**
- Figura 23** Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para OEP-RL. **39**

Lista de Tabelas

- Tabela 1** Energias de excitação e forças do oscilador para diferentes porfirinas calculadas com B3LYP/def2-SVPD. (negrito = estados de maior força do oscilador ótico). **23**
- Tabela 2** Caracterização das transições eletrônicas para as porfirinas estudadas. **24**
- Tabela 3** Energias de excitação para diferentes porfirinas para B3LYP/def2-SVPD. **24**
- Tabela 4** Distâncias de ligação para 2,13-dioxoclorina na geometria de seu estado fundamental. **44**
- Tabela 5** Distâncias de ligação para 2-oxoclorina na geometria de seu estado fundamental. **45**
- Tabela 6** Distâncias de ligação para OEP-RL na geometria de seu estado fundamental. **46**
- Tabela 7** Distâncias de ligação para 2,18-dioxoclorina na geometria de seu estado fundamental. **47**
- Tabela 8** Distâncias de ligação para OEP-RL em diferentes geometrias. **48**
- Tabela 9** Distâncias de ligação para 2,18-dioxoclorina em diferentes geometrias. **49**
- Tabela 10** Distâncias de ligação para 2-oxoclorina em diferentes geometrias **50**
- Tabela 11** Distâncias de ligação para 2,13-dioxoclorina em diferentes geometrias **51**
- Tabela 12** Energias de excitação e força do oscilador ótico para as porfirinas estudadas. **53**

Lista de Abreviações

PDT- *Photodynamic Therapy* (Terapia Fotodinâmica).

DSSC – *Dye-Sensitized Solar Cell* (Célula solar sensibilizada por corante).

OSC – *Organic Solar Cell* (Célula Solar Orgânica).

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade).

HF – Hartree-Fock.

LDA – *Local Density Approximation* (Aproximação da Densidade Local)

GGA – *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação do Gradiente Generalizado)

TD-DFT – *Time Dependent Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo).

NTO – *Natural Transition Orbitals* (Orbitais Naturais de Transição).

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Porphirinas e suas aplicações	1
1.2. Fundamentos Teóricos	8
1.2.1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	8
1.2.1.1. Bases e Funcionais	14
1.2.1.1.1. LDA (Local Density Approximation)	14
1.2.1.1.2. GGA (Generalized Gradient Approximation)	15
1.2.1.1.3. Funcionais Híbridos	15
1.2.1.1.4. Meta-GGA	16
1.2.2. TDDFT	17
2. Objetivos	19
3. Método	20
4. Resultados e Discussão	21
4.1. Otimização de Geometria	21
4.2. Energias de Excitação, Espectros de Absorção e Classificação das Transições	23
4.3. Curvas de energia potencial	30
4.3.1. Interpolação ao longo do modo normal de respiração	30
4.3.2. Estiramento da ligação C-O	34
4.3.3. Interpolação entre S1 e T1	37
5. Conclusões	40
6. Perspectivas Futuras	41
7. Referências Bibliográficas	42
Anexo I	44
Anexo II	48
Anexo III	53

1. Introdução

1.1. Porfirinas e suas aplicações

As porfirinas constituem uma classe de moléculas encontradas em uma grande variedade de pigmentos naturais e que estão associadas a proteínas que desempenham diversas funções biológicas como, por exemplo, transporte de oxigênio e processos de transferência de elétrons. As propriedades químicas, fotoquímicas e eletrônicas peculiares a esses compostos são as responsáveis pelas diferentes possíveis aplicações dessas moléculas (RURY; SENSION, 2013). Dentre as aplicações que fazem uso das propriedades fotoquímicas dessas moléculas, podemos citar: terapia fotodinâmica, um tratamento terapêutico para doenças como câncer, conhecido como PDT (*photodynamic therapy*), onde a porfirina é responsável por absorver luz região do visível e transferir energia para o oxigênio molecular (THOMAS J. DOUGHERTY et al., 1998). E ainda, a aplicação em materiais para captação e conversão de energia solar.

Recentemente, devido às mudanças climáticas, iniciou-se uma busca por substitutos para os combustíveis fósseis. Dentre esses substitutos, a energia solar se apresenta como uma alternativa abundante, limpa e barata (EL-KHOULY; EL-MOHSNAWY; FUKUZUMI, 2017). Devido ao seu papel na fotossíntese, as porfirinas, mais precisamente as clorofilas, seriam candidatos naturais para esta aplicação. A ideia de utilizar sistemas similares aos utilizados por organismos fotossintetizantes para captação e conversão de energia solar já havia sido citada há mais de 100 anos por Giacomo Ciamician, que em seu artigo intitulado “*The photochemistry of the future*”, onde ressalta a importância do uso da energia solar afirmando que a fotoquímica seria responsável por tornar o uso desta energia possível e que para isto, seria suficiente imitar o mecanismo da fotossíntese das plantas (CIAMICIAN, 1912).

Clorofilas já foram utilizadas na produção de células solares sensibilizadas por corante (do inglês *dye-sensitized solar cell* – DSSC). Neste dispositivos, as porfirinas são fotoexcitadas e o elétron excitado é transferido para a banda de valência de um semicondutor como TiO₂ (BIREL; NADEEM; DUMAN, 2017).

Entretanto, a baixa fotoestabilidade destas moléculas fez com que compostos sintéticos derivados, como melatoporfirinas e ftalocianinas fossem utilizados (RYAN; SENGE, 2015). Além disso, devido à preocupação com a utilização de materiais menos poluentes, o desenvolvimento de células solares orgânicas (*organic solar cells* – OSC) ganhou destaque nas últimas décadas. Esses dispositivos têm ganhado ainda mais popularidade devido a características como baixo custo, flexibilidade, além de serem materiais leves (MAHMOOD et al., 2018). Novamente, porfirinas e especialmente clorofilas, foram utilizadas na construção desses materiais tendo como inspiração os sistemas fotossintetizantes e, apesar do fracasso inicial da aplicação destas moléculas em OSCs, as porfirinas ainda são moléculas de interesse, já que suas propriedades fotofísicas podem ser moduladas em função de modificações no macrociclo.

De maneira geral, as porfirinas possuem espectros de absorção bem similares que apresentam quatro bandas de média intensidade na região do visível (bandas Q), atribuídas a transições vibrônicas envolvendo dois estados eletrônicos excitados e, uma de grande intensidade na região próxima ao ultravioleta, conhecida como banda Soret (banda B). Em seu artigo intitulado “*The spectra of porphyrins*” Martin Gouterman analisou cerca de 40 espectros de diferentes porfirinas e os classificou em apenas cinco grupos, com base na intensidade e posição das bandas Q. Tendo em mente as similaridades do perfil de absorção desta classe de moléculas, Gouterman propõe um modelo que se baseia em cálculos teóricos para a porfina sem os hidrogênios centrais. Esse modelo, denominado “*four-orbital model*”, faz uso dos dois últimos orbitais preenchidos e os dois primeiros orbitais vazios da porfina (Figura 2) para inferir sobre as alterações observadas no espectro de absorção em função de modificações no macrociclo (GOUTERMAN, 1961).

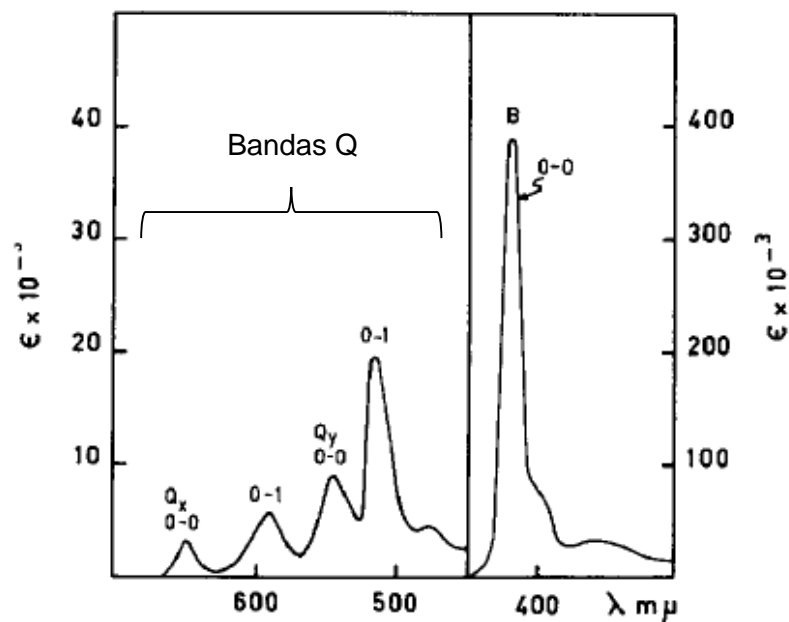


Figura 1 Espectro de absorção da $\alpha,\beta,\delta,\gamma$ -tetrafenilporfina.

Adaptado de: M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6 (1961) 138163.

Entretanto é conhecido que algumas porfirinas, mais especificamente as clorofilas, não se encaixam dentro do modelo de Gouterman para o caso das bandas B, já que cálculos teóricos mostram a presença da contribuições de outros orbitais (SUNDHOLM, 2000a). Além disso, cálculos multiconfiguracionais utilizando o espaço de Gouterman não obtiveram bons resultados para a porfina (Figura 3a), uma molécula que serve como modelo para as demais porfirinas (MERCHÁN; ORTÍ; ROOS, 1994). A inclusão dos orbitais HOMO-3 e HOMO-4 ao conjunto dos quatro orbitais de Gouterman foi utilizada em cálculos teóricos para a descrição de outras bandas de baixa intensidade no espectro da porfina, na tentativa de elucidar o mecanismo de conversão $B \rightarrow Q$ desta molécula, essa abordagem é denominada modelo de Gouterman extendido (FALAHATI et al., 2018).

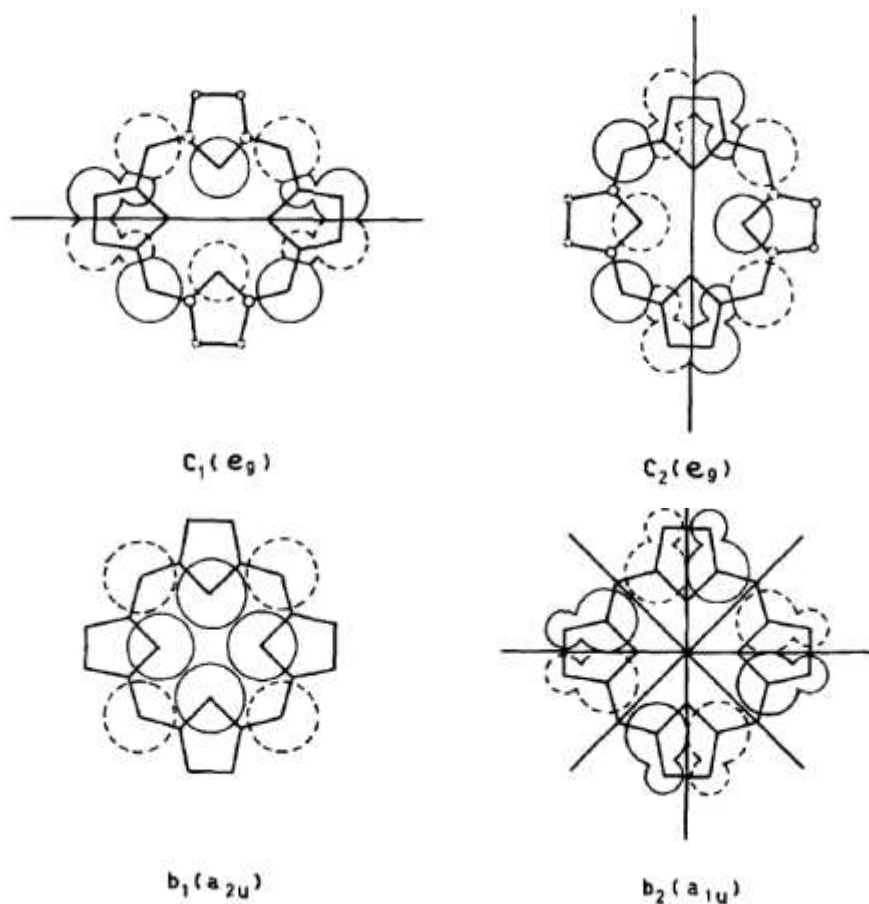


Figura 2 Orbitais moleculares da porfina desprotonada.

Fonte: M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6 (1961) 138163.

As porfirinas podem ser classificadas em função de seu grau de oxidação. Porfirinas que possuem uma dupla ligação hidrogenada são denominadas clorinas. Geralmente, estes compostos apresentam uma banda intensa na região do vermelho em seus espectros de absorção (DOROUGH; HUENNEKENS, 1952). Porfirinas com duas duplas ligações hidrogenadas são chamadas bacterioclorinas ou isobacterioclorinas.

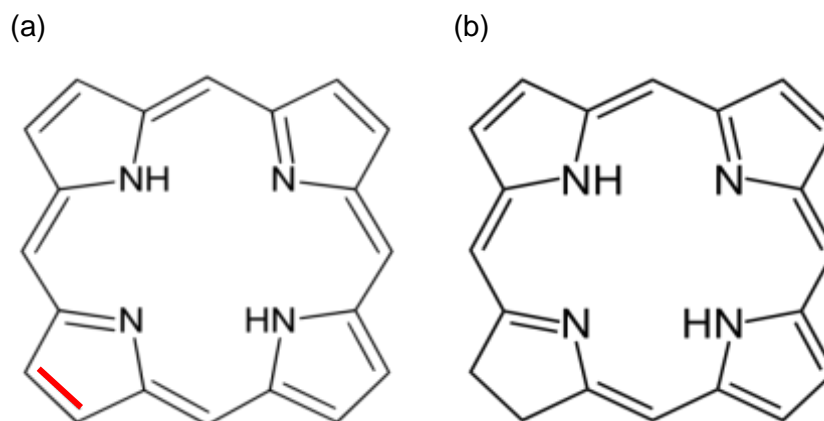


Figura 3 Estrutura molecular (a) Porfina. (b) 2,3-clorina.

Quando o objetivo é construir sistemas para a captação de energia, essas porfirinas hidrogenadas são mais adequadas, pois suas estruturas e sua absorção na região do vermelho se assemelham mais a porfirinas presentes em sistemas fotossintetizantes, clorofilas e bacterioclorofilas, do que as porfirinas não reduzidas (HINDIN et al., 2004). A hidrogenação de uma ou mais duplas ligações do macrociclo das porfirinas, além de causar o desvio para o vermelho da absorção e emissão dos compostos, também é responsável por diminuir a estabilidade dessas moléculas em relação aos análogos não hidrogenados. Como esperado, quanto maior o grau de redução das porfirinas, maior a susceptibilidade frente a reações de oxidação (RYAN; SENGE, 2015).

As hidroporfirinas podem ser oxidadas a suas respectivas porfirinas por diversos agentes oxidantes, incluindo o oxigênio. Uma das causas da descoloração das clorofilas é a oxidação devido à formação de oxigênio singlete promovida pela própria clorofila (RYAN; SENGE, 2015). Devido a essa baixa estabilidade frente a reações redox, existe uma busca por materiais sintéticos mais estáveis. De maneira geral, metaloporfirinas e substituintes fluorados podem aumentar a fotoestabilidade destas moléculas (PAPKOVSKY et al., 1995). Além disso, as oxoclorinas ou cetoporfirinas têm se apresentado como uma solução deste problema, pois são mais dificilmente oxidadas, mantendo um perfil de absorção na região do vermelho similar às clorinas (PAPKOVSKY et al., 1995; TANIGUCHI et al., 2003).

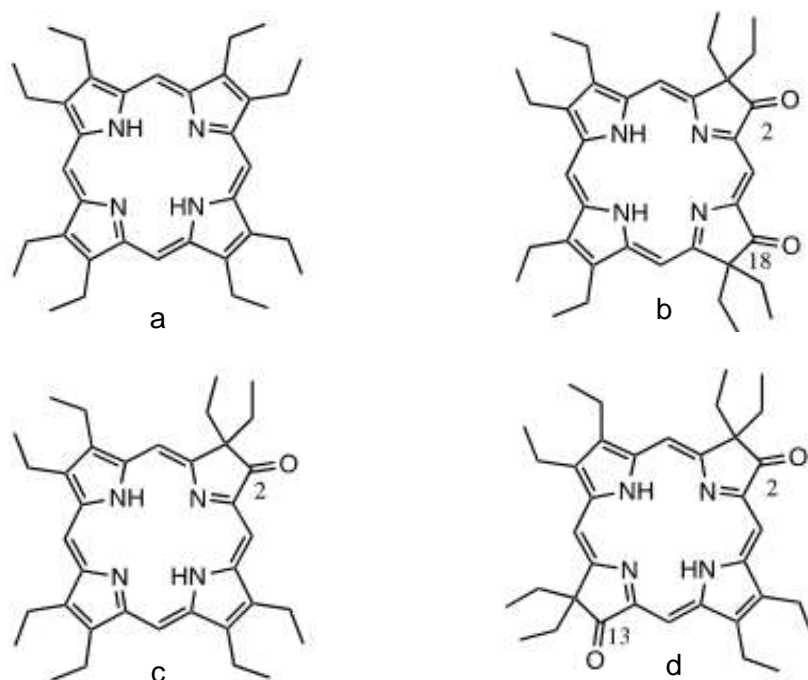


Figura 4 Porphirinas estudadas no trabalho. (a) OEP. (b) 2,18-dioxoclorina. (c) 2-oxoclorina. (d) 2,13-dioxoclorina.

Para o desenvolvimento de qualquer uma das aplicações fotoquímicas das porfirinas, faz-se necessário o entendimento da dinâmica de desativação, que muitas vezes envolve cruzamento intersistema ou conversão interna, e das demais propriedades fotofísicas destes sistemas (WAN et al., 2011).

Para a porfina, acredita-se que o mecanismo de desativação ocorra da seguinte maneira: uma vez excitada, a mesma decai para o estado excitado singleto de menor energia por conversão interna. Apenas 5% da população deste estado volta para o estado fundamental por fluorescência e cerca de 90% atinge um estado tripleto por cruzamento intersistema, entretanto o rendimento de fosforescência para a porfina não é apreciável, indicando que o decaimento para o estado fundamental ocorre essencialmente de modo não-radiativo (BASKIN; YU; ZEWAİL, 2002; KLEINSCHMIDT; MARIAN, 2008).

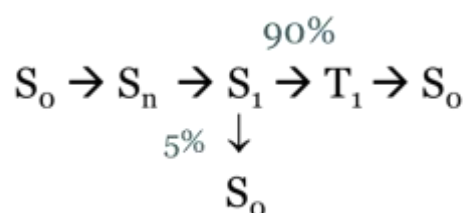


Figura 5 Esquema do mecanismo de desativação da porfina.

Além disto, no caso da tetra(4-carboxifenil)porfirina (TCPP), através de espectros Raman ressonante para diferentes linhas de excitação e cálculos teóricos dos modos vibracionais da molécula, foi reportado que, a conversão interna após uma excitação para a banda B estaria associada ao modo vibracional de respiração, bem como a um modo assimétrico de estiramento C-C do macrociclo (WAN et al., 2011). Para a porfina, cálculos teóricos de energia de excitação mostram que o estiramento da ligação C-C dos anéis de pirrol desprotonados leva à estabilização de alguns estados excitados da porfina. Em especial, esse estiramento levaria ao cruzamento entre um estado tripleto com estados singleto de baixa energia, incluindo o estado fundamental, sugerindo que a quebra de umas dessas ligações pode ter um papel importante no mecanismo de desativação das porfirinas. (PERUN; TATCHEN; MARIAN, 2008)

1.2. Fundamentos Teóricos

1.2.1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

(KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; PARR; YANG, 1989)

Para um sistema de N elétrons e M núcleos, o Hamiltoniano não-relativístico (\hat{H}) é dado em unidades atômicas por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

M_A = massa do átomo A;

Z_A, Z_B = carga nuclear dos átomos A e B;

r_{iA}, r_{ij}, r_{AB} = distâncias entre o elétron i e o núcleo A, elétrons i e j, núcleos A e B.

Os dois primeiros termos da equação 1 estão relacionados à energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa a atração coulombiana elétron-núcleo e, os dois últimos termos representam a repulsão eletrônica e a repulsão nuclear.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, que se baseia na separação do problema nuclear e eletrônico em função da grande diferença de massa entre prótons e elétrons, os elétrons podem ser inicialmente tratados em um campo gerado pelos núcleos fixos. Dessa forma, a energia cinética dos núcleos é anulada e o potencial de repulsão núcleo-núcleo será uma constante para um dado conjunto de coordenadas nucleares.

Podemos resolver este problema para um sistema de interesse, utilizando o princípio variacional, de forma que, para uma função de onda teste $\tilde{\Psi}$, o funcional $E[\tilde{\Psi}]$ será sempre um limite superior da energia do estado fundamental (E_0).

$$E[\tilde{\Psi}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \quad \text{Equação 2}$$

Para um sistema de N elétrons e M núcleos pode-se definir um potencial gerado por esses núcleos, denominado potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, tal que:

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_A} \quad \text{Equação 3}$$

. Podemos utilizar o método variacional para obter a função de onda do estado fundamental e, conseqüentemente, sua energia. Sendo assim a energia de um sistema de N elétrons é um funcional de $v_{ext}(\vec{r})$.

Dessa forma, o problema passa a ser encontrar a função de onda que minimiza a energia. Uma das maneiras de construir uma função que atenda ao princípio de antissimetria da função de onda dos férmions é utilizar determinantes de Slater, que são determinantes obtidos a partir de funções mono-eletrônicas que contêm coordenadas espaciais e de spin, denominadas spin-orbitais. Aplicando esta forma de função de onda, obtemos um conjunto de equações, denominadas equações de Fock.

$$\hat{f}_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i; i = 1, 2, \dots, N \quad \text{Equação 4}$$

Essas N equações têm a forma de equações de autovalor, onde o operador \hat{f}_i é definido como:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{V}_{HF}(i) \quad \text{Equação 5}$$

Os primeiros dois termos se referem à energia cinética dos elétrons e energia potencial de atração elétron-núcleo. O último termo representa um potencial repulsivo médio experimentado pelo i-ésimo elétron devido à presença dos demais N-1 elétrons. Desta forma, o problema complexo da interação instantânea representado pelo operador $\frac{1}{r_{ij}}$ é substituído pelo operador $\hat{V}_{HF}(i)$, que possui dois termos, um que representa a repulsão coulombiana média e o operador de troca, que não possui análogo clássico.

Essa aproximação é denominada aproximação Hartree-Fock, utilizada no método Hartree-Fock que, por sua vez, é um ponto de partida para os métodos denominados “pós-Hartree-Fock”, que visam recuperar a correlação eletrônica

perdida em função da utilização de um modelo de partículas independentes. A energia de correlação eletrônica pode ser definida como a diferença entre a energia exata e a energia obtida com um modelo de partículas independentes.

Existe uma série de métodos computacionais com o objetivo de recuperar esta parcela da energia. No entanto, o custo computacional associado a esses métodos muitas vezes impede a sua aplicação em sistemas grandes. Tendo isso em mente, uma proposta tentadora é utilizar a densidade eletrônica como parâmetro para a obtenção da energia e demais propriedades do sistema, pois a mesma só dependerá de três coordenadas espaciais ao invés da função de onda, que possui $3N$ coordenadas espaciais.

A densidade eletrônica pode ser definida em termos da função de onda como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad \text{Equação 6}$$

Apesar de já ter sido utilizada anteriormente no modelo de Thomas-Fermi, a possibilidade da utilização da densidade eletrônica como variável central de um método computacional foi demonstrada em 1964 por Hohenberg e Kohn através de dois teoremas (HOHENBERG; KOHN, 1964). O primeiro deles garante que o potencial gerado pelos núcleos, $v_{ext}(\vec{r})$, tem relação unívoca com a densidade eletrônica. E, como a densidade eletrônica está diretamente ligada com o número de elétrons (N) do sistema, temos que a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica.

O segundo teorema está relacionado ao princípio variacional e, garante que a densidade eletrônica que retorna a menor energia é aquela correspondente a densidade do estado fundamental. Vale a pena ressaltar que o princípio variacional só vale para o caso onde o funcional exato é conhecido.

Apesar dos teoremas de Hohenberg e Kohn garantirem a univocidade entre a energia e a densidade eletrônica e ainda, apontarem a possibilidade de se encontrar a energia do estado fundamental através da minimização da mesma (dentro da restrição de que a integral sobre todo o espaço da densidade eletrônica retorne o número de elétrons), resta saber a forma do funcional.

Podemos escrever a energia do sistema em função da densidade eletrônica como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Equação 7}$$

Onde apenas os termos de interação coulombiana, seja ela a repulsão eletrônica ($J[\rho(\vec{r})]$) ou atração núcleo-elétron ($V_{ext}[\rho(\vec{r})]$) têm sua forma conhecida.

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Equação 8}$$

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \sum_{A=1}^M \int \rho(\vec{r}_1) Z_A / r_{1A} d\vec{r}_1 \quad \text{Equação 9}$$

Uma primeira abordagem para a obtenção do funcional da energia cinética $T[\rho(\vec{r})]$ foi feita por Thomas e Fermi em 1927, antes mesmo da demonstração dos teoremas de Hohenberg-Kohn. No modelo de Thomas-Fermi, a interação entre elétrons é puramente clássica e, portanto não há funcional de troca e correlação. Além disso, a expressão para energia cinética foi obtida utilizando o modelo de gás de elétrons.

Desta forma, o funcional da energia cinética e o funcional da energia total para um átomo obtido por Thomas e Fermi podem ser escritos como:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Equação 10}$$

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Equação 11}$$

Infelizmente, o modelo de Thomas-Fermi falha na descrição de sistemas moleculares, principalmente pela descrição ruim da energia cinética dos elétrons.

Desta forma, faz-se necessário encontrar uma nova forma para o funcional da energia cinética.

Na tentativa de minimizar este problema, Kohn e Sham utilizaram a ideia de orbitais para recuperar parte da energia cinética dos elétrons. Como já citado anteriormente, dentro da aproximação Hartree-Fock, a energia cinética dos elétrons é dada por:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{\nabla}^2 | \chi_i \rangle \quad \text{Equação 12}$$

Os spin-orbitais são aqueles que minimizam a energia Hartree-Fock com a restrição de permanecerem ortonormais. Podemos definir um sistema não-interagente de referência, cujo Hamiltoniano seja:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \hat{V}_s(\vec{r}_i) \quad \text{Equação 13}$$

Analogamente ao modelo HF, pode-se separar a expressão acima em N equações de um elétron, tal que:

$$\hat{f}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \text{Equação 14}$$

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 + V_s(\vec{r}) \quad \text{Equação 15}$$

Para distinguir estes orbitais (ϕ_i) dos orbitais Hartree-Fock (χ_i), os mesmos são denominados orbitais Kohn-Sham. A relação entre o sistema de referência e o sistema real é que o potencial $V_s(\vec{r})$ é tal que a soma do módulo quadrado dos orbitais Kohn-Sham retorne a densidade eletrônica do sistema real.

Agora, o funcional da energia pode ser escrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Equação 16}$$

$$+ \sum_{A=1}^M \int \frac{\rho(\vec{r}_1)Z_A}{r_{1A}} d\vec{r}_1$$

Em termos dos orbitais Kohn-Sham, os funcionais podem ser escritos como:

$$T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{V}^2 | \phi_i \rangle \quad \text{Equação 17}$$

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Equação 18}$$

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \int \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 Z_A}{r_{1A}} d\vec{r}_1 \quad \text{Equação 19}$$

O único termo que não tem uma forma definida é o termo de troca e correlação ($E_{xc}[\rho(\vec{r})]$). Na prática, este funcional é construído de maneira aproximada e inclui também a parcela restante da energia cinética que não é recuperada na abordagem Kohn-Sham. Um dos focos da teoria do funcional da densidade é obter melhores aproximações para o funcional de troca e correlação.

1.2.1.1. Bases e Funcionais

Na prática, tanto no modelo Hartree-Fock, quanto na teoria do funcional da densidade dentro da abordagem Kohn-Sham, é necessário expandir orbitais em uma base finita de funções, geralmente funções gaussianas, pois as mesmas podem ser integradas analiticamente. Com essa substituição, as equações integro-diferenciais associadas aos operadores de Fock ou Kohn-Sham se tornam equações algébricas, onde a variável deixa de ser uma função e passa a ser o conjunto de coeficientes da expansão dos orbitais.

Como mencionado anteriormente, a forma do funcional de troca e correlação, bem como a do funcional da energia cinética não são conhecidas. Uma estratégia para recuperar parte da energia cinética é utilizar a abordagem Kohn-Sham, introduzindo novamente orbitais e obter a parcela da energia cinética de maneira análoga ao método Hartree-Fock. O termo correspondente à parcela restante da energia cinética, bem como a energia de troca e correlação são incluídas no chamado funcional de troca e correlação que é obtido de maneira aproximada. Existem diferentes tipos de funcionais de troca e correlação, dentre eles, os funcionais LDA (*Local Density Approximation*), GGA (*Generalized Gradient Approximation*), Híbridos e Meta-GGA.

1.2.1.1.1. LDA (Local Density Approximation)

A aproximação da densidade local baseia-se no modelo do gás de elétrons homogêneo. Esse modelo tem grande importância, pois sua energia de troca tem forma analítica conhecida e, posteriormente, através de simulações Monte-Carlo, sua energia de correlação também pôde ser obtida. Uma das características do modelo do gás de elétrons homogêneo é que a densidade é tida como constante em todo espaço.

No caso da aproximação da densidade local, a energia de troca e correlação de um sistema interagente não homogêneo é obtida para cada elemento de volume como a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica equivalente a do sistema real naquele elemento de volume.

De maneira geral, pode-se expressar a forma de um funcional LDA como:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{Equação 20}$$

Onde ϵ_{XC} é a densidade de energia de troca e correlação. Vale a pena ressaltar que este funcional é local, pois só depende da densidade em \vec{r} e não em outro ponto arbitrário \vec{r}' . Além disso, a densidade de energia de troca e correlação e, conseqüentemente, o funcional de troca e correlação só possui dependência com $\rho(\vec{r})$.

1.2.1.1.2. GGA (Generalized Gradient Approximation)

Como a densidade eletrônica de um sistema molecular não é homogênea, é necessário incluir curvaturas variações da densidade eletrônica no tratamento. Uma extensão natural é incluir no funcional uma dependência com as derivadas da densidade eletrônica. Funcionais GGA, têm dependência não só da densidade em um ponto, mas também do gradiente da densidade, de modo que a não homogeneidade da densidade eletrônica é levada em consideração.

1.2.1.1.3. Funcionais Híbridos

Analisando o termo de interação coulombiana, pode-se perceber que mesmo para um sistema de um único elétron este termo não será nulo.

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \neq 0 \quad \text{Equação 20}$$

Isto é, existe um efeito de auto-interação que deve ser compensado pelo funcional de troca e correlação. Este fenômeno não ocorre dentro do modelo Hartree-Fock, já que a integral de troca anula esta contribuição:

$$J_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Equação 21}$$

$$K_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{\phi_i^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Equação 22}$$

Na tentativa de eliminar o caráter de auto-interação que os funcionais de troca e correlação apresentam, criou-se um grupo de funcionais, chamados de funcionais híbridos, que contém uma parcela de troca Hartree-Fock.

Uma das desvantagens destes funcionais é que a inclusão da troca Hartree-Fock aumenta o custo computacional. Dentre os funcionais híbridos, destaca-se o funcional B3LYP, desenvolvido por Lee, Parr e Yang, que contém 20% de troca Hartree-Fock. Este funcional é amplamente utilizado em cálculos DFT.

1.2.1.1.4. Meta-GGA

Os funcionais chamados Meta-GGA são aqueles que vão além da utilização da densidade eletrônica e do seu gradiente, podendo incluir dependência do Laplaciano da densidade ou ainda do termo de energia cinética. Dentre eles, destaca-se o funcional M06-2x que é um funcional híbrido meta-GGA. O funcional M06-2x contém 54% de troca Hartree-Fock e foi parametrizado para ter boas respostas em cálculos envolvendo parâmetros termodinâmicos, interações não covalentes e energias de excitação. (ZHAO; TRUHLAR, 2008)

1.2.2. TDDFT

(MARQUES et al., 2010; ULLRICH, 2012)

A equação que descreve a evolução temporal de uma função de onda é:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \quad \text{Equação 23}$$

Para encontrar Ψ em um dado instante t para um sistema de N elétrons submetido a um potencial externo $v_{ext}(\vec{r}, t)$ é necessário uma condição inicial $\Psi(\vec{r}, t_0)$, onde $t > t_0$.

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) é uma extensão da DFT e, assim como na teoria do funcional da densidade é necessário garantir que a densidade eletrônica pode ser utilizada como variável central. Isto foi realizado em 1984 por Runge e Gross com um teorema análogo ao de Hohenberg-Kohn, que afirma que uma dada densidade eletrônica dependente do tempo tem correspondência 1-1 com o potencial externo $v_{ext}(\vec{r}, t)$ para uma dada condição inicial $\Psi(\vec{r}, t_0)$.

Apesar da possibilidade da utilização da densidade eletrônica para obtenção das demais propriedades do sistema, encontrar a forma dos funcionais da densidade também é um problema na TDDFT. Para o caso da energia cinética, uma extensão natural é utilizar novamente a abordagem Kohn-Sham. Esta estratégia é garantida pelo teorema de van Leeuwen, que afirma que podemos reproduzir a densidade eletrônica dependente do tempo de um determinado sistema utilizando outro sistema, submetido a um novo potencial e, escolhendo a condição inicial necessária para que a densidade, bem como sua derivada no instante inicial coincida com o a do sistema real.

Desta forma, a densidade eletrônica do sistema real pode ser reproduzida por um sistema não-interagente que estará submetido a um potencial que é um funcional da densidade, do estado inicial do sistema real e do estado inicial do sistema não interagente.

Em geral, estamos interessados em situações onde o sistema se encontra em seu estado fundamental e, a partir do instante t_0 , é submetido a um potencial dependente do tempo tal que $v_{ext}(\vec{r}, t)$ pode ser escrito como:

$$v_{ext}(\vec{r}, t) = v_0(\vec{r}) + v_1(\vec{r}, t)\theta(t - t_0) \quad \text{Equação 24}$$

Onde θ é a função degrau unitário ou função de Heaviside.

Sendo assim, o estado inicial para ambos os sistemas são funcionais da densidade do estado fundamental obtida pela DFT. A evolução temporal da densidade eletrônica será:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad \text{Equação 25}$$

Onde ϕ_j são os orbitais obtidos de forma autoconsistente pela evolução temporal dos orbitais Kohn-Sham inicialmente ocupados através da equação de Kohn-Sham dependente do tempo de:

$$\left[\frac{\hat{V}^2}{2} + v_s[n(\vec{r}, t)] \right] \phi_j(\vec{r}, t) = i\hbar \dot{\phi}_j(\vec{r}, t) \quad \text{Equação 26}$$

Resta ainda o funcional de troca e correlação; a forma mais simples é utilizar os funcionais da DFT estática e apenas inserir a densidade eletrônica dependente do tempo obtida, uma abordagem que é denominada aproximação adiabática.

2. Objetivos

- Determinar a validade do modelo de Gouterman para as porfirinas OEP, 2-oxoclorina, 2,13-dioxoclorina, 2,18-dioxoclorina que estão ilustradas na Figura 4;
- Elucidar o mecanismo de desativação das porfirinas estudadas e entender como a inserção da carbonila afeta a fotoquímica das oxoclorinas através da caracterização das curvas de energia potencial ao longo de coordenadas apropriadas.

3. Método

Porfirinas contendo diferentes substituintes, denominadas OEP-RL, RL-2-oxoclorina, RL-2-13-dioxoclorina, RL-2,18-dioxoclorina, foram estudadas com o intuito de elucidar suas propriedades fotofísicas e dar suporte a interpretação da espectroscopia desses compostos. As geometrias otimizadas, energias de excitação e forças do oscilador foram obtidas em nível DFT utilizando diferentes bases e funcionais. Os cálculos foram realizados com o programa TURBOMOLE e a análise das transições eletrônicas foi feita com base nos NTOs (*Natural Transition Orbitals*) gerados com o programa TheoDore. O software ChemCraft foi utilizado para a geração das imagens das estruturas moleculares e vetores de deslocamento para os modos normais. O programa Jmol foi usado para a geração das imagens dos orbitais.

As otimizações de geometria do estado fundamental foram realizadas usando o funcional B3LYP com a base def2-SV(P) e as otimizações de geometria no estado excitado foram realizadas com este mesmo funcional e base. Posteriormente, as energias de excitação e forças do oscilador ótico foram obtidas com o funcional B3LYP e utilizando a base def2-SVPD. As curvas de energia potencial para as coordenadas normais de vibração estudadas também foram geradas usando o funcional B3LYP e a base def2-SVPD.

4. Resultados e Discussão

4.1. Otimização de Geometria

Os resultados das otimizações de geometria com o funcional B3LYP das porfirinas estudadas se encontram no Anexo I. As geometrias otimizadas utilizando esse mesmo funcional para primeiro estado excitado singleto mostraram pequena variação em termos de distâncias de ligação quando comparadas com as geometrias no estado fundamental (Anexo II).

No caso da otimização para o primeiro estado tripleto, observam-se variações de distância de ligação maiores, da ordem de 0.04 angström. Estas variações ocorrem em ligações C-C e C-N do macrociclo, como pode ser visto nas imagens abaixo:

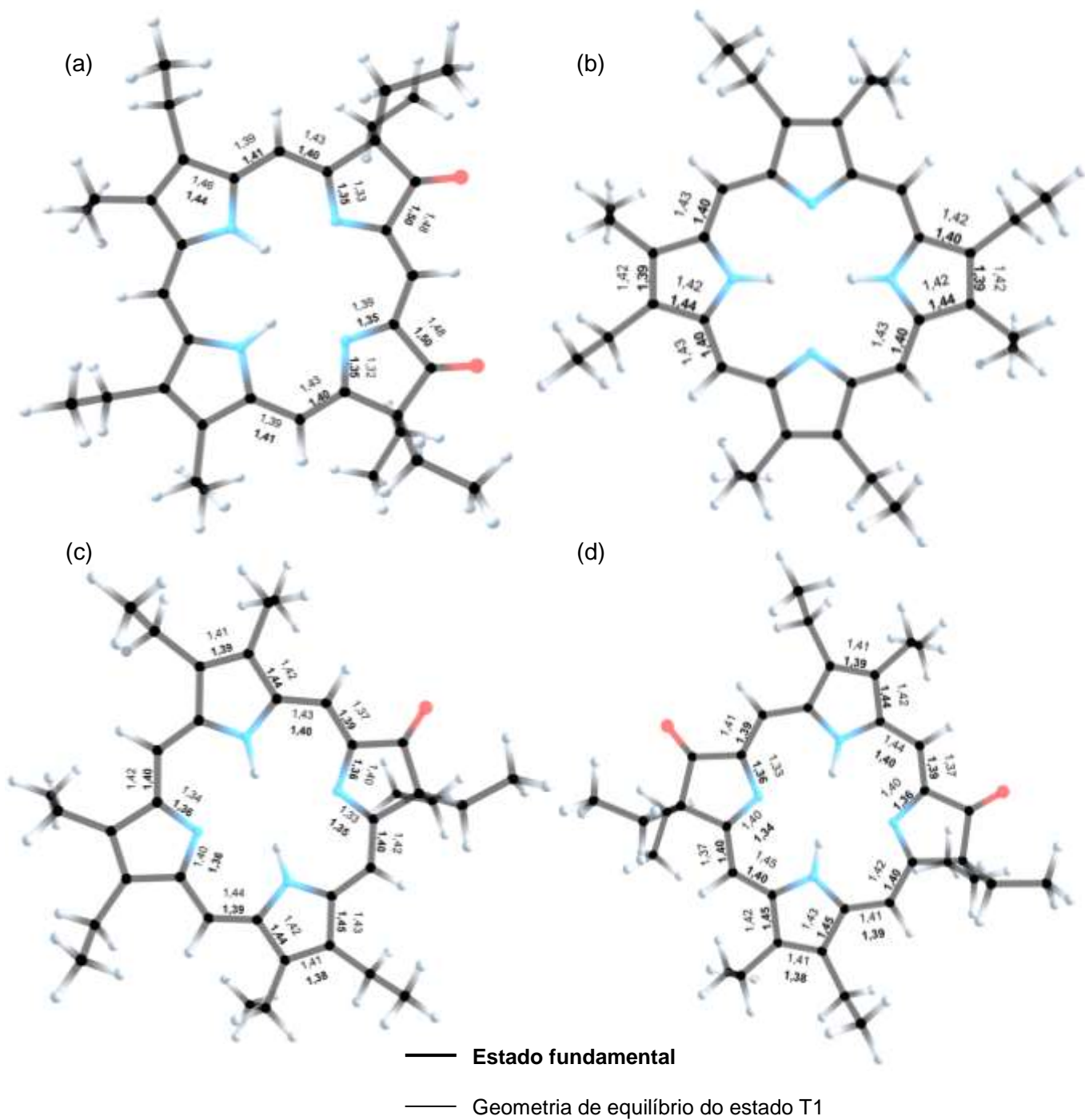


Figura 6 : Distâncias de ligação para as geometrias otimizadas. (a) 2,18-dioxoclorina. (b) OEP (c) 2-oxoclorina (d) 2,13-dioxoclorina.

4.2. Energias de Excitação, Espectros de Absorção e Classificação das Transições

As energias de excitação, bem como as forças do oscilador dos estados singleto para as diferentes porfirinas se encontram na Tabela 1. A caracterização desses estados (Tabela 2) foi feita com base na análise dos NTOs que são representações mais compactas dos orbitais que representam a transição eletrônica, obtidas a partir de transformações unitárias dos orbitais originais de modo a maximizar as contribuições e diminuir a quantidade de componentes sem que a densidade de transição seja alterada (MARTIN, 2003). A energia de excitação dos estados tripleto também foi calculada e se encontra na Tabela 3. Os valores das energias de excitação estão coerentes com cálculos de mesmo nível para sistemas similares como outras oxoclorinas (PERUN; TATCHEN; MARIAN, 2008) e para porfina (SUNDHOLM, 2000b).

Tabela 1 Energias de excitação e forças do oscilador para diferentes porfirinas calculadas com B3LYP/def2-SVPD. (negrito = estados de maior força do oscilador ótico).

	OEP-RL		2-oxochlorin		2,13-dioxochlorin		2,18-dioxochlorin	
	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador
S₁	558.3	0.044	570.6	0.055	592.4	0.114	568.8	0.012
S₂	525.3	0.088	534.0	0.011	541.4	0.006	565.0	0.067
S₃	406.2	0.294	412.1	0.128	411.0	0.019	463.0	0.001
S₄	399.5	0.007	411.5	0.006	409.7	0.023	413.6	0.005
S₅	383.5	0.285	395.7	0.307	394.8	0.616	393.1	0.145
S₆	380.7	0.001	372.1	1.163	386.8	0.922	391.0	0.831
S₇	358.4	1.058	365.1	0.194	381.0	0.027	384.9	0.982
S₈	348.8	1.167	364.1	0.280	380.8	0.113	351.2	0.004
S₉	322.3	0.011	338.6	0.008	350.9	0.001	341.9	0.213
S₁₀	319.5	0.000	334.3	0.026	343.6	0.008	328.6	0.004

Tabela 2 Caracterização das transições eletrônicas para as porfirinas estudadas.

	OEP-RL	RL-2-oxochlorin	RL-2,13-dioxochlorin	RL-2,18-dioxochlorin
S₁	π - π	π - π	π - π	π - π
S₂	π - π	π - π	π - π	π - π
S₃	π - π	π - π	n - π	n - π
S₄	π - π	n - π	n - π	n - π
S₅	π - π	π - π	π - π	n - π
S₆	π - π	π - π	π - π	π - π
S₇	π - π	n - π	n - π	π - π
S₈	π - π	n - π	n - π	n - π
S₉	π - π	π - π	π - π	π - π
S₁₀	n - π	π - π	π - π	π - π

Tabela 3 Energias de excitação para diferentes porfirinas para B3LYP/def2-SVPD.

	OEP-RL	RL-2-oxochlorin	RL-2,13-dioxochlorin	RL-2,18-dioxochlorin
	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (nm)
T₁	826.6	867.0	892.0	905.0
T₂	673.8	760.6	873.1	751.4
T₃	635.8	649.1	681.2	688.8
T₄	635.8	590.4	563.6	635.8
T₅	476.9	471.4	455.8	518.8
T₆	467.9	460.9	452.5	466.1
T₇	435.0	438.1	410.5	402.5
T₈	407.8	399.9	405.2	392.4
T₉	388.7	394.9	398.7	379.2
T₁₀	373.4	387.5	397.4	376.9

Uma análise dos orbitais associados às transições de mais baixa energia, S1 e S2 associadas à banda Q mostra que os orbitais propostos por Gouterman (GOUTERMAN, 1961) são de fato similares aos obtidos em nossos cálculos. Entretanto, para o caso da 2,18-dioxoclorina, há um desvio em relação a esse modelo, já que os orbitais não se assemelham com os utilizados por Gourteman em seu trabalho original. Essa diferença pode ser causada pela presença dos grupos carbonila em um mesmo lado da molécula (Figura 6a). Para as demais porfirinas, a transição $S_0 \rightarrow S_1$ é descrita como uma combinação entre a transição $b_1 \rightarrow c_2$ e $b_2 \rightarrow c_1$ e a transição $S_0 \rightarrow S_2$ é uma combinação de transições $b_1 \rightarrow c_1$ e $b_2 \rightarrow c_2$. No caso da 2,18-dioxoclorina, essas transições também envolvem os orbitais de fronteira, mas não foi possível identificar os orbitais através das legendas b_1 , b_2 , c_1 e c_2 . Estas transições são as responsáveis pelas bandas Q do espectro das porfirinas. As duas transições previstas não são suficientes para descrever toda a estrutura da banda Q, uma vez que ela tem origem em transições vibrônicas, como sugerido experimentalmente, devido à ordem de grandeza dos espaçamentos energéticos entre estas bandas, (GOUTERMAN, 1961; HOLLAENDER, 1956), e por cálculos teóricos (PERRIN, 1969).

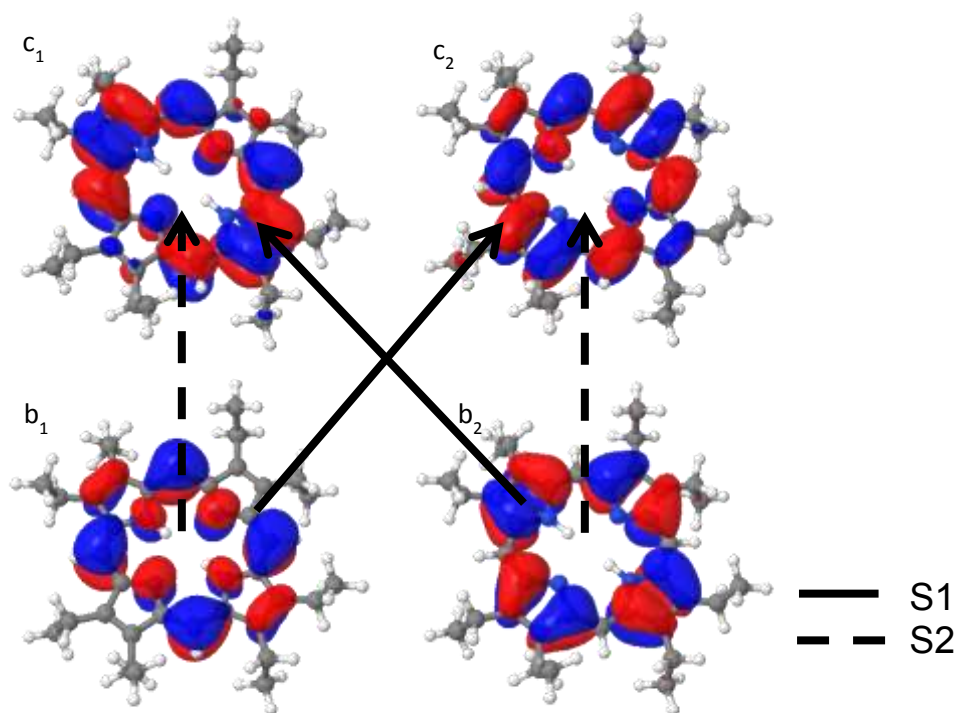


Figura 7 Orbitais associados às transições da banda Q para OEP-RL segundo a nomenclatura de Gouterman.

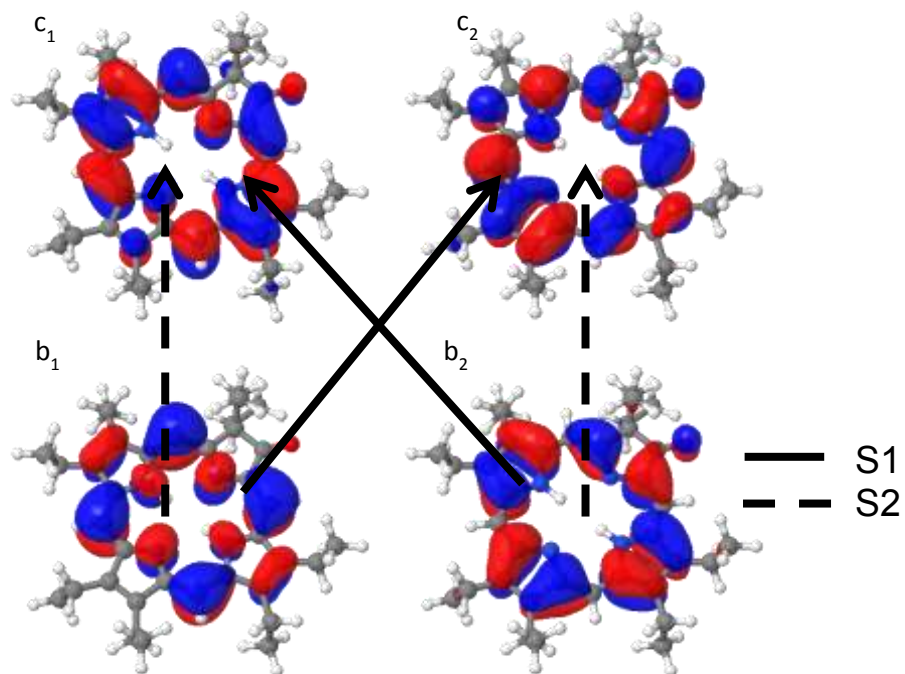


Figura 8 Orbitais associados às transições da banda Q para 2-oxochlorina segundo a nomenclatura de Gouterman.

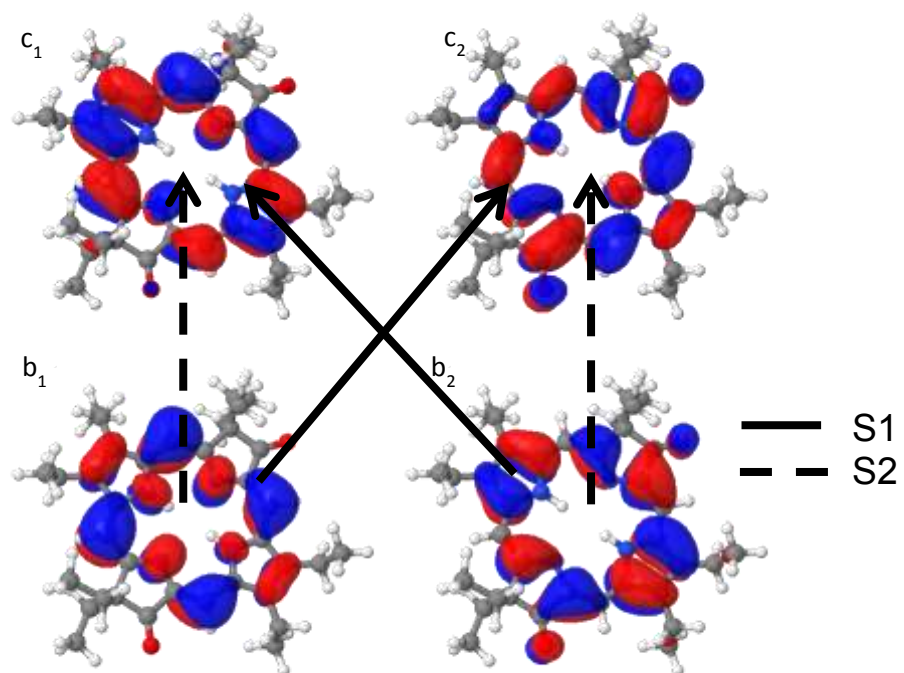


Figura 9 Orbitais associados às transições da banda Q para 2,13-dioxoclorina segundo a nomenclatura de Gouterman.

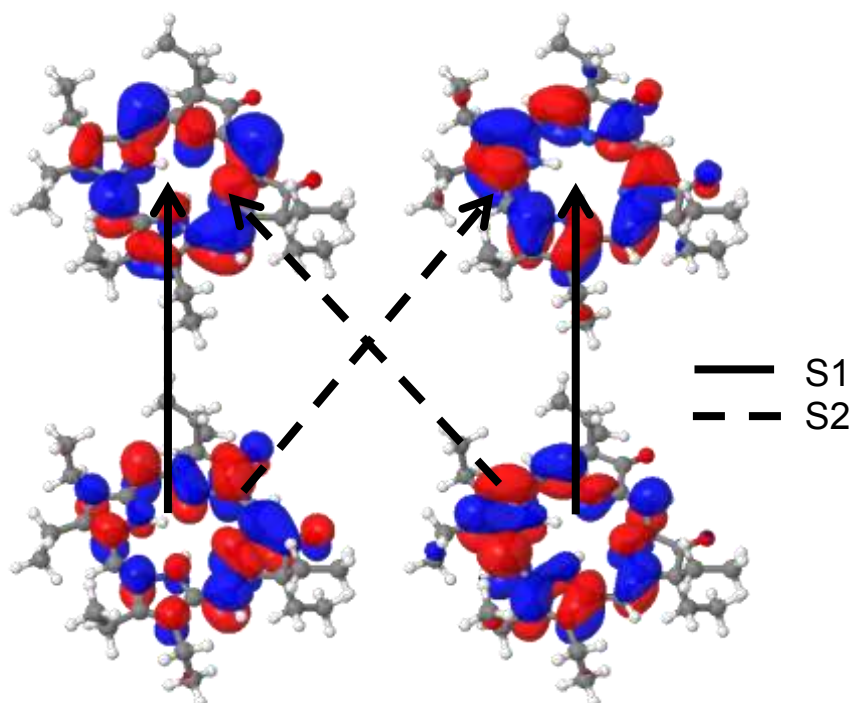


Figura 10 Orbitais associados às transições da banda Q para 2,18-dioxoclorina.

Para o caso da banda B, nenhuma das porfirinas apresenta uma excitação que esteja associada somente aos quatro orbitais de fronteira propostos por Gouterman e, apresentam contribuições não desprezíveis dos orbitais HOMO-2, HOMO-3, entre outros.

Com esses dados, pode-se fazer uma análise comparativa com os dados experimentais, como mostra a Figura 11. Os espectros apresentados na foram construídos de modo que a altura do maior pico coincida para ambos os gráficos, de modo a facilitar a visualização.

É possível perceber que, para os cálculos realizados, há um desvio de cerca de 50 nm para menores comprimentos de onda em relação aos dados experimentais que foram obtidos em solução de diclorometano. Esse desvio, apesar de não ser incomum para cálculos DFT, está ainda relacionado à ausência de efeitos causados pelo solvente nos cálculos realizados. Entretanto, devido à baixa polaridade deste solvente, acredita-se que a inclusão do solvente não traga grandes melhorias aos resultados.

Além disso, os resultados sugerem que a banda B que aparece no espectro experimental das oxoclorinas é na verdade composta de um conjunto de transições eletrônicas que possuem energias próximas. Em relação às bandas Q, pode-se observar que as transições eletrônicas entre níveis vibracionais (0-0) são previstas, mas apresentam pequena força do oscilador. Esse resultado, juntamente com a previsão para banda B, é coerente com outros estudos teóricos de sistemas similares (PERUN; TATCHEN; MARIAN, 2008).

Vale a pena ressaltar que, o pico que aparece em torno de 650 nm não foi previsto pelos cálculos realizados, já que um desvio de 100nm para menor energia é significativo mesmo para cálculos DFT quando se trata dos primeiros estado excitado. Na tentativa de elucidar a origem dessa banda, um estudo preliminar com dímeros das porfirinas foi realizado, mas não se obteve resultado que sugerisse que a formação de dímeros seja a responsável por esta transição eletrônica.

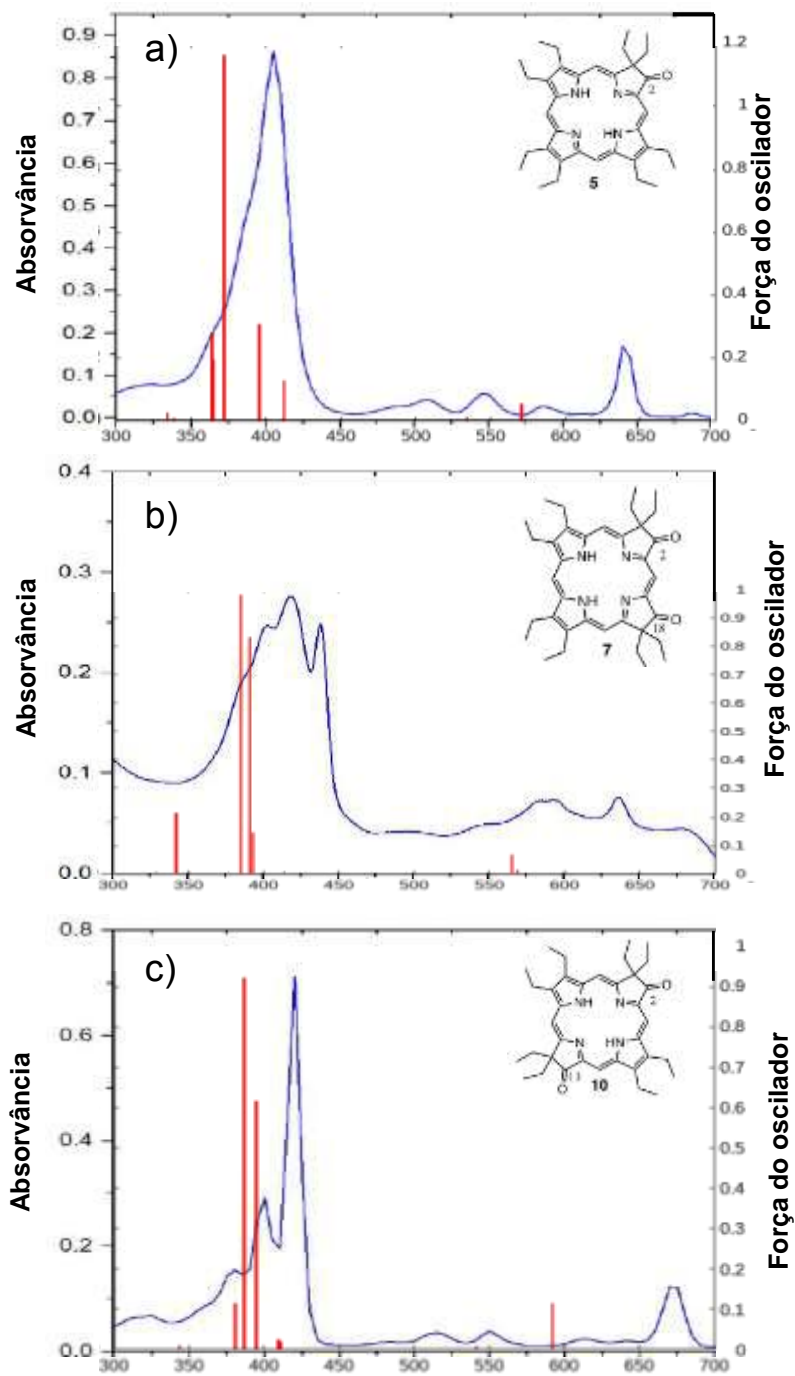


Figura 11 Espectros de absorção das porfirinas. (a) 2-oxoclorina. (b) 2,18-dioxoclorina. (c) 2,13-dioxoclorina. Espectro experimental (azul). Energias de excitação calculadas (vermelho).

4.3. Curvas de energia potencial

4.3.1. Interpolação ao longo do modo normal de respiração

Uma vez que as otimizações de geometria nos estados excitados mostram variações no comprimento das ligações do anel porfirínico, pode-se começar a investigar o processo de decaimento em função de modificações destes comprimentos de ligação. Um dos modos vibracionais que altera as distâncias de ligação de ciclos é conhecido como modo de "respiração". Os vetores que indicam os deslocamentos dos átomos deste modo normal para as porfirinas estudadas podem ser visualizados na Figura 12.

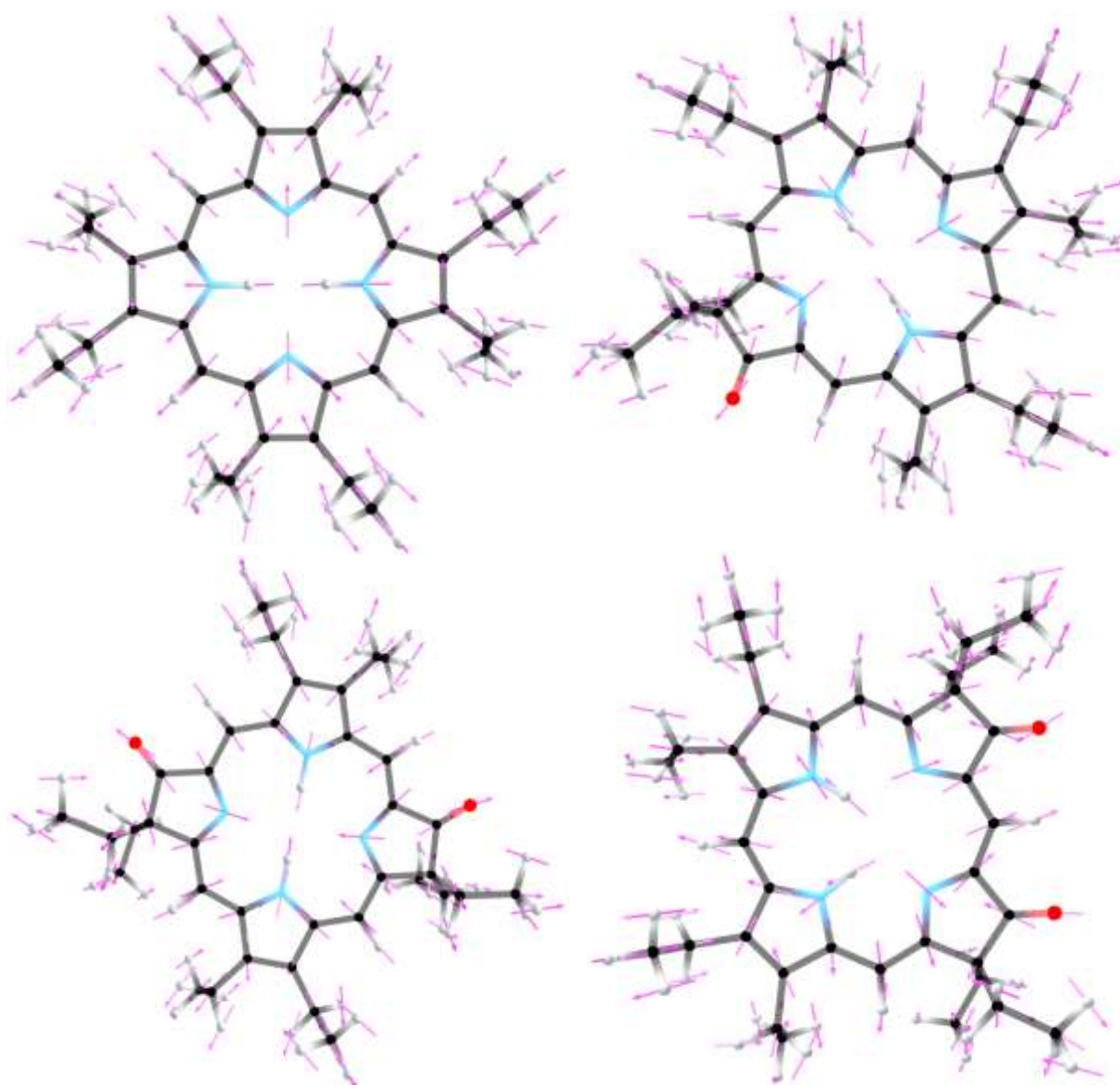


Figura 12 Vetores de deslocamento para o modo vibracional de "respiração" das porfirinas estudadas. (a) OEP-RL. (b) 2-oxochlorina. (c) 2,13-dioxochlorina. (d) 2,18-dioxochlorina.

Os gráficos da Figura 13, Figura 14, Figura 15 e Figura 16, mostram as energias de excitação para os 10 primeiros estados singletos e tripletos excitados e o estado fundamental ao longo da distorção ilustrada pelos vetores da Figura 12. A curva foi construída de modo que 5 passos simbolizam uma distorção completa ao longo do vetor normalizado desse modo normal.

No caso do modo de “respiração”, podemos observar possíveis regiões de conversão interna que levam a molécula do estado excitado opticamente ativo para estados singletos de menor energia. Pode-se notar que para todas as porfirinas estudadas existe a aproximação das energias dos estados de maior força do oscilador ótico (indicados com * na Figura 13, Figura 14, Figura 15 e Figura 16) de acordo com o reportado na literatura como o responsável pela rápida conversão interna entre os estados que dão origem as bandas B. (WAN et al., 2011)

No entanto, esse modo normal não possui um caminho que leve a molécula de seu estado opticamente ativo até os estados excitados associados à banda Q, que estão sempre afastados dos demais estados singleto excitados ao longo das curvas construídas. Com a inclusão dos estados tripleto, existem regiões onde as energias de estados singleto e tripleto são próximas, um dos requisitos para que o cruzamento intersistema, esperado para esses sistemas, ocorra. Entretanto, esses possíveis cruzamentos ocorrem com estados tripletos de mais alta energia, de modo que, há ainda a necessidade de decaimentos não radiativos para que se atinja o estado tripleto de menor energia.

Dessa maneira, esse modo normal não oferece, por si só, uma rota de decaimento para o estado fundamental via conversão interna.

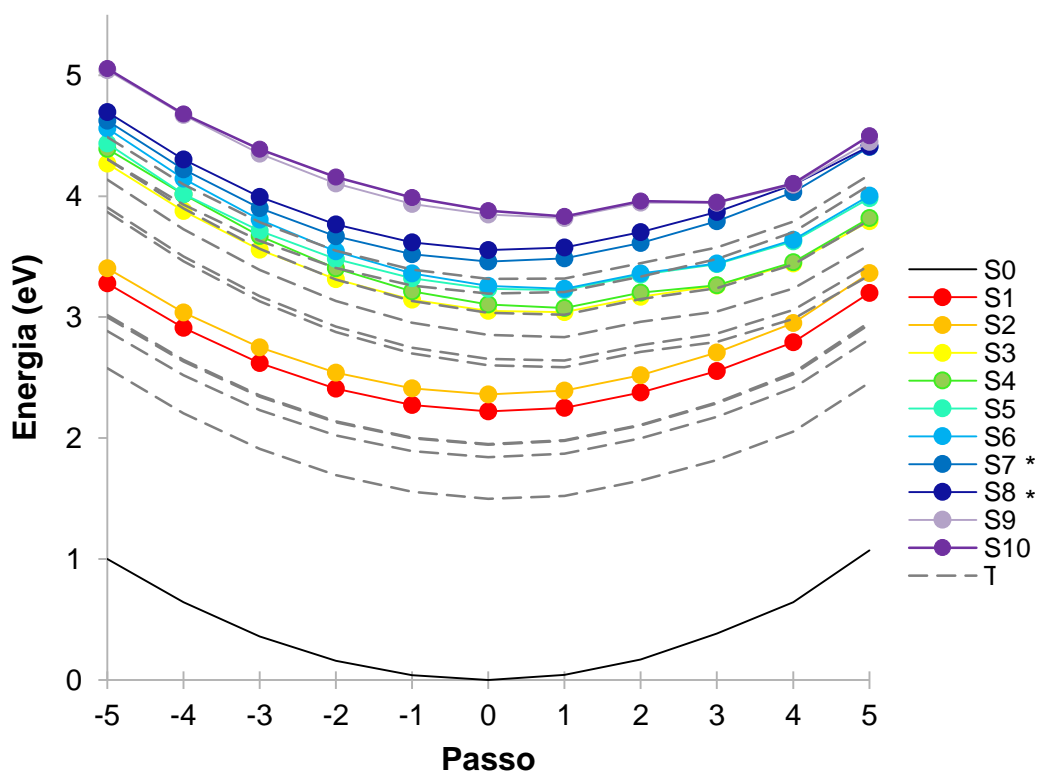


Figura 13 Energias de excitação dos estados singlete e tripleto para OEP-RL ao longo do modo normal de respiração.

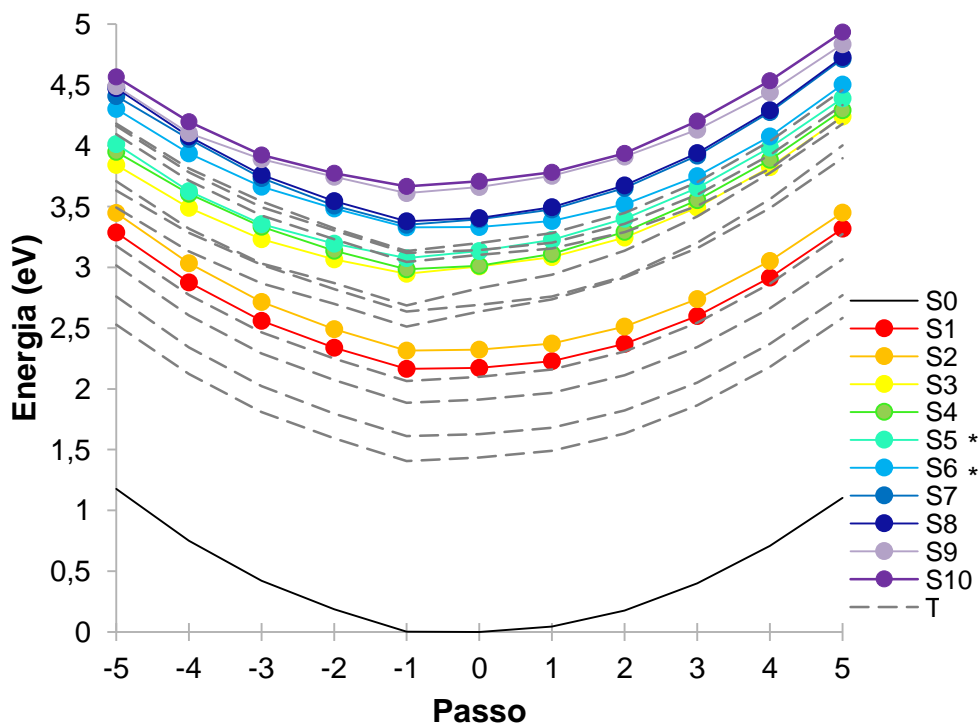


Figura 14 Energias de excitação dos estados singlete e tripleto para 2-oxoclorina ao longo do modo normal de respiração.

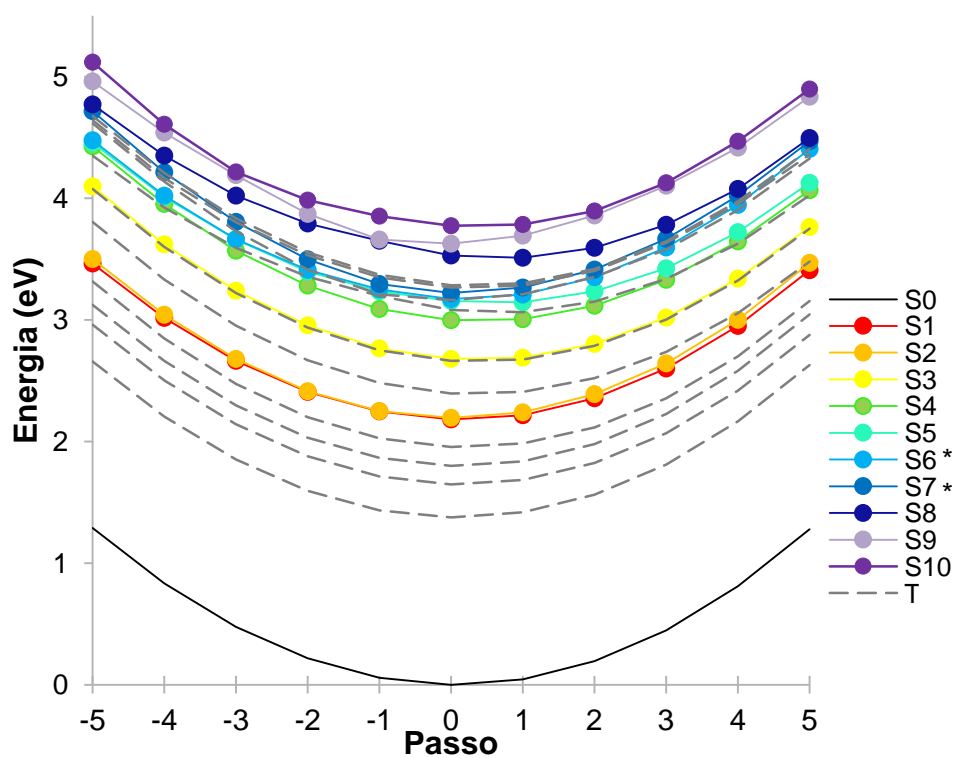


Figura 15 Energias de excitação dos estados singlete e tripleto para 2,18-dioxoclorina ao longo do modo normal de respiração.

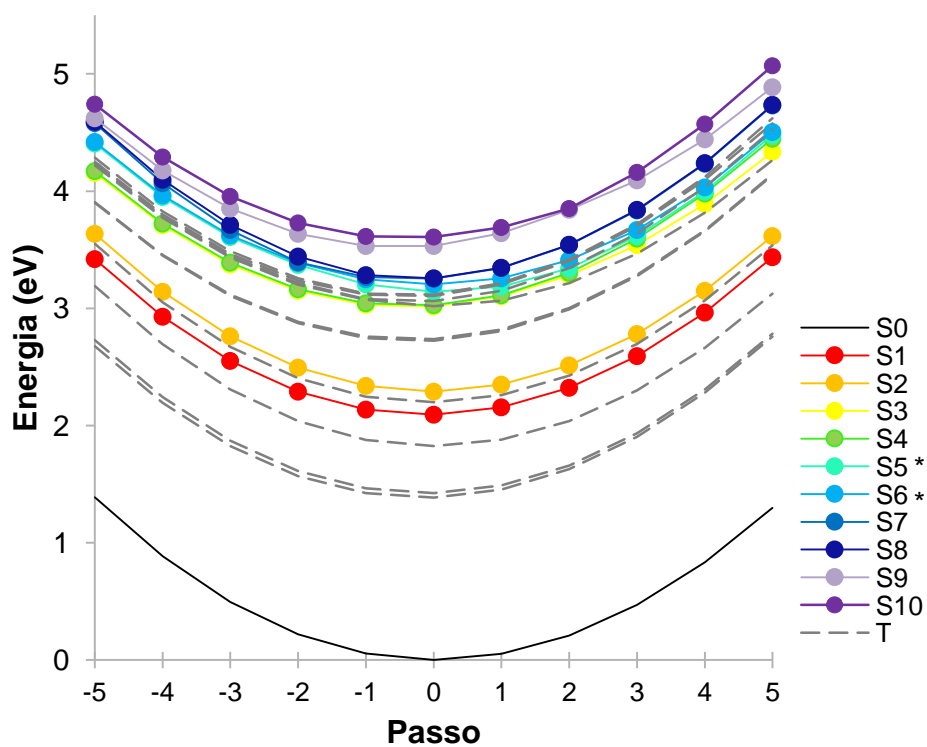


Figura 16 Energias de excitação dos estados singlete e tripleto para 2,13-dioxoclorina ao longo do modo normal de respiração.

4.3.2. Estiramento da ligação C-O

Uma das principais diferenças estruturais entre as porfirinas simples e as oxoclorinas é a presença do grupo carbonila. Pode-se estudar o comportamento fotoquímico destas moléculas em relação aos análogos não carbonilados a fim de determinar se as oxoclorinas possuem algum novo caminho de desativação devido à presença desse grupamento.

As distâncias obtidas entre carbono e oxigênio das oxoclorinas estudadas são de aproximadamente 1,2 Å, e correspondem ao mínimo de energia dos gráficos a seguir. As curvas de energia potencial para as oxoclorinas estudadas ao longo do estiramento simétrico da carbonila (Figura 17, Figura 18 e Figura 19) apresentam a aproximação das energias dos três ou quatro primeiros estados singleto excitados quando a distância internuclear C-O é igual a 1,6 Å.

Esse resultado sugere que o estiramento da carbonila pode tornar a chegada ao estado fundamental das oxoclorinas mais rápida do que para as porfirinas não carboniladas. Além disso, essa distorção pode realizar a conexão entre os estados singletos de maior energia que são atingidos através do modo de “respiração” com o estado singleto de menor energia. Para o caso da 2-oxoclorina, a energia necessária para que se atinja a região de possível cruzamento é pequena, da ordem de 1 eV. No entanto, a barreira energética encontrada para as dioxoclorinas é alta (maior do que 4eV), indicando que, para essas porfirinas, o estiramento simétrico das carbonilas não deve ser relevante para o processo de decaimento para o estado S1. Resta ainda, como perspectiva futura, uma análise para determinar se a distorção assimétrica das carbonilas tem ou não papel importante.

Analisando também os estados tripletos, pode-se notar que para todas as oxoclorinas há uma região de possível cruzamento entre o estado S1 e estados tripletos de mais alta energia (T4 ou T5). Analogamente ao que já foi discutido anteriormente, sabendo que cruzamento intersistema é uma característica dos sistemas estudados, existe a possibilidade destas moléculas apresentarem um cruzamento $S1 \rightarrow T_n$ ($n=4$ ou 5) e posteriormente atingirem o estado T1 de forma não radiativa. Entretanto, não se pode descartar a existência de uma outra distorção onde haja um cruzamento direto $S1 \rightarrow T1$, mesmo que a diferença de energia entre esses estados sugira que um cruzamento indireto seja mais provável.

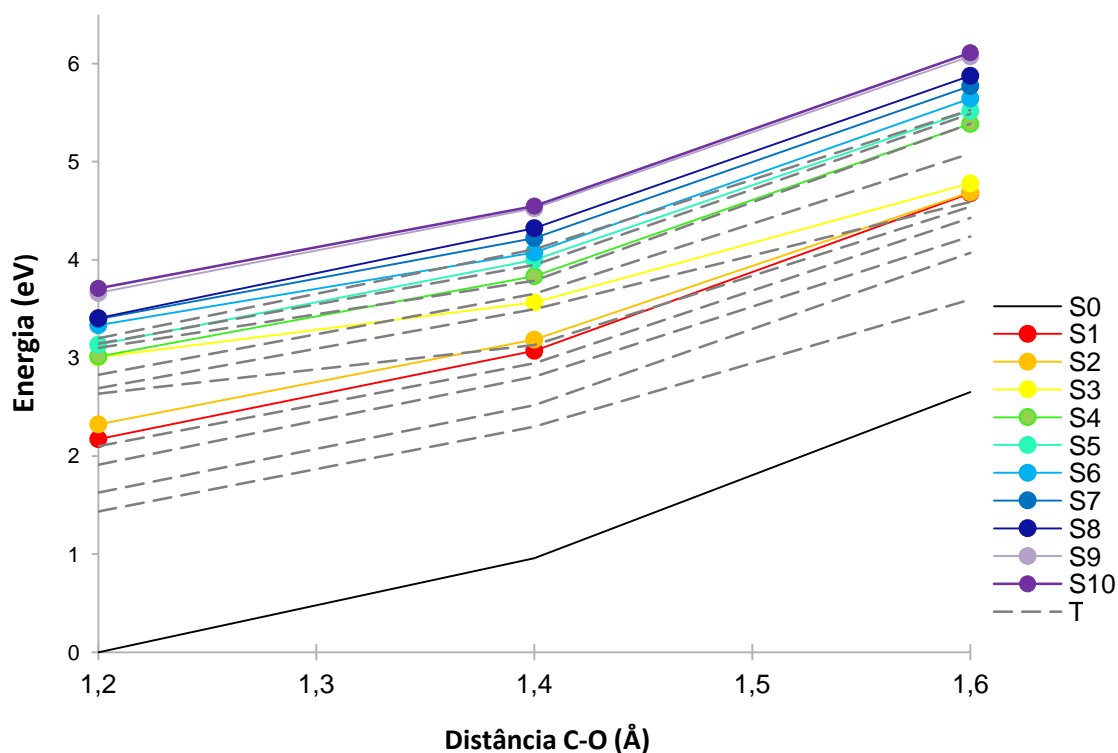


Figura 17 Curva de energia potencial ao longo do estiramento da carbonila para 2-oxoclorina.

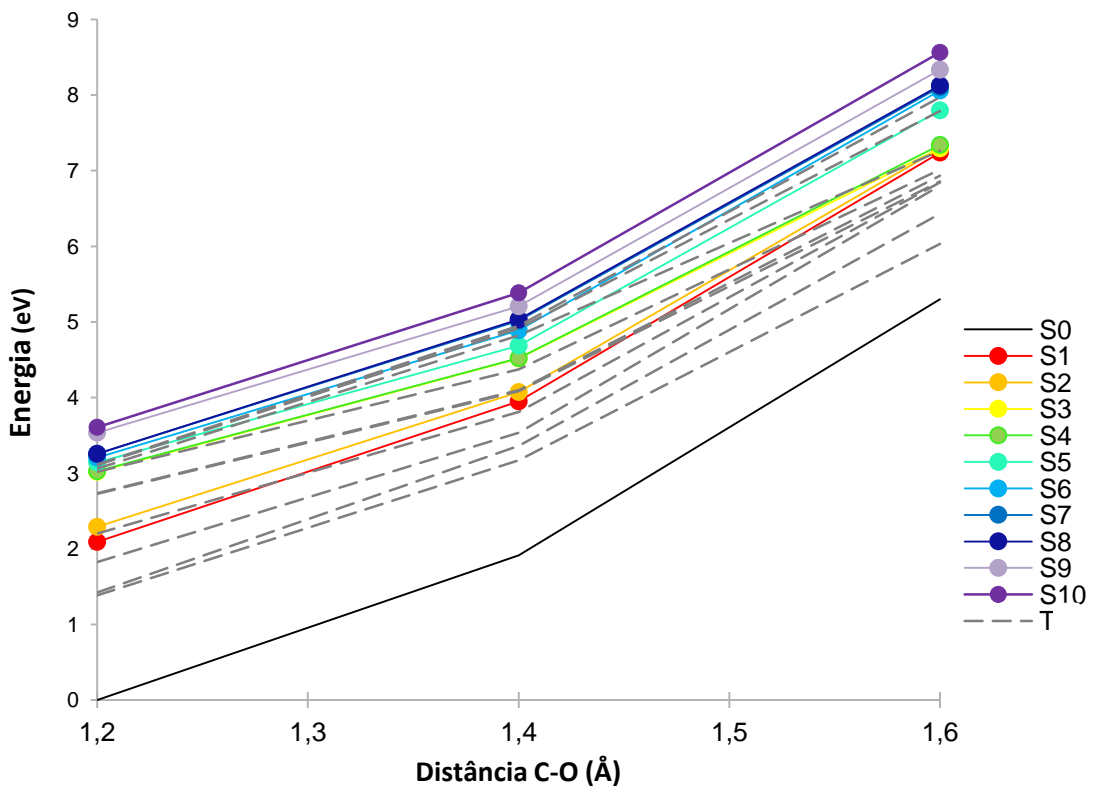


Figura 18 Curva de energia potencial ao longo do estiramento simétrico das carbonilas para 2,13-dioxoclorina

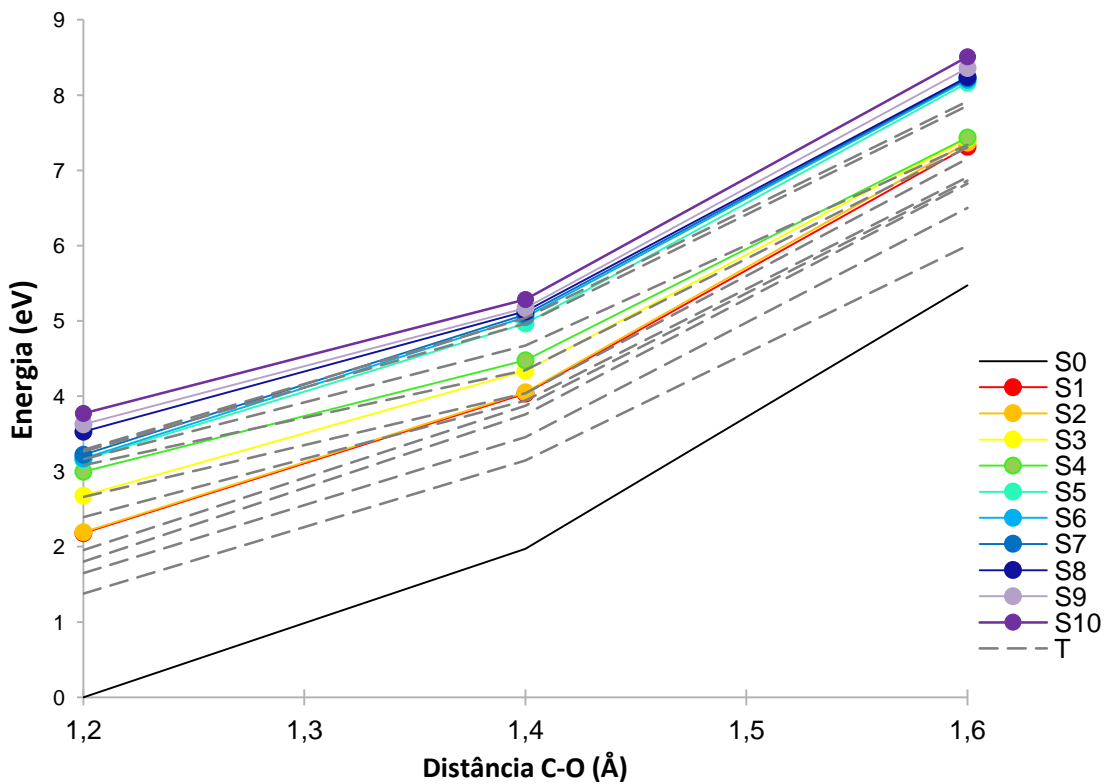


Figura 19 Curva de energia potencial ao longo do estiramento simétrico das carbonilas para 2,18-dioxoclorina.

4.3.3. Interpolação entre S1 e T1

Segundo a regra de Kasha, apenas emissões $S1 \rightarrow S0$ têm rendimento quântico apreciável para estados singleto, isto é, uma molécula excitada para um estado singleto chegará ao primeiro estado singleto excitado (S_1) não radiativamente. Assumindo que essa regra seja válida para os sistemas de interesse e, partindo do mecanismo proposto para o decaimento das porfirinas, pode-se investigar o comportamento do sistema em função da coordenada que leva da geometria de equilíbrio $S1$ até a geometria de equilíbrio de $T1$ em busca de regiões de possível cruzamento intersistema.

As curvas de energia potencial em função da coordenada que conecta a geometria do estado $S1$ com $T1$ para cada uma das espécies podem ser vistos nas Figura 20, Figura 21, Figura 22 e Figura 23. Nesses casos, a geometria do ponto de partida (passo = 0) é a geometria do estado $S1$ e a geometria do ponto final (passo = 6) é a geometria do estado $T1$. Os demais pontos intermediários são igualmente espaçados ao longo desta coordenada com $3N$ componentes.

É possível observar que o estado $T1$ ter energia menor do que $S1$ para todos os pontos das curvas obtidas, isto é, nenhuma das porfirinas estudadas mostra possível cruzamento ao longo da interpolação entre as geometrias $S1$ e $T1$. Apesar disso, para o caso da 2-oxoclorina e 2-18-dioxoclorina existe um cruzamento entre os estados $S1$ e $T4$, que posteriormente poderia levar ao estado $T1$ de maneira não radiativa. Novamente, seria preciso incluir novas distorções para que a dinâmica de desativação até a chegada ao tripleto de menor energia seja elucidada.

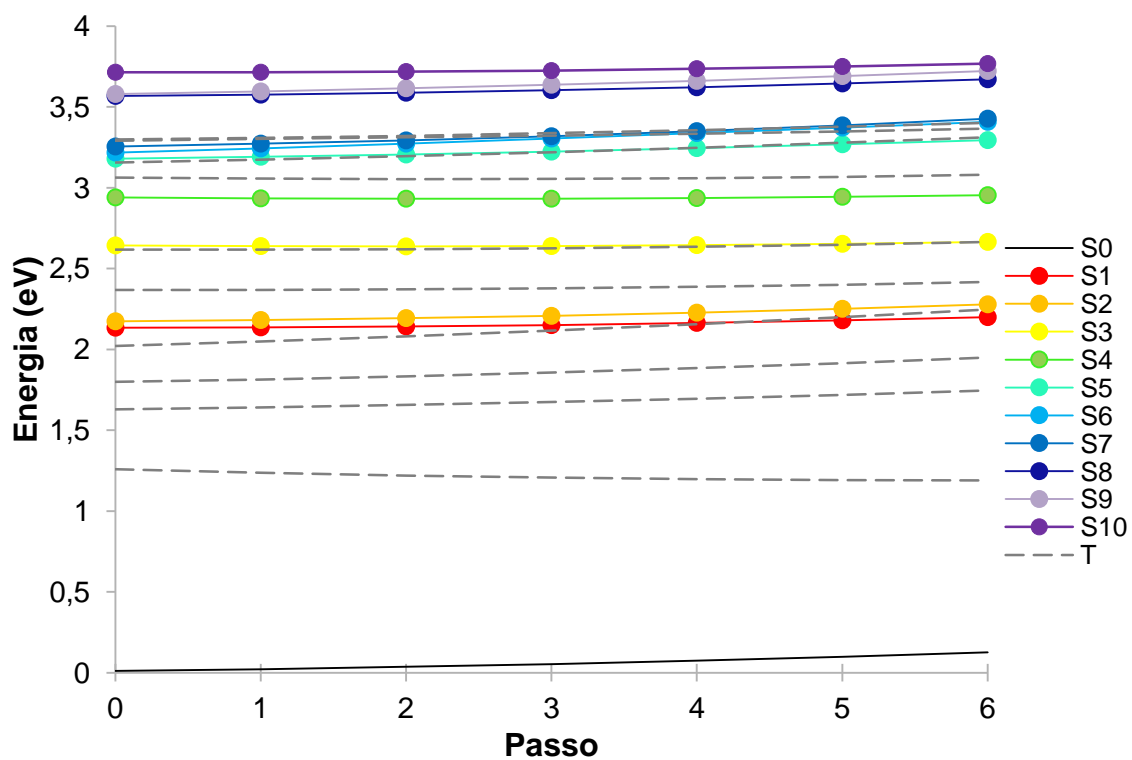


Figura 20 Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para 2,18-dioxochlorina.

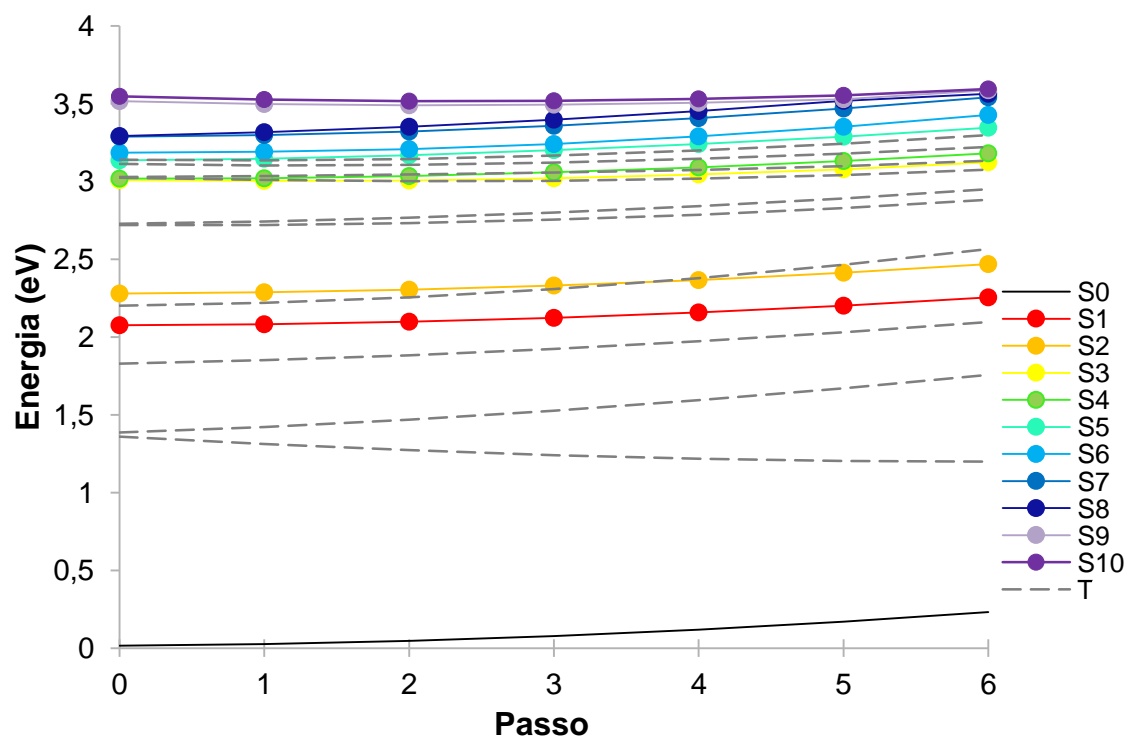


Figura 21 Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para 2,13-dioxochlorina..

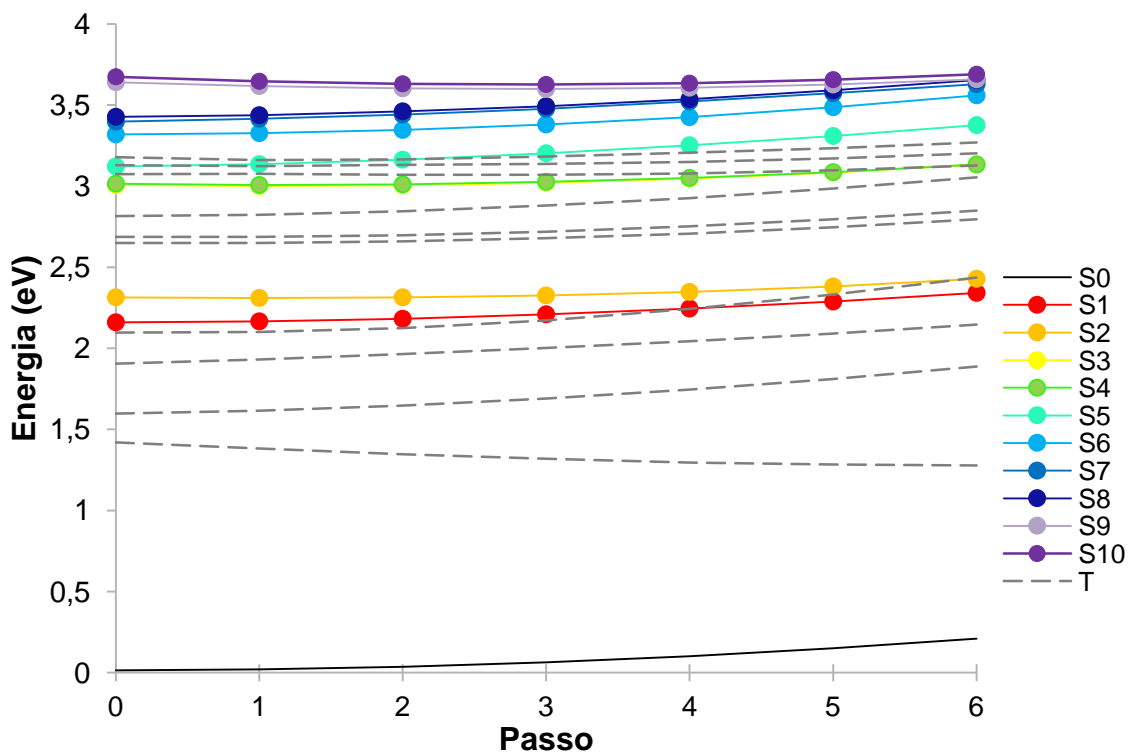


Figura 22 Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para 2-oxoclorina..

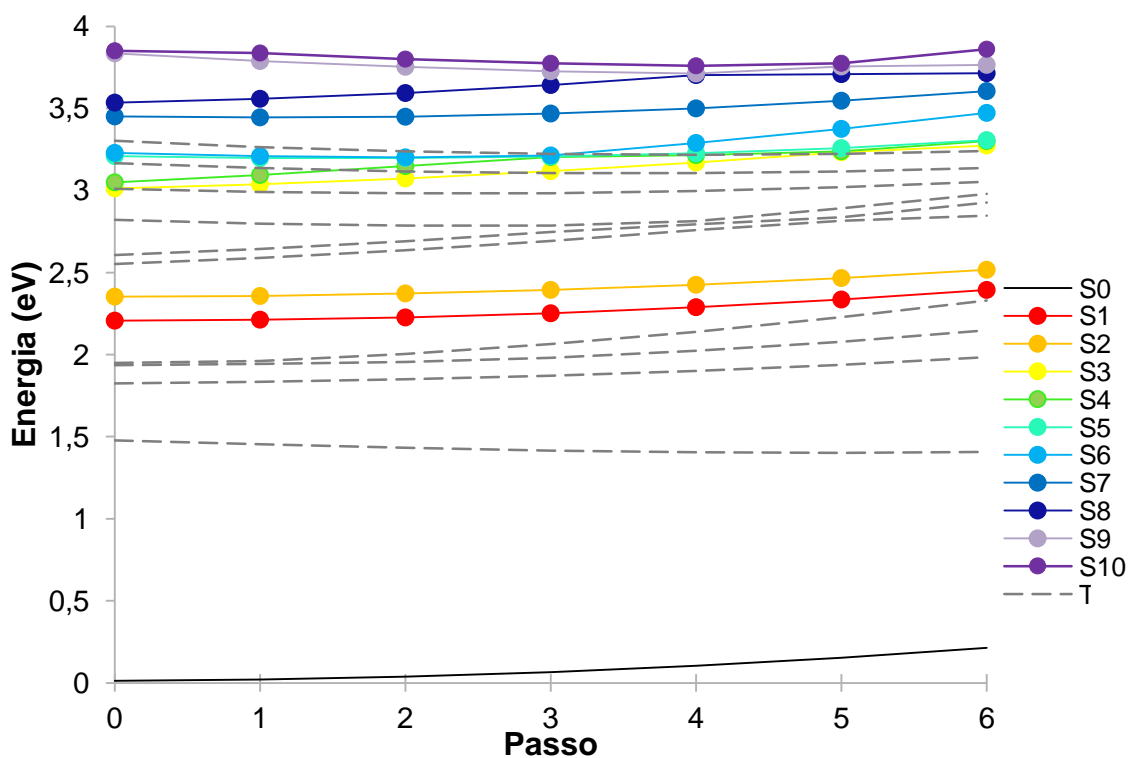


Figura 23 Curva de energia potencial ao longo da coordenada que conecta as geometrias de S1 e T1 para OEP-RL.

5. Conclusões

As transições associadas às bandas B e Q, que são os aspectos mais importantes do espectro das porfirinas, foram obtidas para as moléculas estudadas utilizando TDDFT. A absorção de maior intensidade obtida sem a inclusão do solvente apresenta um desvio de aproximadamente 50 nm em relação aos dados experimentais. Esse desvio é maior para o caso das bandas Q e ainda existe uma banda no espectro experimental que precisa ser elucidada.

Os orbitais associados às transições de menor energia são similares aos utilizados no modelo de Gouterman, exceto para a 2,18-dioxoclorina. Entretanto, todas as transições $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ envolvem somente os orbitais do espaço de Gouterman, o que não ocorre para a banda B.

Para as porfirinas estudadas, não há um caminho de conversão interna ou cruzamento intersistema que leve para o estado fundamental ao longo dos modos de distorção estudados. O modo de “respiração” das porfirinas apresenta regiões de proximidade entre os estados singlete da banda B, sugerindo a importância desse modo para o processo de conversão interna, mas que não leva ao estado S_1 . A interpolação entre as coordenadas do estado S_1 e T_1 mostra que existem possíveis regiões de cruzamento intersistema entre o estado S_1 com tripleto de mais alta energia para algumas das moléculas estudadas, porém como é esperado que a conversão interna das porfirinas leve ao estado S_1 , são necessários estudos das curvas de energia potencial ao longo de outras coordenadas.

O estiramento da carbonila evidencia um mecanismo de conversão interna até o momento desconhecido entre os estados do tipo singlete que leva ao estado S_1 . Esse novo caminho pode ser um indicativo de que as oxoclorinas apresentem uma dinâmica de desativação mais rápida do que as porfirinas não carboniladas.

6. Perspectivas Futuras

Para uma descrição mais completa das propriedades fotofísicas das moléculas estudadas é necessário:

- Calcular o acoplamento spin-órbita nos pontos de possíveis cruzamentos $S \rightarrow T$ encontrados, a fim de determinar se as probabilidades desses cruzamentos são apreciáveis;
- Obter as curvas de energia potencial para outros modos vibracionais ou outras distorções das moléculas, na tentativa de encontrar um caminho que leve ao estado S_1 , T_1 ou S_0 . Dentre eles:
 - Modo de estiramento assimétrico das carbonilas;
 - Modo de distorção fora do plano da carbonila;
 - Estiramento da ligação C-C do anéis pirrólicos.
- Refazer os cálculos utilizando funcionais parametrizados para estados excitados como CAM-B3LYP.

7. Referências Bibliográficas

BASKIN, J. Spencer; YU, Hua Zhong; ZEWAİL, Ahmed H. Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase: I. Free base tetraphenylporphyrin. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 106, n. 42, p. 9837–9844, 2002.

BIREL, Özgül; NADEEM, Said; DUMAN, Hakan. Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review. **Journal of Fluorescence**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 1075–1085, 2017.

CIAMICIAN, Giacomo. The Photochemistry of the Future. **Science**, [s. l.], v. 36, n. 926, p. 385, 1912.

DOROUGH, G. D.; HUENNEKENS, F. M. The Spectra of alpha, beta, gamma, delta-Tetraphenylchlorin and its Metallo-derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 71, p. 3974–3976, 1952.

FALAHATI, Konstantin et al. a theoretical investigation of B - Q internal conversion mediated by dark states †. [s. l.], p. 12483–12492, 2018.

GOUTERMAN, Martin. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 6, n. C, p. 138–163, 1961.

HINDIN, Eve et al. Photophysical properties of phenylethyne-linked porphyrin and oxochlorin dyads. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 108, n. 24, p. 8190–8200, 2004.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, [s. l.], v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HOLLAENDER, Alexander. **Radiation Biology, vol.3**. first ed. [s.l.] : McGraw-Hill, 1956.

KLEINSCHMIDT, Martin; MARIAN, Christel M. Spin-orbit coupling in keto-porphyrins. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 458, n. 1–3, p. 190–194, 2008.

KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Second ed. [s.l.] : Wiley, 2001.

MAHMOOD, Asif et al. Recent progress in porphyrin-based materials for organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 6, n. 35, p. 16769–16797, 2018.

MARQUES, Miguel A. L. et al. **Time-Dependent Density Functional Theory**. [s.l.] : Springer, 2010.

MARTIN, Richard L. Natural transition orbitals. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 118, n. 11, p. 4775–4777, 2003.

MERCHÁN, Manuela; ORTÍ, Enrique; ROOS, Björn O. Theoretical determination of the electronic spectrum of free base porphyrin. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 226, 1994.

PAPKOVSKY, Dmitri B. et al. Phosphorescent Complexes of Porphyrin Ketones:

Optical Properties and Application to Oxygen Sensing. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 67, n. 22, p. 4112–4117, 1995.

PARR, Robert G.; YANG, Weitao. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. First ed. [s.l.] : Oxford University Press, 1989.

PERRIN, Mabilyn H. Vibronic coupling. VI. Vibronic borrowing in cyclic polyenes and porphyrin. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 50, n. 10, p. 4137–4150, 1969.

PERUN, Serhiy; TATCHEN, Jörg; MARIAN, Christel M. Singlet and triplet excited states and intersystem crossing in free-base porphyrin: TDDFT and DFT/MRCI study. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 282–292, 2008.

RURY, Aaron S.; SENSION, Roseanne J. Broadband ultrafast transient absorption of iron (III) tetraphenylporphyrin chloride in the condensed phase. **Chemical Physics**, [s. l.], v. 422, p. 220–228, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.01.025>>

RYAN, Aoife A.; SENGE, Mathias O. How green is green chemistry? Chlorophylls as a bioresource from biorefineries and their commercial potential in medicine and photovoltaics. **Photochemical and Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 638–660, 2015.

SUNDHOLM, Dage. Comparison of the electronic excitation spectra of chlorophyll a and pheophytin a calculated at density functional theory level. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], n. February, p. 545–552, 2000. a.

SUNDHOLM, Dage. Interpretation of the electronic absorption spectrum of free-base porphyrin using time-dependent density-functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 2, p. 2275–2281, 2000. b.

TANIGUCHI, Masahiko et al. Comparison of Excited-State Energy Transfer in Arrays of Hydroporphyrins (Chlorins, Oxochlorins) versus Porphyrins: Rates, Mechanisms, and Design Criteria. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 125, n. 44, p. 13461–13470, 2003.

THOMAS J. DOUGHERTY et al. Photodynamic therapy. **Journal of the National Cancer Institute**, [s. l.], v. 90, n. 12, p. 889, 1998.

ULLRICH, Carsten A. **Time-Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications**. [s.l.] : Oxford University Press, 2012.

WAN, Junmin et al. Resonance Raman spectroscopy and density functional theory calculation study of photodecay dynamics of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 13, n. 21, p. 10183–10190, 2011.

ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, [s. l.], v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.

Anexo I

2,13-dioxoclorina

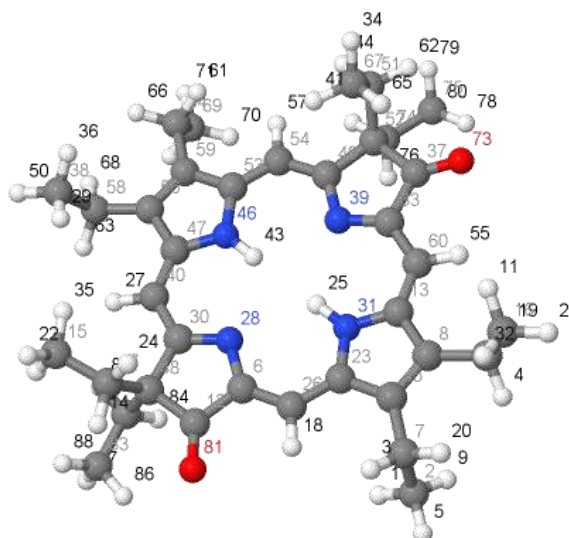


Tabela 4 Distâncias de ligação para 2,13-dioxoclorina na geometria de seu estado fundamental.

Átomos	Distância de Ligação (nm)	Átomos	Distância de Ligação (nm)	Átomos	Distância de Ligação (nm)
H1 C2	1.1	C23 C26	1.4	C51 C67	1.53
C2 H5	1.1	C23 N31	1.37	C52 C74	1.56
C2 C7	1.54	C23 C45	1.44	C53 C54	1.39
C2 H9	1.1	H25 N31	1.01	C53 C59	1.45
H3 C7	1.1	H27 C40	1.09	C54 H57	1.09
H4 C10	1.1	N28 C30	1.34	H55 C60	1.09
C6 C12	1.49	H29 C38	1.1	C56 C58	1.5
C6 C26	1.39	C30 C40	1.4	C56 C59	1.38
C6 N28	1.36	C30 C48	1.53	C58 H63	1.1
C7 H20	1.1	C33 C37	1.49	C58 H68	1.1
C7 C45	1.5	C33 N39	1.36	C59 C64	1.5
C8 C10	1.5	C33 C60	1.39	H61 C64	1.1
C8 C13	1.44	H34 C67	1.1	C64 H66	1.1
C8 C45	1.39	H36 C38	1.1	C64 C69	1.54
C10 C16	1.54	C37 C52	1.53	H65 C67	1.1
C10 H19	1.1	C37 O73	1.22	C69 H70	1.1
H11 C16	1.1	C38 H50	1.1	C69 H71	1.1
C12 C48	1.54	C38 C58	1.54	C69 H72	1.1
C12 O81	1.22	N39 C49	1.34	C74 C75	1.53
C13 N31	1.37	C40 C47	1.4	C74 H76	1.1
C13 C60	1.4	H41 C67	1.1	C74 H77	1.1
H14 C17	1.1	H43 N46	1.01	C75 H78	1.1
C15 C17	1.53	H44 C51	1.1	C75 H79	1.1
C15 H22	1.1	N46 C47	1.37	C75 H80	1.1
C15 H35	1.1	N46 C53	1.37	C82 C83	1.53
C15 H42	1.1	C47 C56	1.45	C82 H84	1.1
C16 H21	1.1	C48 C82	1.55	C82 H85	1.1
C16 H32	1.1	C49 C52	1.53	C83 H86	1.1
C17 H24	1.1	C49 C54	1.4	C83 H87	1.1
C17 C48	1.56	C51 C52	1.55	C83 H88	1.1
H18 C26	1.09	C51 H62	1.1		

- 2-oxoclorina

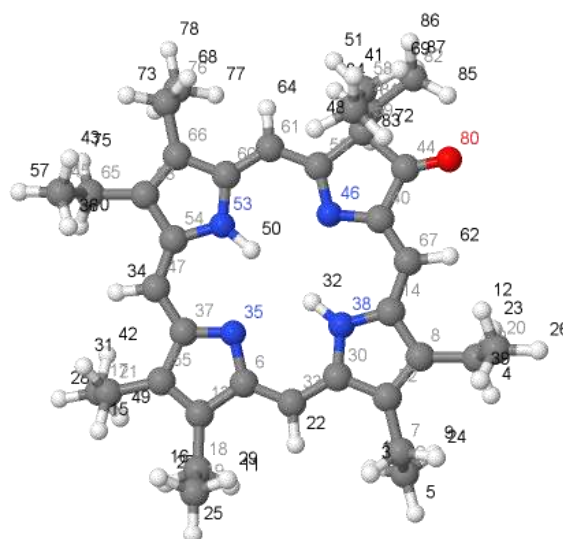


Tabela 5 Distâncias de ligação para 2-oxoclorina na geometria de seu estado fundamental.

Átomos	Distância de Ligação (Å)	Átomos	Distância de Ligação (Å)	Átomos	Distância de Ligação (Å)
H1 C2	1.1	C19 H29	1.1	C54 C63	1.44
C2 H5	1.1	C20 H26	1.1	C56 C59	1.53
C2 C7	1.54	C20 H39	1.1	C56 C61	1.4
C2 H9	1.1	C21 H31	1.1	C58 C59	1.55
H3 C7	1.1	C21 C55	1.5	C58 H69	1.1
H4 C10	1.1	H22 C33	1.09	C58 C74	1.53
C6 C13	1.47	C30 C33	1.4	C59 C81	1.56
C6 C33	1.4	C30 N38	1.37	C60 C61	1.4
C6 N35	1.36	C30 C52	1.44	C60 C66	1.45
C7 H24	1.1	H32 N38	1.02	C61 H64	1.09
C7 C52	1.5	H34 C47	1.09	H62 C67	1.09
C8 C10	1.5	N35 C37	1.36	C63 C65	1.5
C8 C14	1.44	H36 C45	1.1	C63 C66	1.38
C8 C52	1.39	C37 C47	1.41	C65 H70	1.1
C10 C20	1.54	C37 C55	1.47	C65 H75	1.1
C10 H23	1.1	C40 C44	1.49	C66 C71	1.5
H11 C18	1.1	C40 N46	1.36	H68 C71	1.1
H12 C20	1.1	C40 C67	1.39	C71 H73	1.1
C13 C18	1.5	H41 C74	1.1	C71 C76	1.54
C13 C55	1.37	H43 C45	1.1	H72 C74	1.1
C14 N38	1.37	C44 C59	1.53	C76 H77	1.1
C14 C67	1.4	C44 O80	1.22	C76 H78	1.1
H15 C21	1.1	C45 H57	1.1	C76 H79	1.1
H16 C19	1.1	C45 C65	1.54	C81 C82	1.53
C17 C21	1.54	N46 C56	1.35	C81 H83	1.1
C17 H28	1.1	C47 C54	1.39	C81 H84	1.1
C17 H42	1.1	H48 C74	1.1	C82 H85	1.1
C17 H49	1.1	H50 N53	1.01	C82 H86	1.1
C18 C19	1.54	H51 C58	1.1	C82 H87	1.1
C18 H27	1.1	N53 C54	1.37		
C19 H25	1.1	N53 C60	1.37		

- OEP

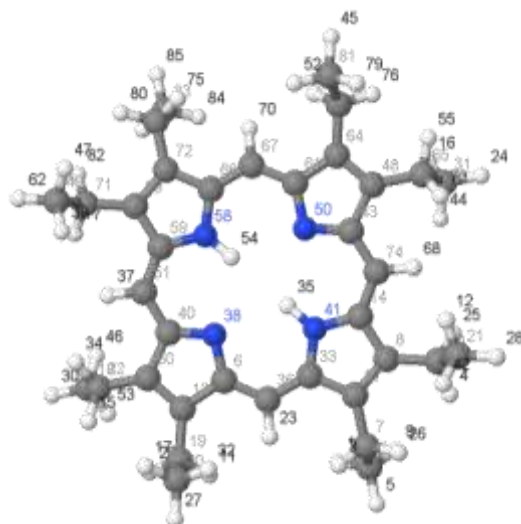


Tabela 6 Distâncias de ligação para OEP-RL na geometria de seu estado fundamental.

Átomos	Distância de Ligação (Å)	Átomos	Distância de Ligação (Å)	Átomos	Distância de Ligação (Å)
H1 C2	1.1	C20 H27	1.1	H54 N58	1.02
C2 H5	1.1	C20 H32	1.1	H55 C65	1.1
C2 C7	1.54	C21 H28	1.1	H56 C63	1.1
C2 H9	1.1	C21 H42	1.1	N58 C59	1.37
H3 C7	1.1	C22 H34	1.1	N58 C66	1.37
H4 C10	1.1	C22 C60	1.5	C59 C69	1.44
C6 C13	1.47	H23 C36	1.09	C61 C64	1.47
C6 C36	1.4	H24 C31	1.1	C61 C67	1.4
C6 N38	1.36	C31 H44	1.1	C63 C64	1.5
C7 H26	1.1	C31 C65	1.54	C63 H76	1.1
C7 C57	1.5	C33 C36	1.39	C63 C81	1.54
C8 C10	1.5	C33 N41	1.37	C65 H73	1.1
C8 C14	1.44	C33 C57	1.44	C66 C67	1.4
C8 C57	1.39	H35 N41	1.02	C66 C72	1.44
C10 C21	1.54	H37 C51	1.09	C67 H70	1.09
C10 H25	1.1	N38 C40	1.36	H68 C74	1.09
H11 C19	1.1	H39 C49	1.1	C69 C71	1.5
H12 C21	1.1	C40 C51	1.4	C69 C72	1.39
C13 C19	1.5	C40 C60	1.47	C71 H77	1.1
C13 C60	1.37	C43 C48	1.47	C71 H82	1.1
C14 N41	1.37	C43 N50	1.36	C72 C78	1.5
C14 C74	1.39	C43 C74	1.4	H75 C78	1.1
H15 C22	1.1	H45 C81	1.1	C78 H80	1.1
H16 C31	1.1	H47 C49	1.1	C78 C83	1.54
H17 C20	1.1	C48 C64	1.37	H79 C81	1.1
C18 C22	1.54	C48 C65	1.5	C83 H84	1.1
C18 H30	1.1	C49 H62	1.1	C83 H85	1.1
C18 H46	1.1	C49 C71	1.54	C83 H86	1.1
C18 H53	1.1	N50 C61	1.36		
C19 C20	1.54	C51 C59	1.4		
C19 H29	1.1	H52 C81	1.1		

- 2,18-dioxoclorina

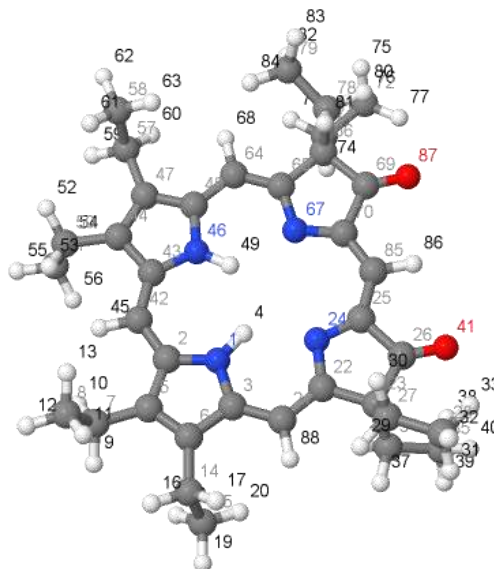


Tabela 7 Distâncias de ligação para 2,18-dioxoclorina na geometria de seu estado fundamental.

Átomos	Distância de Ligação (Å)	Átomos	Distância de Ligação (Å)	Átomos	Distância de Ligação (Å)
N1 C2	1.38	C25 C85	1.4	C57 C58	1.54
N1 C3	1.37	C26 O41	1.21	C57 H59	1.1
N1 H4	1.02	C27 C28	1.53	C57 H60	1.11
C2 C5	1.45	C27 H29	1.11	C58 H61	1.1
C2 C42	1.4	C27 H30	1.11	C58 H62	1.11
C3 C6	1.44	C28 H31	1.1	C58 H63	1.1
C3 C21	1.41	C28 H32	1.11	C64 C65	1.4
C5 C6	1.39	C28 H33	1.1	C64 H68	1.09
C5 C7	1.51	C34 C35	1.54	C65 C66	1.53
C6 C14	1.51	C34 H36	1.11	C65 N67	1.35
C7 C8	1.54	C34 H37	1.11	C66 C69	1.54
C7 H9	1.11	C35 H38	1.1	C66 C71	1.56
C7 H10	1.1	C35 H39	1.11	C66 C78	1.56
C8 H11	1.1	C35 H40	1.1	N67 C70	1.35
C8 H12	1.11	C42 C43	1.4	C69 C70	1.5
C8 H13	1.1	C42 H45	1.09	C69 O87	1.21
C14 C15	1.54	C43 C44	1.45	C70 C85	1.4
C14 H16	1.11	C43 N46	1.38	C71 C72	1.53
C14 H17	1.1	C44 C47	1.39	C71 H73	1.11
C15 H18	1.1	C44 C50	1.51	C71 H74	1.11
C15 H19	1.11	N46 C48	1.37	C72 H75	1.1
C15 H20	1.1	N46 H49	1.02	C72 H76	1.11
C21 C22	1.4	C47 C48	1.44	C72 H77	1.1
C21 H88	1.09	C47 C57	1.51	C78 C79	1.53
C22 C23	1.53	C48 C64	1.41	C78 H80	1.1
C22 N24	1.35	C50 C51	1.54	C78 H81	1.11
C23 C26	1.54	C50 H52	1.1	C79 H82	1.1
C23 C27	1.56	C50 H53	1.11	C79 H83	1.11
C23 C34	1.56	C51 H54	1.1	C79 H84	1.1
N24 C25	1.35	C51 H55	1.11	C85 H86	1.1
C25 C26	1.5	C51 H56	1.1		

Anexo II

- OEP-RL

Tabela 8 Distâncias de ligação para OEP-RL em diferentes geometrias.

Átomos		Distância de Ligação (Å)			Átomos		Distância de Ligação (Å)		
		S0	S1	T1			S0	S1	T1
H1	C2	1.1	1.1	1.1	H37	C51	1.09	1.09	1.09
C2	H5	1.1	1.1	1.11	N38	C40	1.36	1.36	1.37
C2	C7	1.54	1.54	1.54	H39	C49	1.1	1.1	1.1
C2	H9	1.1	1.1	1.1	C40	C51	1.4	1.41	1.4
H3	C7	1.1	1.1	1.11	C40	C60	1.47	1.47	1.48
H4	C10	1.1	1.1	1.11	C43	C48	1.47	1.47	1.48
C6	C13	1.47	1.47	1.48	C43	N50	1.36	1.36	1.37
C6	C36	1.4	1.41	1.4	C43	C74	1.4	1.41	1.4
C6	N38	1.36	1.36	1.37	H45	C81	1.1	1.1	1.11
C7	H26	1.1	1.1	1.11	H47	C49	1.1	1.1	1.1
C7	C57	1.5	1.5	1.51	C48	C64	1.37	1.37	1.37
C8	C10	1.5	1.5	1.51	C48	C65	1.5	1.5	1.5
C8	C14	1.44	1.44	1.42	C49	H62	1.1	1.1	1.11
C8	C57	1.39	1.39	1.42	C49	C71	1.54	1.54	1.54
C10	C21	1.54	1.54	1.54	N50	C61	1.36	1.36	1.37
C10	H25	1.1	1.1	1.11	C51	C59	1.4	1.4	1.43
H11	C19	1.1	1.1	1.11	H52	C81	1.1	1.1	1.1
H12	C21	1.1	1.1	1.1	H54	N58	1.02	1.01	1.02
C13	C19	1.5	1.5	1.5	H55	C65	1.1	1.1	1.1
C13	C60	1.37	1.37	1.37	H56	C63	1.1	1.1	1.11
C14	N41	1.37	1.37	1.37	N58	C59	1.37	1.37	1.37
C14	C74	1.39	1.4	1.43	N58	C66	1.37	1.37	1.37
H15	C22	1.1	1.1	1.1	C59	C69	1.44	1.44	1.42
H16	C31	1.1	1.1	1.1	C61	C64	1.47	1.47	1.48
H17	C20	1.1	1.1	1.1	C61	C67	1.4	1.41	1.4
C18	C22	1.54	1.54	1.54	C63	C64	1.5	1.5	1.5
C18	H30	1.1	1.1	1.11	C63	H76	1.1	1.1	1.1
C18	H46	1.1	1.1	1.1	C63	C81	1.54	1.54	1.54
C18	H53	1.1	1.1	1.1	C65	H73	1.1	1.1	1.11
C19	C20	1.54	1.54	1.54	C66	C67	1.4	1.4	1.43
C19	H29	1.1	1.1	1.1	C66	C72	1.44	1.44	1.42
C20	H27	1.1	1.1	1.11	C67	H70	1.09	1.09	1.09
C20	H32	1.1	1.1	1.1	H68	C74	1.09	1.09	1.09
C21	H28	1.1	1.1	1.11	C69	C71	1.5	1.5	1.51
C21	H42	1.1	1.1	1.1	C69	C72	1.39	1.39	1.42
C22	H34	1.1	1.1	1.11	C71	H77	1.1	1.1	1.11
C22	C60	1.5	1.5	1.5	C71	H82	1.1	1.1	1.11
H23	C36	1.09	1.09	1.09	C72	C78	1.5	1.5	1.51
H24	C31	1.1	1.1	1.11	H75	C78	1.1	1.1	1.11
C31	H44	1.1	1.1	1.1	C78	H80	1.1	1.1	1.11
C31	C65	1.54	1.54	1.54	C78	C83	1.54	1.54	1.54
C33	C36	1.39	1.4	1.43	H79	C81	1.1	1.1	1.1
C33	N41	1.37	1.37	1.37	C83	H84	1.1	1.1	1.1
C33	C57	1.44	1.44	1.42	C83	H85	1.1	1.1	1.11
H35	N41	1.02	1.01	1.02	C83	H86	1.1	1.1	1.1

- **2,18-dioxoclorina**

Tabela 9 Distâncias de ligação para 2,18-dioxoclorina em diferentes geometrias.

Átomos		Distância de Ligação (Å)			Átomos		Distância de Ligação (Å)		
		S0	S1	T1			S0	S1	T1
N1	C2	1.38	1.38	1.38	C42	H45	1.09	1.09	1.09
N1	C3	1.37	1.38	1.38	C43	C44	1.45	1.44	1.45
N1	H4	1.02	1.02	1.02	C43	N46	1.38	1.38	1.38
C2	C5	1.45	1.44	1.45	C44	C47	1.39	1.4	1.38
C2	C42	1.4	1.41	1.4	C44	C50	1.51	1.5	1.51
C3	C6	1.44	1.44	1.45	N46	C48	1.37	1.38	1.38
C3	C21	1.41	1.41	1.39	N46	H49	1.02	1.02	1.02
C5	C6	1.39	1.39	1.38	C47	C48	1.44	1.44	1.46
C5	C7	1.51	1.51	1.51	C47	C57	1.51	1.5	1.5
C6	C14	1.51	1.5	1.5	C48	C64	1.41	1.41	1.39
C7	C8	1.54	1.54	1.54	C50	C51	1.54	1.54	1.54
C7	H9	1.11	1.1	1.1	C50	H52	1.1	1.1	1.1
C7	H10	1.1	1.11	1.11	C50	H53	1.11	1.11	1.11
C8	H11	1.1	1.1	1.1	C51	H54	1.1	1.1	1.1
C8	H12	1.11	1.11	1.11	C51	H55	1.11	1.11	1.11
C8	H13	1.1	1.1	1.1	C51	H56	1.1	1.1	1.1
C14	C15	1.54	1.54	1.54	C57	C58	1.54	1.54	1.54
C14	H16	1.11	1.1	1.1	C57	H59	1.1	1.1	1.1
C14	H17	1.1	1.11	1.11	C57	H60	1.11	1.11	1.11
C15	H18	1.1	1.1	1.1	C58	H61	1.1	1.1	1.1
C15	H19	1.11	1.11	1.11	C58	H62	1.11	1.11	1.11
C15	H20	1.1	1.1	1.1	C58	H63	1.1	1.1	1.1
C21	C22	1.4	1.4	1.43	C64	C65	1.4	1.4	1.43
C21	H88	1.09	1.09	1.09	C64	H68	1.09	1.09	1.09
C22	C23	1.53	1.53	1.53	C65	C66	1.53	1.53	1.53
C22	N24	1.35	1.35	1.32	C65	N67	1.35	1.36	1.33
C23	C26	1.54	1.54	1.54	C66	C69	1.54	1.54	1.54
C23	C27	1.56	1.56	1.56	C66	C71	1.56	1.56	1.56
C23	C34	1.56	1.56	1.56	C66	C78	1.56	1.56	1.56
N24	C25	1.35	1.36	1.39	N67	C70	1.35	1.35	1.39
C25	C26	1.5	1.49	1.48	C69	C70	1.5	1.49	1.48
C25	C85	1.4	1.4	1.39	C69	O87	1.21	1.21	1.22
C26	O41	1.21	1.22	1.22	C70	C85	1.4	1.4	1.4
C27	C28	1.53	1.53	1.53	C71	C72	1.53	1.53	1.53
C27	H29	1.11	1.11	1.11	C71	H73	1.11	1.11	1.11
C27	H30	1.11	1.11	1.11	C71	H74	1.11	1.11	1.11
C28	H31	1.1	1.1	1.1	C72	H75	1.1	1.1	1.1
C28	H32	1.11	1.11	1.11	C72	H76	1.11	1.11	1.11
C28	H33	1.1	1.1	1.1	C72	H77	1.1	1.1	1.1
C34	C35	1.54	1.54	1.54	C78	C79	1.53	1.53	1.53
C34	H36	1.11	1.11	1.11	C78	H80	1.1	1.1	1.1
C34	H37	1.11	1.11	1.11	C78	H81	1.11	1.11	1.11
C35	H38	1.1	1.1	1.1	C79	H82	1.1	1.1	1.1
C35	H39	1.11	1.11	1.11	C79	H83	1.11	1.11	1.11
C35	H40	1.1	1.1	1.1	C79	H84	1.1	1.1	1.1
C42	C43	1.4	1.41	1.4	C85	H86	1.1	1.1	1.1

- 2-oxoclorina

Tabela 10 Distâncias de ligação para 2-oxoclorina em diferentes geometrias

Átomos		Distância de Ligação (Å)			Átomos		Distância de Ligação (Å)		
		S0	S1	T1			S0	S1	T1
H1	C2	1.1	1.1	1.1	C40	C44	1.49	1.49	1.48
C2	H5	1.1	1.1	1.11	C40	N46	1.36	1.36	1.4
C2	C7	1.54	1.54	1.54	C40	C67	1.39	1.4	1.37
C2	H9	1.1	1.1	1.1	H41	C74	1.1	1.1	1.1
H3	C7	1.1	1.1	1.11	H43	C45	1.1	1.1	1.1
H4	C10	1.1	1.1	1.1	C44	C59	1.53	1.53	1.54
C6	C13	1.47	1.47	1.48	C44	O80	1.22	1.22	1.22
C6	C33	1.4	1.41	1.42	C45	H57	1.1	1.1	1.11
C6	N35	1.36	1.37	1.34	C45	C65	1.54	1.54	1.54
C7	H24	1.1	1.1	1.1	N46	C56	1.35	1.35	1.33
C7	C52	1.5	1.5	1.51	C47	C54	1.39	1.4	1.44
C8	C10	1.5	1.5	1.51	H48	C74	1.1	1.1	1.1
C8	C14	1.44	1.44	1.42	H50	N53	1.01	1.01	1.02
C8	C52	1.39	1.39	1.41	H51	C58	1.1	1.1	1.11
C10	C20	1.54	1.54	1.54	N53	C54	1.37	1.38	1.37
C10	H23	1.1	1.1	1.1	N53	C60	1.37	1.37	1.37
H11	C18	1.1	1.1	1.11	C54	C63	1.44	1.44	1.42
H12	C20	1.1	1.1	1.1	C56	C59	1.53	1.53	1.54
C13	C18	1.5	1.5	1.5	C56	C61	1.4	1.4	1.42
C13	C55	1.37	1.37	1.37	C58	C59	1.55	1.55	1.55
C14	N38	1.37	1.38	1.37	C58	H69	1.1	1.1	1.1
C14	C67	1.4	1.4	1.43	C58	C74	1.53	1.53	1.53
H15	C21	1.1	1.1	1.1	C59	C81	1.56	1.56	1.56
H16	C19	1.1	1.1	1.1	C60	C61	1.4	1.41	1.41
C17	C21	1.54	1.54	1.54	C60	C66	1.45	1.44	1.43
C17	H28	1.1	1.1	1.11	C61	H64	1.09	1.09	1.09
C17	H42	1.1	1.1	1.1	H62	C67	1.09	1.09	1.09
C17	H49	1.1	1.1	1.1	C63	C65	1.5	1.5	1.51
C18	C19	1.54	1.54	1.54	C63	C66	1.38	1.39	1.41
C18	H27	1.1	1.1	1.1	C65	H70	1.1	1.1	1.11
C19	H25	1.1	1.1	1.11	C65	H75	1.1	1.1	1.1
C19	H29	1.1	1.1	1.1	C66	C71	1.5	1.5	1.51
C20	H26	1.1	1.1	1.11	H68	C71	1.1	1.1	1.11
C20	H39	1.1	1.1	1.1	C71	H73	1.1	1.1	1.1
C21	H31	1.1	1.1	1.11	C71	C76	1.54	1.54	1.54
C21	C55	1.5	1.5	1.51	H72	C74	1.1	1.1	1.11
H22	C33	1.09	1.09	1.09	C76	H77	1.1	1.1	1.1
C30	C33	1.4	1.4	1.41	C76	H78	1.1	1.1	1.11
C30	N38	1.37	1.37	1.37	C76	H79	1.1	1.1	1.1
C30	C52	1.44	1.44	1.43	C81	C82	1.53	1.53	1.53
H32	N38	1.02	1.01	1.02	C81	H83	1.1	1.1	1.11
H34	C47	1.09	1.09	1.09	C81	H84	1.1	1.1	1.11
N35	C37	1.36	1.36	1.4	C82	H85	1.1	1.1	1.1
H36	C45	1.1	1.1	1.1	C82	H86	1.1	1.1	1.1
C37	C47	1.41	1.41	1.38	C82	H87	1.1	1.1	1.11
C37	C55	1.47	1.47	1.47					

2,13-dioxoclorina

Tabela 11 Distâncias de ligação para 2,13-dioxoclorina em diferentes geometrias

Átomos		Distância de Ligação (Å)			Átomos		Distância de Ligação (Å)		
		S0	S1	T1			S0	S1	T1
H1	C2	1.1	1.1	1.1	C37	O73	1.22	1.22	1.22
C2	H5	1.1	1.1	1.11	C38	H50	1.1	1.1	1.11
C2	C7	1.54	1.54	1.54	C38	C58	1.54	1.54	1.54
C2	H9	1.1	1.1	1.1	N39	C49	1.34	1.35	1.33
H3	C7	1.1	1.1	1.1	C40	C47	1.4	1.41	1.45
H4	C10	1.1	1.1	1.1	H41	C67	1.1	1.1	1.1
C6	C12	1.49	1.49	1.5	H43	N46	1.01	1.01	1.02
C6	C26	1.39	1.4	1.41	H44	C51	1.1	1.1	1.11
C6	N28	1.36	1.36	1.33	N46	C47	1.37	1.37	1.37
C7	H20	1.1	1.1	1.1	N46	C53	1.37	1.37	1.38
C7	C45	1.5	1.5	1.5	C47	C56	1.45	1.44	1.42
C8	C10	1.5	1.5	1.51	C48	C82	1.55	1.55	1.56
C8	C13	1.44	1.44	1.42	C49	C52	1.53	1.53	1.54
C8	C45	1.39	1.39	1.41	C49	C54	1.4	1.4	1.42
C10	C16	1.54	1.54	1.54	C51	C52	1.55	1.55	1.55
C10	H19	1.1	1.1	1.1	C51	H62	1.1	1.1	1.1
H11	C16	1.1	1.1	1.1	C51	C67	1.53	1.53	1.53
C12	C48	1.54	1.54	1.54	C52	C74	1.56	1.56	1.56
C12	O81	1.22	1.22	1.21	C53	C54	1.39	1.41	1.41
C13	N31	1.37	1.37	1.37	C53	C59	1.45	1.44	1.43
C13	C60	1.4	1.4	1.44	C54	H57	1.09	1.09	1.09
H14	C17	1.1	1.1	1.1	H55	C60	1.09	1.09	1.09
C15	C17	1.53	1.53	1.53	C56	C58	1.5	1.5	1.51
C15	H22	1.1	1.1	1.11	C56	C59	1.38	1.39	1.41
C15	H35	1.1	1.1	1.1	C58	H63	1.1	1.1	1.11
C15	H42	1.1	1.1	1.1	C58	H68	1.1	1.1	1.1
C16	H21	1.1	1.1	1.11	C59	C64	1.5	1.5	1.5
C16	H32	1.1	1.1	1.1	H61	C64	1.1	1.1	1.11
C17	H24	1.1	1.1	1.11	C64	H66	1.1	1.1	1.1
C17	C48	1.56	1.56	1.56	C64	C69	1.54	1.54	1.54
H18	C26	1.09	1.09	1.09	H65	C67	1.1	1.1	1.11
C23	C26	1.4	1.4	1.4	C69	H70	1.1	1.1	1.1
C23	N31	1.37	1.37	1.38	C69	H71	1.1	1.1	1.11
C23	C45	1.44	1.44	1.43	C69	H72	1.1	1.1	1.1
H25	N31	1.01	1.01	1.02	C74	C75	1.53	1.53	1.53
H27	C40	1.09	1.09	1.09	C74	H76	1.1	1.1	1.11
N28	C30	1.34	1.36	1.4	C74	H77	1.1	1.1	1.11
H29	C38	1.1	1.1	1.11	C75	H78	1.1	1.1	1.1
C30	C40	1.4	1.4	1.37	C75	H79	1.1	1.1	1.1
C30	C48	1.53	1.53	1.53	C75	H80	1.1	1.1	1.11
C33	C37	1.49	1.49	1.49	C82	C83	1.53	1.53	1.53
C33	N39	1.36	1.36	1.4	C82	H84	1.1	1.1	1.11
C33	C60	1.39	1.4	1.37	C82	H85	1.1	1.1	1.11
H34	C67	1.1	1.1	1.1	C83	H86	1.1	1.1	1.1
H36	C38	1.1	1.1	1.1	C83	H87	1.1	1.1	1.11
C37	C52	1.53	1.53	1.54	C83	H88	1.1	1.1	1.1

Anexo III

Tabela 12 Energias de excitação e força do oscilador ótico para as porfirinas estudadas.

	OEP-RL			2-oxoclorina			2,13-dioxoclorina			2,18-dioxoclorina		
	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (eV)	Força do oscilador	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (eV)	Força do oscilador	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (eV)	Força do oscilador	Energia de Excitação (nm)	Energia de Excitação (eV)	Força do oscilador
S₁	558.3	2.22	0.044	570.6	2.17	0.055	592.4	2.09	0.114	568.8	2.18	0.012
S₂	525.3	2.36	0.088	534.0	2.32	0.011	541.4	2.29	0.006	565.0	2.19	0.067
S₃	406.2	3.05	0.294	412.1	3.01	0.128	411.0	3.02	0.019	463.0	2.68	0.001
S₄	399.5	3.10	0.007	411.5	3.01	0.006	409.7	3.03	0.023	413.6	3.00	0.005
S₅	383.5	3.23	0.285	395.7	3.13	0.307	394.8	3.14	0.616	393.1	3.15	0.145
S₆	380.7	3.26	0.001	372.1	3.33	1.163	386.8	3.21	0.922	391.0	3.17	0.831
S₇	358.4	3.46	1.058	365.1	3.40	0.194	381.0	3.25	0.027	384.9	3.22	0.982
S₈	348.8	3.56	1.167	364.1	3.41	0.280	380.8	3.26	0.113	351.2	3.53	0.004
S₉	322.3	3.85	0.011	338.6	3.66	0.008	350.9	3.53	0.001	341.9	3.63	0.213
S₁₀	319.5	3.88	0.000	334.3	3.71	0.026	343.6	3.61	0.008	328.6	3.77	0.004