



Estudo da absorção de energia por nanopartículas de ouro usando TDDFT

Palavras-Chave: nanopartículas de ouro, TDDFT, octopus

Manuela Von Ah Davanço, IFGW – Unicamp

Prof. Dr. Mario A. Bernal (orientador), IFGW – Unicamp

INTRODUÇÃO:

O número atômico, Z , está diretamente relacionado à seção de choque inelástica quando radiação ionizante interage com a matéria, sendo que quanto maior o número atômico maior sua seção de choque. Ao comparar-se um tecido biológico, que é constituído na maior parte por átomos com baixo Z , com um material como o ouro ($Z_{Au} = 79$), nota-se que o ouro possui um Z bem maior, e portanto tem uma seção de choque muito maior que o tecido biológico. Baseado nisso, é de se esperar que um tecido biológico contendo algumas nanopartículas de ouro (GNP, pela sigla em inglês) absorverá mais radiação ionizante que o tecido original. É dizer, haverá um incremento da dose absorvida no tecido devido à presença das GNP.

Nesse sentido, muitos estudos estão surgindo sobre o uso de GNP em radioterapia de forma a incrementar a dose no tumor [1], [2]. Nesses estudos, geralmente usam-se simulações de Monte Carlo para analisar a influência da presença das GNP na distribuição de dose no tecido, porém as seções de choque para o ouro são calculadas para seu estado cristalino (bulk). Sabe-se que o tamanho da GNP pode causar variações na estrutura cristalina do ouro. Nesse estudo, queremos investigar a provável influência do tamanho da GNP sobre a seção de choque inelástica quando o material é irradiado com fótons ou partículas carregadas. Para este estudo, foi escolhido o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) [3-7], o qual está implementado no código Octopus [8-10] usado para os cálculos.

METODOLOGIA:

O formalismo TDDFT/DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) são formalismos que ajudam na descrição de sistemas quânticos de muitos corpos que interagem entre si, desde moléculas até nanomateriais e sólidos, por exemplo. Tipicamente, para estudar esses sistemas quânticos e obter algumas características como sua densidade eletrônica, por

exemplo, é necessário resolver a equação de Schrodinger para um sistema de N elétrons interagentes sob ação de um potencial externo causado pelo núcleo, $v_{ext}(r^{\rightarrow})$, cálculo que acaba sendo extremamente complicado de acordo com o número de corpos envolvidos. A equação de Schrodinger independente do tempo é dada pela equação (1):

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N \frac{1}{|r_j^{\rightarrow} - r_k^{\rightarrow}|} + \sum_{j=1}^N v_{ext}(r_j^{\rightarrow}) \right\} \Psi_j(r_1^{\rightarrow}, \dots, r_N^{\rightarrow}) = E_j \Psi_j(r_1^{\rightarrow}, \dots, r_N^{\rightarrow}) \quad (1)$$

Na busca de uma simplificação para esse cálculo, primeiro é considerada a aproximação de Born-Oppenheimer, onde o movimento dos elétrons é desacoplado daquele dos núcleos, devido à grande diferença de massa. Esses núcleos contribuem para o potencial externo. Também se aplica o Teorema de Hohenberg-Kohn, o qual diz que é possível obter a energia do estado fundamental de um sistema a partir de sua densidade eletrônica. Com essas aproximações, agora pode-se tomar um sistema fictício de N elétrons não interagentes, mas com mesma densidade do sistema real interagente, e obter valores bem aproximados a partir das Equações de Kohn-Sham, dadas por [7]:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](r^{\rightarrow}) \right] \varphi_j(r^{\rightarrow}) = E_j \varphi_j(r^{\rightarrow}) \quad (2)$$

$$n(r^{\rightarrow}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r^{\rightarrow})|^2 \quad (3)$$

que correspondem a um sistema não interagente constituído de uma partícula (*single particle*, que dá o subscrito s). Note que $v_s[n](r^{\rightarrow})$ é o potencial externo do novo sistema que pode ser obtido por aproximações como a *Local-Density Approximation* (LDA).

O código Octopus

Para a resolução das Equações de Kohn-Sham, foi usado o código Octopus, o qual tem implementado todo o formalismo das teorias DFT e TDDFT. O código possui algumas variáveis de entrada, como por exemplo o modo de cálculo, que pode ser em *gs* (*ground state*), para obter o estado fundamental, ou em *td* (*time dependent*), para obter o estado excitado, a geometria da “caixa” de simulação, escolhida como sendo uma esfera de raio $r_e = 35$ unidades atômicas (au), com região de absorção entre 20 e 35 au e um espaçamento dos pontos na malha de cálculo, chamado de *spacing*, de $s = 0,45$ au, e as coordenadas de cada átomo da nanopartícula.

Em um primeiro momento, a fim de obter o *spacing* ideal para o trabalho, foram feitas simulações em *gs* alterando o valor do *spacing* dentre o intervalo de 0,2 a 0,8 au, com passo de 0,05 au, buscando para qual desses valores a energia total do sistema, obtida do arquivo de saída do código, convergia. Após esse processo, foi possível iniciar as simulações primeiro para um átomo de ouro, depois para um voxel da rede cristalina do ouro com 14 átomos, e também para a geometria infinita do ouro (*bulk gold*).

Primeiramente, foi feito o cálculo para o estado fundamental (modo *gs*) de acordo com o formalismo DFT (não dependente do tempo), de forma a obter a energia do estado fundamental da

GNP. Em seguida, a GNP foi excitada com 3 pulsos de Dirac, um para cada direção espacial (x,y,z), e feito um cálculo dependente do tempo (modo *td*), de acordo com o formalismo TDDFT, para cada excitação. Por fim, a ferramenta *oct_propagation_spectrum* era responsável por calcular as seções de choque de absorção para o átomo isolado e o voxel da rede cristalina, obtendo então o espectro de absorção da nanopartícula. Para o ouro bulk, foi usada a ferramenta *oct-conductivity*, que explora as condições periódicas de um sólido cristalino infinito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 1 abaixo, pode-se ver os resultados obtidos na análise da energia total do sistema em função do *spacing*, seguido do gráfico desses dados na Figura 1. Nota-se que o valor da energia total decresce até um *spacing* de 0,45 angstrom, e então começa a crescer. Portanto, a energia convergiu no *spacing* de $s = 0,45$ angstrom, sendo o valor usado nos cálculos.

<i>Spacing</i> (Angstrom)	Energia total (eV)
0,20	-52,31
0,25	-52,311
0,30	-52,313
0,35	-52,322
0,40	-52,334
0,45	-52,353
0,50	-52,316
0,55	-52,03
0,60	-51,215
0,65	-50,397
0,70	-49,196
0,75	-47,949
0,80	-45,953

Figura 1: Tabela com os valores de energia total em função do *spacing*.

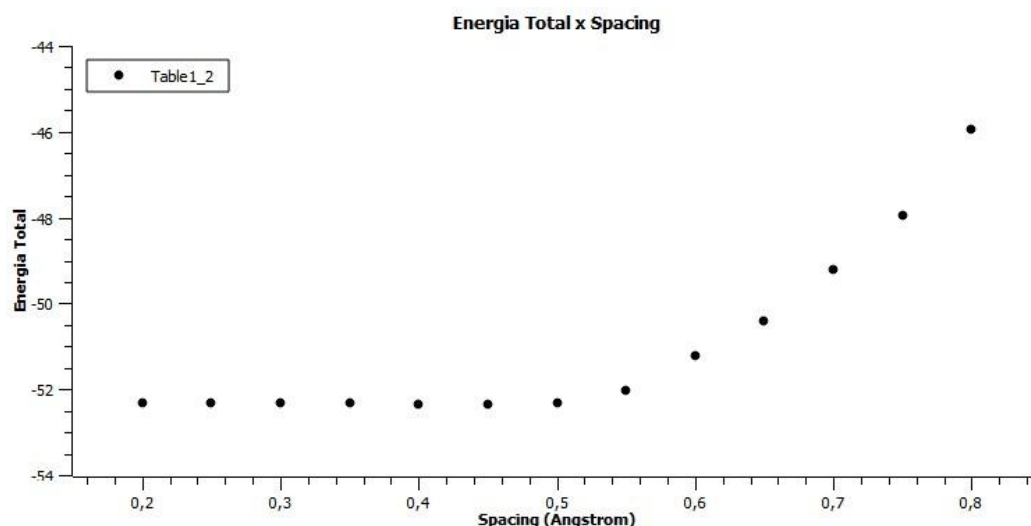


Figura 1: Gráfico da energia total em função do *spacing* de acordo com os dados da Tabela 1.

O espectro de absorção final para um átomo de ouro, junto com o espectro de um cubo com 14 átomos (correspondente a um voxel da rede cristalina do ouro) encontram-se na Figura 2. Note que para um átomo (linha vermelha), há dois picos de absorção, enquanto para um cubo há mais picos,

sendo que os dois picos principais estão mais deslocados para a direita, o que significa que a estrutura mais complexa do voxel introduz outros modos de absorção.

No cálculo do *bulk gold* foi encontrada uma certa dificuldade relacionada com a versão do código Octopus usada (versão 10.5). Devido à simetria da geometria do ouro, é esperado que se obtenha o mesmo espectro de absorção para todas as direções espaciais, x, y e z, porém estavam sendo obtidos espectros diferentes para cada uma. O problema foi contornado ao atualizar o código para a versão mais recente 12.2, porém com outras dificuldades no caminho relacionadas a essa atualização, as quais puderam ser resolvidas posteriormente com ajuda da equipe de programação do Instituto. Por fim, foi obtido o espectro de absorção da Figura 3, que pode se notar que está bem próximo daquele obtido experimentalmente.

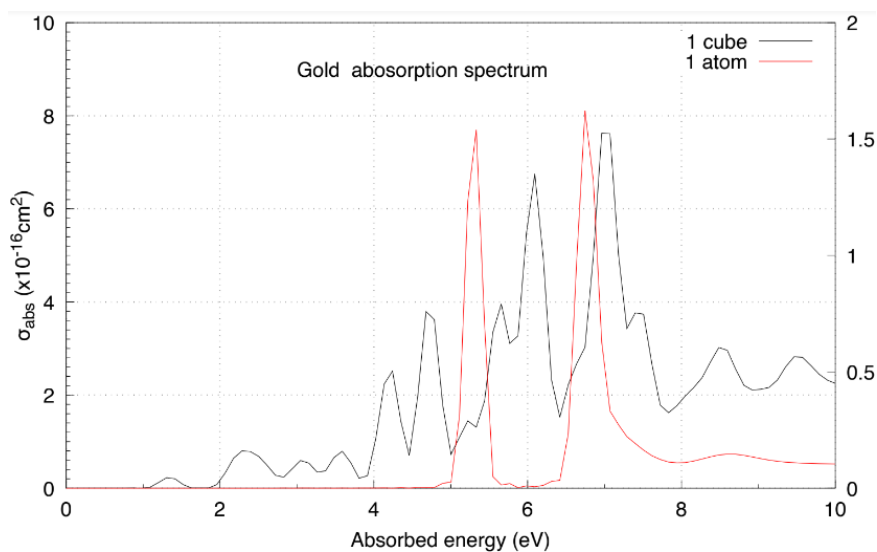


Figura 2: Espectros de absorção para um átomo de ouro (vermelho) e um cubo com 14 átomos (preto).

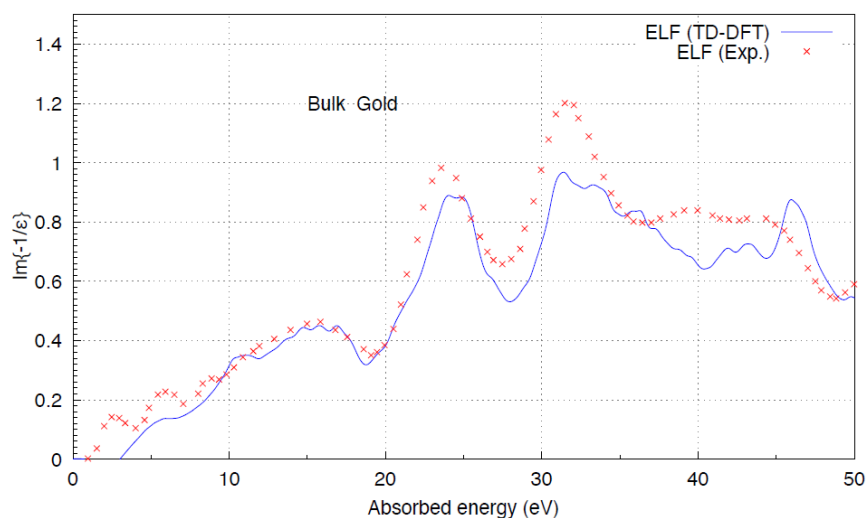


Figura 3: Gráfico comparando o espectro de absorção de energia do bulk gold obtido experimentalmente (marcações vermelhas) e o espectro obtido com o código Octopus (linha contínua).

CONCLUSÕES:

Primeiramente, foi possível encontrar o *spacing* ideal para os cálculos através da convergência da energia total, sendo usado o valor de $s = 0,45$ au. Para os cálculos efetivamente, foram

encontradas algumas dificuldades relacionadas ao código Octopus. No cálculo para o *bulk gold*, foi preciso atualizar o código para a versão mais recente devido às diferenças nos espectros de absorção de cada direção espacial, processo que trouxe complicações envolvendo o funcionamento do código, onde foi preciso revisar cada detalhe das pastas de cálculos, deletando algumas pastas para iniciar novamente. Portanto, esta foi uma complicação que levou à necessidade de refazer os cálculos feitos anteriormente, para um átomo e para o cubo de 14 átomos, este último levando mais tempo para ser concluído devido à quantidade de átomos. Por fim, foi possível obter os espectros para um átomo de ouro e um cubo com 14 átomos, vistos na Figura 2, e para o material *bulk gold*, visto na Figura 3, o qual está próximo da curva experimental.

As complicações encontradas no processo retardaram o avanço da pesquisa, devido ao tempo necessário para a resolução destas e ao tempo para concluir os cálculos, sendo que até o momento têm-se o espectro de três geometrias. No entanto, com a versão mais recente do código, estão sendo realizados os cálculos para um cubo da rede cristalina com dimensões 3x3x3 voxels (cálculo mais demorado), além do desenvolvimento de um código para calcular as coordenadas de cada átomo no sistema. Por último, também estão sendo estudadas as diferentes geometrias para os *clusters* de ouro, de acordo com o número de átomos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SCHUEMANN, Jan, et al., Roadmap to clinical use of gold nanoparticles for radiation sensitization. **International Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics**, v. 94 (1), p. 189-205, 2016
- [2] KHODADADI, Ali et al., Determination of the dose enhancement exclusively in tumor tissue due to the presence of GNPs, **Applied radiation and isotopes: including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine**, vol. 145, p. 39-46, 2019
- [3] HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter, Inhomogeneous electron gas, **Physical Review**, 136 (3B), p. B864-B871, 1964
- [4] KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, **Physical Review**, 140 (4A), p. A1133-A1138, 1965
- [5] RUNGE, Eric; GROSS, Eberhard, Density-functional theory for time-dependent systems, **Physical Review Letters**, 52 (12), p. 997-1000, 1984
- [6] BURKE, Kieron, **The ABC of DFT**, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697, 2007
- [7] ULLRICH, Carsten, **Time-Dependent Density-Functional Theory - Concepts and applications**, Oxford Graduate Texts, University of Missouri, 2012
- [8] CASTRO, Alberto et al, Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory, **Phys. Stat. Sol.**, (b) 243, p. 2465-2488, 2006
- [9] ANDRADE, Xavier. et al, Time-dependent density-functional theory in massively parallel computer architectures: the octopus project, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24 (23), 2012, 233202
- [10] MARQUES, Miguel et al., Manual do código Octopus, 2006, disponível em: <https://www.octopus-code.org/documentation/12/manual/>