



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MAURICÉLIO BEZERRA DA SILVA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E**  
**ÓPTICAS DOS CRISTAIS ANIDROS DAS BASES PIRIMIDÍNICAS:**  
**SIMULAÇÕES NA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

**FORTALEZA**

**2016**

**MAURICÉLIO BEZERRA DA SILVA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E  
ÓPTICAS DOS CRISTAIS ANIDROS DAS BASES PIRIMIDÍNICAS:  
SIMULAÇÕES NA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

**Dissertação de Mestrado** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de **Mestre** em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

**Orientador:** Prof. Dr. Valder Nogueira Freire.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

- 
- S581p Silva, Mauricélio Bezerra da  
Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos cristais anidros das bases pirimidínicas: simulações na teoria do funcional da densidade / Mauricélio Bezerra da Silva. – 2016.  
143 f.: il. color.
- Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire.  
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.  
Inclui bibliografia e apêndices.
1. Física Molecular. 2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 3. Bases pirimidínicas.  
4. Absorção óptica. 5. Propriedades eletrônicas. 6. Semicondutores de gaps largos.  
I. Freire, Valder Nogueira. II. Título.

---

CDD 539.6

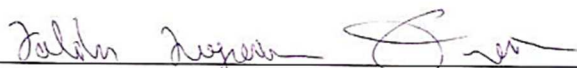
**MAURICÉLIO BEZERRA DA SILVA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E  
ÓPTICAS DOS CRISTAIS ANIDROS DAS BASES PIRIMIDÍNICAS: SIMULAÇÕES  
NA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

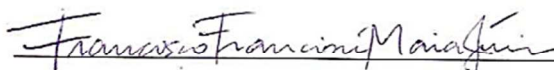
Aprovada em: 29 / 01 / 2016.

**BANCA EXAMINADORA**



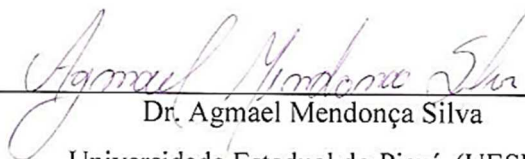
Dr. Valder Nogueira Freire (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Francisco Franciné Maia Júnior

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)



Dr. Agmael Mendonça Silva

Universidade Estadual do Piauí (UESPI)

*A Deus, Eterno Pai.*

*À minha família. Em especial à minha  
Esposa Maria Leiliane, minha mãe*

*Maria do Carmo, meu pai Raimundo  
Milton e todos os meus amigos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem ele não conseguiria forças para chegar onde cheguei.

Ao Departamento de Física da UFC e todo o seu corpo docente e técnico-administrativo.

Ao Prof. Dr. Valder N. Freire, meu orientador, pela sugestão da pesquisa, pela paciência que teve comigo, por nossas longas discussões e conversas que me fizeram crescer muito.

Ao Prof. Dr. Ewerton Wagner S. Caetano pelo espírito investigativo e apoio constante.

Ao grupo de trabalho LABinitio, por contribuir de forma excelente nesta jornada; em especial ao Dr. Agmael Mendonça, Stefane, Dr. Ito Liberato, Dr. Maia, Dr. Thiago, Ms. Bruno Poti, Dr. Bruno, Dr. Eduardo, Dr. Roner, Dr<sup>a</sup>. Eveline, Ms. Aurélio e Adailton.

A toda minha família, em especial minha esposa Maria Leiliane por acreditado em mim, a minha mãe Maria do Carmo e ao meu pai Raimundo Milton, que com amor construíram uma família.

Aos meus amigos do curso de mestrado: Tiago Leitão, Diego Feliz, Márcio Melo, Luan Vieira, Duarte José, Leandro Oliveira, Lucas, Jorge, Gadelha, Joel, Mauricio, Naiara, Wanessa, Emanuel, Wendel, Jason e Vinnie, que por muitas vezes me instruíram e me guiaram por essa jornada de dois anos.

Aos meus amigos de profissão: Prof<sup>o</sup>. João Alfredo; Prof<sup>a</sup>. Neiliane Mororó; Prof<sup>o</sup>. Ms. Historiador Jorge Lima; Prof<sup>o</sup>. Dr. Historiador Vitorino; Prof<sup>o</sup>. Ms. Historiador Iramar Miranda, Prof<sup>o</sup>. Célio; Prof<sup>a</sup>. Zulene Moreira; Prof<sup>a</sup>. Danielle Taumaturgo; Prof<sup>a</sup>. Célia Taumaturgo; Prof<sup>a</sup>. Maria Gomes; Prof<sup>o</sup>. Jânderson Lucas; Prof<sup>o</sup>. Herbert Bezerra; Prof<sup>a</sup>. Ana Cibely; Prof<sup>o</sup>. Alla Sheldon; Hermelinda Guilhermer e Mister, por terem me incentivado a continuar nessa caminhada árdua, mas compensadora, dos estudos de pós-graduação.

Aos Professores do curso de Física da Universidade Estadual Vale do Acaraú-UVA, na cidade de Sobral, aonde com ajudas desses dei os primeiros passos nesse mundo tão encantador da pesquisa científica.

Ao Governo do Estado do Ceará, pela licença concedida, para essa qualificação profissional.

Aos CNPq pelo apoio Financeiro.

*“Os céus proclamam a glória de Deus, e o firmamento anuncia a obra de suas mãos”.*

Salmo 19:1

# RESUMO

Uracila (U), timina (T) e citosina (C) são bases nitrogenadas do tipo pirimidínicas. Essas juntamente com as outras duas bases púricas adenina (A) e guanina (G), formam as bases essenciais da molécula do ácido ribonucleico (ARN) e ácido desoxirribonucleico (ADN), que contém as informações genéticas usadas pelas células vivas. Os cristais de ADN e ARN apresentam características semicondutoras bastantes atrativas na área de eletrônica orgânica, e por este motivo são fortes candidatos na fabricação de nanodispositivos moleculares. No entanto, os avanços nessa área ainda são prematuros. Nesse trabalho são apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos cristais anidros das bases nucleotídicas pirimidínicas. Os resultados teóricos foram obtidos após cálculos baseados na teoria do funcional da densidade DFT, sob uma energia de corte de 830 eV, utilizando a aproximações da densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA), nessa última foi incluindo correções empíricas para interações dispersivas (PBE+TS) disponíveis no pacote CASTEP. Os resultados computacionais foram comparados então com os experimentos de absorção óptica e de absorção UV para os cristais. Estudos teóricos aplicados a cristais de citosina, timina, adenina e guanina já estão disponíveis na literatura. No entanto, faltava ainda uma descrição utilizando funcionais mais sofisticado como o adotado neste trabalho. Os valores de absorção apresentados para os cristais de uracila, timina e citosina mostra que estes possuem, respectivamente, gaps indireto, direto e indireto com valores obtidos de 4,03 eV, 3,80 eV e 4,20 eV. Como esperado, os resultados GGA+TS mostraram gaps de energia menores dos que os valores experimentais: 3,45 eV (U), 3,47 eV (C) e 3,50 eV (T). Cálculos de massa efetiva confirmam os dados da literatura de que as bases, em geral, são semicondutores de gaps largos. Por fim, os resultados obtidos por DFT sugerem um razoável grau de anisotropia óptica para a absorção e função dielétrica complexa, especialmente na uracila e timina.

**Palavras-chave:** Bases Pirimidínicas; Absorção óptica; Propriedades eletrônicas; Semicondutores de gaps largos; DFT/GGA+TS.



# ABSTRACT

Uracil (U), thymine (T) and cytosine (C) are nitrogenous bases of the pyrimidine type. These along with the other two bases purines adenine (A) and guanine (G), form the essential basis of the ribonucleic acid molecule (RNA) and acid deoxyribonucleic (DNA), which contains the genetic information used by living cells. DNA and RNA crystals have enough attractive semiconductor characteristics in the field of organic electronics, and for this reason are strong candidates in the manufacture of molecular nanodevices. However, advancements in this area are still premature. This work presents the structural, electronic and optical of the anhydrous crystals of pyrimidine nucleotide bases. The theoretical results were obtained after calculations based on density functional theory (DFT), with an energy cut of 830 eV, using the approximations of local density (LDA) and generalized gradient (GGA), this last one including empirical corrections to dispersive interactions (PBE + TS) available at CASTEP package. The computational results were then compared with the crystals experiments of optical absorption and UV absorption. Theoretical studies applied to the crystals cytosine, thymine, adenine and guanine are already available in the literature. However, it is still missing a description using a more sophisticated functional as was used in this work. The absorption values obtained for the uracil, thymine and cytosine crystals shows that these have, respectively, indirect, direct and indirect gaps with values of 4.03 eV, 3.80 eV and 4.20 eV. As expected, the theoretical results exhibited energy gaps lower than the experimental values: 3.45 eV (U), 3.47 eV (C) and 3.50 eV (T). Effective mass calculations confirm literature data that the bases are generally wide gap semiconductor. Finally, the results obtained by DFT suggest a reasonable degree of optical anisotropy for the absorption and complex dielectric function, especially in uracil and thymine. As expected, the theoretical results exhibited energy gaps lower than the experimental values: 3.45 eV (U), 3.47 eV (C) and 3.50 eV. (T). Effective mass calculations confirm the literature data that the bases are semiconductor with wide gaps. Finally, the results obtained by DFT suggest a reasonable degree of optical anisotropy for the absorption and complex dielectric function, especially in the uracil and thymine cases.

**Keywords:** Pyrimidine bases; Optical absorption; Electronic properties; Semiconductor with wide gaps; DFT/GGA + TS.

# LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Modelo de Watson-Crick para a estrutura do DNA. O modelo original proposto por Watson e Crick tinha 10 pares de bases ou 34 Å(3,4nm) por volta da hélice; medidas subsequentes revelaram 10,5 pares de bases ou 36 Å(3,6nm). A esquerda, representação esquemática, mostrando as dimensões da hélice, no centro representação em bastões e a direita modelo de volume atômico. Fonte [2]. .....22
- Figura 2 – Modelo esquemático de como as bases A, T, C e G se ligam entre si por átomos de hidrogênio. Fonte [2].....23
- Figura 3 – (a) Estrutura das bases púricas; (b) estrutura das bases pirimídicas [4]..24
- Figura 4 – Dois tipos de pentoses. (a) pentose do RNA possui hidroxila (OH) .....25
- Figura 5 – Ligações em um nucleotídeo [4]. .....25
- Figura 6 – Estrutura básica da dupla fita de ADN. A base adenina (A) se liga com a timina (T) através de duas ligações de hidrogênio, enquanto que a citosina (C) se liga com a guanina (G) através de três ligações de hidrogênio [4].....26
- Figura 7 – Estruturas do cristal anidro da uracila com as suas respectivas ligações de hidrogênios. Em vermelho, átomos de oxigênios (O); em azul, átomos de nitrogênios (N); em branco, átomos de hidrogênios (H) e em cinza, átomos de carbono (C). Fonte: Autor.....28
- Figura 8 – Estruturas do cristal anidro da timina com as suas respectivas ligações de hidrogênios. Em vermelho, átomos de oxigênios (O); em azul, átomos de nitrogênios (N); em branco, átomos de hidrogênios (H) e em cinza, átomos de carbono (C). Fonte: Autor.....29
- Figura 9 – Estruturas do cristal anidro da timina com as suas respectivas ligações de hidrogênios. Em vermelho, átomos de oxigênios (O); em azul, átomos de nitrogênios

(N); em branco, átomos de hidrogênios (H) e em cinza, átomos de carbono (C). Fonte: Autor.....	31
Figura 10 – Estrutura do cristal anidro da adenina com as interações intermoleculares no plano ab. Fonte: Autor.....	32
Figura 11 – Estrutura do cristal anidro da guanina com as interações intermoleculares no plano bc. Fonte: Autor.....	34
Figura 12 – Estrutura das três bases pirimidínicas presente no ADN/ARN: Uracila (U), Timina (T) e Citosina (C). Fonte: Autor.....	35
Figura 13 – Evolução das pesquisas por métodos <i>ab initio</i> , onde constam nos títulos dos artigos a expressão <i>ab initio</i> ou DFT da base de dados <i>Web of Science</i> . Fonte [43].....	36
Figura 14 – Células unitárias dos cristais anidros da uracila (U), citosina (C) e timina (T). Fonte: Autor.....	40
Figura 15 – Orientação das moléculas das bases nucleotídicas no empilhamento em cristais anidros da (a) U, (b) C e (c) T. As moléculas em cinza estão em um plano posterior. Fonte: Autor.....	41
Figura 16 – (a) Molécula da uracila; (b) célula unitária do cristal de anidro da uracila monoclinico; (c) vista dos planos formados pelas moléculas do cristal da uracila e (d) não há “túnel” na supercélula do cristal ao longo da direção c, nas demais direções (a e b) ocorrem o mesmo, ou seja, planos. Fonte: Autor.....	48
Figura 17 – Estrutura do cristal anidro da uracila com suas duas ligações de hidrogênios: N1-H1•••O4 (na cor laranja) e N3-H3•••O4 (na cor margeta). Fonte: Autor.....	54
Figura 18 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da uracila conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização. Fonte: Autor.....	58
Figura 19 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos cristal anidro da uracila monoclinico sob o formalismo GGA+TS. Fonte: Autor.....	59

Figura 20 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da uracila conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização dos planos formados. O segmento $\alpha \rightarrow \alpha \perp$ corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (001) e o segmento $\alpha \rightarrow \alpha \parallel$ à direção paralela a esse mesmo plano. Fonte: Autor.....	62
Figura 21 – Densidade de estados eletrônico parcial projetado sobre as espécies atômicas constituintes do cristal anidro da uracila. Fonte: Autor.....	63
Figura 22 – Representação esquemática de uma molécula de ADN mostrando as ligações entre os fosfatos, açúcares e as bases nitrogenadas guanina com a citosina (incluindo as ligações de hidrogênios entre os pares de bases) formando a sua estrutura tridimensional de dupla hélice. Fonte: [2]. .....	65
Figura 23 – (a) Molécula da citosina; (b) célula unitária do cristal de anidro da citosina monoclinico; (c) vista dos planos formados pelas moléculas do cristal anidro da citosina e (d) mostra que não há “túnel” na supercélula do cristal ao longo da direção $c$ , nas demais direções ( $a$ e $b$ ) ocorrem o mesmo, ou seja, planos. Fonte: Autor.....	67
Figura 24 – Estrutura do cristal anidro da citosina com suas três ligações de hidrogênios: N4-H4a•••O2 (na cor magenta), N4-H4b•••O2 (na cor verde claro) e N1-H1•••N3 (na cor laranja). Fonte: Autor.....	73
Figura 25 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da citosina mostrando a célula unitária no centro e pontos de alta simetria. O segmento $\alpha \rightarrow \alpha \perp$ corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (201) e o segmento $\alpha \rightarrow \alpha \parallel$ à direção paralela a esse mesmo plano. Fonte: Autor.....	77
Figura 26 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos do cristal anidro da citosina sob o formalismo GGA+TS. Fonte: Autor.....	78
Figura 27 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da citosina conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização dos planos formados. O segmento $\alpha \rightarrow \alpha \perp$ corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (201) e o segmento $\alpha \rightarrow \alpha \parallel$ à direção paralela a esse mesmo plano. Fonte: Autor. ....	80

Figura 28 – Densidade de estados eletrônico parcial projetado sobre as espécies atômicas constituintes do cristal anidro da citosina. Fonte: Autor.....	81
Figura 29 – Representação esquemática de uma molécula de ADN mostrando as ligações entre os fosfatos, açúcares e as bases nitrogenadas adenina com a timina (incluindo as ligações de hidrogênios entre os pares de bases) formando a sua estrutura tridimensional de dupla hélice. Fonte: [2]. .....	83
Figura 30 – (a) Molécula da timina (b) célula unitária do cristal de anidro da timina; (c) vista dos planos formados pelas moléculas do cristal anidro da timina e (d) mostra que não há “túnel” na supercélula do cristal ao longo da direção $c$ , nas demais direções ( $a$ e $b$ ) ocorrem o mesmo, ou seja, planos. Fonte: Autor.....	85
Figura 31 – Estrutura do cristal anidro da timina com suas duas ligações de hidrogênios: $N1-H1\cdots O2$ (na cor magenta), $N3-H3\cdots O2$ (na cor verde claro). Fonte: Autor.....	92
Figura 32 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da timina mostrando a célula unitária no centro e pontos de alta simetria. O segmento $\alpha \rightarrow \alpha \perp$ corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (001) e o segmento $\alpha \rightarrow \alpha \parallel$ à direção paralela a esse mesmo plano. O ponto $\beta$ representa o máximo da banda de valência e o $\alpha$ o mínimo da banda de condução. Fonte: O autor. ....	94
Figura 33 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos do cristal anidro da timina sob o formalismo GGA+TS. O ponto $\beta$ representa o máximo da banda de valência e o $\alpha$ o mínimo da banda de condução. Fonte: Autor. ....	95
Figura 34 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da timina conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização dos planos formados. O segmento $\alpha \rightarrow \alpha \perp$ corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (001) e o segmento $\alpha \rightarrow \alpha \parallel$ à direção paralela a esse mesmo plano. O ponto $\beta$ representa o máximo da banda de valência e o $\alpha$ o mínimo da banda de condução. Fonte: Autor. ....	97
Figura 35 – Densidade de estados eletrônico parcial projetado sobre as espécies atômicas constituintes do cristal anidro da timina. Fonte: Autor.....	98

Figura 36 – Variação da energia total $\Delta E$ da célula dos cristais anidro de da uracila (U), citosina (C) e timina (T) em função da variação dos parâmetros de rede a,b e c no formalismos GGA+TS. Fonte: Autor.....	102
Figura 37 – Estruturas de bandas na região do <i>gap</i> para os três cristais anidros: uracila, citosina e timina. Fonte: Autor. ....	104
Figura 38 – Densidade de estados eletrônicos dos cristais anidro das bases nucleotídicas: uracila (U), citosina (C) e timina (T), sob o formalismo GGA+TS. Fonte: Autor.....	105
Figura 39 – Espectro de absorção óptica teórico (Teo) e experimental (Exp) e correção delta-Sol( $\Delta$ -Sol) nos cristais anidros das bases nucleotídicas: uracila (U), citosina (C) e timina (T). Fonte: Autor. ....	106
Figura 40 – Função dielétrica: parte real (linha sólida) e imaginária (linha pontilhada), calculadas usando o funcional GGA+TS, nos cristais anidros da uracila (U), citosina (C) e timina (T) nas direções de polarização da luz incidente 001, 010, 100, perpendicular e paralelo. As componentes da função dielétrica para o policristalino também são mostradas. Fonte: Autor. ....	109
Figura 41 – Sistema de coordenadas moleculares. $i,j$ = elétrons e $I,J$ = núcleos. Fonte [100]. ....	116
Figura 42 – Curva de potencial para um estado eletrônico m de um sistema diatômico. Fonte [83]. ....	119
Figura 43 – Procedimento autoconsistente. Fonte [86]. ....	134

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elétrons de caroços e de valência para o cristal anidros da Uracila.....	49
Tabela 2 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å <sup>3</sup> ) e ângulo (em graus) da célula unitária do cristal anidro da uracila monoclinico com cálculos nos níveis LDA e GGA. As variações em relação aos valores experimentais [12] são mostradas.....	49
Tabela 3 – Posições atômicas: valores experimentais e resultados das otimizações de geometria LDA e GGA da célula unitária do cristal anidro da uracila: x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> do cristal. ....	52
Tabela 4 – Comprimentos de ligações (em Å), ângulo entre ligações (em graus) dos átomos no cristal anidro da uracila experimental ( <b>E</b> ), nos formalismos LDA ( <b>L</b> ) e GGA+TS ( <b>G</b> ). ....	53
Tabela 5 – Ligações de hidrogênio no cristal anidro da uracila.....	55
Tabela 6 – Ângulos das ligações de hidrogênio no cristal anidro da uracila. ....	55
Tabela 7 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da uracila. ....	56
Tabela 8 – Massas efetivas dos portadores de carga no cristal anidro da uracila nas regiões do gap e direções especiais. ....	61
Tabela 9 – Elétrons de caroços e de valência para o cristal anidros da citosina.....	66
Tabela 10 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å <sup>3</sup> ) e ângulo (em graus) da célula unitária do cristal anidro da citosina monoclinico com cálculos nos níveis LDA e GGA. As variações em relação aos valores experimentais [25] são mostradas.....	68

Tabela 11 – Posições atômicas: valores experimentais e resultados das otimizações de geometria LDA e GGA da célula unitária do cristal anidro da citosina: x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede $a$ , $b$ e $c$ do cristal. ....	70
Tabela 12 – Comprimentos de ligações (em Å), ângulo entre ligações (em graus) dos átomos no cristal anidro da citosina experimental ( <b>E</b> ), nos formalismos LDA ( <b>L</b> ) e GGA+TS ( <b>G</b> ). ....	72
Tabela 13 – Ligações de hidrogênio no cristal anidro da citosina .....	74
Tabela 14 – Ângulos das ligações de hidrogênio no cristal anidro da citosina.....	75
Tabela 15 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da citosina. ....	76
Tabela 16 – Massas efetivas dos portadores de carga no cristal anidro da citosina nas regiões do gap e direções especiais. ....	80
Tabela 17 – Elétrons de carcos e de valência para o cristal anidros da citosina.....	84
Tabela 18 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å <sup>3</sup> ) e ângulo (em graus) da célula unitária do cristal anidro da timina monoclinico com cálculos nos níveis LDA e GGA. As variações em relação aos valores experimentais [22] são mostradas.....	86
Tabela 19 – Posições atômicas: valores experimentais e resultados das otimizações de geometria LDA e GGA da célula unitária do cristal anidro da timina: x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede $a$ , $b$ e $c$ do cristal. ....	88
Tabela 20 – Comprimentos de ligações (em Å), ângulo entre ligações (em graus) dos átomos no cristal anidro da timina experimental ( <b>E</b> ), nos formalismos LDA ( <b>L</b> ) e GGA+TS ( <b>G</b> ). ....	90
Tabela 21 – Ligações de hidrogênio no cristal anidro da timina.....	91
Tabela 22 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da timina. ....	93
Tabela 23 – Massas efetivas dos portadores de carga no cristal anidro da timina nas regiões do gap e direções especiais. ....	98



Tabela 24 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å<sup>3</sup>) e ângulo (em graus) da célula unitária dos cristais anidros da uracila (U), citosina (C) e timina (T) com cálculos no nível GGA:+TS. As variações em relação aos valores experimentais [23], [25], [26] são mostradas.....101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
ARN	Ácido Ribonucleico
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PBESOL	Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos e superfícies
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
HF	Hatree-Fock
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
LDA	Aproximação da Densidade Local

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1	Cristais das Bases Nucleotídicas	27
1.2	Bases Nucleotídicas Pirimidínicas	34
1.3	Bases Pirimidínicas: Candidatas a Semicondutores Orgânicos	36
1.4	Escopo da Dissertação	39
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>40</b>
2.1	Descrição dos Cristais Pirimidínicos	40
2.2	Medidas de Absorção	42
2.3	Correção Delta-Sol	42
2.4	Simulações Computacionais	44
<b>3</b>	<b>CRISTAL ANIDRO DA URACILA</b>	<b>47</b>
3.1	Propriedades Estruturais	47
3.1.1	Estrutura	47
3.1.2	Parâmetros de Rede	49
3.1.3	Posição Atômica	51
3.1.4	Comprimento de Ligação e Ângulo	52
3.1.5	Ligações de Hidrogênio	54
3.2	Propriedades Eletrônicas	56
3.2.1	Análise de População de Cargas	56
3.2.2	Primeira Zona de Brillouin	57
3.2.3	Estrutura de Bandas e Massa Efetiva	58
3.2.4	Densidade de Estados	62
<b>4</b>	<b>CRISTAL ANIDRO DA CITOSINA</b>	<b>65</b>
4.1	Propriedades Estruturais	65
4.1.1	Estrutura	65
4.1.2	Parâmetros de Rede	68
4.1.3	Posição Atômica	70
4.1.4	Comprimento de Ligação e Ângulo	71
4.1.5	Ligações de Hidrogênio	73
4.2	Propriedades Eletrônicas	75
4.2.1	Análise de População de Cargas	75

4.2.2	Primeira Zona de Brillouin .....	76
4.2.3	Estrutura de Bandas e Massa Efetiva .....	77
4.2.4	Densidade de Estados .....	81
<b>5</b>	<b>CRISTAL ANIDRO DA TIMINA .....</b>	<b>83</b>
5.1	Propriedades Estruturais .....	83
5.1.1	Estrutura .....	83
5.1.2	Parâmetros de Rede .....	86
5.1.3	Posição Atômica .....	88
5.1.4	Comprimento de Ligação e Ângulo.....	89
5.1.5	Ligações de Hidrogênio.....	91
5.2	Propriedades Eletrônicas.....	92
5.2.1	Análise de população de cargas.....	92
5.2.2	Primeira zona de Brillouin.....	94
5.2.3	Estrutura de bandas e Massa Efetiva .....	95
5.2.4	Densidade de Estados .....	98
<b>6</b>	<b>COMPARATIVO ENTRE AS BASES PIRIMIDÍNICAS .....</b>	<b>100</b>
6.1	Propriedades Estruturais .....	100
6.2	Energia x Parâmetros de Rede .....	102
6.3	Estrutura de Bandas .....	103
6.4	Absorção Óptica .....	105
6.5	Função Dielétrica.....	107
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE A – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>		<b>115</b>
A.1	Mecânica Quântica .....	115
A.2	O Hamiltoniano Eletrônico .....	116
A.3	Aproximação de Born-Oppenheimer.....	117
A.4	Orbitais e Determinante de Slater.....	122
A.4.1	Orbitais e Determinante de Slater.....	122
A.4.2	Produto Hatree .....	123
A.4.2	Determinante de Slater .....	124
A.5	Teoria do Funcional da Densidade .....	125
A.5.1	Densidade eletrônica.....	125
A.5.2	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	127

A.5.3	A Formulação de Khon-Sham .....	130
A.6	Funcionais de Troca e Correlação .....	134
A.6.1	Aproximação Local da Densidade.....	134
A.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado .....	135
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>137</b>

---

# 1 INTRODUÇÃO

---

Há 63 anos, no dia 7 de março de 1953, no laboratório Cavendish, na Inglaterra, o segredo da nossa vida a nível molecular começou a ser desvendado quando Francis Crick e James Watson, dois gênios da biologia, concluíram a estrutura tridimensional do ADN (ácido desoxirribonucleico, em inglês, DNA — *DeoxyriboNucleic Acid*), a sequência de informações genéticas que determina quem nós somos, o que acontece no nosso corpo e o que nós passamos para nossos filhos. Esses dois jovens geniais explicaram pela primeira vez que o ADN tinha estrutura de uma dupla hélice, uma descoberta que daria novos rumos à ciência. A partir de então, a biologia molecular tornou-se, de fato, uma ciência que hoje, com mais de meio século de avanços, trouxe à cena os transgênicos, a genômica e a possibilidade da clonagem reprodutiva.

Em 25 de abril de 1953, a revista Nature publicou o artigo *Molecular Structure of Nucleic Acids* (Estrutura Molecular dos Ácidos Nucleicos) [1]. Com menos de mil palavras e um gráfico simplificado, o trabalho descrevia a estrutura dessa molécula. A representação a que chegaram Crick e Watson é a de uma longa molécula, constituída por duas fitas enroladas em torno de seu próprio eixo, como se fosse uma escada do tipo caracol. A união entre as fitas é feita por ligações de hidrogênio, que são ligações do tipo fracas, isto é, que se rompem com facilidade, ficando as bases nitrogenadas com o papel de corrimão de uma escada circular (Figura 1).

Após esse modelo, veio outro proposto pelo químico russo Phoebus Aaron Levene (1869-1940), em 1909, que mostrava a presença das quatro bases nitrogenadas – Citosina (C), Timina (T), Adenina (A) e Guanina (G) – no ADN sendo essas arranjadas na forma de uma coluna vertebral composta de fosfato e açúcares, com as bases nitrogenadas ligadas a elas. Levene estava convencido de que, com

ácidos nucleicos e proteínas no núcleo, as moléculas de proteínas armazenavam todas as informações genéticas nos cromossomos, mas sua teoria estava equivocada.

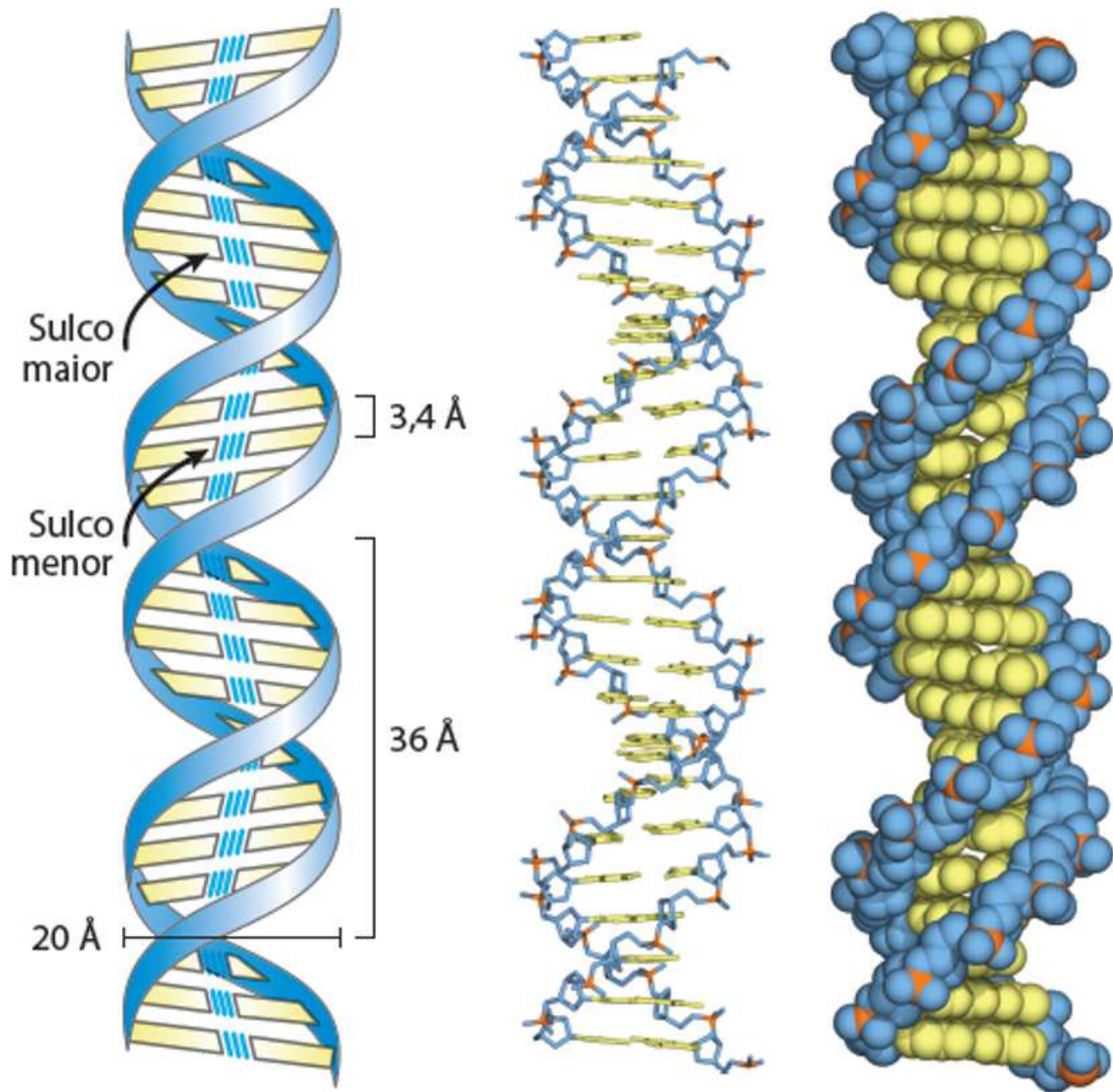


Figura 1 – Modelo de Watson-Crick para a estrutura do DNA. O modelo original proposto por Watson e Crick tinha 10 pares de bases ou 34 Å (3,4nm) por volta da hélice; medidas subsequentes revelaram 10,5 pares de bases ou 36 Å (3,6nm). A esquerda, representação esquemática, mostrando as dimensões da hélice, no centro representação em bastões e a direita modelo de volume atômico. Fonte [2].

Em um trabalho que teve início em 1928 o bacteriologista inglês Frederick Griffith vinha estudando a bactéria que causa a pneumonia: *Diplococcus pneumoniae*. Seus estudos mostraram evidências da importância do ADN na hereditariedade da bactéria.

Embora a maioria da comunidade científica tenha ignorado esses resultados obtidos por ele, foi a partir de então que alguns grupos de pesquisa realizaram estudos cujos resultados aumentavam as evidências de que o ADN era o “princípio transformante” (era assim que o material genético era mencionado na época). Após a realização de cálculos com as quatro bases nitrogenadas, A, T, C e G, Griffith construiu o seu modelo, no qual propôs que as mesmas estariam dispostas lado a lado, ligadas entre si por átomos de hidrogênio (ver figura abaixo).

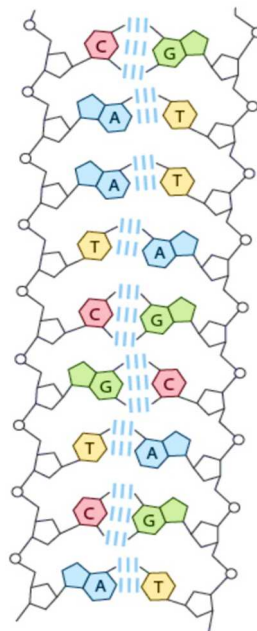


Figura 2 – Modelo esquemático de como as bases A, T, C e G se ligam entre si por átomos de hidrogênio. Fonte [2].

Outro bacteriologista, Oswald T. Avery, juntamente com seus colegas, percebeu a importância do trabalho de Griffith e passou dez anos tentando identificar o agente que era a essência da transformação genética na bactéria. Finalmente, em 1944 Avery e seus colaboradores publicaram os resultados de suas extensas pesquisas, os quais mostraram claramente que era o ADN, e não a proteína ou RNA, que permitia o transporte das informações hereditárias. Esse trabalho inaugurou a ciência da genética molecular. Já, em 1950, o Bioquímico natural da Áustria Erwin Chargaff, determinou as proporções dos quatro compostos presentes no ADN: citosina (C), timina (T), adenina (A) e guanina (G) ele determinou as quantidades proporcionais exatas das bases de ADN em cada molécula: guanina igual a citosina e adenina igual



a timina. Portanto, a quantidade de guanina e adenina combinadas é igual à citosina e timina combinadas. Alfred D. Hershey, na década de 1940 e no início da década seguinte, corroborou a conclusão do grupo de Avery de que o ADN, e não a proteína, é o material genético [3].

As bases nitrogenadas nucleotídicas de uracila (U), citosina (C) e timina (T) são conhecidas como bases pirimidínicas por possuírem anel simples (ver Figura 3b). Essas juntamente com as bases nitrogenadas de adenina (A) e guanina (G), conhecidas como bases purínicas por possuírem anel duplo (ver Figura 3a), unem-se para formar os ácidos nucleicos, biomoléculas que contêm a informação genética e que existem em duas formas: ADN e ARN. A molécula de ADN leva em sua composição a adenina e guanina (bases purínicas) e timina e citosina (bases pirimidínicas), enquanto que a molécula de ARN se diferencia pela presença da uracila (base pirimidínica) ao invés da timina.

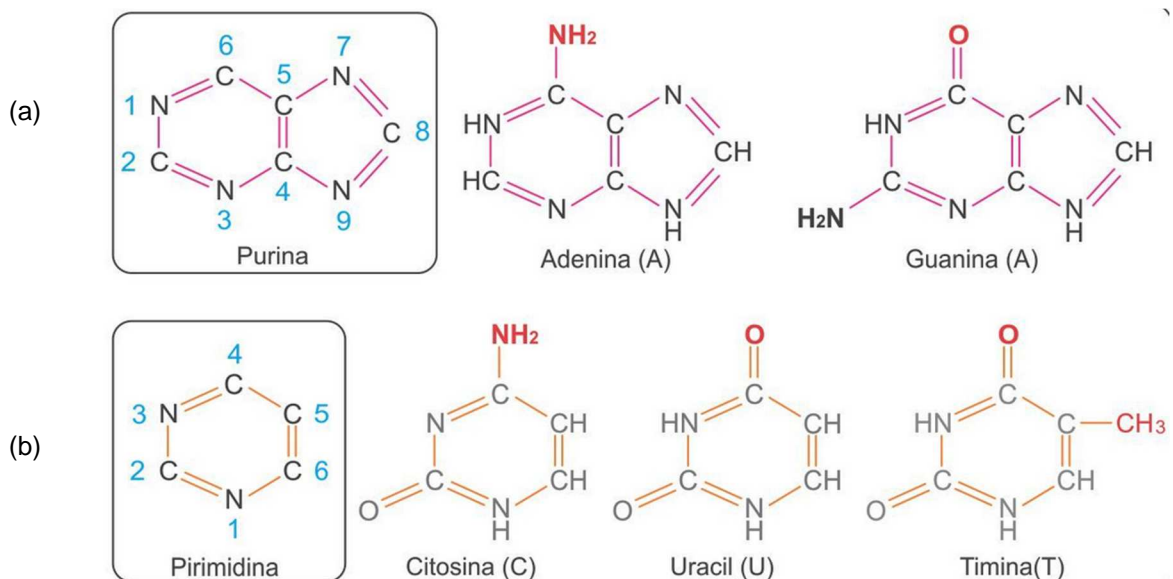
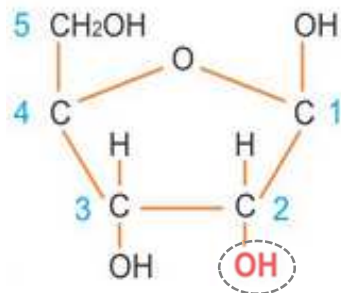


Figura 3 – (a) Estrutura das bases purínicas; (b) estrutura das bases pirimidínicas [4].

Também podem ser observados dois tipos de pentoses (resíduos de açúcares) nos ácidos nucleicos: ribose e desoxirribose as quais diferem uma da outra pela presença ou ausência do grupo hidroxila no carbono 2 (C2') da pentose. É baseado

nesta característica, dentre outras, que os ácidos nucleicos recebem o nome de ARN (ribose, Figura 4a) ou ADN (desoxirribose, Figura 4b).

(a) Ribose



(b) Desoxirribose

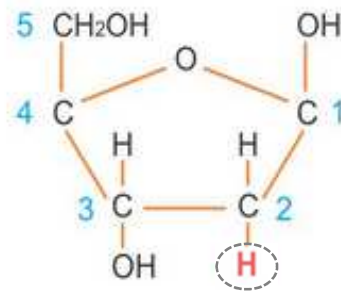


Figura 4 – Dois tipos de pentoses. (a) pentose do RNA possui hidroxila (OH) no C2'.(b) pentose do ADN não possui o grupo hidroxila [4].

Já os nucleotídeos são formados por três diferentes tipos de moléculas (uma desoxirribose, um grupo fosfato e uma base nitrogenada). Quando na ausência do grupo fosfato, são chamados de nucleosídeos. A orientação das ligações entre as três moléculas constituintes dos nucleotídeos é essencial para se determinar o sentido da fita de ADN. A ligação entre a base e a pentose é feita covalentemente através de uma ligação N-glicosídica com a hidroxila ligada ao C1' da pentose. Já a ligação entre o fosfato e a pentose é feita através de uma ligação fosfodiéster com a hidroxila ligada ao C5' da pentose.

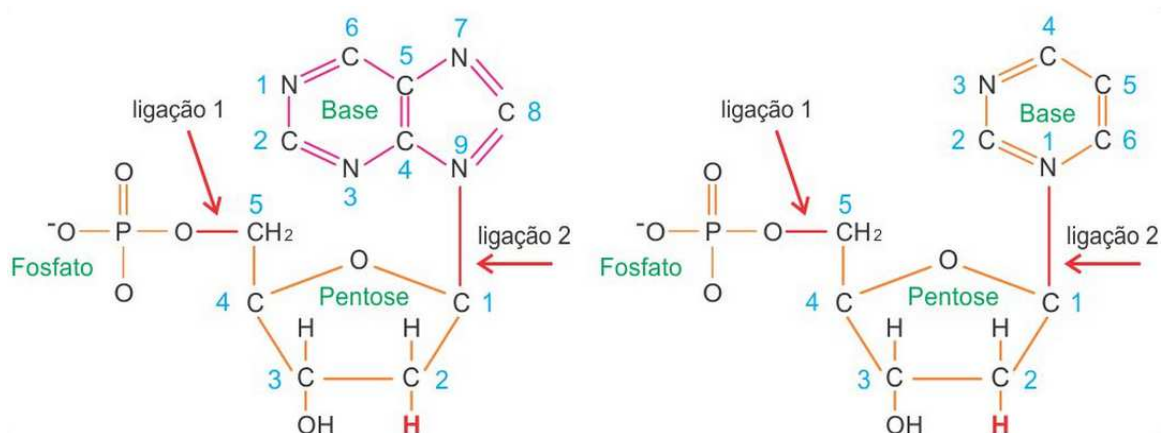


Figura 5 – Ligações em um nucleotídeo [4].

O ácido ribonucleico (ARN) é um polímero de nucleotídeos, assim como o ADN, responsável pela síntese de proteínas da célula. Porém, geralmente é encontrado em cadeia simples e possui dimensão muito inferior que o ADN. A molécula de ADN é uma dupla hélice cujas cadeias estão unidas por ligações de hidrogênios estabelecidas entre purinas e pirimidinas das fitas opostas. Adenina sempre pareia com timina (A•••T) e guanina com citosina (G•••C), como mostra a figura abaixo.

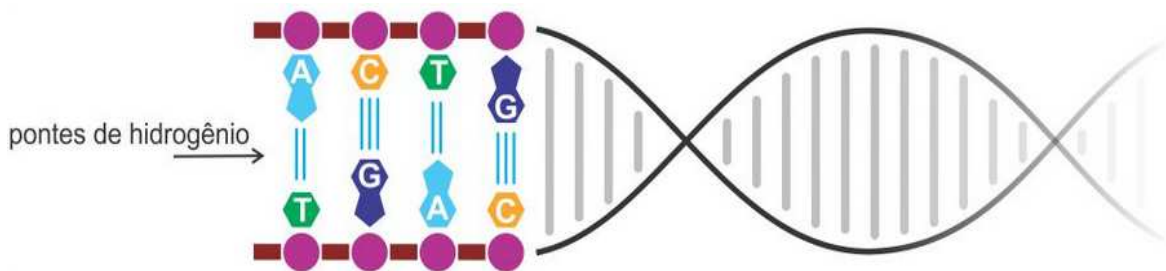


Figura 6 – Estrutura básica da dupla fita de ADN. A base adenina (A) se liga com a timina (T) através de duas ligações de hidrogênio, enquanto que a citosina (C) se liga com a guanina (G) através de três ligações de hidrogênio [4].

Para a formação da molécula de ADN é necessário que ocorra a ligação entre os nucleotídeos. Eles estão ligados covalentemente por ligações fosfodiésteres formando entre si pontes de fosfato. Nesta ligação, o grupo hidroxila do C3' da pentose do primeiro nucleotídeo se liga ao grupo fosfato ligado a hidroxila do C5' da pentose do segundo nucleotídeo através de uma ligação fosfodiéster. Por possuir característica hidrofóbica as bases nitrogenadas estão localizadas na parte interna da molécula. Os pareamentos das bases de cada fita se dão de maneira padronizada, sendo possível apenas a ligação entre C•••G e A•••T pela formação de ligações de hidrogênio entre as bases. Adenina forma duas ligações de hidrogênio com a timina e a citosina forma três ligações de hidrogênio com a guanina. Através do processo de replicação do ADN um organismo vivo mantém o padrão de herança ao longo das gerações. Para o enovelamento de estruturas longas de ARN, os padrões de pareamento com o número de ligações de hidrogênio são mantidos mesmo com a troca de timina pela uracila.

## 1.1 Cristais das Bases Nucleotídicas

Com intuito de compreender as propriedades da molécula do ADN e ARN inúmeros estudos foram feitos focalizando somente as nucleobases do ADN, em várias situações: em meios aquosos [3,7] e no vácuo [8,11]. Dos trabalhos já publicados sobre os cristais, podemos destacar alguns que tiveram como objetivo o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte dos cristais hidratados da guanina [14,15] e outro que investiga funções dielétricas de filmes finos das bases nucleotídicas [16]. É bem provável que a pouca produção de trabalho envolvendo o tema em questão seja decorrente do fato de que somente na segunda metade da década de dois mil, foram finalmente, obtidos os cristais anidros da adenina [17], da guanina [18]; mesmo já tendo conhecimento desde a década de 1960 dos cristais anidros da uracila [17,18 e 19], timina [20,21], e citosina [22,23].

O cristal da uracila que está presente apenas no ARN, já era conhecido mesmo antes da grande descoberta de Watson e Crick [1]. Gilpin e McCrone determinaram, em 1950, a estrutura cristalina da uracila encontrando um sistema monoclinico como parâmetros de rede  $a = 11,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,63 \text{ \AA}$  e  $\beta = 113^\circ$  [21]. Nesse mesmo trabalho ainda há o relato de que os cristais de boa qualidade para difração de raio X foram observados em baixa sublimação durante a noite por um processo de sublimação de Kofler a 300 graus Célsius ( $^\circ\text{C}$ ). Ainda de acordo com Gilpin e McCrone, a uracila mesmo pouco solúvel em solventes pode ser recristalizada a partir do hidróxido de amônia, por resfriamento ou adição de ácido clorídrico ou mesmo pela evaporação da própria amônia.

Seguindo o mesmo procedimento que Gilpin e McCrone, em 5 de novembro de 1953 G.S. Parry, publicou um artigo que fornecia com bastante precisão as informações sobre a estrutura cristalina (Figura 7), e as dimensões moleculares da célula unitária do cristal da uracila [20]. Parry tentou obter seus resultados usando uma variedade de solventes e condições adequada, vindo a obter sucesso somente na faixa de 290 a 310 graus Célsius ( $^\circ\text{C}$ ). Nessas condições acima citadas, Parry encontrou os seguintes parâmetros de rede:  $a = 11,82 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,62 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 120^\circ \pm 0,5^\circ$  com espaço de grupo  $P2_1/a$ . Notamos que esses dados diferem da estrutura proposta por Gilpin e McCrone na direção do eixo  $a$  por

$\pm 0,42 \text{ \AA}$ , sendo ainda que investigações preliminares propõem que as moléculas da estrutura cristalina estão arranjadas em camadas com planos na direção  $[001]$ , o que proporciona um estudo cristalográfico detalhado do cristal de uracila.

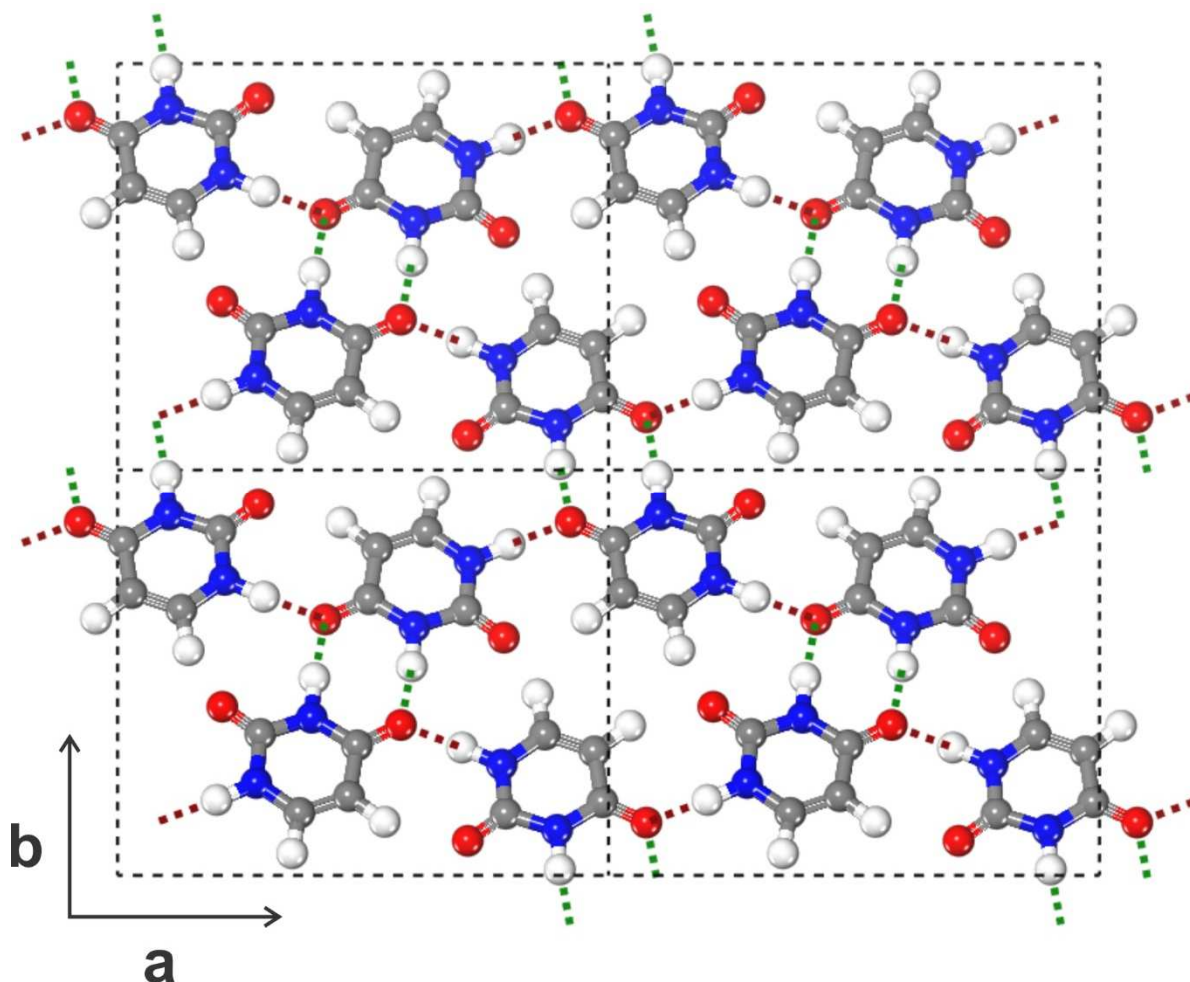


Figura 7 – Estruturas do cristal anidro da uracila com as suas respectivas ligações de hidrogênios. Em vermelho, átomos de oxigênios (O); em azul, átomos de nitrogênios (N); em branco, átomos de hidrogênios (H) e em cinza, átomos de carbono (C). Fonte: Autor.

Outro importante trabalho sobre a determinação da estrutura cristalina da uracila foi publicado em 1967 por Stewart [26]. Foram determinados, embora com pouca precisão devido a qualidade dos cristais obtidos, dados estruturais obtidos com pouca precisão devido a qualidade dos cristais obtidos, dados estruturais obtidos por difração de raio X. Stewart em seu trabalho confirmou o espaço de grupo  $P2_1/a$  com sistema monoclinico determinado por Parry em 1953. Stewart obteve os seguintes valores:  $a = 11,94 \pm 0,001$ ,  $b = 12,38 \pm 0,009$  e  $c = 3,655 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ , para os parâmetros de

rede e  $\beta = 120^{\circ}90' \pm 0,4'$ , com uma variação, em relação aos dados de Parry, de 1% a mais nos parâmetros  $a$  e  $b$  e  $0,9^{\circ}$  maior no parâmetro angular  $\beta$ .

Não levou muito tempo depois da grande descoberta da dupla hélice para que trabalhos sobre os cristais que fazem parte dessa estrutura comecem a surgir. Após três anos da publicação dos trabalhos de Watson e Crick [1], Hordvik e Furberg [27], fizeram o crescimento do cristal de timina (Figura 8), obtendo morfologicamente, dois tipos de cristais distintos (“tipo agulha” e paralelepípedo). Esses foram produzidos a partir da evaporação lenta de soluções com água ou álcool. Hordvik e Furberg relataram os dois tipos de cristais em seu trabalho, mas ambos tendo a mesma classificação quanto a sua rede cristalina: monoclinica (grupo espacial  $P2_1/c$ ) e com parâmetros de rede  $a = 12,87\text{\AA}$ ,  $b = 6,83\text{\AA}$ ,  $c = 6,72\text{\AA}$ , e  $\beta = 105^{\circ}$ .

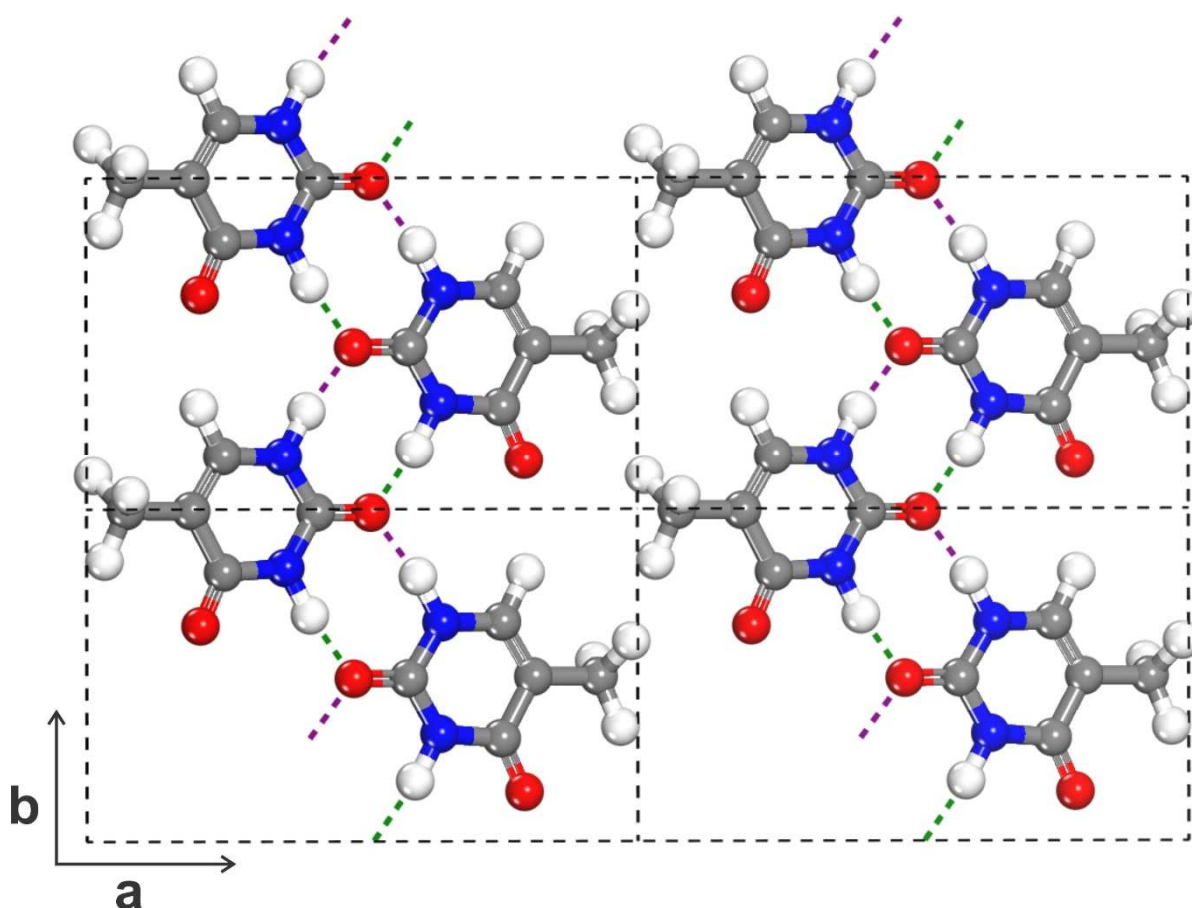


Figura 8 – Estruturas do cristal anidro da timina com as suas respectivas ligações de hidrogênio. Em vermelho, átomos de oxigênio (O); em azul, átomos de nitrogênio (N); em branco, átomos de hidrogênio (H) e em cinza, átomos de carbono (C). Fonte: Autor.

O esclarecimento de que os dois cristais encontrados por Hordvik e Furderg eram diferentes, sendo o primeiro tipo anidro e o segundo tipo monohidratado, só veio cinco anos mais tarde, em 1961 com o trabalho de Gerdil [23]. Gerdil, obteve para o cristal monohidratado da timina grupo espacial  $P21/c$ , porém com parâmetros de rede bem diferentes:  $a = 6,077 \text{ \AA}$ ,  $b = 27,862 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,816 \text{ \AA}$  e  $\beta = 94^\circ 19'$  [23]. Oito anos mais tarde, em 1969, Ozeki *et al.* [22] refizeram as medidas do cristal anidro, encontrando valores iguais aqueles de Furberg e Hordvik [27], com uma diferença para o parâmetro  $c$  que teve um valor um pouco menor,  $6,70 \text{ \AA}$ . Novas medidas de raios X (radiação  $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) foram feitas no final da década de 1990 em cristais anidro de timina crescidos por Portalone *et al.* [19]. Esses último obtiveram novos valores dos parâmetros de rede:  $a = 12,889 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,852 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,784 \text{ \AA}$  e  $\beta = 104,92^\circ$ . Uma característica do cristal anidro de timina é que ele forma planos moleculares com direções normais aproximadamente de  $(10\bar{1})^1$ , onde as moléculas pertencentes ao mesmo plano são estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio entre si.

Para o cristal de citosina, presente no ARN e no ADN, temos o primeiro relato de trabalho do ano 1963, quando dois pesquisadores Jeffrey e Kinoshita, aplicando a técnica de crescimento por evaporação lenta de solução aquosa determinaram a estrutura cristalina da citosina monohidratada: rede cristalina monoclinico grupo espacial  $P21/c$  e parâmetros de rede  $a = 7,801 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,844 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,683 \text{ \AA}$  e  $\beta = 99^\circ 42'$  [28].

Já para o crescimento de cristais anidros de citosina foi usado uma solução saturada de metanol. Esses obtiveram cristais “tipo agulha” (alongados na direção de  $c$ ) [25]. No cristal de timina tanto o anidro como o mono hidratado apresentavam a mesma rede cristalina monoclinica e grupo espacial  $P21/c$ . Já para a citosina isso não acontece. A determinação da estrutura do cristal anidro da citosina é creditada a Barker e Marsh, que em 1964, determinaram a estrutura do cristal, sendo esse muito diferente do mono hidratado, pois possui rede cristalina ortorrômbica grupo espacial  $P2_12_12_1$  e parâmetros de rede  $a = 13,041 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,494 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,815 \text{ \AA}$ , [25].

---

<sup>1</sup> Os números com barras sobrescrito, fazem referência a planos de Miller, para indicar que o mesmo é negativo. Assim  $(10\bar{1}) = (1,0,-1)$ .



Outra diferença dos cristais anidro de citosina, é que esses não possuem planos moleculares como os cristais anidro de timina. Esses apresentam uma estrutura “ziguezague” (ver seção 4.2.3), com as moléculas interagindo por meio de ligações de hidrogênio tanto no caso intra-faixa como inter-faixa. As medidas de raio X (radiação  $Cu K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) para os cristais de citosina (anidro e hidratado), só vieram acontecer em 1973, com McClure e Craven [24] (Figura 9). Eles obtiveram para os cristais anidros de citosina seguintes valores:  $a = 13,044 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,496 \text{ \AA}$  e  $c = 3,814 \text{ \AA}$ , que se aproximam daqueles mostrados por Barker e Marsh [25].

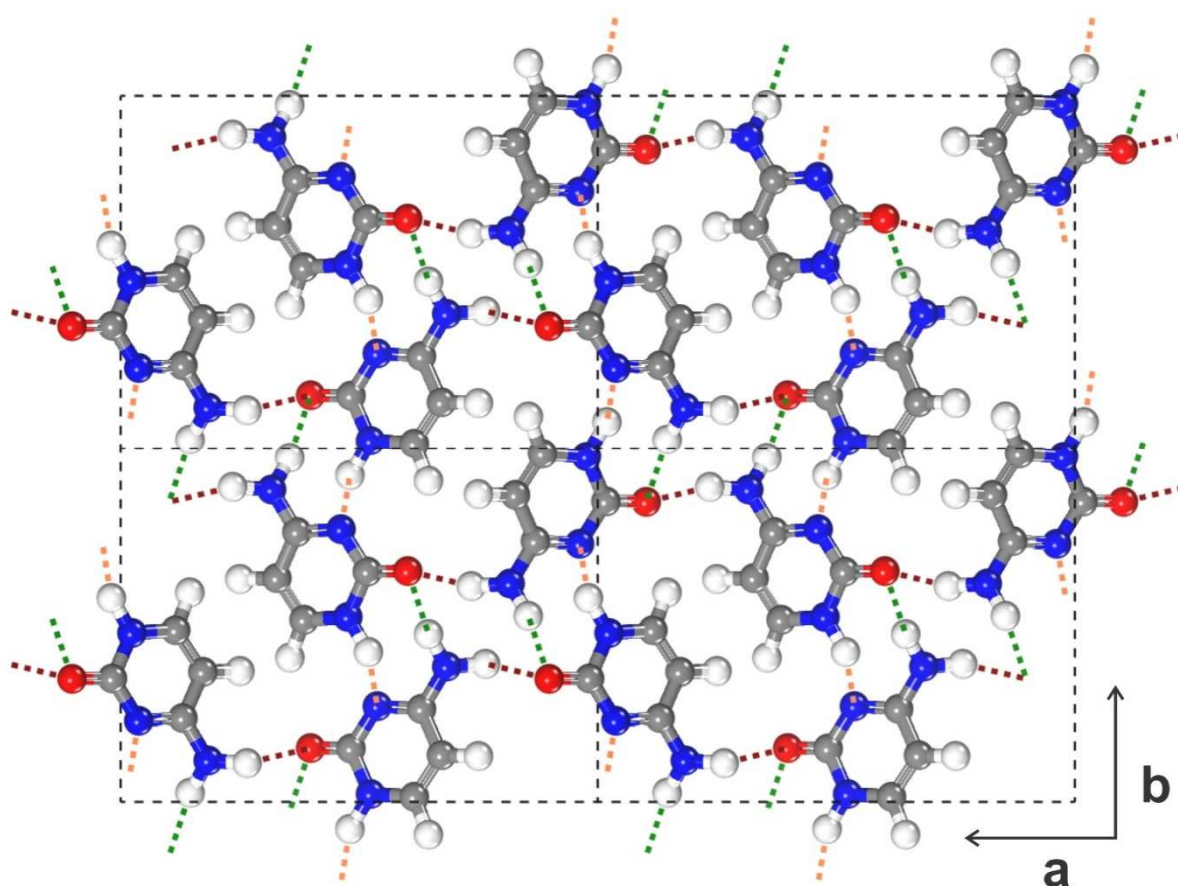


Figura 9 – Estruturas do cristal anidro da timina com as suas respectivas ligações de hidrogênios. Em vermelho, átomos de oxigênios (O); em azul, átomos de nitrogênios (N); em branco, átomos de hidrogênios (H) e em cinza, átomos de carbono (C). Fonte: Autor.

Obtida apenas em 2008, a adenina presente tanto no ADN como no ARN (Figura 10), foi descoberta quando o grupo do professor Tayur N. Guru Row [17] desenvolveu um aparato, que vaporiza o material inicial (e.g., adenina comercial) e o fez passar por



um gradiente de temperatura. O método foi tão aceitável que ele foi aperfeiçoado e aplicado a diversos sólidos orgânicos [28].

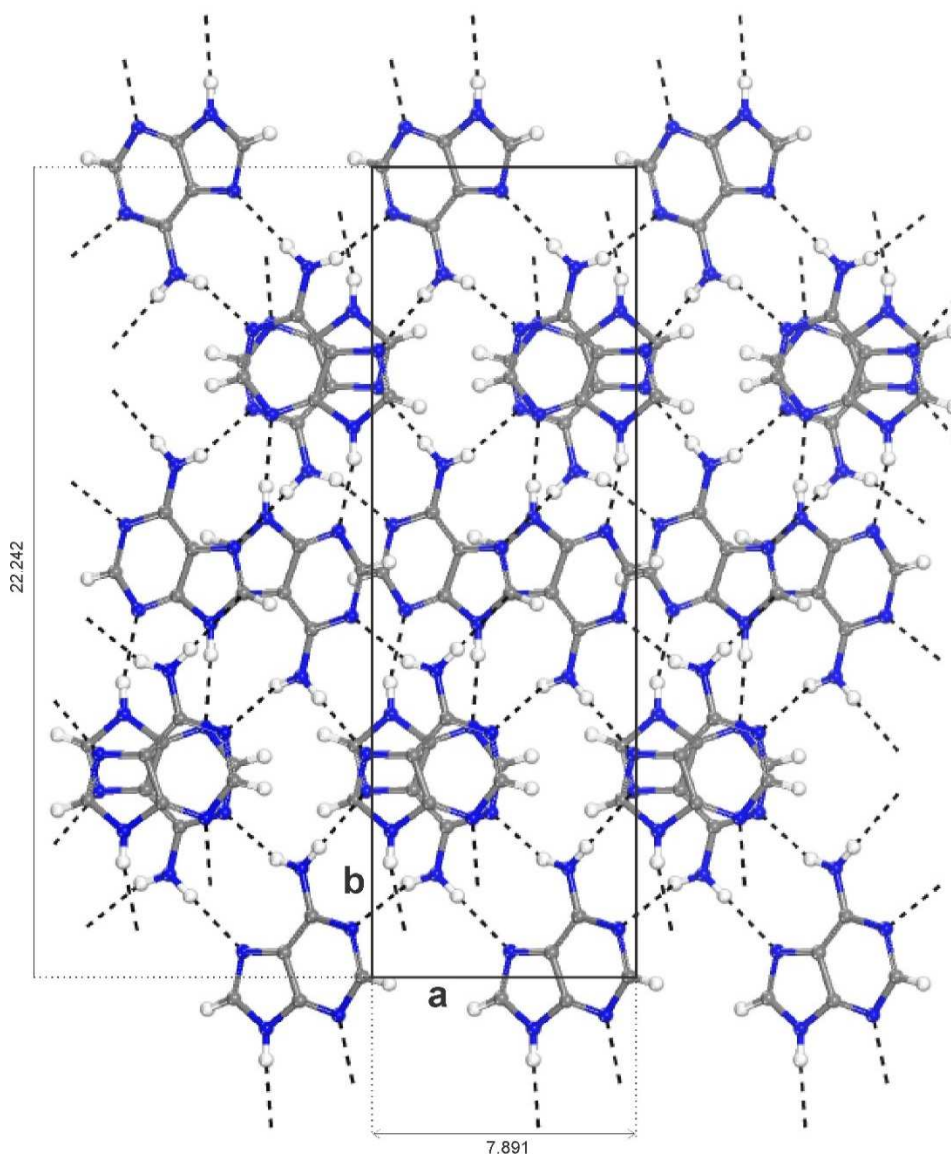


Figura 10 – Estrutura do cristal anidro da adenina com as interações intermoleculares no plano ab.  
Fonte: Autor.

Por último temos a guanina (Figura 11), que após algumas tentativas usando solventes e técnicas diferentes Thewalt *et al*, em 1971, conseguiram crescer os primeiros cristais monohidratados de guanina com ordem de grandezas de frações de milímetros a partir da evaporação em temperatura ambiente de uma solução de água

e dimetilamina. Esses encontraram que guanina teria grupo espacial  $P2_1/n$  com os parâmetros de rede  $a = 16,510 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,277 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,645 \text{ \AA}$  e  $\beta = 96,8^\circ$  [29]. Segundo os próprios autores esses resultados não poderiam ser considerados tão precisos, mais aceitável, pois os dados obtidos foram inconclusivos em relação à posição das moléculas de água assim como as suas ligações de hidrogênio associadas.

As posições dessas moléculas foram investigadas por Ortmann *et al.* [14], que levantaram a possibilidade de que estas ocupam sítios de menor simetria dentro da célula unitária. Já para o cristal anidro de guanina, em 2006, Guille e Clegg [18] cresceram com muito sucesso cristais anidros de guanina. Utilizando técnica de síntese solvotérmica a partir de uma mistura de guanina, potássio e etanol anidro, eles encontraram rede cristalina monoclinica, assim como no cristal hidratado, mas com o grupo espacial  $P2_1/c$  e parâmetros de rede  $a = 3,5530 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,693 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,34 \text{ \AA}$  e  $\beta = 95,748^\circ$ . Tem-se, também a protonação, em que há uma troca entre os átomos de nitrogênio N7 e N9 levando a alterações nos comprimentos de ligações intramoleculares, que se constitui a diferença entre esses dois cristais de guanina.

A guanina ainda tem sido estudada quanto ao seu potencial de transporte eletrônico, Ortmann *et al.* [14], baseado na fórmula de Kubo para condutividade [30], encontrou que a mobilidade, para os “buracos”, em função da temperatura se mostrou fortemente dependente, com duas ordens de magnitude no intervalo de 10K e 400K. O modelo da fórmula de Kubo [30], considera tanto o transporte coerente (utilizando as bandas de energia) quanto o transporte incoerente (“*hopping*” ativado termicamente), incluindo processos interativos elétrons – fônons de todas as ordens.

Os resultados também mostraram, que em baixas temperaturas, o transporte coerente domina a condutividade, mas somente pequena parcela desse transporte coerente contribui para a condutividade a temperatura ambiente. Ainda sobre o transporte, a anisotropia nesse, teve um fator de trinta considerações com relação as direções paralelas e perpendiculares ao plano molecular da guanina [31]. O fraco acoplamento eletrônico entre as moléculas no mesmo plano (mesmo com as ligações de hidrogênios entre elas) de um lado, contrastando com o forte acoplamento na direção normal ao plano devido à sobreposição dos orbitais tipos  $\pi$ , é a causa do comportamento na condutividade no cristal de guanina.

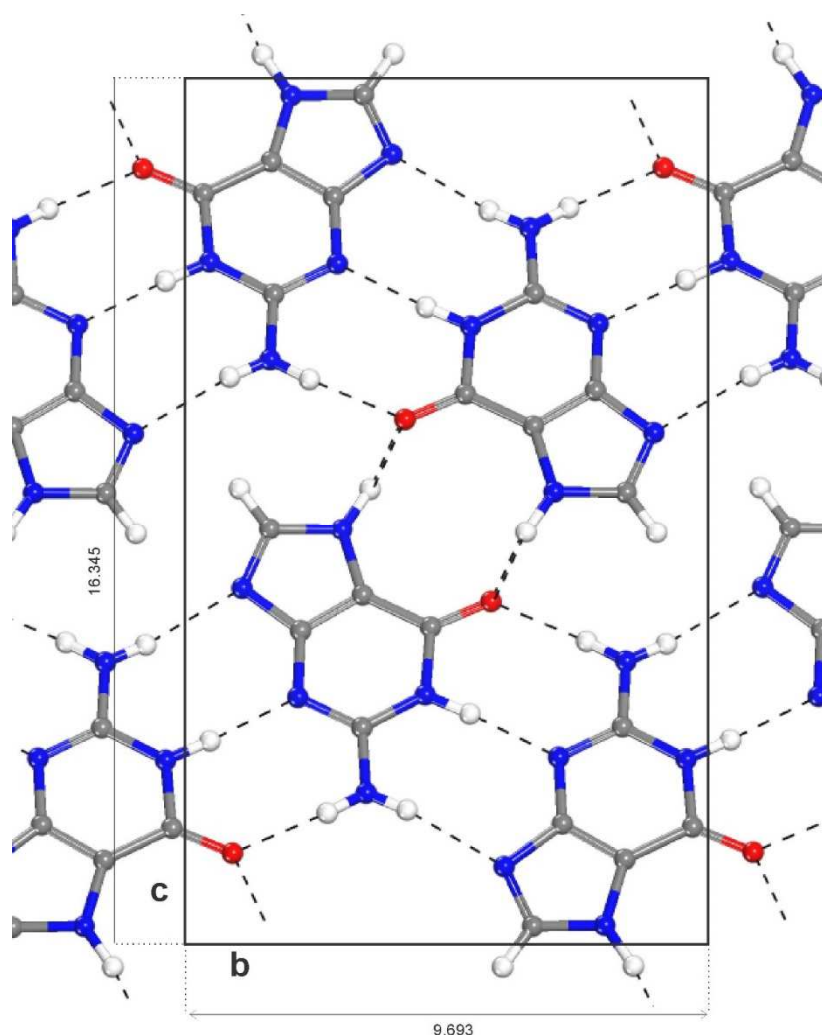


Figura 11 – Estrutura do cristal anidro da guanina com as interações intermoleculares no plano bc.  
Fonte: Autor.

## 1.2 Bases Nucleotídicas Pirimidínicas

Uracila (U), timina (T) e citosina (C) são bases nitrogenadas do tipo pirimidina, sendo a timina praticamente igual a uracila quanto a sua fórmula estrutural molecular. A diferença entre essas bases se deve à presença do grupo metila na timina, que não ocorre na uracila. A Timina além de fazer parte da principal estrutura que compõe o ácido nucleico é a única molécula que só se encontra no ADN, além de ser a que apresenta a maior diferença energética entre os tautômeros de maior estabilidade [32]. Já a uracila que substitui a timina no ARN, é uma base simples e também estabelece duas ligações de hidrogênio com a adenina (A) – base complementar purina.

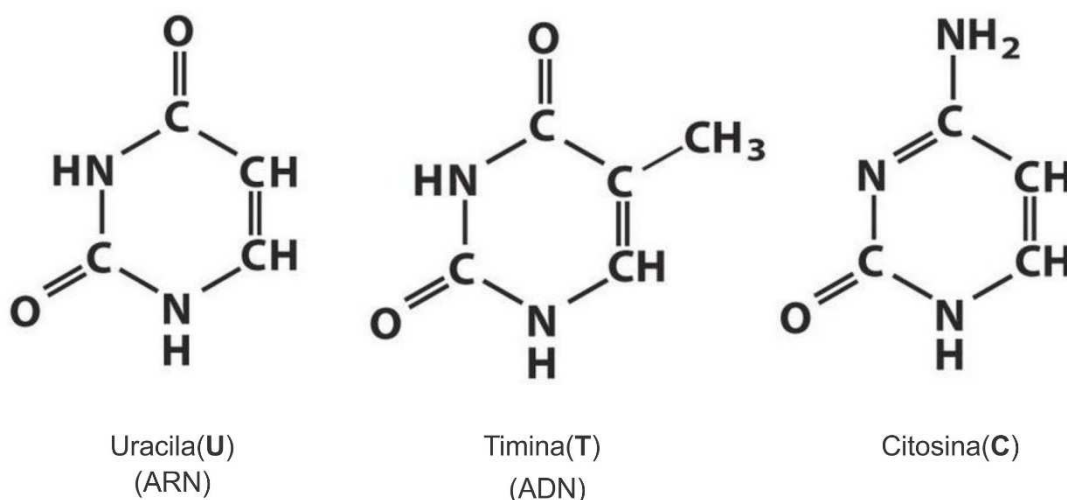


Figura 12 – Estrutura das três bases pirimidínicas presente no ADN/ARN: Uracila (U), Timina (T) e Citosina (C). Fonte: Autor

Os estudos da uracila e seus derivados se tornaram alvo de interesse devido a suas atividades biológicas [2,3]; são essenciais ingredientes de ácido ribonucleico solúvel e são usados em síntese de drogas anticancerígenas contra o câncer [4,6] e vírus anti-HIV [38]. Um medicamento anticancerígeno bem conhecida é o Fluorouracil ou 5-FU, que é uma droga análogo da pirimidina que é principalmente utilizado no tratamento paliativo das neoplasias malignas inoperáveis. Além disso, todos os compostos de uracila, em que o hidrogênio está delimitado no átomo C5 é substituído por halogênio e os outros grupos de átomos, para serem testados contra o HIV [38] e como agente antitumoral [37] e drogas antivirais [38].

Outros estudos têm sido feitos para elucidar algumas divergências quanto a aromaticidade da uracila, pois alguns livros textos descrevem a uracila, que existe predominantemente na forma cetônica, como sendo aromática e outros como sendo não aromática [39]. De acordo com os critérios magnéticos mais amplamente usados de aromaticidade, foi determinado por Nicklaus e Sun [40], que a uracila é um composto não aromático. Já de acordo com critérios geométricos de aromaticidade, o Modelo do Oscilador Harmônico de Aromaticidade, Cyransky *et al.* [41] obtiveram um valor para a aromaticidade da uracila que está numa faixa de valores entre valor do benzeno aromático e não aromático. Em outros estudos Galvão *et al.* [42] fez uso de métodos computacionais de alto nível para avaliar a hidrogenação da uracila usando geometrias e frequências calculadas com o funcional B3LYP usando o conjunto bases

6-311+G. Galvão obteve, em boa concordância com medidas experimentais, valores de hidrogenação para a uracila de onde foi possível calcular a aromaticidade relativa da molécula na fase gasosa em trinta por cento.

Como as moléculas do cristal anidro de uracila não ocorrem livremente no metabolismo biológico natural, o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dessas moléculas livres, podem ser úteis na compreensão de processos biológicos específicos e na análise de sistemas relativamente complexos. Por outro lado, a citosina compõe tanto o ADN quanto o ARN e realiza três ligações de hidrogênio com a base púrica guanina (G).

### 1.3 Bases Pirimidínicas: Candidatas a Semicondutores Orgânicos

Pesquisas científicas pautadas em métodos *ab initio* tem crescido rapidamente nos últimos vinte anos. O número de artigos da base *Web of Science* que registram em seus títulos a expressão *ab initio* ou DFT (Figura abaixo) é uma prova disso. Observa-se que a partir da década de 90 tem-se um crescimento exponencial de publicações que abordam esse tema [43].

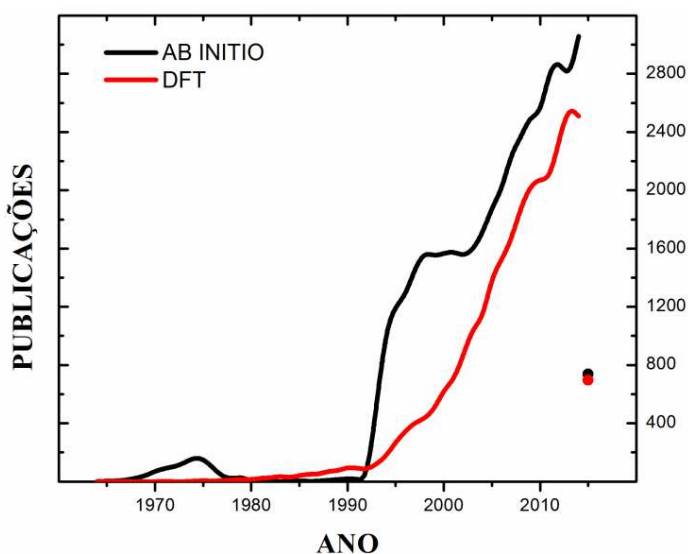


Figura 13 – Evolução das pesquisas por métodos *ab initio*, onde constam nos títulos dos artigos a expressão *ab initio* ou DFT da base de dados *Web of Science*. Fonte [43].

Embora a compreensão do funcionamento de uma célula em escala atômica, ainda esteja inacessível ao poder de processamento e as técnicas de modelagens atuais, é possível estudar parte de fragmentos de membranas, proteínas, ácidos nucleicos etc.

Estudos desses sistemas usando ferramentas computacionais tipicamente aplicadas na física (cálculos de primeiros princípios, ab initio, que empregam a mecânica quântica para descrever sistemas em escala atômica e molecular) nos possibilitam, além do estudo, a compreensão das interações moleculares e nano sistemas de interesse. Nesse contexto, a investigação teórica de cristais de ADN e ARN têm sua relevância, tendo em vista seu papel crucial para a hereditariedade e recentes aplicações na indústria moderna de semicondutores.

Atualmente os semicondutores desempenham um papel vital na indústria eletroeletrônica moderna. Para onde voltamos nossa atenção nos deparamos com a presença deles. No mundo pós-moderno, os semicondutores têm importância similar a das antigas válvulas e transistores que marcaram uma geração inteira de produtos elétricos e eletrônicos.

A indústria dos semicondutores movimentava bilhões de dólares por ano, cujo mercado se encontra dividido por não mais do que cinco grandes “*players*”. Esta por ser uma indústria intensiva em escala, não pode apenas atender ao mercado doméstico, mas precisa funcionar como uma plataforma de exportação.

As constantes inovações presentes nessas indústrias impulsionam instituições – atores decisivos para o desenvolvimento da nação – firma parcerias chave entre universidade e empresa, amplia a necessidade de laboratórios de última geração, exige recursos humanos ultra qualificados, implica em revisão e aperfeiçoamento dos currículos escolares e, sobretudo, projeta um país no ranking dos mais desenvolvidos tecnologicamente [44].

No entanto, a produção de semicondutores de qualidades e de preços acessíveis ainda não é uma realidade. Por isso os semicondutores, da linha dos orgânicos, são o futuro da indústria eletroeletrônica. As características do ADN, como: estabilidade, replicação, auto-organização, sintetização de filamentos em qualquer sequência desejada e a grande especificidade de ligação entre dois filamentos isolados o levou

ao status de candidato promissor para a fabricação de nano dispositivos moleculares de interesses tecnológicos e biológicos.

Em estudos feitos por Gervasio *et al.* [45] encontra-se um resumo que sugerem que o ADN pode ser usado com um fio de alta condutividade, um supercondutor induzido, um semicondutor ou mesmo um isolante. Uma revisão bibliográfica sobre essas características, supra citadas, foi feita por Endres *et al.* [46].

Essas variações nos resultados sobre condutividades na molécula do ADN – que vão de um isolante a supercondutor induzido – pode ter como explicação diferentes causas relacionadas com as técnicas de preparação da amostra como também pela técnica utilizada na determinação de suas propriedades condutivas: a sequência de bases nucleotídicas, comprimento da molécula, o contato entre a molécula de ADN e o eletrodo, característica molecular (molécula simples ou uma “corda” de ADN), presença de água e/ou íons carregados, protocolos de preparação/detecção das moléculas de ADN, entre outras.

Recentemente foi sugerido por Maia *et al.* [47], que cristais anidros das bases do ADN são semicondutores de gap largo. A caracterização do gap interbanda desses materiais e as propriedades de transporte de seus portadores de carga são de grande utilidade para o desenvolvimento de dispositivos bioeletrônicos e optoeletrônicos orgânicos [48], assim como, bionanoeletrônicos [49].

Todas essas vantagens e utilidades das moléculas do ADN/ARNA nos direcionaram a fazemos o presente estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos cristais uracila, citosina e timina. Além disso o sequenciamento da molécula do ADN utilizando a técnica de nano poros do estado sólido já é realidade [50]. Contribuindo para tais avanços, o grupo de pesquisa *LABINITIO* do Departamento de Física da UFC vem produzindo trabalhos teóricos que indicam a viabilidade do emprego de cristais e filmes em biossensores e dispositivos optoeletrônicos [51,43 e 52].

## 1.4 Escopo da Dissertação

A presente dissertação traz um estudo teórico computacional sobre cristais anidros das bases pirimidínicas: uracila (U), citosina (C) e timina (T), respectivamente. Cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) foram utilizados para obter as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos mesmos. A partir destes cálculos, é permitido prever a natureza dos gaps de energia (se são diretos ou indiretos). No Capítulo 1 - Introdução, são apresentados os pressupostos e motivações deste trabalho. No Capítulo 2 – É feita uma descrição dos cristais das bases pirimidínicas; uma descrição das medidas de absorção; cálculos de primeiros princípios e a metodologia adotada para o estudo dos cristais estudados, é apresentada e justificada. Nos capítulos 3 – Cristal Anidro da Uracila, 4 – Cristal Anidro da Citosina e 5 – Cristal Anidro da Timina, são apresentados os resultados obtidos para os cristais anidros mencionados, incluindo suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. É realizada uma otimização de geometria deixando-se relaxar tanto as coordenadas internas dos átomos quanto os parâmetros de rede da célula unitária e, a partir do “cristal relaxado”, são determinadas suas propriedades estruturais como: comprimento de ligações químicas intermoleculares; ângulos formados entre estas ligações. Também é feito uma comparação dos comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares com os resultados encontrados na literatura. A estrutura de bandas é explorada no intervalo na região do *gap* de energia. Além disso, também foi determinada a estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais (não-canônicos) na Zona de Brillouin. Complementando o estudo, as densidades parciais de estados eletrônicos por tipo de átomo e por grupo funcional, também são mostradas. No Capítulo 6 – é feito um comparativo, entre essas bases, das propriedades estruturais; energia *versus* parâmetros de rede; absorção óptica experimental. A função dielétrica é discutida considerando diferentes polarizações da radiação incidente. No Capítulo 7, são feitas as considerações finais e perspectivas de novos trabalhos que surgirão com o desdobramento da dissertação, e em sequência é feito (Apêndice A), um breve discurso dos métodos utilizados nesse trabalho.



---

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 2.1 Descrição dos Cristais Pirimidínicos

Cristais anidros da uracila são monoclínicos com grupo espacial  $P2_1/a$  [26], quatro moléculas  $C_4H_4N_2O_2$  por célula unitária e planos moleculares empilhados, com distâncias entre si de 3,09 Å, ao longo da direção (001), direção essa que coincide com a direção ao longo de  $c$ . Por outro lado os cristais anidros da citosina diferem da uracila em relação à rede cristalina, sendo ortorrômbica e apresentando grupo espacial  $P2_12_12_1$ , com quatro moléculas  $C_4H_5N_3O$  por célula unitária [25] [53] e dois planos moleculares —  $(\bar{2}01)$  e  $(201)$ , que são equivalentes, formando uma estrutura em ziguezague. As distâncias interplanares na citosina é de 2,86 Å. Já a timina apresenta quatro moléculas  $C_5H_6N_2O_2$  na célula unitária, grupo espacial  $P2_1/c$  [22], [23] e direção de empilhamento molecular (001) – esses planos têm distâncias entre si de 3,14 Å. As células unitárias e os planos de empilhamentos são mostrados na figura abaixo.

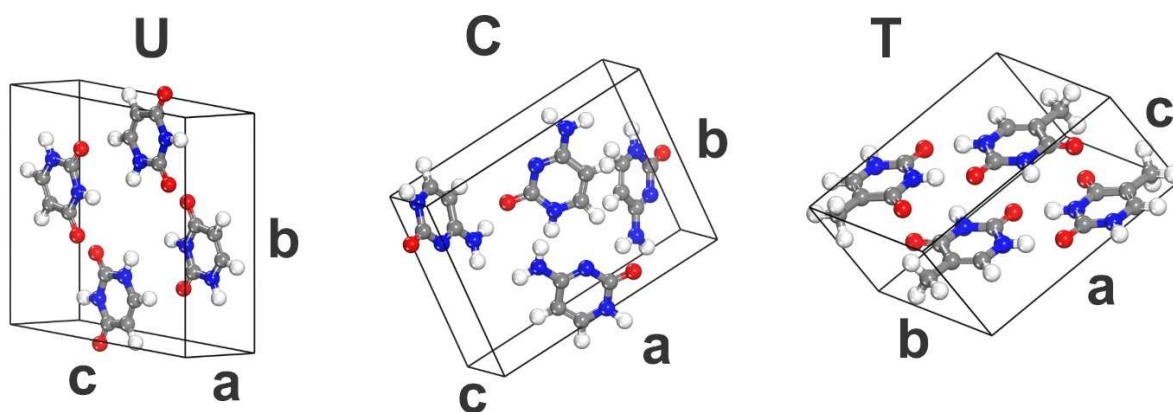


Figura 14 – Células unitárias dos cristais anidros da uracila (U), citosina (C) e timina (T). Fonte: Autor.

As moléculas da uracila apresentam um leve deslocamento lateral ao longo da direção de empilhamento; as moléculas de citosina apresentam rotação e deslocamento lateral; e, as moléculas de timina são deslocadas lateralmente e longitudinalmente (Figura 15). A orientação das moléculas das bases no empilhamento de seus cristais tem um papel importante sobre as suas propriedades físicas [54].

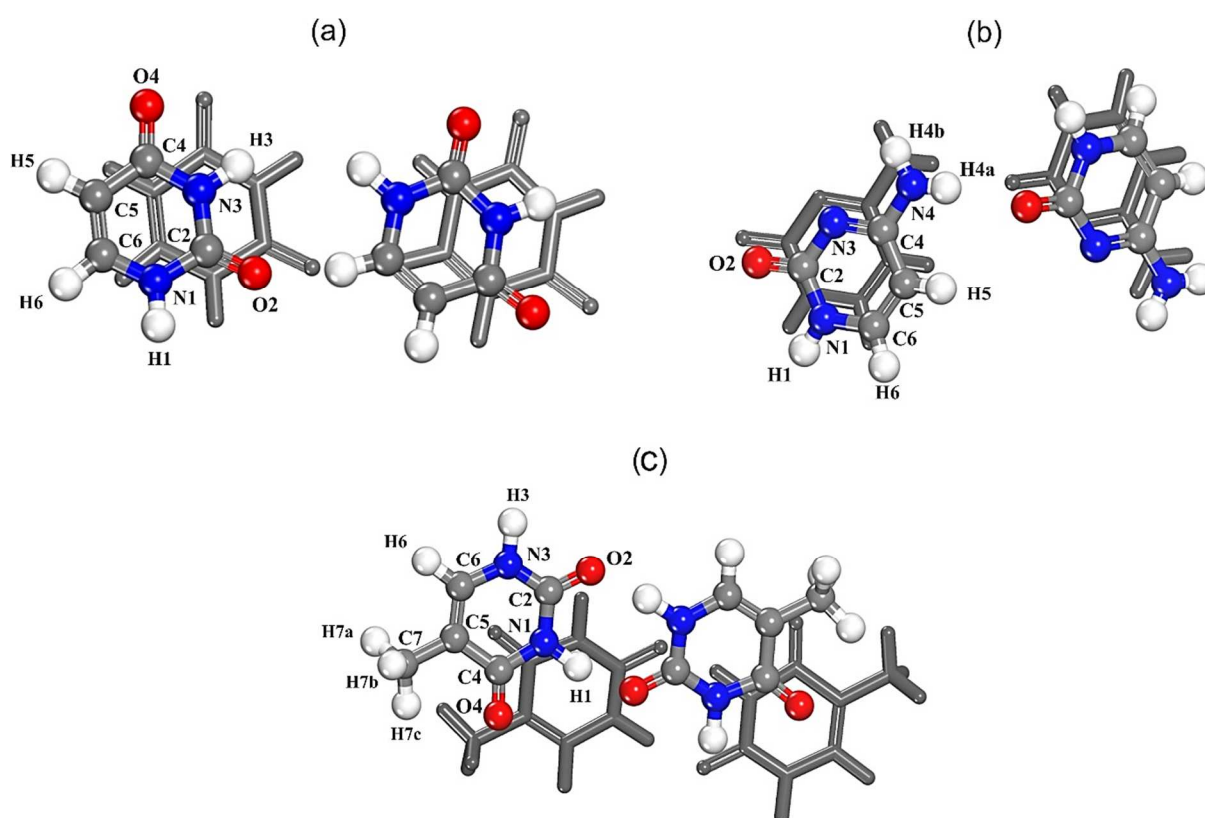


Figura 15 – Orientação das moléculas das bases nucleotídicas no empilhamento em cristais anidros da (a) U, (b) C e (c) T. As moléculas em cinza estão em um plano posterior. Fonte: Autor.

Partindo de valores experimentais dos parâmetros de rede encontrados na literatura para os cristais anidros da uracila [26], citosina [53] e timina [23] realizou-se várias otimizações de geometrias, deixando relaxar as posições atômicas e a rede cristalina, com diferentes energias de corte: 500 eV, 830 eV e 1100 eV na simulação LDA, 500 eV e 830 eV (1100 eV) na simulação GGA+TS (GGA). Esses resultados individuais são mostrados nos capítulos referentes a cada base individualmente.

A seguir fazemos uma descrição do método utilizado para fazer as medidas de absorção, correção Delta-Sol ( $\Delta$ -Sol) e cálculos de primeiros princípios feitos para os estudos das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das bases dos cristais anidros da uracila, citosina e timina

## 2.2 Medidas de Absorção

Para a presente dissertação, medidas experimentais de absorção óptica foram realizadas usando o pó da uracila, citosina e timina todas com grau de pureza 99%, adquirido junto à Sigma-Aldrich. Essas amostras foram usadas sem nenhuma purificação adicional e misturadas com KBr para formar pastilhas. As medidas experimentais do espectro de absorção no ultravioleta (UV) para as bases foram realizadas nestas pastilhas usando o espectrômetro Varian Cary 5000 *UV – Visível – NIR*, equipado com suporte para amostras sólidas.

O espectro de absorção medido nas amostras foi feito no intervalo de 200 a 800 nm ( $50000$ - $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ). As medidas de absorção ópticas foram realizadas pela transmissão e ruído de fundo foi removido fazendo uso do espectro de absorção do padrão de KBr. Correções das linhas de base foram usadas quando necessárias.

A obtenção de uma estimativa do *gap* de energia a partir de um experimento de absorção é feita através de um ajuste, onde a absorção óptica alfa ( $\alpha$ ) como uma função da energia do fóton incidente,  $\epsilon$ . Alfa varia de acordo com o tipo de *gap*:  $\alpha^2$  para *gap* indireto e  $\alpha^{1/2}$  para *gap* direto [55], [56].

## 2.3 Correção Delta-Sol

Foi feito ainda, uma correção Delta-Sol ( $\Delta$ -sol) [57] para a obtenção de um novo valor do *gap* para essas três bases, sendo que esse não se encontra implementado no código CASTEP.

A “*Generalizing the Delta self-consistent-field ( $\Delta$ SCF) method to infinite solids*”, ou abreviadamente método do Delta-Sol, é um método eficiente para a correção de

erros nos *gaps* que, a teoria do funcional da densidade (DFT), não consegue descrever. O Delta-Sol corrige (em até 70%) o erro típico do *gap* de Kohn-Sham no estado sólido partindo de uma analogia com sistemas moleculares.

A teoria do funcional da densidade, prevê muito bem as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons, mas não é uma teoria de estados excitados, e para achar o *gap* é preciso determinar o valor da energia do primeiro estado excitado ( $E_{FG}$ ). No caso, uma alternativa seria pegar, num sistema de  $N$  elétrons, a energia que o sistema ganha quando passa a ter um elétron extra e um buraco:

$$E_{FG} = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N), \quad (2.1)$$

onde  $N$  é o número de elétrons do sistema e  $E(N \pm 1)$  é o sistema com mais ou menos um elétron. O problema de um sólido é que o  $N$  é infinito. Logo, se substituído esse valor (infinito) na expressão acima, o *gap* acaba zerando (nos funcionais de aproximação, como LDA ou GGA).

A solução Delta-Sol é não usar  $N$  infinito, mas considerar que, quando um elétron é removido ou acrescentado ( $N \pm 1$ ), o elétron extra ou buraco assim produzidos são blindados pelos demais elétrons num certo volume, de modo que apenas o número de elétrons nesse volume conta para determinar o *gap*. Se o número de elétrons no volume (volume derivado a partir do vetor de Fermi do material) é  $N_0$ , então o *gap* Delta-Sol é dado por:

$$E_{FG} = E(N_0 + 1) + E(N_0 - 1) - 2E(N_0) \quad (2.2)$$

O tamanho desse volume vai depender do número de elétrons de valência na célula unitária do cristal e do tipo de funcional de troca e correlação (XC) utilizado, envolvendo ainda uma parametrização para ajustar o melhor *fitting* com dados

experimentais e uma normalização para considerar apenas os elétrons de valência dentro de uma única célula unitária do cristal [57].

Em resumo, Delta-Sol é melhor porque Kohn-Sham puro funciona bem apenas para o estado fundamental, mas só considera um estado fundamental (sistema neutro), enquanto Delta-Sol pega três estados fundamentais, um do sistema neutro  $E(N_0)$  e dois em que o sistema está carregado (com elétron adicionado  $E(N_0 + 1)$  e elétron removido  $E(N_0 - 1)$ , aproximando a criação de um par elétron-buraco, que é o que ocorre quando se excita o sólido). A Kohn-Sham descreve bem as energias totais desses sistemas carregados, tirando proveito do *screening* dielétrico para poder computar as energias desses estados, com alguns ajustes empíricos para melhorar a acurácia da estimativa do *gap*.

Para fazer essa correção, de acordo com Chan M. K. e Ceder G. [47] procede-se da seguinte forma:

- i) Pega-se o cristal experimental;
- ii) Determinar o número de elétrons de valência ( $N_0$ ) na célula do cristal;
- iii) Escolhe-se o melhor parâmetro (que pode ser  $N^*_{best}$ ,  $N^*_{min}$  e  $N^*_{max}$ ) com base no funcional de troca e correlação (XC). Todos os parâmetros são listados na tabela I do artigo de referência [47];
- iv) Calcular as energias  $E(N_0), E(N_0 + n) + E(N_0 - n)$ , onde  $n = N_0/N^*_{best}$  ;
- v) Obter o *gap* por meio da expressão:

$$E_{FG} = [E(N_0 + n) + E(N_0 - n) - 2E(N_0)]/n;$$

Se o resultado da  $E_{FG}$  não for tão confiável, devemos repetir os passos iv e v usando  $N^*_{min}$  e  $N^*_{max}$  , em vez de  $N^*_{best}$  .

## 2.4 Simulações Computacionais

As geometrias iniciais para as células unitárias dos cristais anidros das bases uracila (U), citosina (C) e timina (T), foram extraídas de medidas de difração de raio X encontradas na literatura, [24,20 e 23].

Os cálculos de primeiros princípios são dotados de ferramentas da mecânica quântica, e em particular, neste trabalho, utilizamos o pacote CASTEP [58], baseada no formalismo do funcional densidade – DFT [43,44], para minimizar a energia total da célula unitária. A otimização, cálculo do mínimo de energia, é um fator primordial na obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais de um sistema, visto que tais propriedades e os espectros de infravermelho e Raman dependem da geometria do cristal, e das interações moleculares dadas por ligações de hidrogênio e forças de Vander Waals.

Partindo das configurações iniciais, otimizou-se a geometria das células unitárias, por meio dos funcionais de troca e correlação LDA (do inglês: *Local Density Approximation*) desenvolvida por Ceperley e Alder [61] e parametrizada por Perdew e Zunger [62]; e a aproximação do gradiente generalizado GGA (do inglês: *Generalized Gradient Approximation*) para o funcional de troca na parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [63]. É conhecido que os funcionais GGA reproduzem melhor as características de variação de densidade eletrônica em sistemas cristalinos. Como proposto por Tkatchenko e Scheffer [64], utilizamos um fator de correção de dispersão extra para o GGA(GGA+TS), desta forma não há necessidade de usarmos funcionais mais elaborados para descrever as interações de Vander Waals.

Foram realizadas variações nos parâmetros de rede e as coordenadas atômicas internas, via teoria DFT. Essas ferramentas pautadas na teoria DFT proporcionam uma boa consistência e precisão com dados experimentais, especialmente no que diz respeito aos parâmetros de rede e coordenadas atômicas. Utilizou-se também, pseudopotenciais para substituir os núcleos em cada espécie atômica. O pseudopotencial utilizado foi "Norm-conserving" [65], em ambos os cálculos utilizando os funcionais LDA e GGA(GGA+TS). Desta forma, reduzimos significativamente o tamanho das bases adequadas para descrever os elétrons de valência.

A partir das configurações iniciais dos cristais anidro uracila (U), citosina (C) e timina (T), o programa CASTEP por meio do funcional de troca e correlação adotados, busca uma melhor otimização dos parâmetros de rede, ângulos e posições atômicas; otimização esta correspondente a uma geometria de energia mínima da célula unitária cristalina. Em ordem, para realizar a otimização de geometria, os seguintes limites de convergência são considerados ao longo de sucessivos passos auto consistentes

(SCF, do inglês *Self-Consistent Field*): variação da energia em cada passo menor que  $0,5 \times 10^{-5}$  eV/átomo; a convergência da força iônica máxima por átomo ocorre quando esta, em ciclos sucessivos, é menor que 0,01 eV/Å, convergência na maior componente do tensor de stress ocorre quando esta for que 0,02 GPa, e a convergência no deslocamento atômico máximo ocorre quando o deslocamento se mantém inferior a  $0,5 \times 10^{-3}$  Å.

O algoritmo BFGS (dos autores Broyden, Fletcher, Goldfarb, e Shanno) [66] – que utiliza detalhes do funcional atual em busca de otimizar o sistema por vias mais eficazes – foi empregado para otimizar a célula unitária. O método BFGS faz uso de um Hessiana (matriz de derivadas parciais de segunda ordem da energia em relação a coordenadas espaciais) inicial que é recursivamente atualizado. Para cada passo os campos auto consistentes são considerados no limite de tolerância dos parâmetros eletrônicos mínimos e uma convergência no limite da energia total/átomo de  $0,5 \times 10^{-6}$  eV/átomo, uma alta energia eletrônica próximo de  $0,1250 \times 10^{-6}$  eV no máximo, isto em 3 ciclos de convergência. Um conjunto de base de ondas planas foi adotado para representar os orbitais de Kohn-Sham, com mudanças na energia de corte, para análise posterior de convergência, a saber, 500 eV, 830 eV e 1100 eV na simulação LDA, 500 eV e 830 eV (1100 eV) na simulação GGA+TS (GGA). As energias de corte variam devido à utilização de pseudopotenciais distintos para cada funcional de troca e correlação. As energias de corte adotadas foram suficientes na obtenção de frequências vibracionais não negativas, critério primordial a uma boa otimização. A qualidade destes conjuntos de bases foi mantida fixa e permitida à variação do volume da célula unitária durante a otimização de geometria.

Para detalhes da fundamentação teórica quântica, consulte o apêndice A, dessa dissertação.

---

## 3 CRISTAL ANIDRO DA URACILA

---

### 3.1 Propriedades Estruturais

#### 3.1.1 Estrutura

A composição molecular do cristal anidro da uracila-U (com fórmula química  $C_4H_4N_2O_2$ ) é uma base nitrogenada, ou seja, composto cíclico contendo nitrogênio. As bases nitrogenadas se ligam com um açúcar (uma pentose) e com um grupo fosfato. Essas são responsáveis por conferir à molécula de DNA (*deoxyribonucleic acid*) ou ADN (ácido desoxirribonucleico) as características ácidas. O cristal anidro da uracila tem uma célula unitária com grupo espacial  $P2_1/a$  com sistema monoclinico com seguintes valores para os parâmetros de rede:  $a = 11,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,655 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ 90'$ .

A estrutura inicial utilizada nas simulações computacionais foi extraída dos dados de difração de raio X obtidos por Stewart *et al.* [26], sendo que sua energia total mínima foi calculada usando funcionais de troca e correlação DFT nas aproximações LDA e GGA(GGA+TS).

Na Figura 16 (a) temos a molécula do cristal anidro da uracila com os átomos identificados; a parte (b) mostra a célula unitária com as ligações de hidrogênios presentes na célula; a parte (c) dá uma vista dos planos formados pela molécula e a parte (d) mostra que não há "túnel" na supercélula do cristal da uracila ao longo da direção  $c$ , nas demais direções ( $a$  e  $b$ ) ocorrem o mesmo. (a nomenclatura dos átomos dos dados experimentais\* e a da Figura 16 é a seguinte:  $C1^*=C2$ ,  $C2^*=C4$ ,  $C3^*=C5$ ,  $C4^*=C6$ ,  $H1^*=H6$ ,  $H2^*=H1$ ,  $H3^*=H3$ ,  $H4^*=H5$ ,  $N1^*=N1$ ,  $N2^*=N3$ ,  $O1^*=O2$  e  $O2^*=O4$ ). Essa nomenclatura com os dados experimentais, foi feita, para podemos comparar a



iterações/alterações dos nossos resultados com àqueles citados ao longo das discursões.

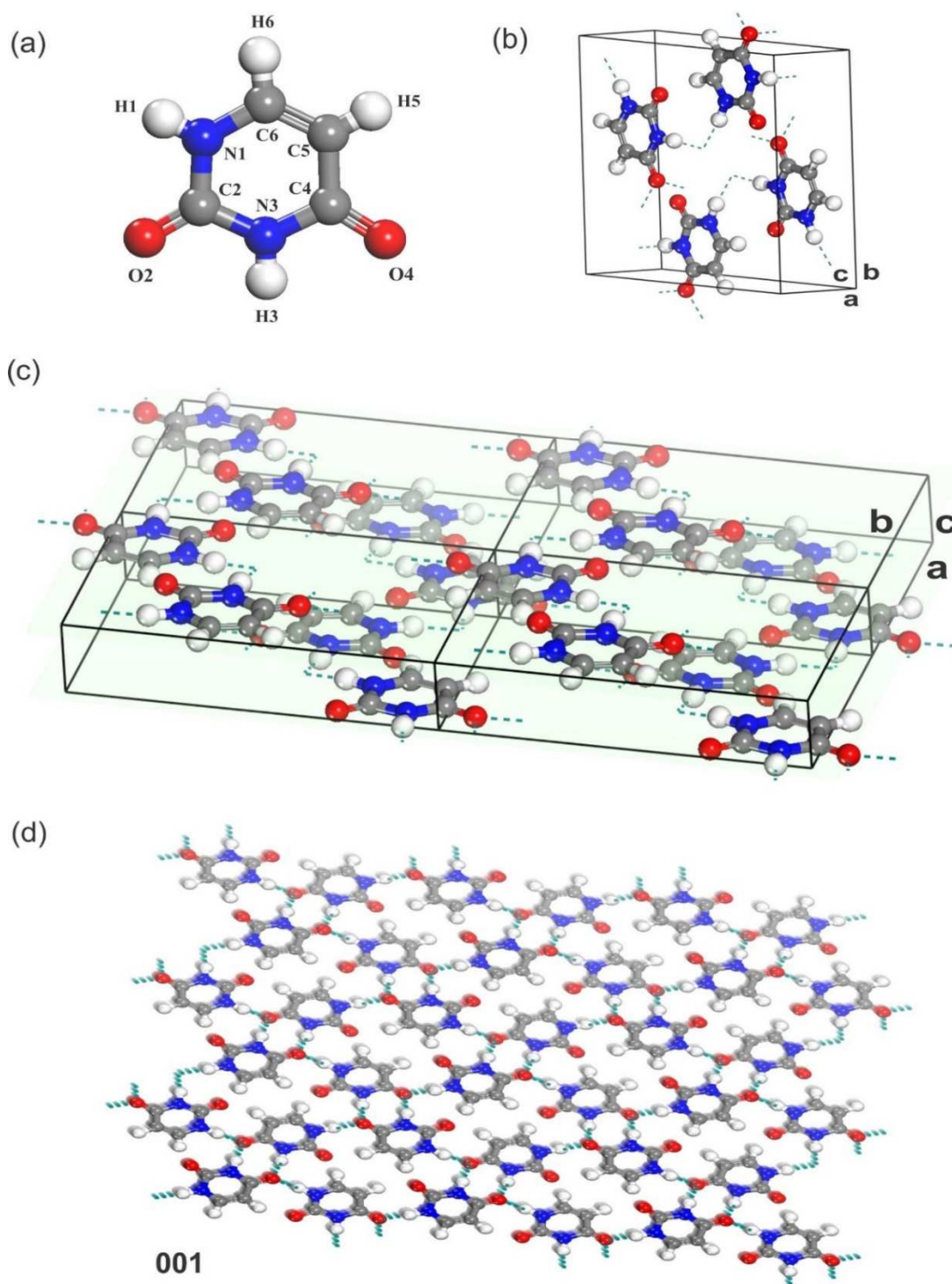


Figura 16 – (a) Molécula da uracila; (b) célula unitária do cristal de anidro da uracila monoclinico; (c) vista dos planos formados pelas moléculas do cristal da uracila e (d) não há "túnel" na supercélula do cristal ao longo da direção *c*, nas demais direções (*a* e *b*) ocorrem o mesmo, ou seja, planos. Fonte: Autor.

A configuração eletrônica para os elétrons de valência nos cálculos são: C  $2s^22p^2$ , O  $2s^22p^4$  e N  $2s^22p^3$ . Para a célula unitária, que contém quatro moléculas anidro da uracila, há um total de 58 elétrons (16 elétrons de caroço e 42 elétrons de valência), veja os detalhes na Tabela 1.

Tabela 1 – Elétrons de caroços e de valência para o cristal anidro da Uracila.

Fórmula Química: C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
Átomo (Valência)	Caroço	Valência	Átomos por Célula	Quantidade de Elétrons Caroço	Quantidade de Elétrons Valência
C (6)	2	4	4	8	16
O (8)	2	6	2	4	12
N (7)	2	5	2	4	10
H (1)	-	1	4	-	4

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.2 Parâmetros de Rede

Os parâmetros de otimização da célula unitária do cristal anidro da uracila monoclinico, incluindo a otimização do volume (V), são mostrados na Tabela 2. Dos níveis de cálculos mostrados na Tabela 2. (LDA, GGA e GGA+TS), o método GGA puro é o menos preciso na previsão dos parâmetros estruturais da célula unitária do

Tabela 2 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å<sup>3</sup>) e ângulo (em graus) da célula unitária do cristal anidro da uracila monoclinico com cálculos nos níveis LDA e GGA. As variações em relação aos valores experimentais [12] são mostradas.

Nível	a (Å)	$\Delta a$ (Å)	b (Å)	$\Delta b$ (Å)	c (Å)	$\Delta c$ (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )	$\beta$ (°)	$\Delta\beta$ (°)
LDA <sub>500eV</sub>	11,50	-0,44	12,05	-0,32	3,34	-0,31	383,28	-80,11	124,17	3,27
LDA <sub>830eV</sub>	11,54	-0,40	11,63	-0,75	3,24	-0,41	355,37	-108,02	125,31	4,41
LDA <sub>1100eV</sub>	11,54	-0,40	11,63	-0,75	3,24	-0,41	355,35	-108,03	125,31	4,41
GGA+TS <sub>500eV</sub>	12,21	0,27	12,96	0,59	3,94	0,28	547,52	84,13	118,49	-2,41
GGA+TS <sub>830eV</sub>	11,93	-0,01	12,30	-0,07	3,64	-0,01	455,43	-7,96	121,58	0,68
GGA+TS <sub>1100eV</sub>	11,93	-0,01	12,30	-0,07	3,64	-0,01	455,43	-7,96	121,58	0,68
GGA <sub>1100eV</sub>	12,13	0,20	12,41	0,03	4,61	0,96	588,28	124,90	122,13	1,23
Exp	11,94	-	12,38	-	3,66	-	463,39	-	120,90	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

crystal anidro da uracila monoclinico, não obstante, ao fato de que o funcional GGA proporciona uma melhor descrição das 'pontes' de hidrogênio em cristais moleculares.

Os valores experimentais dos parâmetros medidos por Stewart [26] também são apresentados nesta tabela para efeitos de comparação. Foi verificado, que a variação dos parâmetros de rede, não sofreram alterações para energias de cortes diferentes; a partir de 830 eV, as variações são as mesmas dentro de cada funcional.

Observa-se que os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  otimizados com o funcional LDA com energias de cortes 830 e 1100 eV, são cerca de  $-0,40$ ,  $-0,75$  e  $-0,41$  Å, menores do que os valores medidos por raio X.

A descrição LDA tem característica de superestimar as forças de ligação entre os átomos, deste modo os comprimentos de ligação e o volume da célula são geralmente subestimados em relação aos valores experimentais, por esta razão tem-se na Tabela 2, variações que vão de  $-11,2$  % (parâmetro  $c$  com energia de corte de 830 eV) com o pior resultado até  $-2,6$  % (parâmetro  $b$  com energia de corte de 500 eV) melhor resultado, para o cálculo LDA.

Em contraste com o LDA, os parâmetros de rede calculados com o funcional GGA puro (sem dispersão) são sempre maiores do que os dados experimentais. Isso acontece porque o GGA puro, contrariamente ao LDA, tende a subestimar a intensidade das interações atômicas, conseqüentemente os comprimentos de ligação e volume da célula unitária tendem a serem maiores que o medido experimentalmente. Nota-se que o volume da célula unitária com o GGA puro é  $26,2$  %, maior que o experimental, para o pior resultado e de  $1,6$  %, também maior que o experimental, para o melhor, ambos com energia de corte de 1100 eV. O módulo da variação volume GGA puro (124,90) é maior que o módulo da variação de volume LDA (108,03), em 15%. Esta maior variação em módulo do volume GGA puro está relacionado à maior variação do parâmetro  $c$  que é de  $0,96$  Å, por outro lado, vemos que o módulo da variação no GGA puro do parâmetro  $b$ ,  $0,03$  Å, é menor que o módulo do valor do LDA.

Para o cálculo GGA+TS (com correção de dispersão, que melhor descreve as interações de Van Der Waals) – com energias de cortes de 830 e 1100 eV – em

comparação com o LDA, é o que apresenta os melhores resultados, com variação dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , respectivamente, sendo cerca de  $-0,01$ ,  $-0,07$  e  $-0,01$  Å menores do que os valores experimentais, bem próximos de zero. O cálculo GGA+TS para volume da célula unitária e a variação em relação aos resultados de difração de raio X, respectivamente,  $455,43$  Å<sup>3</sup> e  $-7,96$  Å<sup>3</sup>, é bem mais apreciável em relação ao LDA que tem variação no volume da célula unitária de  $-108,02$  Å<sup>3</sup>.

Tem-se ainda para o cálculo GGA+TS o parâmetro de ângulo beta ( $\beta$ ) de  $121,58^\circ$  e variação de  $0,68^\circ$ , enquanto no LDA e GGA puro tem-se:  $125,31^\circ$ ;  $122,13^\circ$  e variações de  $4,41^\circ$  e  $1,23^\circ$  respectivamente.

Concluimos, então, que o funcional GGA mais a correção de dispersão (TS) é a que descreve melhor a otimização do cristal da uracila monoclinico, visto compensar a subestimação das interações atômicas na abordagem GGA e reduzir a superestimação da abordagem LDA.

### 3.1.3 Posição Atômica

Uma análise das coordenadas atômicas (calculadas com energia de corte de 830 eV) comparadas aos dados experimentais pode ser vista na Tabela 3.

Considerando o módulo das variações em relação aos dados cristalográficos de cada coordenada, pode-se assim obter o desvio padrão e assinalar a dispersão em torno da média. Observa-se que a coordenada  $z_{LDA}$  é a que apresenta maior desvio. Essa coordenada corresponde a direção normal aos planos do cristal. Para esta coordenada, o átomo O1 possui variação de  $0,1339$  Å. Já o menor desvio para  $z_{LDA}$  ocorre para o átomo O2:  $+0,0047$  Å. O segundo maior desvio fica também por conta dessa coordenada com desvio de  $+0,1300$  Å para o átomo N1. Os resultados com menores desvios são os do funcional GGA+TS na coordenada  $z_{GGA+TS}$  para os átomos C3 (menor desvio,  $+0,0001$  Å) e C2 (maior desvio,  $-0,0035$  Å). O segundo menor desvio fica por conta da coordenada  $x_{GGA+TS}$ , onde o maior desvio ocorre com o átomo H3, de  $+0,0173$  Å e com menor desvio o átomo C2 ( $+0,0002$ Å).

Em ordem decrescente de desvio tem-se  $Z_{LDA}$ ,  $Y_{GGA}$ ,  $X_{LDA}$ ,  $Z_{GGA+TS}$ ,  $Y_{GGA+TS}$ ,  $X_{GGA+TS}$ ,  $Y_{GGA}$ ,  $X_{GGA}$  e  $X_{GGA+TS}$ . Vemos nesta ordem que o funcional GGA ocupa as posições com menor desvio, em especial o GGA+TS que aparece em duas das quatro menores variações.

Tabela 3 – Posições atômicas: valores experimentais e resultados das otimizações de geometria LDA e GGA da célula unitária do cristal anidro da uracila: x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  do cristal.

	$X_{EXP}$	$Y_{EXP}$	$Z_{EXP}$	$X_{LDA}$	$Y_{LDA}$	$Z_{LDA}$	$X_{GGA}$	$Y_{GGA}$	$Z_{GGA}$	$X_{GGA+TS}$	$Y_{GGA+TS}$	$Z_{GGA+TS}$
C1	0,1519	0,2093	0,0091	0,1671	0,2138	0,1211	0,1429	0,2145	-0,0126	0,1470	0,2112	-0,0083
C2	0,1799	0,0124	0,0349	0,1860	0,0064	0,0935	0,1731	0,0155	0,0034	0,1797	0,0114	0,0384
C3	0,3052	0,0286	0,0819	0,3198	0,0189	0,1814	0,2912	0,0333	0,0124	0,3049	0,0281	0,0818
C4	0,3462	0,1298	0,0891	0,3676	0,1271	0,2079	0,3296	0,1364	0,0091	0,3443	0,1315	0,0729
H1	0,4279	0,1464	0,1120	0,4648	0,1457	0,2341	0,4181	0,1559	0,0149	0,4366	0,1506	0,0933
H2	0,2964	0,2804	0,0416	0,3278	0,3036	0,1428	0,2914	0,3015	-0,0065	0,3008	0,2979	0,0122
H3	0,0343	0,0947	-0,0320	0,0158	0,0958	0,0183	0,0199	0,0980	-0,0120	0,0170	0,0960	-0,0284
H4	0,3536	-0,0322	0,0986	0,3755	-0,0574	0,1821	0,3479	-0,0359	0,0222	0,3643	-0,0420	0,1101
N1	0,2728	0,2175	0,0534	0,2947	0,2211	0,1834	0,2584	0,2240	-0,0039	0,2686	0,2201	0,0290
N2	0,1121	0,1047	0,0041	0,1165	0,1042	0,0682	0,1059	0,1083	-0,0078	0,1080	0,1049	-0,0037
O1	0,0850	0,2868	-0,0217	0,1017	0,2981	0,1122	0,0789	0,2926	-0,0233	0,0791	0,2901	-0,0410
O2	0,1299	-0,0771	0,0196	0,1242	-0,0886	0,0243	0,1275	-0,0756	0,0046	0,1310	-0,0798	0,0351

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.4 Comprimento de Ligação e Ângulo

Como complemento à análise da estrutura do cristal da uracila, a Tabela 4 mostra todos os comprimentos de ligações da molécula no cristal, e um comparativo com resultados teóricos e experimental, para os níveis de cálculos LDA e GGA+TS com energia de corte de 830 eV.

Os comprimentos de ligações obtidos nessa dissertação se mostraram bastante próximos dos valores experimentais — exceção feita as ligações envolvendo átomos de hidrogênio. A variação máxima foi de - 0,020 Å, no formalismo LDA, para as ligações C2–C3 e C3–C4 indicando assim, que houve uma diminuição nos comprimentos das ligações em relação ao experimental, o que já era esperado. No formalismo GGA+TS observou-se a mesma variação, porém positiva, para as ligações N1–C1, N2–C2, C3–C2 e C3–C4. A escolha da tabela conter somente energia de

corde para 830 eV, deve-se ao fato de que a partir dessa energia, o cristal fica estável. Isso foi mostrado na análise estrutural feita na subseção 3.1.1 dessa dissertação.

Tabela 4 – Comprimentos de ligações (em Å), ângulo entre ligações (em graus) dos átomos no cristal anidro da uracila experimental (**E**), nos formalismos LDA (**L**) e GGA+TS (**G**).

<b>B-A-C</b>	<b>A-B<sub>E</sub></b>	<b>A-C<sub>E</sub></b>	<b>B-A-C<sub>E</sub></b>	<b>A-B<sub>L</sub></b>	<b>A-C<sub>L</sub></b>	<b>B-A-C<sub>L</sub></b>	<b>A-B<sub>G</sub></b>	<b>A-C<sub>G</sub></b>	<b>B-A-C<sub>G</sub></b>
N1-C1-N2	1,37	1,38	113,98	1,37	1,37	114,85	1,39	1,39	114,32
N1-C1-O1	1,37	1,22	123,71	1,37	1,23	123,28	1,39	1,23	123,26
N2-C1-O1	1,38	1,22	122,31	1,37	1,23	121,87	1,39	1,23	122,42
C3-C2-N2	1,43	1,37	115,48	1,41	1,37	117,64	1,43	1,39	115,93
C3-C2-O2	1,43	1,25	125,32	1,41	1,26	124,56	1,43	1,26	125,28
N2-C2-O2	1,37	1,25	119,20	1,37	1,26	117,78	1,39	1,26	118,79
C2-C3-C4	1,43	1,34	118,86	1,41	1,36	117,87	1,43	1,36	119,01
C2-C3-H4	1,43	0,93	118,07	1,41	1,09	119,37	1,43	1,09	119,17
C4-C3-H4	1,34	0,93	123,04	1,36	1,09	122,37	1,36	1,09	121,78
C3-C4-H1	1,34	0,96	123,24	1,36	1,10	123,30	1,36	1,09	123,30
C3-C4-N1	1,34	1,36	122,27	1,36	1,35	121,94	1,36	1,37	122,04
H1-C4-N1	0,96	1,36	114,47	1,10	1,35	114,71	1,09	1,37	114,65
H2-N1-C1	0,84	1,37	115,10	1,07	1,37	117,94	1,05	1,39	117,57
H2-N1-C4	0,84	1,36	122,11	1,07	1,35	118,53	1,05	1,37	119,75
C1-N1-C4	1,37	1,36	122,69	1,37	1,35	122,56	1,39	1,37	122,66
H3-N2-C2	0,88	1,37	115,46	1,08	1,37	118,46	1,05	1,39	118,08
H3-N2-C1	0,88	1,38	117,79	1,08	1,37	116,51	1,05	1,39	115,87
C2-N2-C1	1,37	1,38	126,71	1,37	1,37	124,99	1,39	1,39	126,04

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observou-se também que, para algumas ligações não foram obtidas variações no comprimento de ligação, a saber no cálculo LDA tem-se as ligações sem alteração N1-C1 e C2-N2. Já para o GGA+TS deve ser observada a ligação C3-C2. Quanto aos ângulos entre as ligações manifesta-se uma maior variação relativa em C3-C2-N2 (LDA 1,9 %; GGA+TS 0,4 %); N2-C2-O2 (LDA - 0,3%); N1-C1-O1 (GGA+TS

– 0,4 %) e as menores variações para os ângulos N1–C1–N2 (LDA – 0,3 %); N1–C1–O1 (LDA 0,8 %); C2–C3–C4 (GGA+TS – 0,4 %) e nenhuma alteração para o ângulo na ligação C3–C2–O2.

### 3.1.5 Ligações de Hidrogênio

Na Figura 17 apresentamos a estrutura do cristal anidro da uracila com as suas ligações de hidrogênios. Conforme assinala por Robert F. Stewart e Parry [18, 24], o cristal anidro da uracila apresenta duas ligações de hidrogênio (a nomenclatura adotada aqui para a numeração dos átomos é diferente daquela adotada por Robert F. Stewart e Parry); estas estão apresentadas na Tabela 5, em confronto com os cálculos teóricos LDA (subscrito L) e GGA+TS (subscrito G).

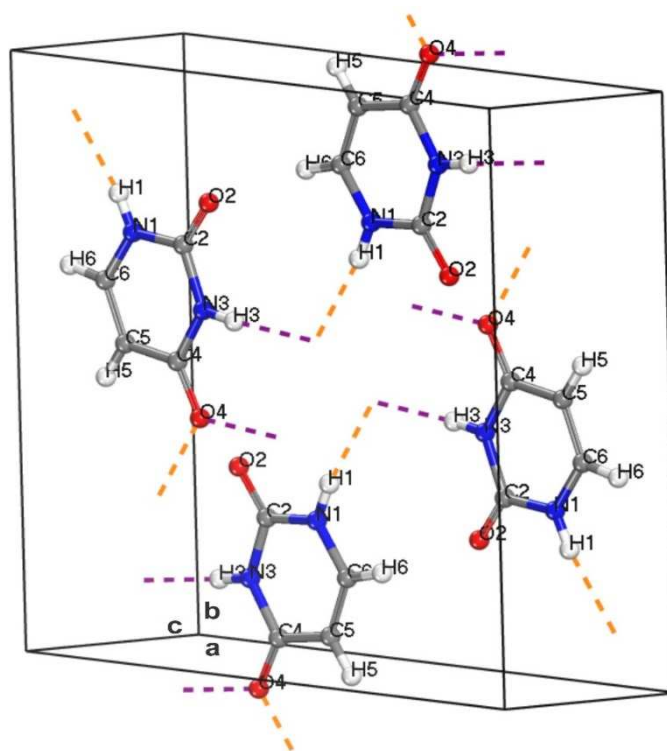


Figura 17 – Estrutura do cristal anidro da uracila com suas duas ligações de hidrogênios: N1-H1...O4 (na cor laranja) e N3-H3...O4 (na cor margeta). Fonte: Autor.

Nessa tabela apresentamos valores dos comprimentos das ligações entre os átomos de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio na forma N-H...O, onde um átomo de

nitrogênio, hidrogênio e oxigênio na forma N-H...O, onde um átomo de nitrogênio pertencente a uma das moléculas na célula unitária atua como doador, compartilhando seu átomo de hidrogênio com o átomo de oxigênio da molécula vizinha, que atua como receptor. Esse é o caso dos átomos N1 e N3 que compartilham seus átomos de hidrogênios, H1 e H3 com átomos de oxigênios, O4, de moléculas vizinhas. Em geral, há uma redução dos comprimentos das ligações de hidrogênio no cálculo teórico, veja a tabela abaixo.

Tabela 5 – Ligações de hidrogênio no cristal anidro da uracila.

D-H...A	D-H <sub>E</sub>	D-H <sub>L</sub>	D-H <sub>G</sub>	H...A <sub>E</sub>	H...A <sub>L</sub>	H...A <sub>G</sub>	D...A <sub>E</sub>	D...A <sub>L</sub>	D...A <sub>G</sub>
N1-H1...O4	1,110	1,110	1,046	1,763	1,611	1,766	2,864	2,638	2,801
N3-H3...O4	1,110	1,110	1,047	1,763	1,517	1,764	2,865	2,623	2,810

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o funcional LDA (campo D...H<sub>L</sub> da tabela) não ocorre nenhuma mudança nas ligações; para o mesmo funcional, agora no campo H...A<sub>L</sub> da tabela, a ligação H1...O4 é a mais curta em  $-0,152$ . No cálculo GGA+TS (campo D...H<sub>G</sub> da tabela) diferentemente da descrição LDA houve um encurtamento de  $-0,064$  na ligação N1-H1 e  $-0,063$  na ligação N3-H3. Já no campo H...A<sub>G</sub> da tabela, houve um aumento de  $+0,003$  na ligação H1...O4 e um aumento quase desprezível de  $+0,001$  na ligação H3...O4. Para a ligação direta entre doador e receptor a menor redução fica sempre por conta do funcional GGA+TS, com reduções de  $-0,063$  ( $-0,022\%$ ) e  $-0,055$  ( $-0,019\%$ ) para as ligações N1...O4 e N3...O4, respectivamente.

No que diz respeito à variação dos ângulos relacionados às ligações de hidrogênio, é possível também notar que os ângulos formados nessas ligações são bem próximos de  $180^\circ$  (Tabela 6) o que contribui na disposição planar das moléculas

Tabela 6 – Ângulos das ligações de hidrogênio no cristal anidro da uracila.

Ângulos	EXP	LDA	GGA
N1-H1...O4	170,257	151,094	172,229
N3-H3...O4	171,705	173,091	176,449

Fonte: Elaborada pelo autor.



na célula unitária. A máxima variação ocorre na descrição LDA para N1-H1...O4 (- 116,26 %) e a mínima para o GGA+TS na ligação N3-H3...O4 (0,81%).

## 3.2 Propriedades Eletrônicas

### 3.2.1 Análise de População de Cargas

O conhecimento de como a carga se distribui na molécula ajuda a prever a reatividade da mesma com outras moléculas e/ou estruturas. Com esse objetivo são apresentados na Tabela 7 as cargas elétricas dos átomos da molécula do cristal anidro da uracila estimadas por dois diferentes métodos: análise populacional de Mulliken (MPA) [67] e análise populacional de Hirshfeld (HPA) [68]. A abordagem HPA é empregada com sucesso no estado sólido [69] e na discussão das funções de Fukui [70]. As funções nucleares de Fukui de dureza e índice de reatividade nuclear fornecem informações sobre o início do processo de fragmentação molecular e podem ser obtidas por meio das densidades eletrônicas MPA e HPA [55,56 e 57].

Tabela 7 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da uracila.

Atom	Mulliken	Mulliken	Hirshfeld	Hirshfeld
	LDA	GGA+TS	LDA	GGA+TS
C1	0,67	0,69	0,19	0,20
C2	0,49	0,51	0,15	0,15
C3	-0,32	-0,35	-0,09	-0,09
C4	-0,04	-0,06	0,03	0,04
O1	-0,62	-0,62	-0,19	-0,23
O2	-0,61	-0,62	-0,16	-0,20
N1	-0,50	-0,54	-0,07	-0,07
N2	-0,52	-0,55	-0,09	-0,09
H1	0,31	0,33	0,04	0,05
H2	0,44	0,45	0,09	0,10
H3	0,42	0,44	0,08	0,09
H4	0,29	0,31	0,03	0,04

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor

Faz-se a seguir a análise populacional de carga com foco principal nos resultados do método HPA. Uma análise cuidadosa para as cargas atômicas mais negativas na molécula do cristal anidro da uracila encontra-se nos átomos O1 e O2, com carga Hirshfeld de  $-0,23/-0,20 e$  ( $e$  é a carga fundamental, usada como unidade de carga na discussão dos resultados aqui descritos) de acordo com os cálculos GGA+TS. Os valores correspondentes na aproximação LDA são  $-0,19e$  (O1) e  $-0,16e$  (O2). Os átomos O1 e O2 estão ligados aos átomos C1 e C2, os quais possuem cargas positivas nos dois formalismos: LDA e GGA+TS. Os valores das cargas de Mulliken em comparação com as correspondentes cargas de Hirshfeld são muito mais negativos e exibem valores iguais (LDA e GGA+TS) para o átomo O1 ( $-0,62e$ ) e para os demais átomos valores muito próximos. O método Hirshfeld atribui carga mais positiva ao átomo C1 ( $0,20e$  GGA+TS,  $0,19e$  LDA) por sua ligação com o átomo O1, negativamente carregado. Os nitrogênios N1 e N2 têm cargas Hirshfeld negativas iguais nas duas abordagens ( $-0,07e$  GGA+TS/LDA;  $-0,09e$  GGA+TS,  $-0,09e$  LDA) estes estão ligados aos átomos C1, H3, e C2; C1, H2, e C4, respectivamente, todos estes com cargas líquidas positivas. A carga mais positiva no método Mulliken ficou também por conta do átomo C1 ( $0,69e$  GGA+TS,  $0,67e$  LDA).

### 3.2.2 Primeira Zona de Brillouin

A interação de elétrons em um potencial externo periódico dá origem a bandas de energias permitidas intercaladas por faixas de energias proibidas. Em cada banda, os estados eletrônicos podem ser identificados por um vetor de onda no espaço recíproco da rede cristalina correspondente. Para uma temperatura de zero Kelvin (0,0 K), os elétrons ocupam as bandas permitidas de mais baixa energia (bandas de valência). Ao aumentar-se a temperatura, os elétrons da banda de valência mais alta podem eventualmente transitar para bandas não ocupadas (bandas de condução). O gap de energia principal de um material é a diferença entre a energia máxima da banda de valência e a energia mínima da banda de condução.

A relação de dispersão fornece a energia dos estados eletrônicos da  $n$ -ésima banda de energias permitidas em função dos vetores de onda desses estados no espaço recíproco. A célula unitária mínima do espaço recíproco, por sua vez, é

chamada de primeira zona de Brillouin e a periodicidade da estrutura cristalina impõe que toda a informação sobre a estrutura de bandas eletrônicas está completamente contida nas relações de dispersão para vetores de onda dentro da primeira zona de Brillouin. Na Figura 18, é mostrada a primeira zona de Brillouin e a célula unitária do cristal anidro da uracila. Para a estrutura monoclinica do cristal anidro da uracila, o caminho gama ( $\Gamma$ )  $\rightarrow$  D, usado pelo cálculo DFT-TS para encontrar a estrutura de bandas de Kohn-Sham é formado por segmentos de reta conectando um conjunto de pontos de alta simetria no espaço recíproco. Na Figura 19 estes pontos são identificados:  $\Gamma(0,0,0,0,0)$ ,  $A(-0,5,0,0,0)$ ,  $B(-0,5,0,0,0)$ ,  $C(0,0,0,5,5)$ ,  $E(-0,5,0,5,5)$ ,  $Z(0,0,0,0,5)$ ,  $D(-0,5,0,0,5)$ , e  $Y(0,0,0,5,0)$ .

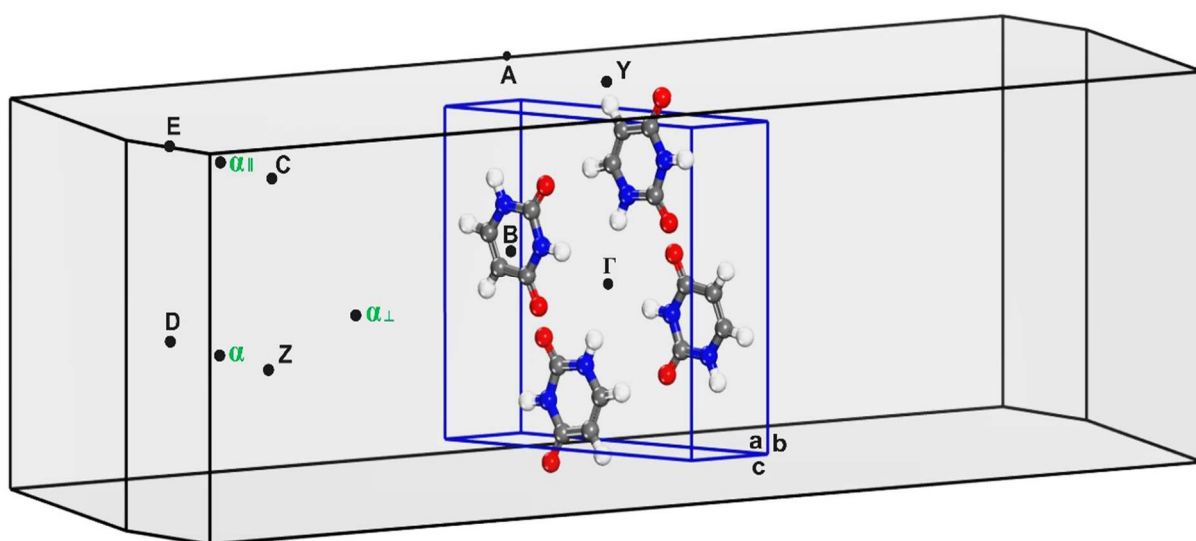


Figura 18 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da uracila conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização. Fonte: Autor.

### 3.2.3 Estrutura de Bandas e Massa Efetiva

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos para os cálculos da estrutura de bandas completa, bem como a densidade de estados total projetada sobre os elementos químicos presentes no cristal anidro da uracila; também é mostrada uma outra estrutura de bandas com a densidade de estado somente para a região do *gap*.

A estrutura de bandas do cristal anidro da uracila monoclínico e a densidade de estados eletrônicos podem ser vistas na Figura 19. O topo da banda de valência tem energia ajustada para zero eletro volts (0 eV). Na parte superior da Figura 19, vemos uma faixa de bandas de energia que vai de  $-21,5$  eV a  $11,5$  eV.

Os pontos (ver Figura 18) de alta simetria na região da primeira zona de Brillouin foram tomados no caminho  $\Gamma \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow E \rightarrow Z \rightarrow D \rightarrow Y$ .

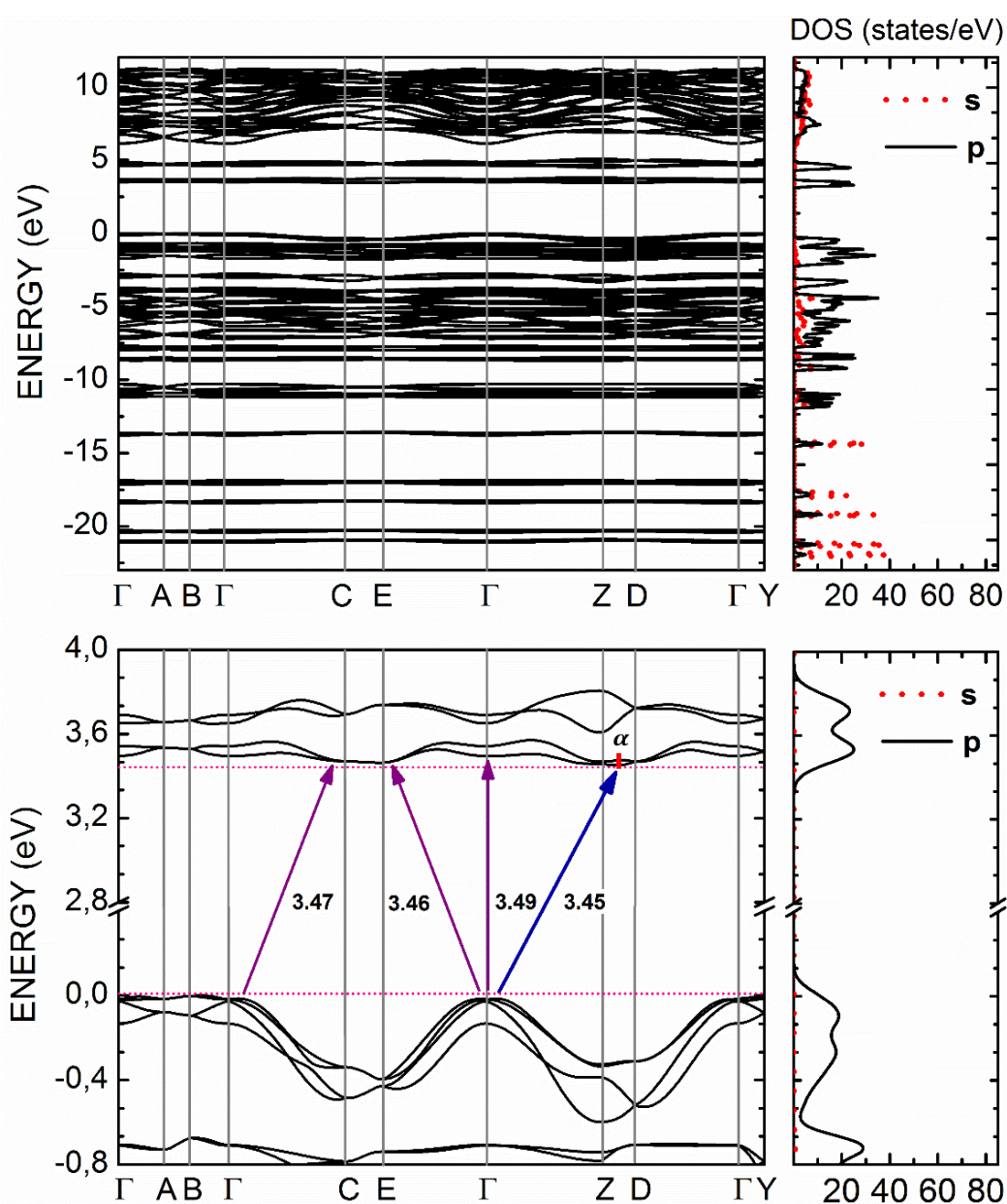


Figura 19 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos cristal anidro da uracila monoclínico sob o formalismo GGA+TS. Fonte: Autor.

A densidade de estados mostra que os orbitais  $p$  dos átomos são dominantes no topo da banda de valência e nos níveis de energia mais baixos das bandas de condução. Para energias mais baixas da banda de valência há o predomínio do orbital  $s$ . Em níveis mais elevados da banda de condução observa-se que os orbitais  $p$  e  $s$  têm densidades bem próximas. O orbital  $s$ , ainda assim, contribui um pouco mais. Na parte inferior da Figura 19. Mostra-se um “zoom” da região do *gap* que separa a banda de valência da banda de condução. O *gap* principal do cristal é de 3,45 eV e indireto, entre o ponto  $\Gamma$  da banda de valência e o ponto alfa ( $\alpha$ ), localizado a  $\frac{1}{2}$  da linha  $Z \rightarrow D$ , da banda de condução. Este valor do *gap* do cristal é bem próximo do valor obtido experimentalmente por meio de medidas de absorção, 4,03 eV. É possível ainda aplicar um método de correção de escalonamento não empírico para correção deste erro de *gap* [74], mas o mesmo não se encontra implementado no código CASTEP.

Pode-se fazer uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com resultados anteriores sobre o cristal da uracila [75]. O *gap* do cristal monoclinico anidro da uracila (U) usando o funcional GGA puro (estrutura de bandas aqui não apresentada) também apresenta valor de 3,45 eV. Esse valor coincide para o valor encontrado por Gomes [75]. O valor de 3,45 eV é superior aos valores encontrados para os gaps de energia dos cristais das outras bases nitrogenadas; esses cálculos realizados por Maia *et al.* [47], com o funcional LDA, forneceram os seguintes valores: 2,68 ( $B \rightarrow B$ ), 2,83 ( $Z \rightarrow \Gamma$ ), 3,30 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) e 3,22 eV ( $B \rightarrow \alpha$ ) para os cristais anidros das bases guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T), respectivamente. Embora o funcional utilizado neste trabalho (GGA +TS) seja diferente daqueles usados por Maia *et al.* (LDA) e Gomes (GGA), pode-se observar um *gap* aproximado daqueles das bases pirimidinas. Para efeito de comparação além de calculamos os valores de gaps de energia dos cristais U, C e T, calculamos também (com mesmo funcional, GGA+TS) para as outras duas bases nitrogenadas: adenina (A) e guanina (G). Com isso obtemos a seguinte ordem nos valores dos gaps de energia de todas as bases nucleotídicas do ARN e ADN: T (3,50) > C (3,47) > U (3,45) > A (3,18) > G (2,77), em que os extremos máximo e mínimo são da timina (3,50 eV) e da guanina (2,77 eV) respectivamente.

Na Figura 19, também é possível observamos máximos e mínimos secundários localizados nos seguintes caminhos (bandas de valência/condução) em ordem crescente em relação ao *gap* principal:  $\Gamma \rightarrow E$  com um *gap* indireto de 3,46 eV;  $\Gamma \rightarrow C$  com um *gap* também indireto de 3,47 eV e  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  com um *gap* direto de 3,49 eV.

Podemos ainda, com relação a estrutura de bandas, inferir o comportamento do transporte dos portadores de carga ao longo de determinadas direções do cristal a partir dos pontos de máximo da banda de valência (buracos) e mínimo da banda de condução (elétrons). A massa efetiva ( $m^*$ ) na banda de condução é a massa efetiva dos elétrons ( $m_e$ ), e a massa efetiva da banda de valência é a massa efetiva dos buracos ( $m_h$ ). A massa efetiva ( $m^*$ ) em uma dada direção  $\vec{k}$  é proporcional ao inverso da curvatura da banda correspondente de acordo com,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k} = k\hat{k})}{\partial^2 k}.$$

A curvatura é obtida aqui por interpolação de pontos sobre a curva de banda nas vizinhanças do ponto de máximo ou mínimo de interesse usando uma função quadrática.

Foi calculado massa efetiva para quatro regiões distintas: primeiramente duas regiões, uma antes do *gap* (caminho  $E \rightarrow \Gamma$ ) e outra aonde ocorre o *gap* principal (caminho  $\Gamma \rightarrow D$ ). A segunda região a ser considerada é nas duas direções especiais: uma perpendicular ao plano molecular do cristal anidro da uracila, alfa à alfa perpendicular ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ), e outra paralela a este plano, alfa à alfa paralelo ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ ), Figura 20. As direções perpendicular e paralela relativas ao ponto  $\alpha$  máximo da banda de valência/condução são dados por:  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  e  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ . Dos dados obtidos(Tabela 8),

Tabela 8 – Massas efetivas dos portadores de carga no cristal anidro da uracila nas regiões do *gap* e direções especiais.

GGA+TS	$E \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow D$	$\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$	$\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$
$m_e$	14,1	14,2	22,4	14,4
$m_h$	5,4	4,4	4,4	3,5

Fonte: Autor.

vemos como que a massa efetiva é menor para a região aonde ocorre o gap principal (caminho  $\Gamma \rightarrow \alpha$ ) e que em relação as direções especiais, essa massa, é menor na direção paralela ao plano molecular do cristal anidro da uracila.

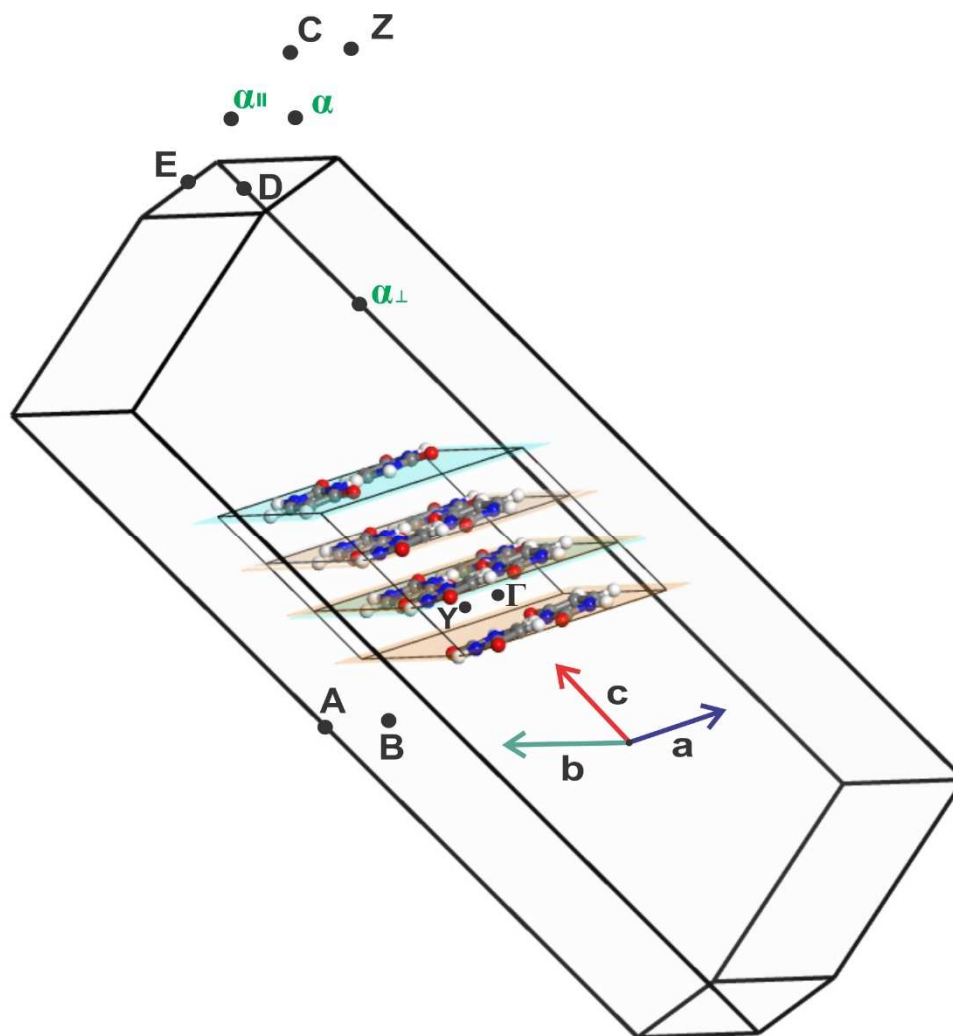


Figura 20 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da uracila conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização dos planos formados. O segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (001) e o segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$  à direção paralela a esse mesmo plano. Fonte: Autor.

### 3.2.4 Densidade de Estados

As Figura 21 mostram, no nível GGA+TS, as densidades parciais de estados eletrônicos por tipo de átomo e por grupo funcional. Nessa figura aparece uma faixa



de energias da banda de condução de 3,0 a 11 eV. A principal contribuição vem dos orbitais  $2p$  dos átomos de carbono, porém de forma menos acentuada do que na banda de valência. Em seguida, temos as contribuições bastante similares dos átomos de nitrogênio ( $N-2p$ ) e oxigênio ( $O-2p$ ) e do grupo carbonila com a cetona 1 na posição C2 do anel e a cetona 2 na posição C4. Por outro lado, os orbitais  $s$  dos átomos de oxigênio e nitrogênio quase não contribuem nessa região.

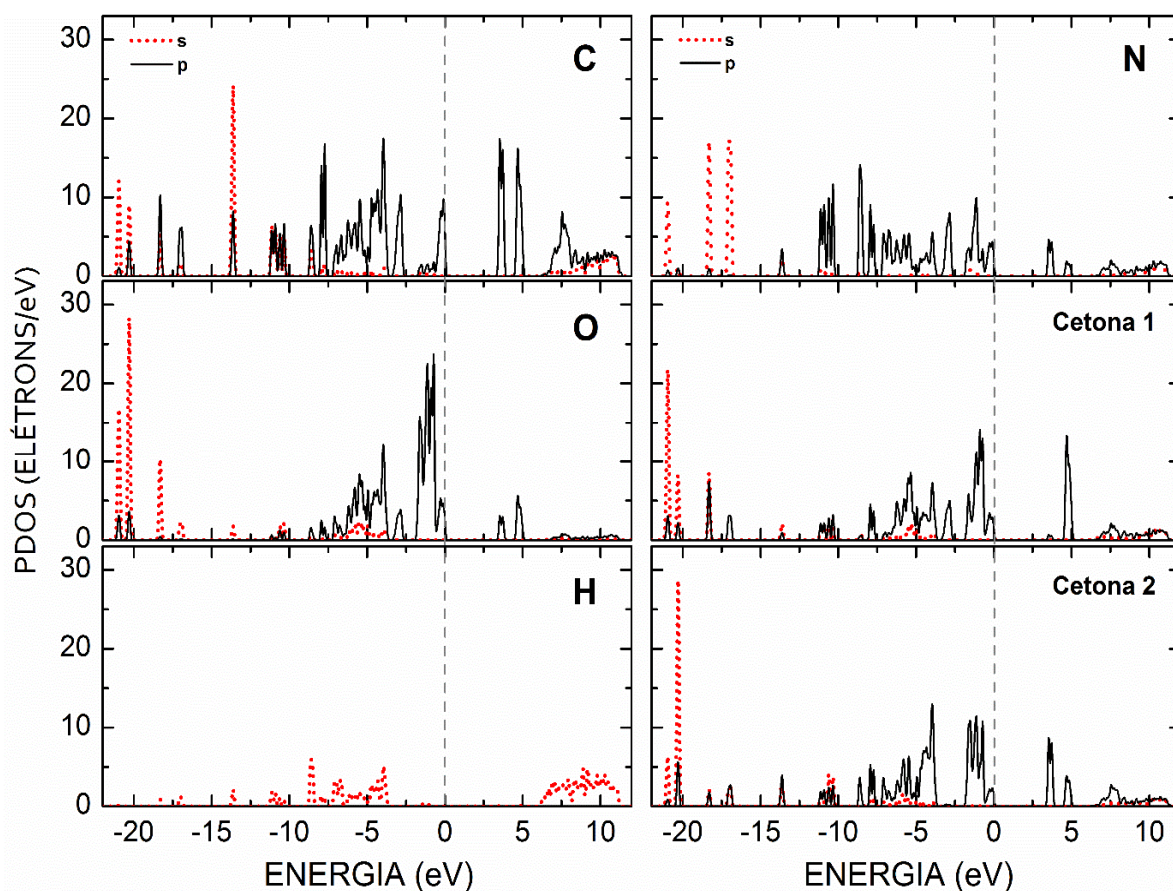


Figura 21 – Densidade de estados eletrônico parcial projetado sobre as espécies atômicas constituintes do cristal anidro da uracila. Fonte: Autor.

A banda de valência cobre uma faixa de energia que vai de  $-21$  eV a  $0,0$  eV. Na banda de valência a energia eletrônica tem uma forte contribuição do orbital tipo  $p$  dos átomos de oxigênio ( $O-2p$ ), enquanto que os átomos de nitrogênio ( $N-2p$ ), de carbono ( $O-2p$ ) e da cetona 1 e 2, possuem uma contribuição menos significativa e com intensidades próximas entre si.



A forte presença dos orbitais tipo  $p$  podem ser notadas em quase todos os níveis eletrônicos, na segunda banda de energia da camada de valência, intervalo de  $-1,0$  a  $-0,0$  eV, notamos que há uma presença intensa dos orbitais  $2p$  dos átomos de oxigênios os quais contribuem fortemente na formação dessa banda. Na camada de condução, a segunda banda de energia, entre  $3,0$  e  $4,0$  eV, é formada também por orbitais do tipo  $p$ , de modo que a participação mais relevante vem dos átomos de carbono, seguidos pelos orbitais  $2p$  dos átomos de nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Nos outros estados intermediários da camada de valência na estrutura de bandas do cristal, a presença do orbital tipo  $s$  pode ser verificada, ainda que com pouca intensidade como podemos observar no intervalo de  $-4,0$  a  $-11$  eV do gráfico das densidades parciais de estados. Somente nos níveis mais profundos da camada de valência é que podemos observar uma presença mais intensa dos orbitais tipos  $s$  em um intervalo de  $-14$  a  $-21$  eV para os átomos de carbono (C- $2s$ ), oxigênio (O- $2p$ ), cetona 2 e 1 (O- $2p$ ) e nitrogênio (N- $2p$ ). Com relação aos átomos de hidrogênio, vemos que os seus orbitais, tipo  $s$  (H- $2s$ ), pouco contribuem na formação dos estados eletrônicos de energia, de modo que a presença dos mesmos é verificada com pouca intensidade na região de  $-4,0$  a  $-15$  eV comparada aos orbitais tipo  $p$  dos demais átomos.

Portanto, a análise do gráfico da densidade de estados eletrônicos parciais, mostra que há uma predominância na formação da banda de valência e condução dos orbitais tipos  $p$ , enquanto que a intensidade dos orbitais tipos  $s$ , só é mais intensa nos níveis mais profundos de energia.

---

## 4 CRISTAL ANIDRO DA CITOSINA

---

### 4.1 Propriedades Estruturais

#### 4.1.1 Estrutura

A citosina (C) base pirimidínica com fórmula química  $C_4H_5N_3O$ , diferentemente das outras duas bases pirimidinas, U e T, que possuem dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 3 do anel de seis átomos, possui três nitrogênios nas posições 1, 3 e 4 do anel de seis átomos. A citosina só possui um oxigênio com seus agrupamentos amina e cetona ligados às posições 4 e 2, nessa ordem, do anel heterocíclico. O seu par complementar no ADN, é a guanina com a qual forma três ligações de hidrogênio, Figura 22, participando como aceitadora em dois sítios ( $N-H \cdots N$  e  $N-H \cdots O$ ) e doadora no terceiro ( $O \cdots H-N$ ) [2].

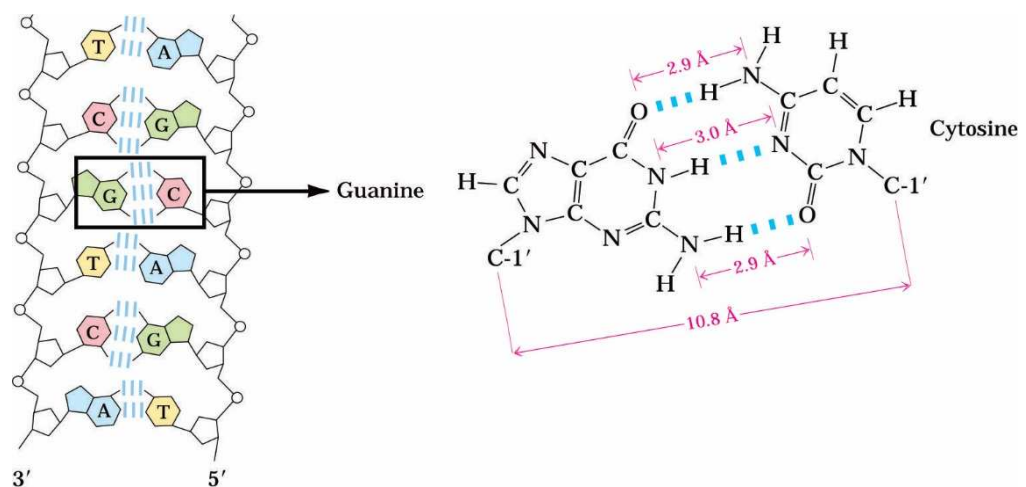


Figura 22 – Representação esquemática de uma molécula de ADN mostrando as ligações entre os fosfatos, açúcares e as bases nitrogenadas guanina com a citosina (incluindo as ligações de hidrogênios entre os pares de bases) formando a sua estrutura tridimensional de dupla hélice. Fonte: [2].

O cristal anidro da citosina tem uma célula unitária com grupo espacial  $P2_12_12_1$ , com rede cristalina ortorrômbica, e parâmetros de rede  $a = 13,041 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,494 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,815 \text{ \AA}$  [25].

A estrutura inicial utilizada nas simulações computacionais foram extraídas dos dados de difração de raio X obtidos por Gerdil e Barker *et al.* [23,25]. Na otimização de sua geometria deixou-se relaxar as coordenadas internas dos átomos e os parâmetros de rede da célula unitária; em seguida foram determinadas propriedades estruturais, como posições atômicas dos átomos, comprimentos de ligações químicas, ângulos formados entre essas ligações e ligações de hidrogênios intermoleculares. Também foram calculadas suas propriedades eletrônicas e ópticas, que serão abordadas em seções separadas.

Na Figura 23(a) temos a molécula do cristal anidro da citosina com os átomos identificados (a correspondência entre a nomenclatura dos átomos dos dados experimentais\* e a da figura é a seguinte:  $C1^*=C2$ ,  $C2^*=C4$ ,  $C3^*=C5$ ,  $C4^*=C6$ ,  $H1^*=H1$ ,  $H2^*=H4b$ ,  $H3^*=H4a$ ,  $H4^*=H5$ ,  $H5^*=H6$ ,  $N1^*=N1$ ,  $N2^*=N3$ ,  $N3^*=N4$  e  $O1^*=O2$ ). A parte (b) mostra a célula unitária – as ligações de hidrogênio presentes na célula unitária são mostradas – e a parte (c) dá uma vista dos planos formados pela molécula, dois planos moleculares:  $(2\bar{0}1)$  e  $(201)$ , que são equivalentes, formando uma estrutura em ziguezague. A parte (d) mostra que não há “túnel” na supercélula do cristal da citosina ao longo da direção  $c$ , nas demais direções ( $a$  e  $b$ ) ocorrem o mesmo. A configuração eletrônica para os elétrons de valência nos cálculos são: C  $2s^22p^2$ , O  $2s^22p^4$  e N  $2s^22p^3$ . Para a célula unitária, que contém quatro moléculas anidro da citosina, temos um total de 52 átomos por célula unitária, há um total de 58 elétrons (16 elétrons de caroço e 42 elétrons de valência), veja os detalhes na tabela abaixo.

Tabela 9 – Elétrons de caroços e de valência para o cristal anidros da citosina.

Fórmula Química: $C_4H_5N_3O$					
Átomo (Valência)	Caroço	Valência	Átomos por Célula	Quantidade de Elétrons Caroço	Quantidade de Elétrons Valência
C (6)	2	4	4	8	16
O (8)	2	6	1	2	6
N (7)	2	5	3	6	15
H (1)	-	1	5	-	5

Fonte: Elaborada pelo autor.

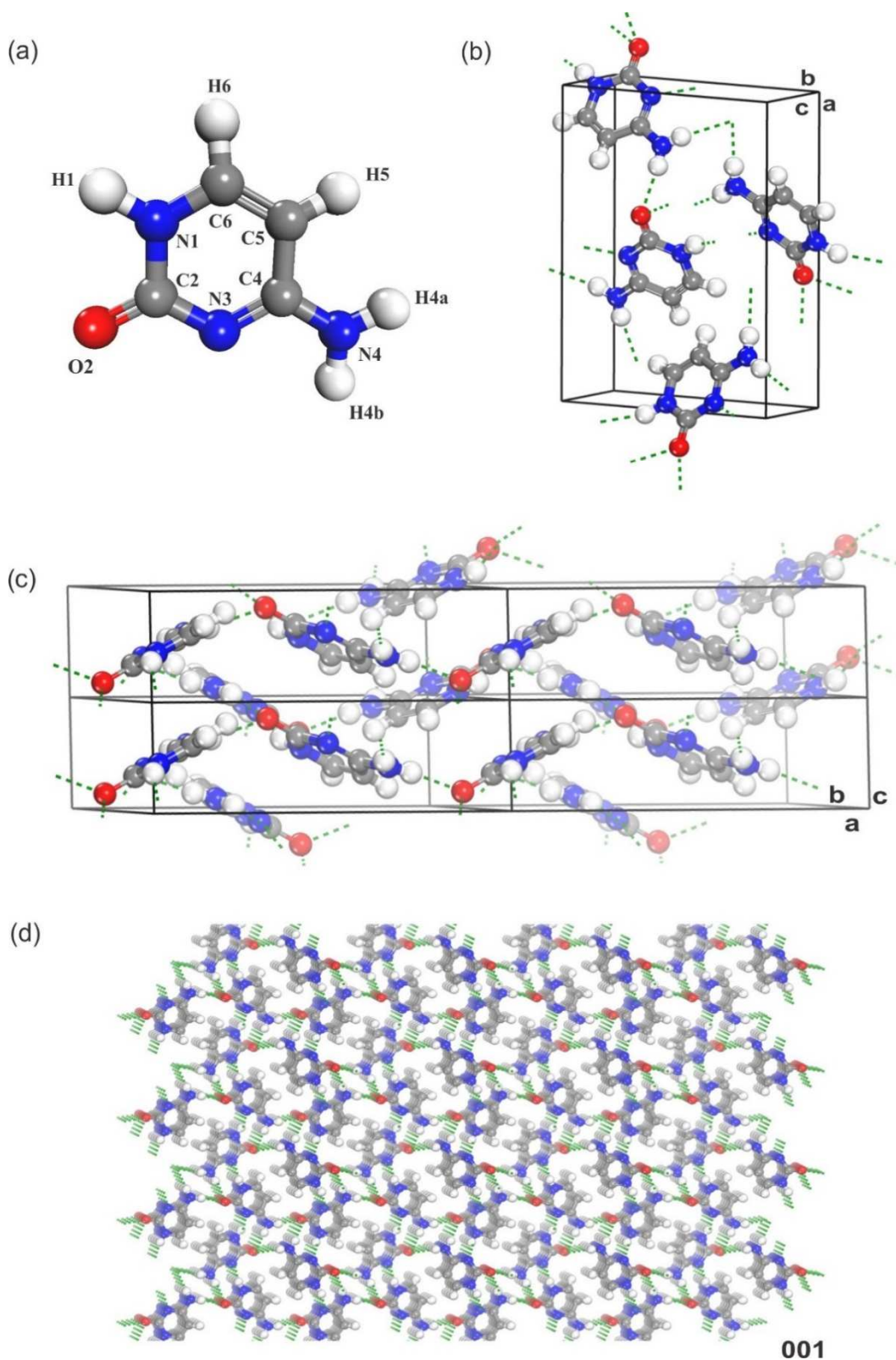


Figura 23 – (a) Molécula da citosina; (b) célula unitária do cristal de anidro da citosina monoclinico; (c) vista dos planos formados pelas moléculas do cristal anidro da citosina e (d) mostra que não há "túnel" na supercélula do cristal ao longo da direção *c*, nas demais direções (*a* e *b*) ocorrem o mesmo, ou seja, planos. Fonte: Autor.

### 4.1.2 Parâmetros de Rede

Os parâmetros de otimização da célula unitária do cristal anidro da citosina monoclinico, incluindo a otimização do volume ( $V$ ), são mostrados na Tabela 10.

Dos níveis de cálculos mostrados nessa tabela (LDA, GGA e GGA+TS), o método GGA puro é o menos preciso na previsão dos parâmetros estruturais da célula unitária do cristal anidro da citosina monoclinico, não obstante ao fato de que o funcional GGA proporciona uma melhor descrição das ligações de hidrogênios em cristais moleculares.

Tabela 10 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å<sup>3</sup>) e ângulo (em graus) da célula unitária do cristal anidro da citosina monoclinico com cálculos nos níveis LDA e GGA. As variações em relação aos valores experimentais [25] são mostradas.

Nível	$a$ (Å)	$\Delta a$ (Å)	$b$ (Å)	$\Delta b$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )
LDA <sub>500eV</sub>	12,83	-0,22	9,19	-0,30	3,27	-0,54	385,71	-86,71
LDA <sub>830eV</sub>	12,56	-0,48	9,15	-0,35	3,19	-0,63	366,00	-106,43
LDA <sub>1100eV</sub>	12,49	-0,55	9,17	-0,33	3,19	-0,62	365,98	-106,45
GGA+TS <sub>500eV</sub>	14,08	1,04	9,45	-0,04	3,94	0,13	525,08	52,65
GGA+TS <sub>830eV</sub>	13,00	-0,04	9,52	0,02	3,77	-0,04	466,32	-6,10
GGA+TS <sub>1100eV</sub>	13,00	-0,04	9,52	0,02	3,77	-0,04	466,32	-6,10
GGA <sub>1100eV</sub>	11,45	-1,60	9,48	-0,01	5,91	2,09	641,22	168,80
Exp	13,04	-	9,50	-	3,81	-	472,42	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores experimentais dos parâmetros medidos por Barker e Marsh [25] também são apresentados nesta tabela para efeitos de comparação. Foi verificado, que a variação dos parâmetros de rede (para o funcional GGA+TS), não sofreram alterações para energias de cortes diferentes, a partir de 830 eV. Já no nível de cálculo LDA, houve uma leve alteração nas variações dos parâmetros de rede, para as diferentes energias.

Observa-se que os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  otimizados com o funcional LDA com energias de cortes 830 (1100 eV), são cerca de, - 0,48 (- 0,55), - 0,35 (- 0,33) e - 0,63 Å (- 0,62 Å) menores do que os valores medidos por raio X.

A descrição LDA tem característica de superestimar as forças de ligação entre os átomos, deste modo os comprimentos de ligação e o volume da célula são geralmente subestimados em relação aos valores experimentais, por esta razão tem-se na Tabela 10, variações que vão de  $-16,5\%$  (parâmetro  $c$  com energia de corte de  $830\text{ eV}$ ) com o pior resultado até  $-1,7\%$  (parâmetro  $a$  com energia de corte de  $500\text{ eV}$ ) melhor resultado, para o cálculo LDA.

Em contraste com o LDA, os parâmetros de rede calculados com o funcional GGA puro (sem dispersão) são sempre maiores do que os dados experimentais. O GGA puro, contrariamente ao LDA, tende a subestimar a intensidade das interações atômicas, conseqüentemente os comprimentos de ligação e volume da célula unitária tendem a serem maiores que o medido experimentalmente. Para o GGA puro temos uma variação de volume muito grande em relação ao experimental:  $35,7\%$ ; além disso temos uma variação em relação aos dados experimentais de  $54,9\%$  (parâmetro  $c$ ), maior que o experimental para o pior resultado e de  $-0,1\%$  (parâmetro  $b$ ) menor que o experimental, para o melhor resultado, ambos com energia de corte de  $1100\text{ eV}$ . Em módulo a variação do volume GGA puro ( $168,80$ ) é maior que o módulo da variação de volume LDA ( $106,45$ ), em  $14,2\%$ . Esta maior variação em módulo do volume GGA puro está relacionado à maior variação do parâmetro  $c$  que é de  $5,91\text{ \AA}$ , por outro lado, vemos que o módulo da variação no GGA puro do parâmetro  $b$ ,  $-0,01\text{ \AA}$ , é menor que o módulo do valor do LDA ( $-0,33\text{ \AA}$ ). Esses resultados só corroboram nossa afirmativa inicial de que, dos níveis de cálculos mostrados na Tabela 10 (LDA, GGA e GGA+TS), o método GGA puro é o menos preciso na previsão dos parâmetros estruturais da célula unitária do cristal anidro da citosina monoclinico.

Para o cálculo GGA+TS (com correção de dispersão, que melhor descreve as interações de van der Waals) – com energias de cortes de  $830$  e  $1100\text{ eV}$  – em comparação com o LDA, é o que apresenta os melhores resultados, com variação dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , respectivamente, sendo  $-0,04$ ,  $-0,02$  e  $-0,04\text{ \AA}$  menores do que os valores experimentais. O cálculo GGA+TS para volume da célula unitária e a variação em relação aos resultados de difração de raio X, são de  $466,32\text{ \AA}^3$  e  $-6,10\text{ \AA}^3$ , respectivamente, que são bem mais apreciáveis em relação ao LDA ( $365,00\text{ \AA}^3$  e  $-106,45\text{ \AA}^3$ ) e GGA puro ( $641,22\text{ \AA}^3$  e  $168,80\text{ \AA}^3$ ). Outras discussões em

relação a variação dos parâmetros de rede do cristal anidro monoclinico da citosina podem ser consultadas na seção 6.1.

### 4.1.3 Posição Atômica

Uma análise das coordenadas atômicas (calculadas com energia de corte de 830 eV) comparadas aos dados experimentais pode ser vista na Tabela 11.

Tabela 11 – Posições atômicas: valores experimentais e resultados das otimizações de geometria LDA e GGA da célula unitária do cristal anidro da citosina: x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede *a*, *b* e *c* do cristal.

	X <sub>EXP</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Z <sub>EXP</sub>	X <sub>LDA</sub>	Y <sub>LDA</sub>	Z <sub>LDA</sub>	X <sub>GGA</sub>	Y <sub>GGA</sub>	Z <sub>GGA</sub>	X <sub>GGA+TS</sub>	Y <sub>GGA+TS</sub>	Z <sub>GGA+TS</sub>
C1	-0,0164	0,1561	-0,6724	-0,0207	0,1563	-0,6710	-0,0146	0,1458	-0,7108	-0,0171	0,1510	-0,6807
C2	0,1308	0,2635	-0,4508	0,1364	0,2686	-0,4457	0,1290	0,2620	-0,4954	0,1306	0,2629	-0,4543
C3	0,1705	0,1337	-0,3326	0,1802	0,1326	-0,3279	0,1698	0,1311	-0,4048	0,1724	0,1324	-0,3351
C4	0,1134	0,0187	-0,3916	0,1171	0,0140	-0,3706	0,1177	0,0110	-0,4804	0,1157	0,0147	-0,3967
H1	-0,0130	-0,0570	-0,6370	-0,0130	-0,0798	-0,6718	-0,0026	-0,0771	-0,7066	-0,0085	-0,0722	-0,6637
H2	0,1540	0,4630	-0,4590	0,1555	0,4912	-0,4778	0,1512	0,4780	-0,5037	0,1531	0,4776	-0,4836
H3	0,2480	0,3780	-0,3480	0,2709	0,3835	-0,3182	0,2511	0,3823	-0,3308	0,2581	0,3768	-0,3155
H4	0,2370	0,1280	-0,2040	0,2610	0,1271	-0,2054	0,2408	0,1288	-0,2842	0,2456	0,1289	-0,1985
H5	0,1320	-0,0780	-0,3080	0,1405	-0,0976	-0,2814	0,1430	-0,0948	-0,4274	0,1386	-0,0907	-0,3161
N1	0,0222	0,0285	-0,5590	0,0191	0,0243	-0,5422	0,0284	0,0170	-0,6314	0,0236	0,0227	-0,5669
N2	0,0402	0,2745	-0,6123	0,0376	0,2774	-0,6061	0,0395	0,2672	-0,6444	0,0380	0,2707	-0,6175
N3	0,1842	0,3828	-0,4033	0,1908	0,3913	-0,4005	0,1794	0,3844	-0,4339	0,1835	0,3828	-0,4021
O1	-0,0998	0,1595	-0,8290	-0,1087	0,1624	-0,8593	-0,1016	0,1459	-0,8399	-0,1018	0,1522	-0,8415

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando o módulo das variações em relação aos dados cristalográficos de cada coordenada, pode-se assim obter o desvio padrão e assinalar a dispersão em torno da média. Observa-se que a coordenada  $z_{GGA}$  é a que apresenta maior desvio (0,034); para a uracila encontramos que era coordenada  $z_{LDA}$ . Para esta coordenada, o átomo com maior variação é o N1 ( $-0,119 \text{ \AA}$ ). Já o menor desvio para  $z_{GGA}$  ocorre para o átomo O3:  $-0,011 \text{ \AA}$ . O segundo maior desvio fica também por conta dessa coordenada com desvio de  $-0,089 \text{ \AA}$  para o átomo C4. Os resultados com menores desvios são os do funcional GGA+TS, assim como foi também para a uracila. Na coordenada  $X_{GGA+TS}$  ocorre o menor desvio:  $-0,0002 \text{ \AA}$ , para o átomo C2, sendo o



maior desvio, nessa coordenada, de  $-0,010 \text{ \AA}$ , para o átomo H3. O segundo menor desvio fica por conta da coordenada  $Y_{\text{GGA+TS}}$ , onde o maior desvio ocorre com o átomo H3:  $-0,0033 \text{ \AA}$ , e com menor desvio o átomo O2:  $+0,000003 \text{ \AA}$ .

Em ordem decrescente de desvio tem-se  $y_{\text{GGA}}$ ,  $z_{\text{LDA}}$ ,  $y_{\text{LDA}}$ ,  $x_{\text{LDA}}$ ,  $y_{\text{GGA}}$ ,  $z_{\text{GGA+TS}}$ ,  $x_{\text{GGA}}$ ,  $y_{\text{GGA+TS}}$ , e  $x_{\text{GGA+TS}}$ . Vemos nesta ordem que o funcional GGA ocupa as posições com menor desvio, em especial o GGA+TS que aparece em duas das quatro menores variações.

#### 4.1.4 Comprimento de Ligação e Ângulo

Como complemento à análise da estrutura do cristal anidro da citosina, a Tabela 12 mostra todos os comprimentos de ligações da molécula no cristal, e um comparativo com resultados teóricos e experimental, para os níveis de cálculos LDA e GGA+TS com energia de corte de 830 eV.

Os comprimentos de ligações obtidos nessa dissertação se mostraram bastante próximos dos valores experimentais — exceção feita as ligações envolvendo átomos de hidrogênio. A variação máxima foi de  $+0,180 \text{ \AA}$ , no formalismo LDA, para as ligações N3–H3 e N3–H3 indicando assim, que houve um aumento nos comprimentos das ligações em relação ao experimental. Esse resultado difere dos encontrados para o cristal anidro da uracila, pois embora tenhamos encontrado que maior variação ocorria no formalismo LDA, na uracila houve uma diminuição das ligações em vez de aumento, como ocorre aqui.

Para o formalismo GGA+TS observou-se quase a mesma variação do LDA:  $(+0,170)$ , para as mesmas ligações. A tabela de comprimentos de ligações mostra apenas resultados para energia de corte de 830 eV, isso se justifica pelo fato de que, a partir dessa energia o cristal alcançou sua estabilidade (convergência), veja a Tabela 10, de convergência dos parâmetros de rede do cristal da citosina.

Observou-se também que, para algumas ligações não foram obtidas variações comprimento de ligação, a saber no cálculo LDA tem-se as ligações sem alteração C3–C2 e N2–C2. Já para o GGA+TS ocorreram variações em todas as ligações.



Tabela 12 – Comprimentos de ligações (em Å), ângulo entre ligações (em graus) dos átomos no cristal anidro da citosina experimental (**E**), nos formalismos LDA (**L**) e GGA+TS (**G**).

<b>B-A-C</b>	<b>A-B<sub>E</sub></b>	<b>A-C<sub>E</sub></b>	<b>B-A-C<sub>E</sub></b>	<b>A-B<sub>L</sub></b>	<b>A-C<sub>L</sub></b>	<b>B-A-C<sub>L</sub></b>	<b>A-B<sub>G</sub></b>	<b>A-C<sub>G</sub></b>	<b>B-A-C<sub>G</sub></b>
N1-C1-N2	1,38	1,36	118,22	1,37	1,34	118,84	1,40	1,37	118,43
N1-C1-O1	1,38	1,24	119,52	1,37	1,26	120,11	1,40	1,26	119,19
N2-C1-O1	1,36	1,24	122,24	1,34	1,26	121,00	1,37	1,26	122,37
C3-C2-N2	1,41	1,34	122,68	1,41	1,34	120,92	1,43	1,36	121,88
C3-C2-N3	1,41	1,34	120,25	1,41	1,32	121,20	1,43	1,35	119,81
N2-C2-N3	1,34	1,34	117,07	1,34	1,32	117,89	1,36	1,35	118,30
C2-C3-C4	1,41	1,34	117,00	1,41	1,35	116,92	1,43	1,36	117,13
C2-C3-H4	1,41	1,00	121,56	1,41	1,09	119,96	1,43	1,08	120,66
C4-C3-H4	1,34	1,00	121,41	1,35	1,09	123,12	1,36	1,08	122,20
C3-C4-H5	1,34	1,00	123,95	1,35	1,10	124,25	1,36	1,09	124,20
C3-C4-N1	1,34	1,35	120,76	1,35	1,35	121,33	1,36	1,36	120,79
H5-C4-N1	1,00	1,35	115,22	1,10	1,35	114,39	1,09	1,36	115,01
C1-N1-C4	1,38	1,35	121,89	1,37	1,35	121,00	1,40	1,36	121,76
C1-N1-H1	1,38	0,98	117,47	1,37	1,11	120,73	1,40	1,06	119,30
C4-N1-H1	1,35	0,98	119,91	1,35	1,11	114,87	1,36	1,06	117,51
C1-N2-C2	1,36	1,34	119,43	1,34	1,34	120,76	1,37	1,36	119,99
C2-N3-H2	1,34	0,88	117,63	1,32	1,04	119,76	1,35	1,03	120,18
C2-N3-H3	1,34	0,86	119,39	1,32	1,04	117,92	1,35	1,03	118,88
H2-N3-H3	0,88	0,86	122,44	1,04	1,04	122,00	1,03	1,03	120,31

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quanto aos ângulos entre as ligações manifesta-se uma maior variação relativa em C4–N1–H1 (LDA – 4,20 %; GGA+TS – 2,00 %); C1–N1–H1 (LDA + 2,78 %; GGA + TS + 1,56 %); e as menores variações para os ângulos N2–C1–O1 (LDA – 1,01 %);

C2–C3–C4 (LDA – 0,07 %); C3–C4–N1 (GGA+TS + 0,02 %) e diferentemente da uracila, houve variação para todos os ângulos nas ligações.

#### 4.1.5 Ligações de Hidrogênio

A estrutura do cristal anidro da citosina com suas ligações, três ligações de hidrogênios, é mostrado na Figura 24. Nossos resultados estão de acordo com o relatados por D.L. Barkel e R.E. Marstl [25], sendo que a nomenclatura para os átomos adotadas aqui não são as mesma que adotadas por D.L. Barkel e R.E. Marstl. De acordo com esse trabalho, as ligações são formadas por todos os três prótons disponíveis: dois a partir do átomo que forma o grupo amino N4 a O2 e um átomos a partir de N1 a N3, o que condiz perfeitamente com nossos resultados.

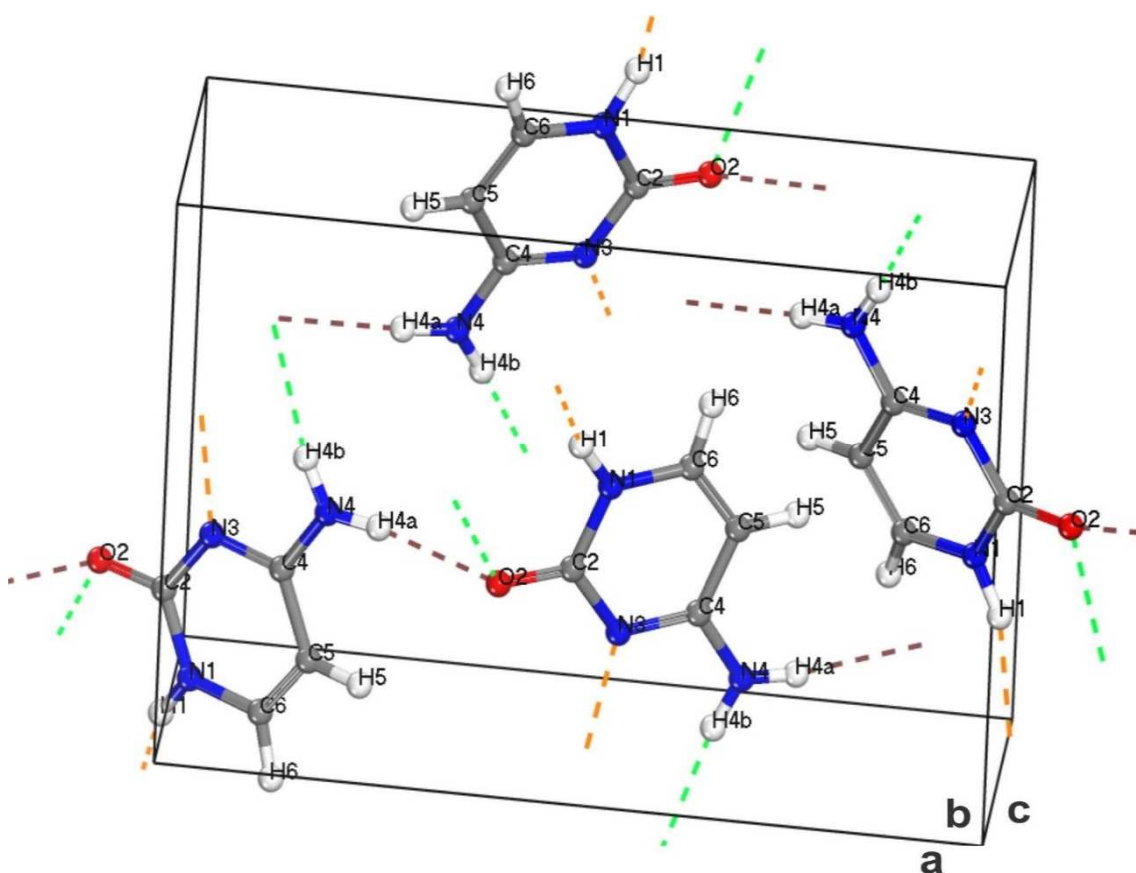


Figura 24 – Estrutura do cristal anidro da citosina com suas três ligações de hidrogênios: N4-H4a...O2 (na cor margeta), N4-H4b...O2 (na cor verde claro) e N1-H1...N3 (na cor laranja). Fonte: Autor.

Conforme assinala por D.L. Barkel e R.E. Marstl [25], o cristal de anidro da citosina apresenta três ligações de hidrogênio e estas estão apresentadas na Tabela 13 em confronto com os cálculos teóricos LDA (subscrito L) e GGA+TS (subscrito G). Nessa tabela apresentamos valores dos comprimentos das ligações entre os átomos de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio na forma N-H...O, onde um átomo de nitrogênio pertencente a uma das moléculas na célula unitária atua como doador, compartilhando seu átomo de hidrogênio com o átomo de oxigênio/nitrogênio da molécula vizinha, que atua como receptor. Esse é o caso dos átomos N4 e N1 que compartilham seus átomos de hidrogênios, H4a e H1 com átomos de oxigênios, O2 e N3 da molécula vizinha. As ligações são formadas ao longo da direção  $a$ , e em geral, há uma redução dos comprimentos das ligações de hidrogênio no cálculo teórico, veja a tabela abaixo.

Tabela 13 – Ligações de hidrogênio no cristal anidro da citosina

D-H...A	D-H <sub>E</sub>	D-H <sub>L</sub>	D-H <sub>G</sub>	H...A <sub>E</sub>	H...A <sub>L</sub>	H...A <sub>G</sub>	D...A <sub>E</sub>	D...A <sub>L</sub>	D...A <sub>G</sub>
N4-H4a...O2	0,860	1,041	1,026	2,127	1,669	1,936	2,981	3,657	2,959
N4-H4b...O2	0,883	1,045	1,032	2,153	1,751	1,908	3,026	2,792	2,939
N1-H1...N3	0,979	1,113	1,059	1,897	1,517	1,750	2,838	2,619	2,794

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as ligações entre os doadores e hidrogênio (N-H) houve sempre um aumento em relação ao experimental para os dois funcionais aqui abordados. Entre N4-H4a aumento de + 0,181(21,05 %) no LDA e + 0,166 (19,30 %) no GGA+TS; para N4-H4b + 0,162 (18,35 %) no LDA e + 0,149 (16,87 %) no GGA+TS e em N1-H1 + 0,134 (13,69 %) no LDA e + 0,080 (8,17 %) no GGA+TS.

Com relação as ligações entre doador e receptor (H...O e H...N1) houve sempre uma redução em relação ao experimental, sendo o menor entre H4a...O2 – 0,022 (–0,565 %) no funcional GGA+TS e a maior entre H4a...O2, – 0,458 (– 21,53 %), mas no formalismo LDA. Vemos aqui que diferentemente da uracila a citosina apresentou variação em todas as ligações de hidrogênio.

Por termos uma estrutura do tipo D-H...A (D é o doador de hidrogênio e A, o receptor), as ligações de hidrogênio são influenciadas diretamente pelo alongamento

das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio, sendo os ângulos formados entre eles próximo de  $180^\circ$  (ver Tabela 14). A máxima variação de ângulo, + 5,81% ( $9,305^\circ$ ) em relação ao experimental, ocorre para N1-H1...N3 no formalismo LDA e a mínima para o GGA+TS na ligação N2-H3...O2, + 1,69 % ( $2,941^\circ$ ).

Tabela 14 – Ângulos das ligações de hidrogênio no cristal anidro da citosina.

Ângulos	EXP	LDA	GGA
N4-H4a...O2	171,997	167,912	174,911
N4-H4b...O2	169,723	173,679	176,691
N1-H1...N3	160,073	169,378	167,583

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4.2 Propriedades Eletrônicas

### 4.2.1 Análise de População de Cargas

As cargas de Mulliken e Hirshfeld para os átomos do cristal anidro da citosina podem ser vistos na Tabela 15. As cargas foram obtidas usando ambos os funcionais de troca e correlação LDA e GGA+TS, como no caso do cristal anidro da uracila.

Os átomos mais negativamente carregados na molécula do cristal anidro da citosina, encontram-se nos átomos N3 e O1 com carga Mulliken  $-0,72e$  e  $-0,65e$  respectivamente ( $e$  é a carga fundamental) e com carga Hirshfeld de  $-0,15e$  em N3 e  $-0,20e$  em O1, ambas no formalismo LDA. Os valores correspondentes na aproximação GGA+TS são  $-0,77e$  (N3) e  $-0,67e$  (O1) e cargas Hirshfeld  $-0,15e$  (N3) e  $-0,25e$  (O1); nota-se que para o átomo N3 o valor é o mesmo em ambas as abordagens, porém com funcionais diferentes. Os átomos, N3 e O1, estão ligados aos átomos C2 e C1 os quais possuem cargas positivas nos dos formalismos, LDA e GGA+TS.

Uma comparação entre as cargas de Mulliken e as cargas de Hirshfeld mostram que elas apresentam as mesmas quantidades de valores negativos (seis em cada abordagem e nos dois funcionais adotados: C3, C4, O1, N1, N2 e N3). O método

Hirshfeld atribui carga mais positiva ao átomo C1 (0,18e LDA e GGA+TS); esse está ligado ao átomo O1, negativamente carregado. Os nitrogênios N1 e N2 têm cargas Hirshfeld negativas nas duas abordagens (-0,08e; -0,13e LDA; e -0,08e; -0,16e GGA+TS) estes estão ligados aos átomos C1, H1, C4 e C1; C2, respectivamente; com exceção a C4 (cargas Mulliken e Hirshfeld, -0,06e, LDA e GGA+TS) todos eles têm cargas líquida positivas. A carga mais positiva no método Mulliken ficou também por conta do átomo C1 (0,66e GGA+TS, 0,65e LDA).

Tabela 15 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da citosina.

Atom	Mulliken		Hirshfeld	
	LDA	GGA+TS	LDA	GGA+TS
C1	0,65	0,66	0,18	0,18
C2	0,36	0,36	0,12	0,12
C3	-0,30	-0,33	-0,08	-0,09
C4	-0,06	-0,06	0,03	0,04
O1	-0,65	-0,67	-0,20	-0,25
N1	-0,49	-0,51	-0,08	-0,08
N2	-0,49	-0,51	-0,13	-0,16
N3	-0,72	-0,77	-0,15	-0,15
H1	0,38	0,41	0,07	0,09
H2	0,39	0,41	0,08	0,09
H3	0,41	0,43	0,08	0,10
H4	0,26	0,27	0,04	0,04
H5	0,28	0,30	0,05	0,06

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.2 Primeira Zona de Brillouin

A Figura 25 contém a primeira zona de Brillouin e a célula unitária do cristal do cristal anidro da citosina. Para a estrutura ortorrômbica desse cristal, o seguinte caminho na primeira zona de Brillouin foi adotado para a plotagem da estrutura de

bandas:  $\Gamma$  (0,0 0,0 0,0), Z (0,0 0,0 0,5), T (-0,5 0,0 0,5), U (0,0 0,5 0,5), R (-0,5 0,5 0,5), X (0,0 0,5 0,0), S (-0,5 0,5 0,0) e Y (0,0 0,5 0,0).

### 4.2.3 Estrutura de Bandas e Massa Efetiva

A estrutura de bandas é explorada no intervalo de - 21,5 eV a 11,5 eV (o nível zero é escolhido como o topo da banda de valência) e na região do gap de energia. Além disso, a estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais, ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ,  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ ) não-convencionais na zona de Brillouin, foram considerados (Figura 25). Complementando o estudo a função dielétrica foram determinadas (seção 6.5) considerando diferentes polarizações da radiação incidente.

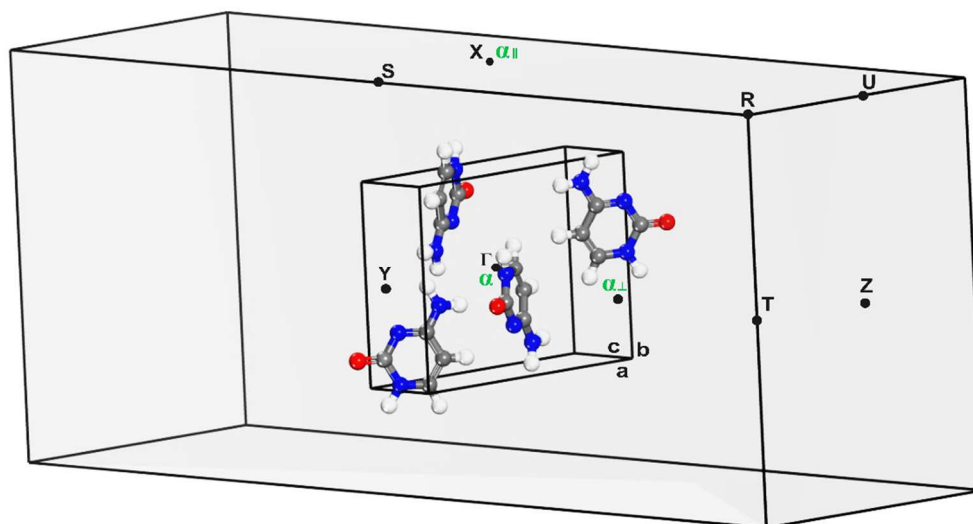


Figura 25 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da citosina mostrando a célula a unitária no centro e pontos de alta simetria. O segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (201) e o segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$  à direção paralela a esse mesmo plano. Fonte: Autor.

A estrutura de bandas completa, bem como a densidade de estados total projetada sobre os elementos químicos presentes no cristal anidro da citosina é mostrado na Figura 26 – também é mostrada uma outra estrutura de bandas com a densidade de estado somente para a região do gap. O topo da banda de valência tem energia ajustada para a 0,0 eV. Na parte superior, da Figura 26, vemos uma faixa de bandas de energia que vai de - 21,5 eV a 11,5 eV. Os pontos de alta simetria na

região da primeira zona de Brillouin (ver Figura 25) foram tomados no caminho  $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y$ .

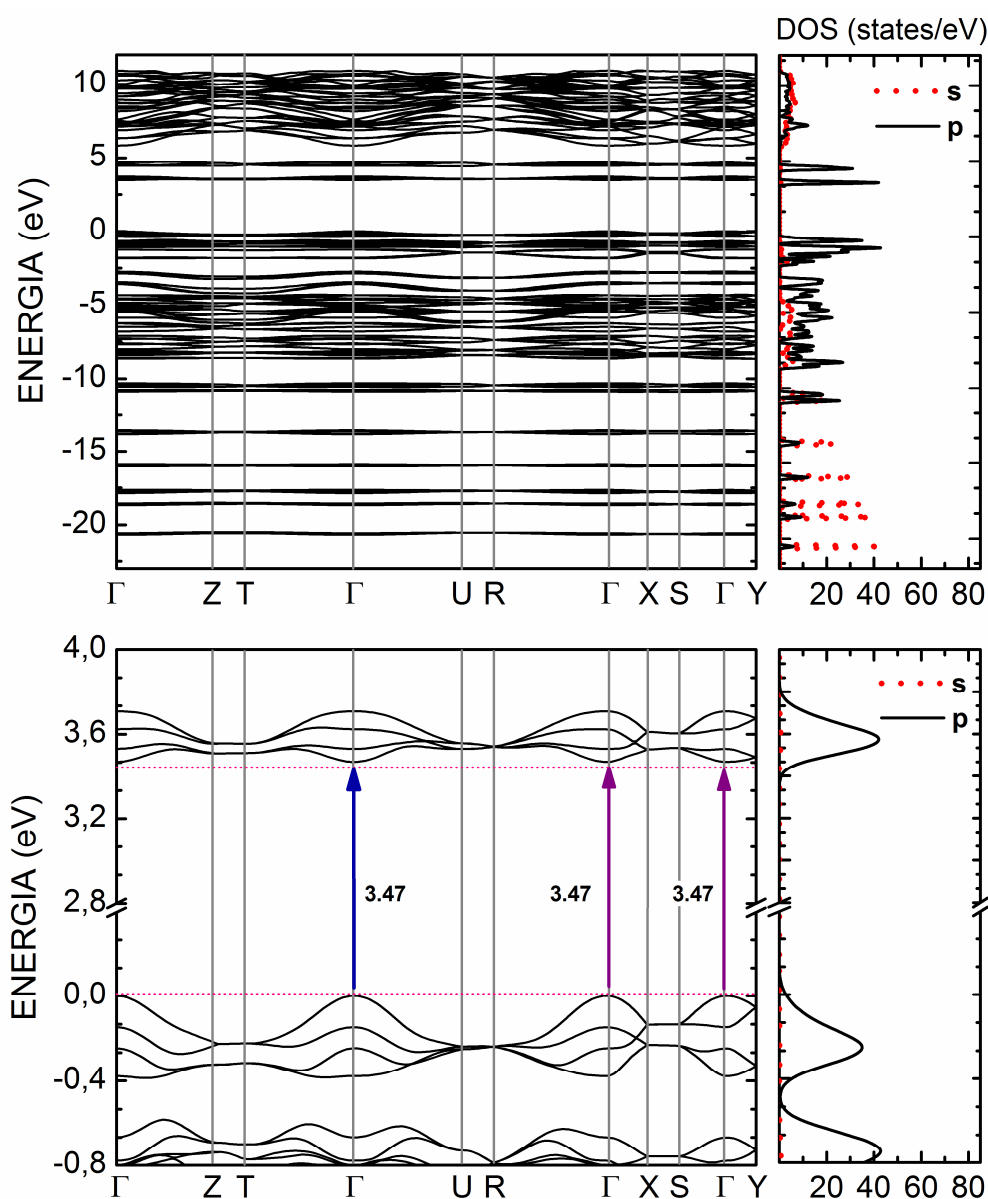


Figura 26 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos do cristal anidro da citosina sob o formalismo GGA+TS. Fonte: Autor.

Uma análise na densidade de estados mostra que os orbitais  $p$  dos átomos são dominantes no topo da banda de valência e nos níveis de energia mais baixos das bandas de condução.

Para energias mais baixas da banda de valência há o predomínio do orbital  $s$ . Em níveis mais elevados da banda de condução observa-se que os orbitais  $p$  e  $s$  têm

densidades bem próximas. O orbital  $s$ , ainda assim, contribui um pouco mais. Na parte inferior da Figura 26, mostra-se um “zoom” da região do  $gap$  que separa a banda de valência da banda de condução. O  $gap$  principal do cristal é de 3,47 eV direto (ponto  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ). Vemos que diferentemente dos demais cristais, o cristal da citosina não apresenta nenhum  $gap$  secundário. O valor desse  $gap$  é bem próximo do valor obtido experimentalmente por meio de medidas de absorção (3,80 eV) que foi de 3,47 eV (ver seção 6.2).

Na falta de estudos da citosina com o funcional GGA+TS, fazendo uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho, com resultados anteriores, porém utilizando o funcional LDA. No estudo feito por Maia *et al.* [47] foi encontrado um  $gap$  também direto ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ), mas de valor de 3,30 eV. Embora o funcional utilizado aqui (GGA +TS) seja diferente daqueles usados por Maia *et al.* (LDA), observa-se um  $gap$  aproximado daqueles das bases pirimidinas.

Ainda, com relação a estrutura de bandas, podemos inferir o comportamento do transporte dos portadores de carga ao longo de determinadas direções do cristal a partir dos pontos de máximo da banda de valência (buracos) e mínimo da banda de condução (elétrons). Consideremos primeiramente duas regiões: caminho  $T \rightarrow \Gamma$  e outra caminho  $\Gamma \rightarrow U$ . A segunda região a ser considerada é nas duas direções especiais: uma perpendicular ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ) ao plano molecular do cristal anidro da citosina e outra paralela ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ ) a este plano (Figura 27).

As direções perpendicular e paralela relativas ao ponto alfa ( $\alpha$ ) máximo da banda de condução são dados por: direções especiais: uma perpendicular ao plano molecular do cristal anidro da citosina, alfa à alfa perpendicular ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ), e outra paralela a este plano, alfa à alfa paralelo ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ ).

Dos dados obtidos (Tabela 16), vemos que a massa efetiva é menor para a região no caminho  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ . O segundo menor valor ocorre para o caminho,  $T \rightarrow \Gamma$ , à esquerda do  $gap$  principal. Aqui o ponto alfa coincidiu com o ponto gama ( $\Gamma$ ), e o alfa paralelo coincidiu com o ponto de alta simetria X (ver Figura 27).



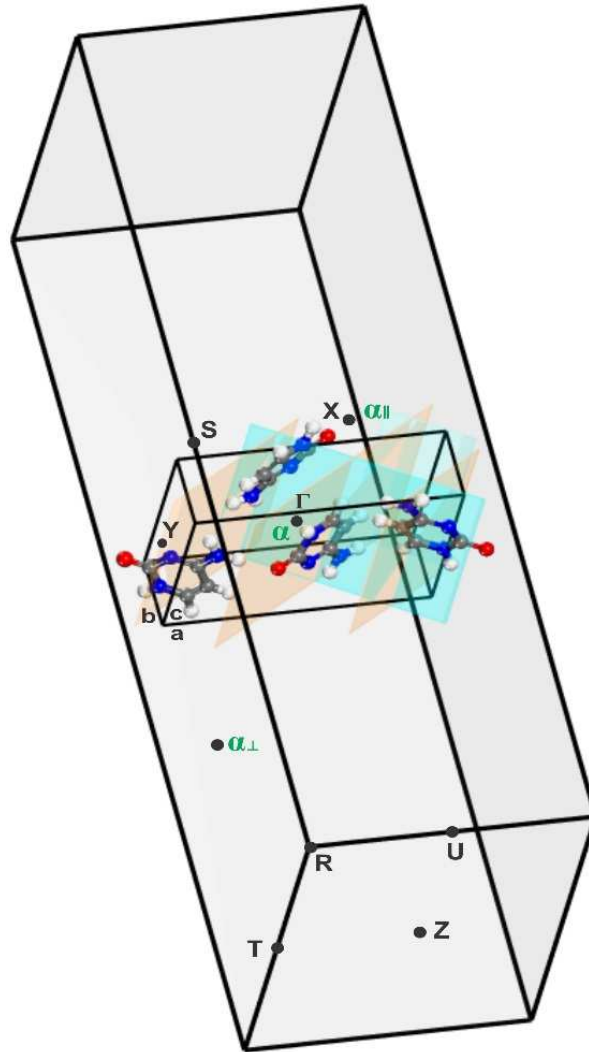


Figura 27 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da citosina conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização dos planos formados. O segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (201) e o segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$  à direção paralela a esse mesmo plano. Fonte: Autor.

Tabela 16 – Massas efetivas dos portadores de carga no cristal anidro da citosina nas regiões do gap e direções especiais.

GGA+TS	$T \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow U$	$\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$	$\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$
$m_e$	8,2	20,0	9,6	4,0
$m_h$	5,0	4,4	4,8	3,3

Fonte: Autor.

#### 4.2.4 Densidade de Estados

A densidades de estados projetadas sobre cada elemento químico do cristal anidro da citosina pode ser vista na Figura 28.

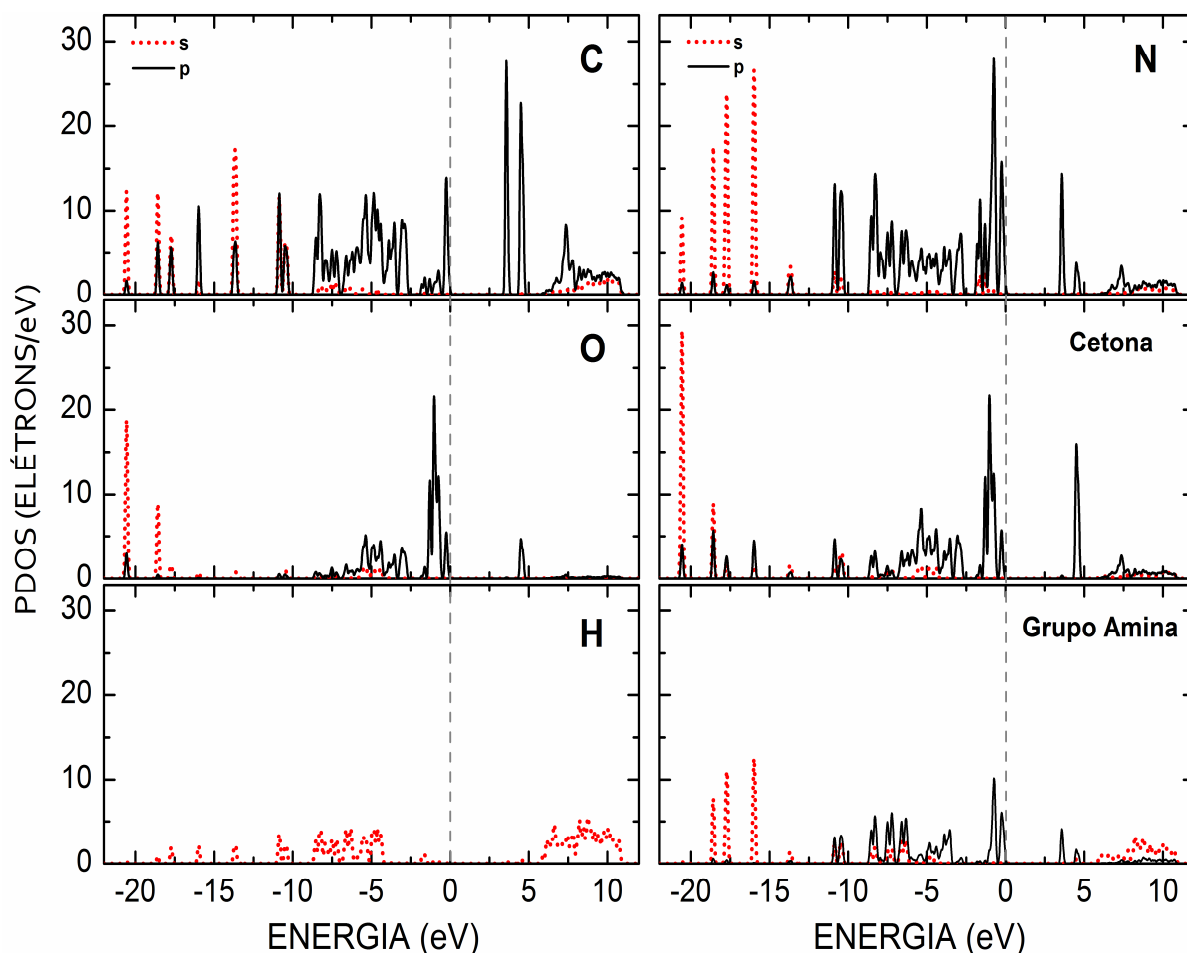


Figura 28 – Densidade de estados eletrônico parcial projetado sobre as espécies atômicas constituintes do cristal anidro da citosina. Fonte: Autor.

As bandas de valência e condução são originárias exclusivamente de orbitais do tipo  $2p$  dos elementos químicos carbono e nitrogênio, exceto por uma pequena contribuição do oxigênio na banda de valência. Como a citosina tem um único oxigênio na sua composição, a participação do mesmo na densidade de estados do cristal é bastante limitada, tendo uma influência mais significativa nos estados relativos à banda imediatamente inferior à da valência e também em níveis mais profundos de energia: dois picos do tipo  $2s$  localizados aproximadamente em  $-18$  e  $-20$  eV. Por

outro lado, os elementos químicos carbono e nitrogênio desempenham papéis similares na densidade de estados, onde o carbono tem seus estados vazios  $2p$  dominantes na banda de condução e também na banda imediatamente superior, enquanto o nitrogênio contribui mais intensamente na banda de valência e na imediatamente inferior; o mesmo ocorre para a cetona. Abaixo de  $-14$  eV, as contribuições são predominantes do tipo  $2s$  para os átomos de carbono e nitrogênio, havendo também participação de orbitais  $2p$  do carbono. Na região entre  $-5,0$  e  $-15$  eV, há uma mistura de orbitais envolvendo todos os átomos e orbitais. As maiores contribuições do grupo amina ocorrem entre, aproximadamente,  $-11$  e  $-4,5$  eV e também um pico bem elevado próximo de  $0,0$  eV. Por fim, os hidrogênios têm uma pequena influência nos estados vazios acima de  $5,0$  eV.

---

## 5 CRISTAL ANIDRO DA TIMINA

---

### 5.1 Propriedades Estruturais

#### 5.1.1 Estrutura

A composição molecular do cristal anidro da Timina (T) – com fórmula química  $C_5H_6N_2O_2$  – que pertence também ao grupo molecular das pirimidinas [2]. Outra denominação da timina é 5-metil-uracila, indicando que a timina pode ser derivada da uracila através da metilação do quinto carbono do heterocíclico da uracila. É importante salientar que a uracila é uma base que substitui a timina nos filamentos do ácido ribonucleico (ARN do inglês, RNA, *ribonucleic acid*). No ADN, a timina se liga com a adenina através de duas ligações de hidrogênio, aceitadora na  $N-H \cdots N$  e doadora na  $O \cdots H-N$  [2], [77] [47]; veja a figura abaixo:

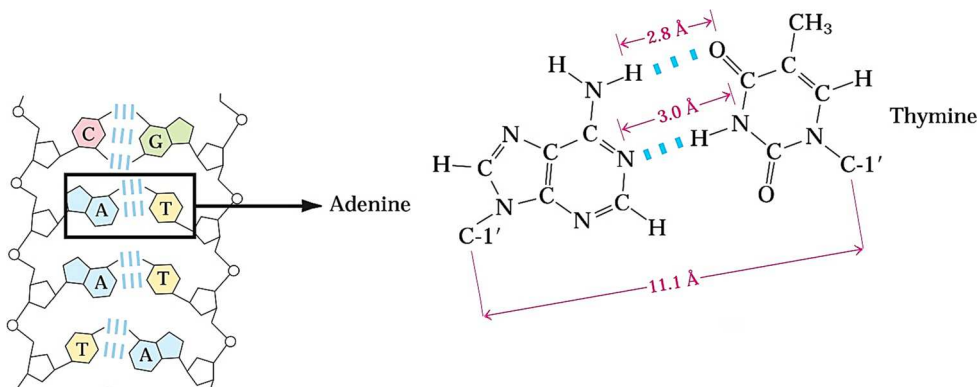


Figura 29 – Representação esquemática de uma molécula de ADN mostrando as ligações entre os fosfatos, açúcares e as bases nitrogenadas adenina com a timina (incluindo as ligações de hidrogênios entre os pares de bases) formando a sua estrutura tridimensional de dupla hélice. Fonte: [2].

Os dados cristalográficos do cristal anidro da timina foram extraídos de “*The Crystal Structure of Thymine*” [22] tendo esta uma célula unitária com grupo espacial monoclinica  $P2_1/c$ , com parâmetros de rede  $a = 12,87\text{\AA}$ ,  $b = 6,83\text{\AA}$ ,  $c = 6,70\text{\AA}$ , e  $\beta = 105^\circ$ .

A estrutura inicial utilizada nas simulações computacionais extraída dos dados de difração de raio X obtidos por Ozeki *et al.* [22], foi otimizada a partir dos cálculos DFT-G GA+TS, obtendo-se uma energia de formação para o cristal anidro da timina de  $-52,28$  Kcal/molécula, energia essa que se diferencia dos cristais anidros da uracila ( $-47,97$  Kcal/molécula) e citosina ( $-44,63$  Kcal/molécula), sugerindo que a estabilidade desses cristais obedecem a seguinte sequência  $T > U > C$ .

Na Figura 30(a) temos a molécula do cristal anidro da timina com os átomos identificados (a correspondência entre a nomenclatura dos átomos dos dados experimentais\* e a da Figura 30 é a seguinte:  $C1^*=C2$ ,  $C2^*=C6$ ,  $C3^*=C5$ ,  $C4^*=C7$ ,  $C5^*=C4$ ,  $N1^*=N1$ ,  $N2^*=N3$ ,  $O1^*=O2$ ,  $O2^*=O4$ ,  $H10^*=H6$ ,  $H11^*=H7b$ ,  $H12^*=H7c$ ,  $H13^*=H7a$ ,  $H14^*=H1$  e  $H15^*=H3$ ). A parte (b) mostra a célula unitária – As ligações de hidrogênio presentes na célula unitária são mostradas – e a parte (c) dá uma vista dos planos formados pela molécula, planos moleculares na direção 001, e a parte (d) mostra que não há “túnel” na supercélula do cristal da timina ao longo da direção  $c$ , nas demais direções ( $a$  e  $b$ ) ocorrem o mesmo, ou seja, formação de planos.

A configuração eletrônica para os elétrons de valência nos cálculos são: C  $2s^22p^2$ , O  $2s^22p^4$  e N  $2s^22p^3$ . Para a célula unitária, que contém quatro moléculas anidro da timina, temos um total de 60 átomos por célula unitária e um total de 66 elétrons (18 elétrons de caroço e 48 elétrons de valência), veja os detalhes na tabela abaixo.

Tabela 17 – Elétrons de caroços e de valência para o cristal anidros da citosina.

Fórmula Química: $C_4H_5N_3O$					
Átomo (Valência)	Caroço	Valência	Átomos por Célula	Quantidade de Elétrons Caroço	Quantidade de Elétrons Valência
C (6)	2	4	5	10	20
O (8)	2	6	2	4	12
N (7)	2	5	2	4	10
H (1)	-	1	6	-	6

Fonte: Elaborada pelo autor.

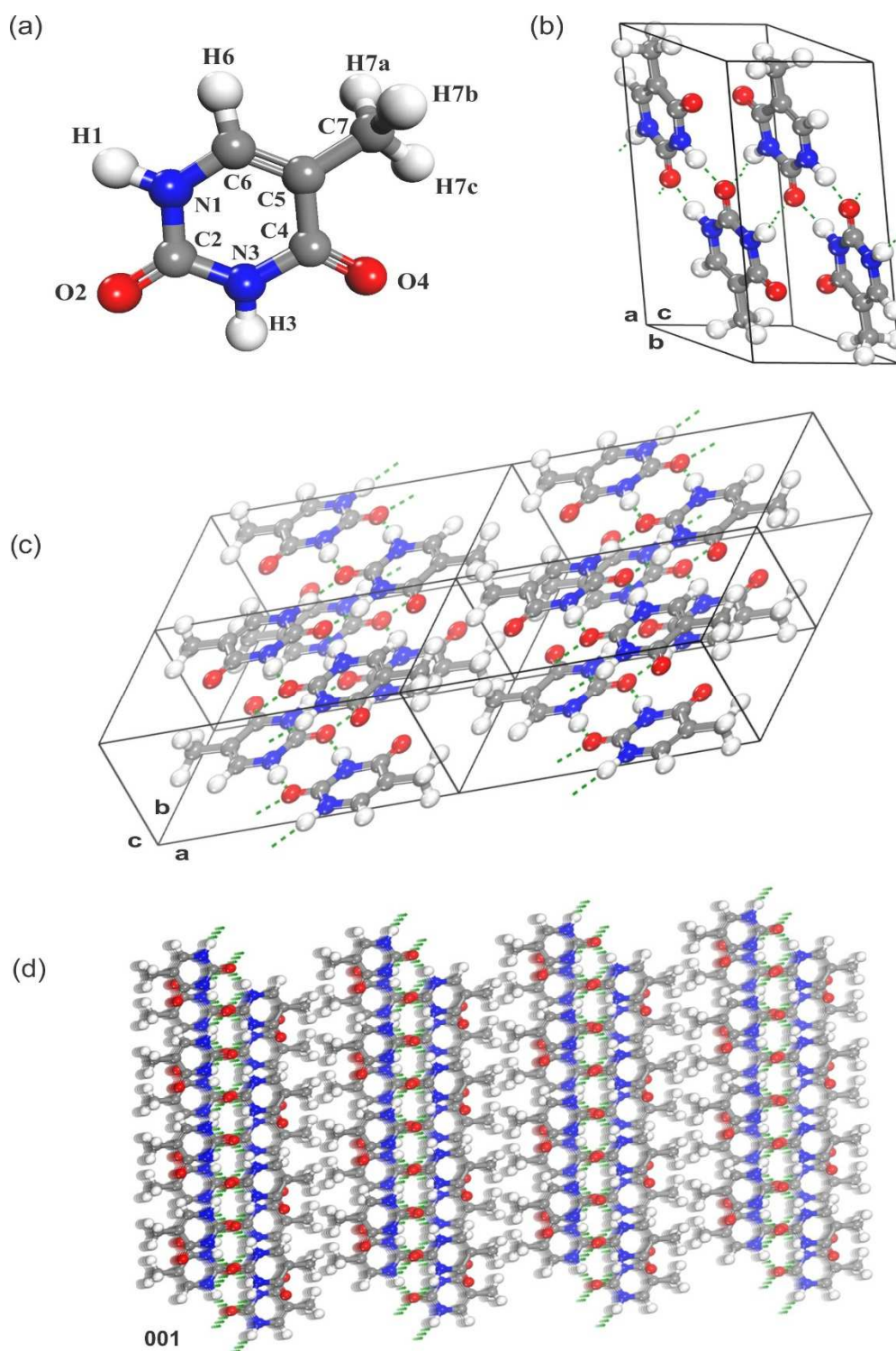


Figura 30 – (a) Molécula da timina (b) célula unitária do cristal de anidro da timina; (c) vista dos planos formados pelas moléculas do cristal anidro da timina e (d) mostra que não há "túnel" na supercélula do cristal ao longo da direção *c*, nas demais direções (*a* e *b*) ocorrem o mesmo, ou seja, planos. Fonte: Autor.

### 5.1.2 Parâmetros de Rede

Os parâmetros de otimização da célula unitária do cristal anidro da timina monoclinico, incluindo a otimização do volume ( $V$ ), são mostrados na Tabela 18. Dos níveis de cálculos mostrados nessa tabela (LDA, GGA e GGA+TS), o método GGA puro é o menos preciso na previsão dos parâmetros estruturais da célula unitária do cristal anidro da timina monoclinico, não obstante ao fato de que o funcional GGA proporciona uma melhor descrição das ligações de hidrogênio em cristais moleculares.

Tabela 18 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å<sup>3</sup>) e ângulo (em graus) da célula unitária do cristal anidro da timina monoclinico com cálculos nos níveis LDA e GGA. As variações em relação aos valores experimentais [22] são mostradas.

Nível	$a$ (Å)	$\Delta a$ (Å)	$b$ (Å)	$\Delta b$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )	$\beta$ (°)	$\Delta\beta$ (°)
LDA <sub>500eV</sub>	11,70	-1,17	6,62	-0,21	5,61	-1,09	418,99	-149,89	105,61	0,61
LDA <sub>830eV</sub>	11,59	-1,28	6,52	-0,31	5,67	-1,03	409,10	-159,78	107,29	2,29
LDA <sub>1100eV</sub>	11,59	-1,28	6,52	-0,31	5,67	-1,03	409,07	-159,81	107,29	2,29
GGA+TS <sub>500eV</sub>	12,99	0,12	6,82	-0,01	6,95	0,25	591,95	23,08	106,12	1,12
GGA+TS <sub>830eV</sub>	12,37	-0,50	6,89	0,06	6,95	0,25	547,79	-21,08	112,40	7,40
GGA+TS <sub>1100eV</sub>	12,37	-0,50	6,89	0,06	6,95	0,25	547,79	-21,08	112,40	7,40
GGA <sub>1100eV</sub>	13,55	0,68	6,93	0,10	8,01	1,31	723,95	155,08	105,75	0,75
Exp	12,87	-	6,83	-	6,70	-	568,88	-	105,00	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores experimentais dos parâmetros medidos por Ozeki *et al.* [22] também são apresentados nesta tabela para efeitos de comparação. Foi verificado, também, que a variação dos parâmetros de rede no cristal da timina, não sofreram alterações para energias de cortes diferentes; a partir de 830 eV, as variações são as mesmas dentro de cada funcional.

Observa-se que os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  otimizados com o funcional LDA com energia de corte 830 e 1100 eV, são respectivamente, cerca de - 1,28, - 0,31 e - 1,03 Å menores do que os valores medidos por raio X.

A descrição LDA tem característica de superestimar as forças de ligação entre os átomos, deste modo os comprimentos de ligação e o volume da célula são

geralmente superestimados em relação aos valores experimentais, por esta razão tem-se na Tabela 18, para o cálculo LDA, variações que vão de  $-0,15\%$  (parâmetro  $c$  com energia de corte de 830 e 1100 eV) com o pior resultado até  $-0,03\%$  (parâmetro  $b$  com energia de corte de 500 eV) com o melhor resultado.

Em contraste com o LDA, os parâmetros de rede calculados com o funcional GGA puro (sem dispersão) são sempre maiores do que os dados experimentais. O GGA puro, contrariamente ao LDA, tende a subestimar a intensidade das interações atômicas, conseqüentemente os comprimentos de ligação e volume da célula unitária tendem a serem maiores que o medido experimentalmente. Para o GGA puro temos uma variação de volume bastante considerável em relação ao experimental:  $+155,08 \text{ \AA}^3$ ; temos também uma variação em relação aos dados experimentais de  $+1,31 \text{ \AA}$  (parâmetro  $c$ ), maior que o experimental para o pior resultado e de  $+0,10 \text{ \AA}$  (parâmetro  $b$ ) maior que o experimental, para o melhor resultado, ambos com energia de corte de 1100 eV. Em módulo a variação do volume GGA puro é maior em  $0,27\%$  que o módulo da variação de volume LDA ( $159,81$ ) que é de  $0,28\%$ . Esta maior variação em módulo do volume GGA puro está relacionado à maior variação do parâmetro  $c$ , mas por outro lado, vemos que o módulo da variação no GGA puro do parâmetro  $b$ ,  $+0,10 \text{ \AA}$ , é menor que o módulo do valor do LDA ( $-0,31 \text{ \AA}$ ). Vemos assim que o método GGA puro é o menos preciso na previsão dos parâmetros estruturais da célula unitária do cristal anidro da timina.

Para o cálculo GGA+TS (com correção de dispersão, que melhor descreve as interações de van der Waals) – com energias de cortes de 830 e 1100 eV – em comparação com o LDA, é o que apresenta os melhores resultados, com variação dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , respectivamente, sendo  $-0,50$  menor,  $+0,06$  e  $+0,25 \text{ \AA}$  maiores, do que os valores experimentais. O cálculo GGA+TS para volume da célula unitária e a variação em relação aos resultados de difração de raio X, são de  $547,79 \text{ \AA}^3$  e  $-21,08 \text{ \AA}^3$ , respectivamente, que são bem mais apreciáveis em relação ao LDA ( $409,10 \text{ \AA}^3$  e  $-159,78 \text{ \AA}^3$ ) e GGA puro ( $723,95 \text{ \AA}^3$  e  $155,08 \text{ \AA}^3$ ).

Concluimos, então, que o funcional GGA mais a correção de dispersão (TS) é a que descreve melhor a otimização do cristal da timina, visto compensar a



subestimação das interações atômicas na abordagem GGA e reduzir a superestimação da abordagem LDA.

### 5.1.3 Posição Atômica

As coordenadas atômicas teóricas e experimentais podem ser vistas na abaixo. A análise estatística das variações em relação ao experimento revela que a coordenada  $Z_{LDA}$  (que coincide com a direção dos planos normais) possui maior dispersão em torno da média (+ 0,065) com o átomo H2 exibindo maior desvio (+ 0,09 Å). Já o menor desvio para esse mesmo funcional é o do átomo O2 (+ 0,04 Å). A segunda maior variação média ocorre na  $Z_{LDA}$ , onde o átomo H4 possui a maior discrepância (+ 0,082 Å) e o átomo O1 a menor (desvio de  $-0,0003$  Å).

Tabela 19 – Posições atômicas: valores experimentais e resultados das otimizações de geometria LDA e GGA da célula unitária do cristal anidro da timina: x, y e z são valores relativos aos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  do cristal.

	$X_{EXP}$	$Y_{EXP}$	$Z_{EXP}$	$X_{LDA}$	$Y_{LDA}$	$Z_{LDA}$	$X_{GGA}$	$Y_{GGA}$	$Z_{GGA}$	$X_{GGA+TS}$	$Y_{GGA+TS}$	$Z_{GGA+TS}$
C1	-0,4165	0,4897	-0,2644	-0,4089	0,5519	-0,2479	-0,4252	0,4871	-0,2621	-0,4159	0,4906	-0,2558
C2	-0,2557	0,6604	-0,2770	-0,2303	0,7263	-0,2481	-0,2752	0,6566	-0,2768	-0,2466	0,6613	-0,2593
C3	-0,2016	0,4906	-0,2918	-0,1671	0,5505	-0,2407	-0,2237	0,4923	-0,2875	-0,1898	0,4957	-0,2728
C4	-0,0862	0,4893	-0,3095	-0,0424	0,5596	-0,2557	-0,1184	0,4917	-0,3029	-0,0712	0,4963	-0,2829
C5	-0,2587	0,3026	-0,2964	-0,2253	0,3594	-0,2202	-0,2737	0,3078	-0,2841	-0,2475	0,3102	-0,2768
H1	-0,2140	0,8077	-0,2767	-0,1900	0,8792	-0,2489	-0,2437	0,8006	-0,2783	-0,2107	0,8065	-0,2562
H2	-0,0846	0,5342	-0,4726	-0,0387	0,6204	-0,4346	-0,1219	0,4279	-0,4274	-0,0738	0,4282	-0,4275
H3	-0,0512	0,3358	-0,2758	0,0008	0,4079	-0,2321	-0,0637	0,4042	-0,1994	-0,0080	0,4149	-0,15274
H4	-0,0362	0,5969	-0,1934	0,0141	0,6604	-0,1117	-0,0873	0,6381	-0,2949	-0,0374	0,6438	-0,2755
H5	-0,4061	0,7914	-0,2476	-0,3988	0,8650	-0,2577	-0,4111	0,7821	-0,2572	-0,3997	0,7880	-0,24551
H6	-0,4089	0,1795	-0,2879	-0,3967	0,2401	-0,2222	-0,4124	0,1929	-0,2680	-0,4043	0,1943	-0,27225
N1	-0,3629	0,6536	-0,2621	-0,3492	0,7272	-0,2576	-0,3728	0,6546	-0,2638	-0,3563	0,6593	-0,2502
N2	-0,3659	0,3210	-0,2826	-0,3456	0,3764	-0,2234	-0,3741	0,3208	-0,2731	-0,3604	0,3234	-0,2728
O1	-0,5122	0,4891	-0,2570	-0,5187	0,5521	-0,2573	-0,5142	0,4869	-0,2521	-0,5157	0,4898	-0,2483
O2	-0,2190	0,1459	-0,3037	-0,1794	0,1880	-0,1993	-0,2360	0,1482	-0,2905	-0,2062	0,1486	-0,2850

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o funcional GGA+TS a média da discrepância para com os valores medidos é menor na coordenada  $y_{\text{GGA+TS}}$ , destacando-se os átomos H2 (+ 0,106 Å, maior variação) e O1 (− 0,0007 Å, menor variação). O segundo menor desvio aparece na coordenada  $x_{\text{GGA+TS}}$ , onde o maior desvio ocorre para H3 (− 0,0432 Å) e o menor para C1 (− 0,0006 Å).

Em ordem decrescente de desvio tem-se  $y_{\text{LDA}}$ ,  $z_{\text{GGA}}$ ,  $x_{\text{LDA}}$ ,  $z_{\text{GGA}}$ ,  $y_{\text{GGA}}$ ,  $y_{\text{GGA+TS}}$ ,  $x_{\text{GGA}}$ ,  $x_{\text{GGA+TS}}$  e  $z_{\text{GGA+TS}}$ . Vemos nesta ordem que o funcional GGA ocupa as posições com menor desvio, em especial o GGA+TS que aparece em três das quatro menores variações.

#### 5.1.4 Comprimento de Ligação e Ângulo

Os comprimentos de ligação e ângulos entre ligações químicas do cristal da timina são mostrados na Tabela 20. Nessa tabela estão os comprimentos de ligações da molécula no cristal, e um comparativo com resultados teóricos e experimentais, para os níveis de cálculos LDA e GGA+TS com energia de corte de 830 eV.

Os comprimentos de ligações obtidos para a timina se mostraram bastante próximos dos valores experimentais. As diferenças entre o valor experimental e o teórico ficaram no intervalo de − 0,01 a + 0,06 Å, no nível GGA+TS e de − 0,05 a + 0,04 Å, no nível LDA. Quando comparado com dados obtidos por M. Preuss *et al.* [78] no nível GGA vemos que a sua maior ligação é de 1,46 Å (entre C3-C5), e obtida aqui é de 1,37 Å (entre C1-N1). Já para os resultados experimentais obtidos por Clowney *et al.*[79] os valores diferem apenas de 0,01 Å, exemplo disso a ligação entre N1-C1. No entanto, as ligações envolvendo os átomos de hidrogênio não puderam ser discutidas por não haver dados disponíveis nas referências de Ozeki *et al.* pois no cristal, os dados disponíveis são aqueles experimentais obtidos por Ozeki *et al.* [22] em 1969 e, mais recentemente, por Portalone *et al.* [19] em 1999. Ainda que estes dois trabalhos determinaram a estrutura cristalina da timina, eles não determinaram as posições dos átomos de hidrogênio. Desse modo, a adição destes átomos foi realizada manualmente e, por isso, não é possível fazer a comparação com os

resultados mostrados nessa seção nem com dados disponíveis nas referências utilizadas [78], [79] como comparação.

Tabela 20 – Comprimentos de ligações (em Å), ângulo entre ligações (em graus) dos átomos no cristal anidro da timina experimental (**E**), nos formalismos LDA (**L**) e GGA+TS (**G**).

<b>B-A-C</b>	<b>A-B<sub>E</sub></b>	<b>A-C<sub>E</sub></b>	<b>B-A-C<sub>E</sub></b>	<b>A-B<sub>L</sub></b>	<b>A-C<sub>L</sub></b>	<b>B-A-C<sub>L</sub></b>	<b>A-B<sub>G</sub></b>	<b>A-C<sub>G</sub></b>	<b>B-A-C<sub>G</sub></b>
N1-C1-N2	1,31	1,34	117,80	1,34	1,34	117,16	1,37	1,37	115,74
N1-C1-O1	1,31	1,25	121,63	1,34	1,26	121,53	1,37	1,26	122,05
N2-C1-O1	1,34	1,25	120,53	1,34	1,26	121,30	1,37	1,26	122,21
C3-C2-N1	1,37	1,41	120,17	1,35	1,36	122,43	1,36	1,38	122,44
C3-C2-H1	1,37	1,14	120,00	1,35	1,10	122,68	1,36	1,09	123,46
N1-C2-H1	1,41	1,14	119,83	1,36	1,10	114,88	1,38	1,09	114,09
C2-C3-C4	1,37	1,52	122,40	1,35	1,47	119,67	1,36	1,50	122,86
C2-C3-C5	1,37	1,48	118,59	1,35	1,44	118,24	1,36	1,46	118,24
C4-C3-C5	1,52	1,48	118,98	1,47	1,44	122,09	1,50	1,46	118,90
C3-C4-H2	1,52	1,14	109,47	1,47	1,10	112,03	1,50	1,10	110,80
C3-C4-H3	1,52	1,14	109,47	1,47	1,10	112,10	1,50	1,10	111,26
C3-C4-H4	1,52	1,14	109,47	1,47	1,10	111,05	1,50	1,09	111,42
H2-C4-H3	1,14	1,14	109,47	1,10	1,10	107,15	1,10	1,10	107,43
H2-C4-H4	1,14	1,14	109,47	1,10	1,10	106,91	1,10	1,09	108,50
H3-C4-H4	1,14	1,14	109,47	1,10	1,10	107,31	1,10	1,09	107,27
C3-C5-N2	1,48	1,41	114,26	1,44	1,39	114,97	1,46	1,41	115,12
C3-C5-O2	1,48	1,19	124,43	1,44	1,23	126,57	1,46	1,24	125,61
N2-C5-O2	1,41	1,19	121,26	1,39	1,23	118,46	1,41	1,24	119,27
C2-N1-C1	1,41	1,31	123,24	1,36	1,34	121,35	1,38	1,37	122,34
C2-N1-H5	1,41	1,11	120,00	1,36	1,07	122,81	1,38	1,04	121,24
C1-N1-H5	1,31	1,11	116,76	1,34	1,07	115,64	1,37	1,04	116,37
C1-N2-C5	1,34	1,41	125,92	1,34	1,39	125,59	1,37	1,41	126,05
C1-N2-H6	1,34	1,11	120,00	1,34	1,07	114,99	1,37	1,04	115,98
C5-N2-H6	1,41	1,11	114,08	1,39	1,07	119,20	1,41	1,04	117,82

Fonte: Elaborada pelo autor.

Não houve mudança no comprimento nas seguintes ligações: C1-N2 no formalismo LDA e para C5-N2 no formalismo GGA+TS. Diferentemente do encontrado para os cristais da uracila e citosina a variação máxima para a timina, de + 0,06 Å, ocorreu no formalismo GGA+TS para a ligações C1-N1, indicando assim, que houve uma aumento nos comprimentos das ligações em relação ao experimental. Em geral houve pouca variação dos comprimentos de ligações no cristal anidro da timina, onde a maior variação não passou de 0,06 Å.

Quanto aos ângulos entre as ligações manifesta-se uma maior variação relativa em C4–C3–C5 (LDA + 2,61 %; GGA + TS – 0,07 %) e em C3–C2–N1 (LDA + 1,88 %; GGA+TS + 1,89 %); as menores variações ocorrem para as ligações, N1–C1–O1 (LDA –0,08 %); C2–C3–C5 (LDA –0,30 %); C4–C3–C5 (GGA+TS + 0,07 %) e C2–C3–C5 (GGA+TS + 0,30 %). É importante ressaltamos que diferentemente da uracila, houve variação para todos os ângulos nas ligações (o mesmo ocorreu para o cristal anidro da citosina), mesmo não levando em conta as ligações de hidrogênios.

### 5.1.5 Ligações de Hidrogênio

A estrutura do cristal anidro da timina com suas duas ligações de hidrogênios é mostrada na abaixo (Figura 31).

Já os parâmetros relacionados com as ligações de hidrogênios entre as moléculas no cristal são mostrados na Tabela 21. No entanto esta tabela é mostrada mais para servir de referência futura do que propriamente um quadro comparativo, uma vez que os átomos de hidrogênio da timina foram adicionados manualmente e, portanto, não existem medidas experimentais envolvendo estes átomos.

Tabela 21 – Ligações de hidrogênio no cristal anidro da timina

D-H...A	D-H <sub>E</sub>	D-H <sub>L</sub>	D-H <sub>G</sub>	H...A <sub>E</sub>	H...A <sub>L</sub>	H...A <sub>G</sub>	D...A <sub>E</sub>	D...A <sub>L</sub>	D...A <sub>G</sub>
N1-H1...O2	1,110	1,066	1,043	1,717	1,567	1,731	2,821	2,628	2,771
N2-H3...O2	1,110	1,068	1,043	1,723	1,551	1,759	2,808	2,616	2,797

Fonte: Elaborada pelo autor.

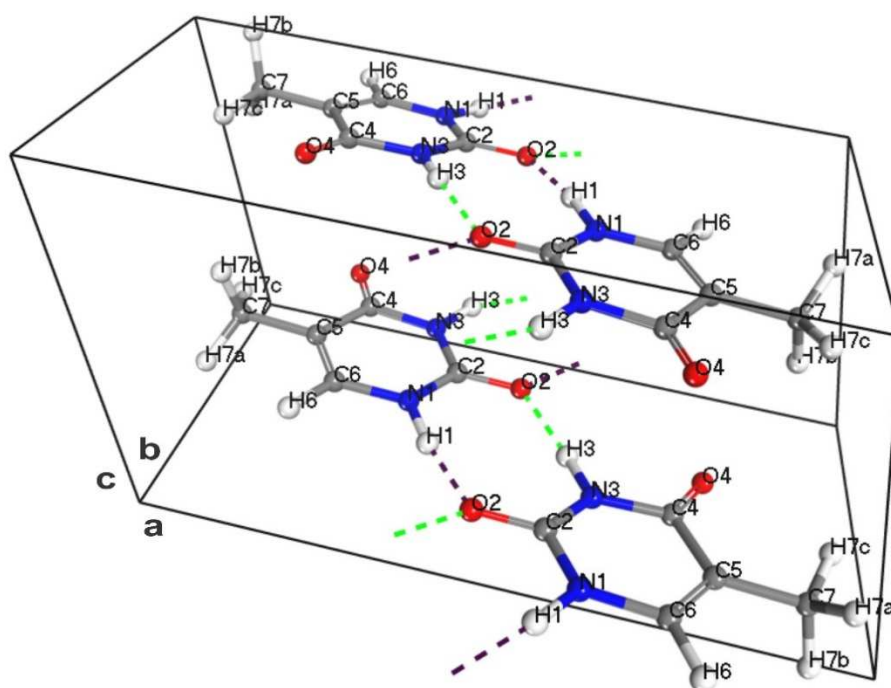


Figura 31 – Estrutura do cristal anidro da timina com suas duas ligações de hidrogênios: N1-H1...O2 (na cor margaeta), N3-H3...O2 (na cor verde claro). Fonte: Autor.

Embora não tendo dados provenientes de medidas experimentais de raio X é possível comparar com a distância entre os átomos doadores e aceptadores ( $D\cdots A$ ), onde há uma redução de  $-6,84\%$  ( $-0,193 \text{ \AA}$ ) na ligação N1-H1...O2 e  $-6,84\%$  ( $-0,192 \text{ \AA}$ ) na ligação N2-H3...O2 no formalismo LDA e também uma redução de  $-1,77\%$  ( $-0,05 \text{ \AA}$ ) na ligação N1-H1...O2 e  $-0,39\%$  ( $-0,011 \text{ \AA}$ ) na ligação N2-H3...O2, no formalismo GGA+TS e como nos casos da uracila e da citosina o formalismo GGA+TS é quem se aproxima mais dos dados experimentais.

## 5.2 Propriedades Eletrônicas

### 5.2.1 Análise de população de cargas

As cargas de Mulliken e Hirshfeld para os átomos do cristal anidro da timina podem ser vistos na Tabela 22. As cargas foram obtidas usando ambos os funcionais

de troca e correlação LDA e GGA+TS, como no caso do cristal anidro da uracila e da citosina.

Tabela 22 – Cargas de Mulliken e Hirshfeld do cristal anidro da timina.

Atom	Mulliken		Hirshfeld	
	LDA	GGA+TS	LDA	GGA+TS
C1	0,67	0,68	0,19	0,20
C2	-0,07	-0,09	0,02	0,03
C3	-0,07	-0,07	-0,01	-0,02
C4	-0,60	-0,70	-0,13	-0,12
C5	0,52	0,54	0,15	0,15
O1	-0,63	-0,64	-0,17	-0,21
O2	-0,61	-0,61	-0,18	-0,23
N1	-0,51	-0,54	-0,08	-0,07
N2	-0,53	-0,56	-0,09	-0,09
H1	0,30	0,32	0,04	0,06
H2	0,22	0,27	0,03	0,04
H3	0,22	0,25	0,03	0,04
H4	0,23	0,25	0,03	0,04
H5	0,43	0,45	0,09	0,10
H6	0,43	0,45	0,08	0,10

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor.

Os átomos mais negativamente carregados na molécula do cristal anidro da timina, são o O1 e O2 com carga Mulliken  $-0,64e$  e  $-0,61e$  e com carga Hirshfeld de  $-0,21e$  e  $-0,23e$ , respectivamente, ambas no formalismo GGA+TS. Os valores correspondentes na aproximação LDA são  $-0,63e$  (O1) e  $-0,61e$  (O2) e cargas  $-0,17e$  (O1) e  $-0,18e$  (O2), Mulliken e Hirshfeld, respectivamente. Vemos que em comparação com os resultados encontrados para a uracila e a citosina esses resultados são bastantes diferentes, pois para estes últimos citados a maior eletronegatividade ocorria para o funcional LDA. Os átomos, O1 e O2, estão ligados aos átomos C1 e C5 os quais possuem cargas positivas nos dos formalismos, LDA e GGA+TS.

Uma comparação entre as cargas de Mulliken e as cargas de Hirshfeld mostram que temos oito cargas negativas (C2, C3, C4, C5, O1, O2, N1 e N2) na abordagem Mulliken LDA e GGA+TS e sete (C3, C4, C5, O1, O2, N1 e N2) na abordagem Hirshfeld. O método Hirshfeld atribui carga mais positiva ao átomo C1 (0,19e LDA e 0,20e GGA+TS). Os nitrogênios N1 e N2 têm cargas Hirshfeld negativas nas duas abordagens (−0,08e; −0,09e LDA; e −0,07e; −0,09e GGA+TS) estes estão ligados aos átomos C1, H5, C2 e C1, H6, C6, respectivamente. A carga mais positiva no método Mulliken ficou também por conta do átomo C1 (0,68e GGA+TS, 0,67e LDA).

### 5.2.2 Primeira zona de Brillouin

A Figura 32, contém a primeira zona de Brillouin e a célula unitária do cristal do cristal anidro da timina. Para a estrutura desse cristal, o seguinte caminho na primeira zona de Brillouin foi adotado para a plotagem da estrutura de bandas:  $\Gamma(0,0,0,0,0)$ ,  $Y(0,0,0,5,0)$ ,  $A(-0,5,0,5,0)$ ,  $C(0,0,0,5,0,5)$ ,  $E(-0,5,0,5,0,5)$ ,  $Z(0,0,0,0,0,5)$ ,  $D(-0,5,0,0,0,5)$ , e  $B(-0,5,0,0,0,0)$ .

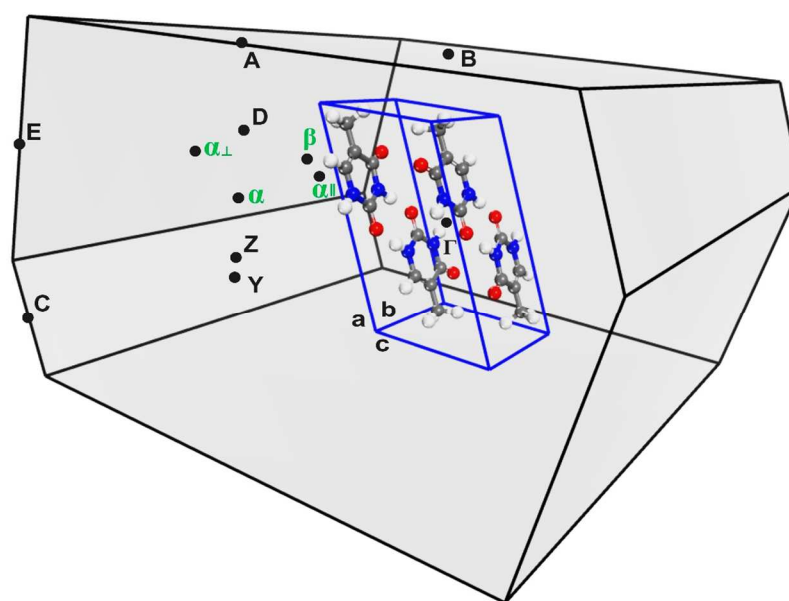


Figura 32 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da timina mostrando a célula unitária no centro e pontos de alta simetria. O segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (001) e o segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$  à direção paralela a esse mesmo plano. O ponto  $\beta$  representa o máximo da banda de valência e o  $\alpha$  o mínimo da banda de condução. Fonte: O autor.

### 5.2.3 Estrutura de bandas e Massa Efetiva

A estrutura de bandas (na região do *gap* de energia e completa) do cristal anidro da timina é mostrada na Figura 33.

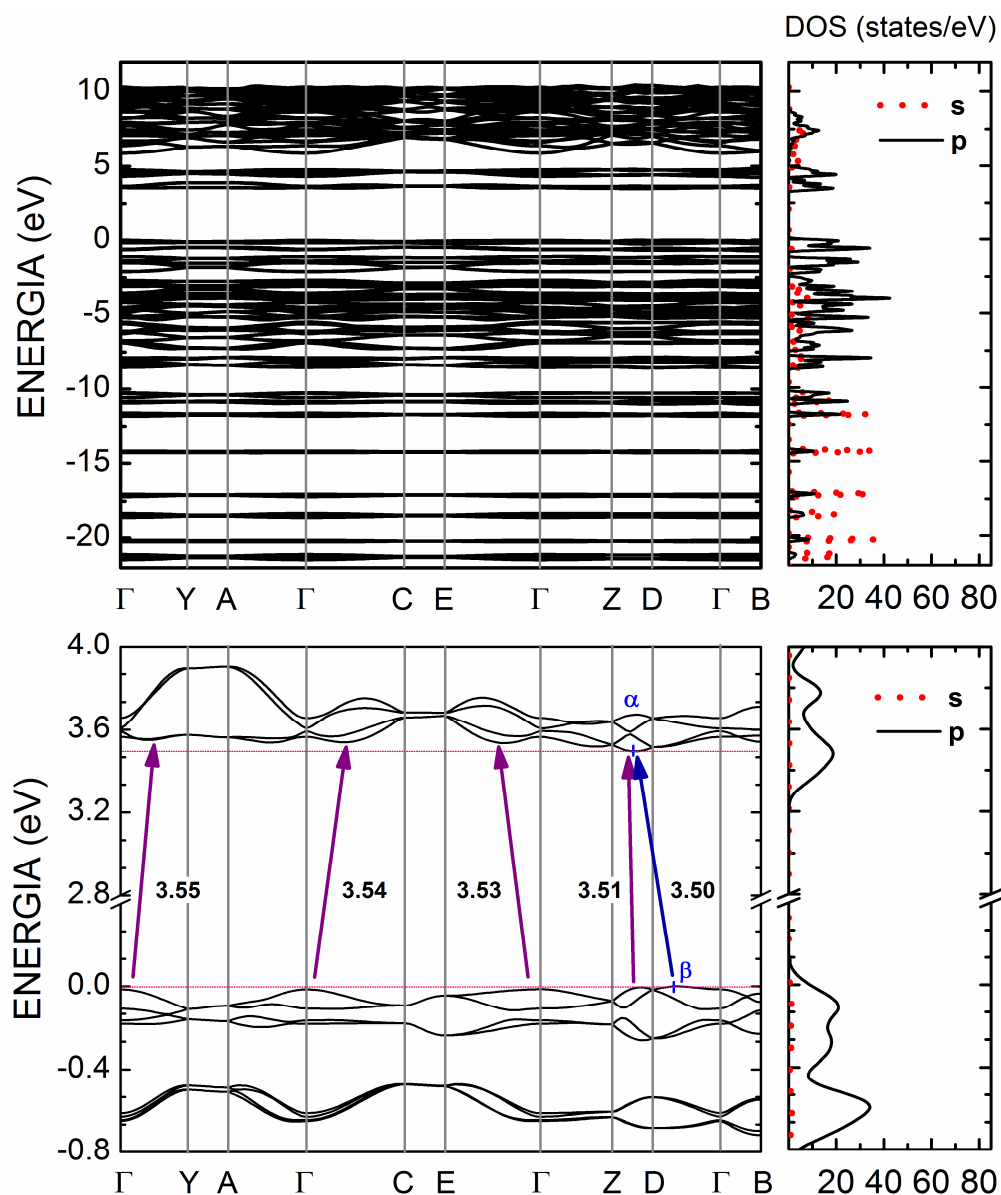


Figura 33 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos do cristal anidro da timina sob o formalismo GGA+TS. O ponto  $\beta$  representa o máximo da banda de valência e o  $\alpha$  o mínimo da banda de condução. Fonte: Autor.

A estrutura de bandas é explorada no intervalo de  $-21,5$  eV a  $10,0$  eV (o nível zero é escolhido como o topo da banda de valência) onde foram tomados os pontos



de alta simetria na região da primeira zona de Brillouin (ver Figura 32) no seguinte caminho  $\Gamma \rightarrow Y \rightarrow A \rightarrow C \rightarrow E \rightarrow Z \rightarrow D \rightarrow B$ . Além disso, a estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais, ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ,  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ ) não-convencionais na zona de Brillouin, foram considerados. Complementando o estudo, a função dielétrica foi determinada (seção 6.5) considerando diferentes polarizações da radiação incidente.

Na Figura 33, além da estrutura de bandas completa, é mostrada também a densidade de estados total projetada sobre os elementos químicos presentes no cristal. A banda de condução apresenta seu mínimo global em um ponto intermediário do caminho  $Z \rightarrow D$ : alfa ( $\alpha = -0,28; 0,00; 0,50$ ). Já a banda de valência, tem o seu máximo em um ponto beta ( $\beta = -0,33; 0,00; 0,33$ ) que fica localizado entre  $D \rightarrow \Gamma$ ; dessa forma vemos que o *gap* de energia é indireto, visto que as bandas de energias de fronteiras têm seus extremos em pontos distintos, exibindo o valor de 3,50 eV. Um *gap* indireto de 3,22 eV, também já foi relatado por Maia *et al.* [47] no nível de cálculo LDA.

Uma análise na densidade de estados mostra que os orbitais  $p$  dos átomos são dominantes no topo da banda de valência e nos níveis de energia mais baixos das bandas de condução. Para energias mais baixas da banda de valência (a partir de  $-14$  eV) há o predomínio do orbital  $s$ . Em níveis mais elevados da banda de condução observa-se que os orbitais  $p$  e  $s$  têm densidades bem próximas. Aqui diferente do que aconteceu para o cristal anidro da uracila e da citosina, o orbital  $p$ , é quem contribui mais.

Na parte inferior da Figura 33, mostra-se um “zoom” da região do *gap* que separa a banda de valência da banda de condução. O *gap* indireto de valor 3,50 eV é seguido de mais quatro *gaps* indireto com valores que vão de 3,51 a 3,55 eV. O valor do *gap* encontrado aqui difere do valor obtido experimentalmente por meio de medidas de absorção, que foi de 4,20 eV (ver seção 6.4), de 0,70 eV.

A mobilidade dos portadores de carga no cristal da timina foi estimada por meio de suas massas efetivas ( $m^*$ ) na banda de condução; a massa efetiva dos elétrons ( $m_e$ ) na banda de valência e a massa efetiva dos buracos ( $m_h$ ) na banda de condução. A massa efetiva ( $m^*$ ) em uma dada direção  $\vec{k}$  é proporcional ao inverso da curvatura

da banda corresponde (veja na seção 3.2.4 dessa dissertação para mais detalhes do cálculo geral).

Foi calculado a massa efetiva dos elétrons e buracos ponto alfa  $\alpha$  ao longo das direções perpendiculares  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  e paralelas  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ , veja a Figura 34.

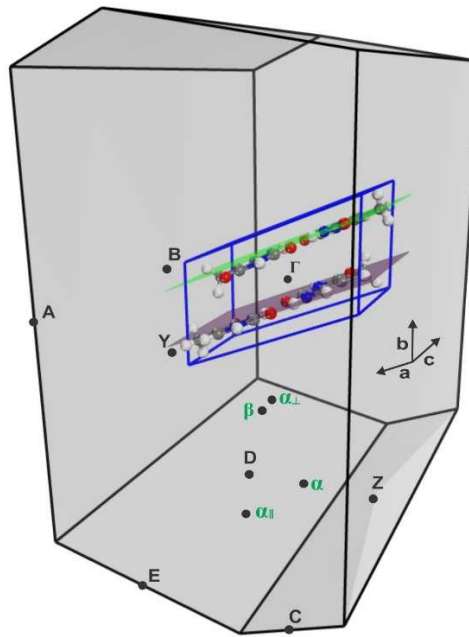


Figura 34 – Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da timina conjuntamente com os pontos de alta simetria com célula unitária postas para melhor visualização dos planos formados. O segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$  corresponde à direção perpendicular à um plano na direção (001) e o segmento  $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$  à direção paralela a esse mesmo plano. O ponto  $\beta$  representa o máximo da banda de valência e o  $\alpha$  o mínimo da banda de condução. Fonte: Autor.

Também foi calculado na região do *gap* principal: caminho  $Z \rightarrow D$  e  $\Gamma \rightarrow D$ , os resultados são apresentados na Tabela 23. Para os elétrons, no mínimo na banda de condução, temos uma massa bastante grande na região  $D \rightarrow \Gamma$  em comparação com a região  $Z \rightarrow D$ . A massa na direção de alfa, paralelo perpendicular, mostra o comportamento anisotrópico da timina quanto ao transporte nessa região.

No caso dos buracos, há um notável grau de anisotropia, com a menor massa efetiva sendo 2,1 (ao longo da direção  $Z \rightarrow D$ ) e a maior 22,4 (ao longo de  $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ).

No geral, tendo em conta apenas as massas efetivas, parece que o transporte de carga na timina deve ocorrer na direção  $Z \rightarrow D$ .

Tabela 23 – Massas efetivas dos portadores de carga no cristal anidro da timina nas regiões do gap e direções especiais.

GGA+TS	$Z \rightarrow D$	$D \rightarrow \Gamma$	$\alpha \rightarrow \alpha \perp$	$\alpha \rightarrow \alpha \parallel$
$m_e$	2,8	10,1	6,1	3,4
$m_h$	2,1	7,8	22,4	6,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.4 Densidade de Estados

A densidades de estados projetadas sobre cada elemento químico do cristal anidro da timina pode ser vista na Figura 35.

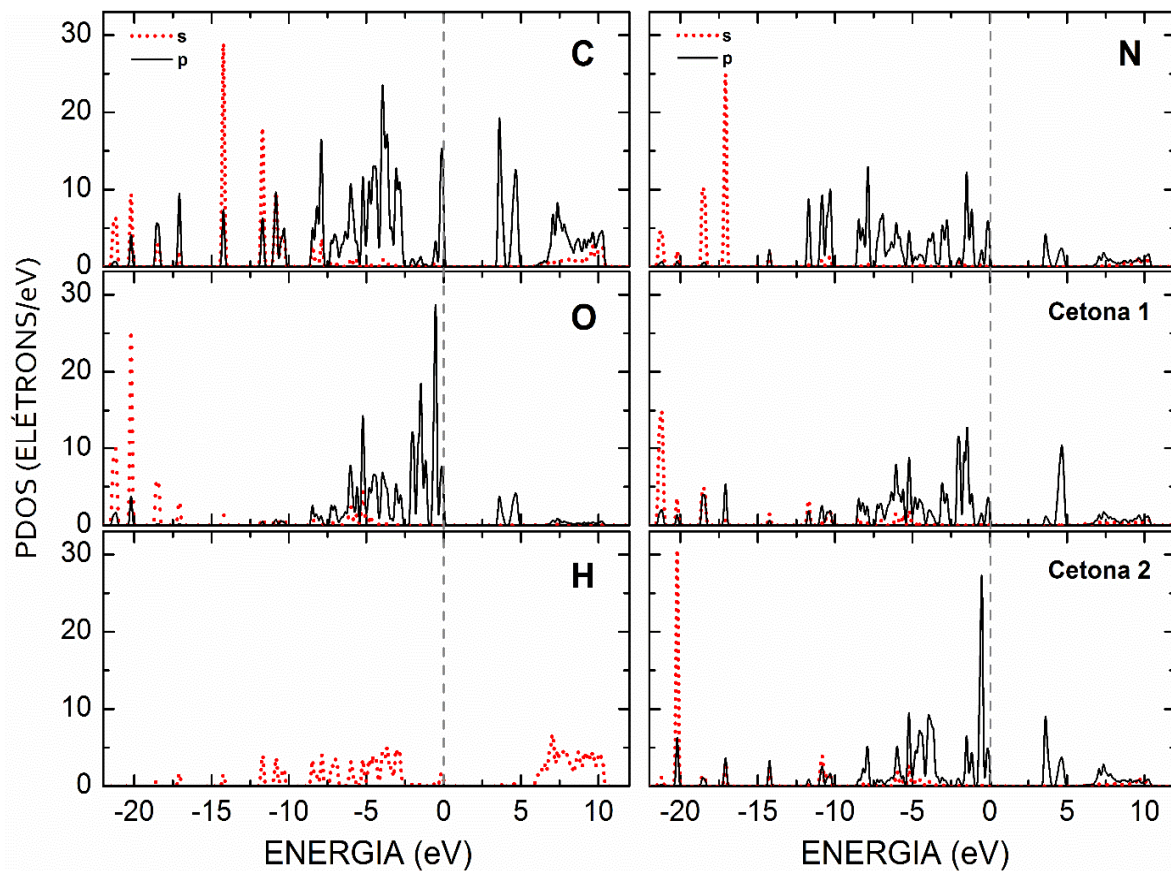


Figura 35 – Densidade de estados eletrônico parcial projetado sobre as espécies atômicas constituintes do cristal anidro da timina. Fonte: Autor.

As bandas de valência e condução são originárias exclusivamente de orbitais do tipo  $2p$  dos elementos químicos carbono e oxigênio; observa-se que o primeiro tem uma contribuição muito forte na banda de condução em relação ao segundo.

Assim como ocorreu no caso da uracila, que também tem dois oxigênios na sua composição, vemos aqui que o oxigênio é o segundo elemento que mais contribui na densidade de estados do cristal da timina. Já para nitrogênio podemos observar que sua contribuição mais significativa ocorre na banda de valência, entre  $-12$  e  $0,0$  eV. Por outro lado, os elementos químicos carbono e oxigênio desempenham papéis similares na densidade de estados, onde o carbono tem seus estados  $2p$  dominantes na banda de condução e também na banda imediatamente superior, enquanto o oxigênio contribui mais intensamente na banda de valência; o mesmo ocorre para a cetona 1. Abaixo de  $-15$  eV, as contribuições são predominantes do tipo  $2s$  para os átomos de oxigênios, nitrogênio e cetonas 1 e 2, havendo também participação de orbitais  $2p$  do carbono. Na região entre  $-5,0$  e  $-12$  eV, há uma mistura de orbitais envolvendo todos os átomos e orbitais. Por fim, os hidrogênios têm uma pequena influência nos estados vazios acima de  $5,0$  eV, estado  $2s$  na banda de condução.

---

## 6 COMPARATIVO ENTRE AS BASES PIRIMIDÍNICAS

---

### 6.1 Propriedades Estruturais

Como já era esperado a otimização feita com o funcional LDA superestimou as forças de atração entre os átomos e o funcional GGA+TS quase sempre produziu valores de parâmetros de rede bem próximos aos valores experimentais. Por esse funcional apresenta melhor resultado, em comparação com os demais, todas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas foram feitas com bases nesse funcional (GGA+TS), utilizando uma energia de corte de 830 eV. Os parâmetros de rede dos cristais são apresentados na Tabela 24 juntamente com os dados experimentais. Nessa tabela são mostrados apenas valores referentes a energia de corte citada anteriormente para o funcional GGA+TS. Os demais valores para os outros funcionais (com diferentes energias de corte) já foram relatados nos capítulos referentes a cada uma das bases.

Para uma melhor compreensão dos resultados definimos uma diferença entre o valor calculado e o valor experimental, dado por:

$$\Delta(GGA_{(+TS)} - Exp) = \frac{XGGA_{(+TS)} - XExp}{XExp} 100\%$$

Todos os valores obtidos foram menores ou igual a 0,5 Å. O cristal da uracila tem o menor valor para  $\Delta(GGA_{(+TS)} - Exp)$ , com os parâmetros ficando – 0,57% menor na pior situação (para o comprimento  $b$ ), em relação às medidas experimentais. Para a citosina, a maior diferença observada, entre o resultados GGA+TS e as medidas

experimentais é aproximadamente  $-1,05\%$  ao longo de  $c$ ; enquanto a timina encontra o pior resultado, com  $\Delta(GGA_{(+TS)} - Exp)$  de  $-3,89\%$  para o comprimento  $a$  (um resultado devido a superestimação da energia de interação entre as moléculas de timina ao longo da direção onde as forças de van der Waals são dominantes). Podemos ainda fazer uma comparação com resultados encontrados na literatura [47], usando o funcional LDA, para a citosina e a timina. Esse trabalho relata uma diferença observada entre o resultados LDA e as medidas experimentais de aproximadamente  $-5,5\%$  ao longo de  $c$  (GGA+TS,  $-1,05\%$ ) e para a timina de  $-16,9\%$  para o comprimento  $a$  (GGA+TS,  $-3,89\%$ ). Essa comparação mostra como o funcional GGA+TS é superior ao funcional LDA.

Tabela 24 – Parâmetros de rede (em Å), volume da célula unitária (em Å<sup>3</sup>) e ângulo (em graus) da célula unitária dos cristais anidros da uracila (U), citosina (C) e timina (T) com cálculos no nível GGA:+TS. As variações em relação aos valores experimentais [23], [25], [26] são mostradas.

Bases	U	C	T
$a_{THE}$	11,93	13,01	12,37
$a_{EXP}$	11,94	13,04	12,87
$\Delta a$	-0,01	-0,03	-0,50
$b_{THE}$	12,31	9,52	6,89
$b_{EXP}$	12,38	9,50	6,83
$\Delta b$	-0,07	0,02	0,06
$c_{THE}$	3,64	3,77	6,95
$c_{EXP}$	3,66	3,81	6,70
$\Delta c$	-0,02	-0,04	0,25
$V_{THE}$	455,43	466,31	547,79
$V_{EXP}$	463,39	472,42	568,88
$\Delta V$	-7,96	-6,11	-21,09
$\beta_{THE}$	121,58	-	112,40
$\beta_{EXP}$	120,90	-	105,00
$\Delta\beta$	0,68	-	7,40

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6.2 Energia x Parâmetros de Rede

A variação da energia total  $\Delta E$  da célula unitária dos cristais anidros da uracila, citosina e timina como uma função dos desvios relativos dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , para os parâmetros otimizados  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ , respectivamente, são mostrados na figura abaixo.

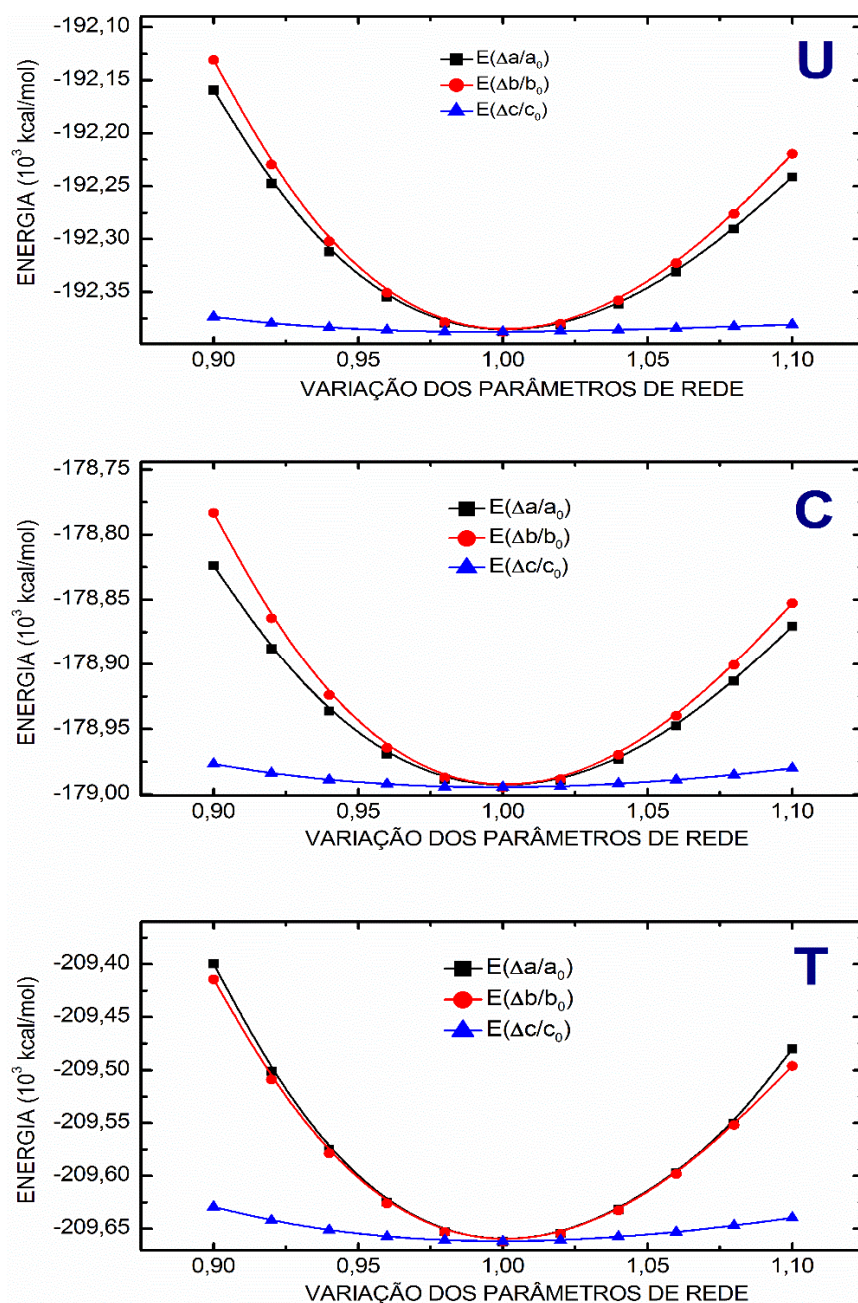


Figura 36 – Variação da energia total  $\Delta E$  da célula dos cristais anidro de da uracila (U), citosina (C) e timina (T) em função da variação dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  no formalismos GGA+TS. Fonte: Autor.

Para plotarmos o gráfico acima, foram feitos cálculos de pontos de energia para células unitárias aumentadas (reduzidas), onde o aumento (redução) foi efetuado para mudar apenas um dos parâmetros, deixando os outros constantes. Como podemos ver a célula unitária convergida possui menor energia, como esperado.

A dependência da energia total com  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta c$  é aproximadamente quadrática, com maior concavidade observada para  $\Delta b$  para a uracila e citosina e  $\Delta a$  para a timina. Nos casos da uracila e citosina, o desvio é devido a presença de maior número de ligações de hidrogênio na direção dos planos  $ab$  em comparação com a direção de  $c$ , fazendo com que esta seja menos estável. Já para a timina a maior concavidade ocorre na direção de  $a$ , pois nessa direção (aonde está localizado o  $\text{CH}_3$ ) temos mais interação envolvendo hidrogênios. Nessas direções onde se observa a maior concavidade nota-se uma predominância de ligações covalentes intermoleculares.

Os arranjos de ligações de hidrogênios sugerem que, se o cristal monoclinico uracila, citosina e timina fossem desfeitos pela a remoção de uma camada molecular de cada vez, seria mais fácil remover planos moleculares ao longo da direção  $c$  em comparação com planos ao longo de  $a$  e  $b$ .

### 6.3 Estrutura de Bandas

Um conjunto das estruturas de bandas eletrônica dos cristais anidros das bases uracila (U), citosina (C) e timina (T) otimizado utilizando GGA+TS (830  $eV$ ) são mostrados na Figura 37. A figura mostra a região do  $gap$ , onde tomamos duas direções particulares no espaço recíproco: paralela ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $\alpha \rightarrow \alpha_{\perp}$ ) aos planos moleculares nas células unitárias dos cristais. As direções paralelas foram sempre tomadas ao longo de alguma ligação de hidrogênio específica em cada cristal, onde a numeração dada é: N1–H1...O4 para a uracila, N4–H4...O2 na citosina e N1–H1...O2 na timina.

Os  $gaps$  obtidos nesse trabalho utilizando o funcional acima citado foram:  $gap$  indireto com valor de 3,45  $eV$  para a uracila;  $gap$  direto com valor de 3,47  $eV$  para a citosina e  $gap$  indireto com valor de 3,50  $eV$  para a timina. Os caminhos dos  $gaps$  são relatados nos capítulos referentes a cada uma das bases.



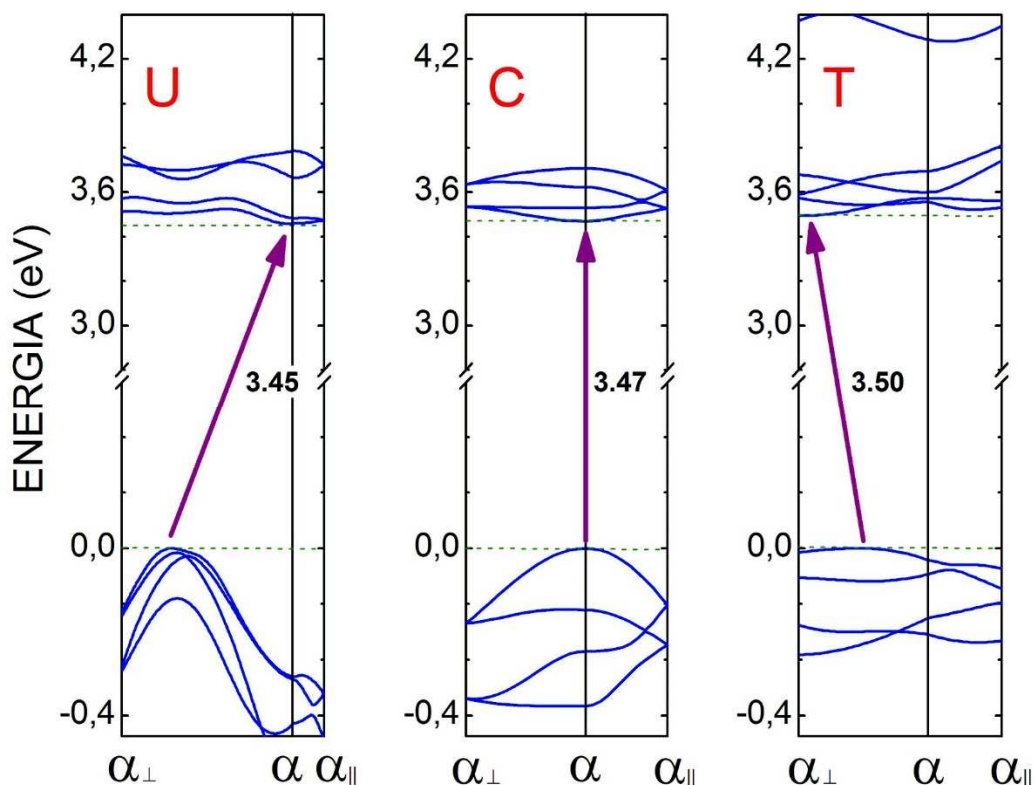


Figura 37 – Estruturas de bandas na região do *gap* para os três cristais anidros: uracila, citosina e timina. Fonte: Autor.

Com relação aos estados eletrônicos que participam de forma mais relevante na formação das estruturas de bandas dos cristais U, C e T, temos a Figura 38 que traz o gráfico das densidades total de estados (PDOS) por cada espécie de átomo. Na figura é mostrado, a nível de cálculos GGA+TS, uma faixa de energia das bandas de condução que vai de 0,0 a 5,0 eV e uma banda de valência que vai de -1,0 a 0,0 eV. Podemos observar que no topo da banda de valência a energia eletrônica tem uma forte contribuição dos átomos de carbono (C), para o cristal anidro da uracila e timina; para a citosina a contribuição fica por conta dos átomos de nitrogênio (N). Já os átomos de hidrogênio (H) não contribuem na formação da banda de valência, e por isso não foram colocados na figura. Para a banda de condução a principal contribuição vem dos orbitais dos átomos de carbono (C) para os três cristais, U, C e T.

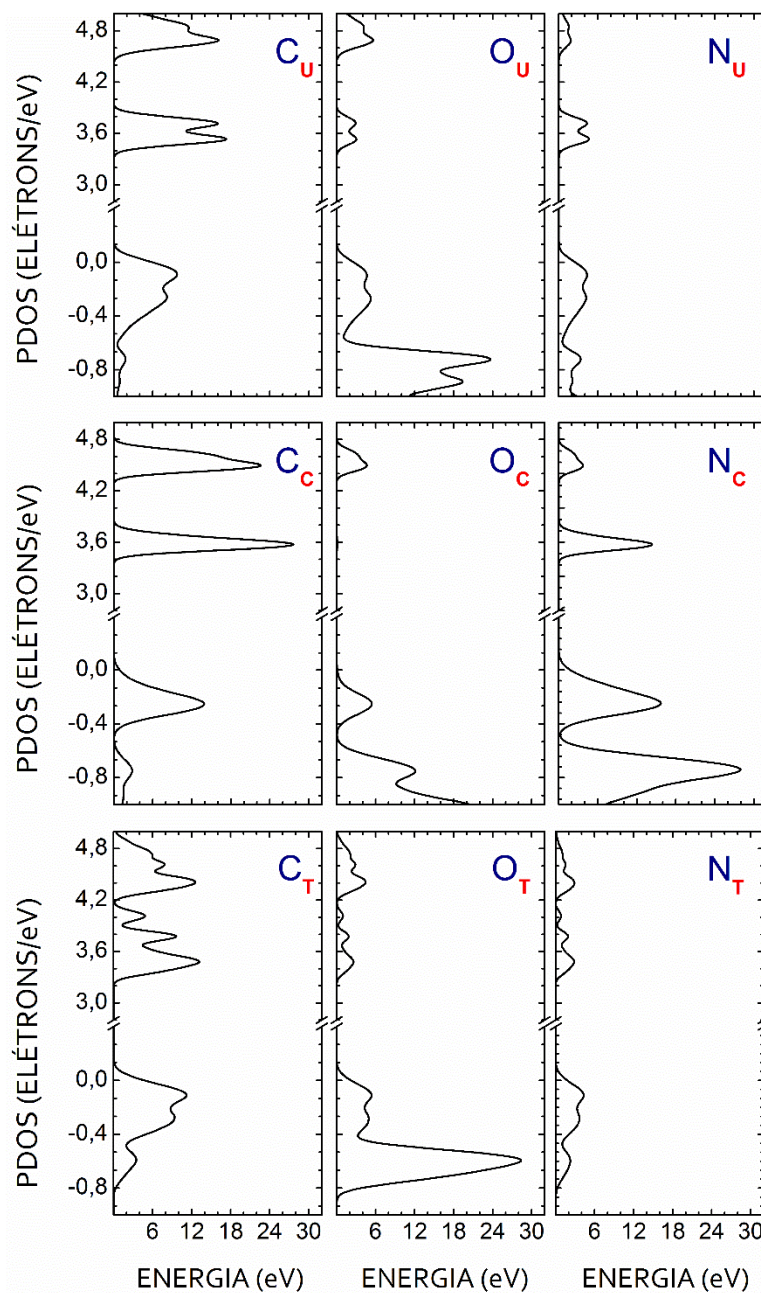


Figura 38 – Densidade de estados eletrônicos dos cristais anidro das bases nucleotídicas: uracila (U), citosina (C) e timina (T), sob o formalismo GGA+TS. Fonte: Autor.

## 6.4 Absorção Óptica

Os espectros de absorção do pó dos cristais das bases pirimidínicas nucleotídicas obtido neste trabalho são mostrados na figura abaixo.

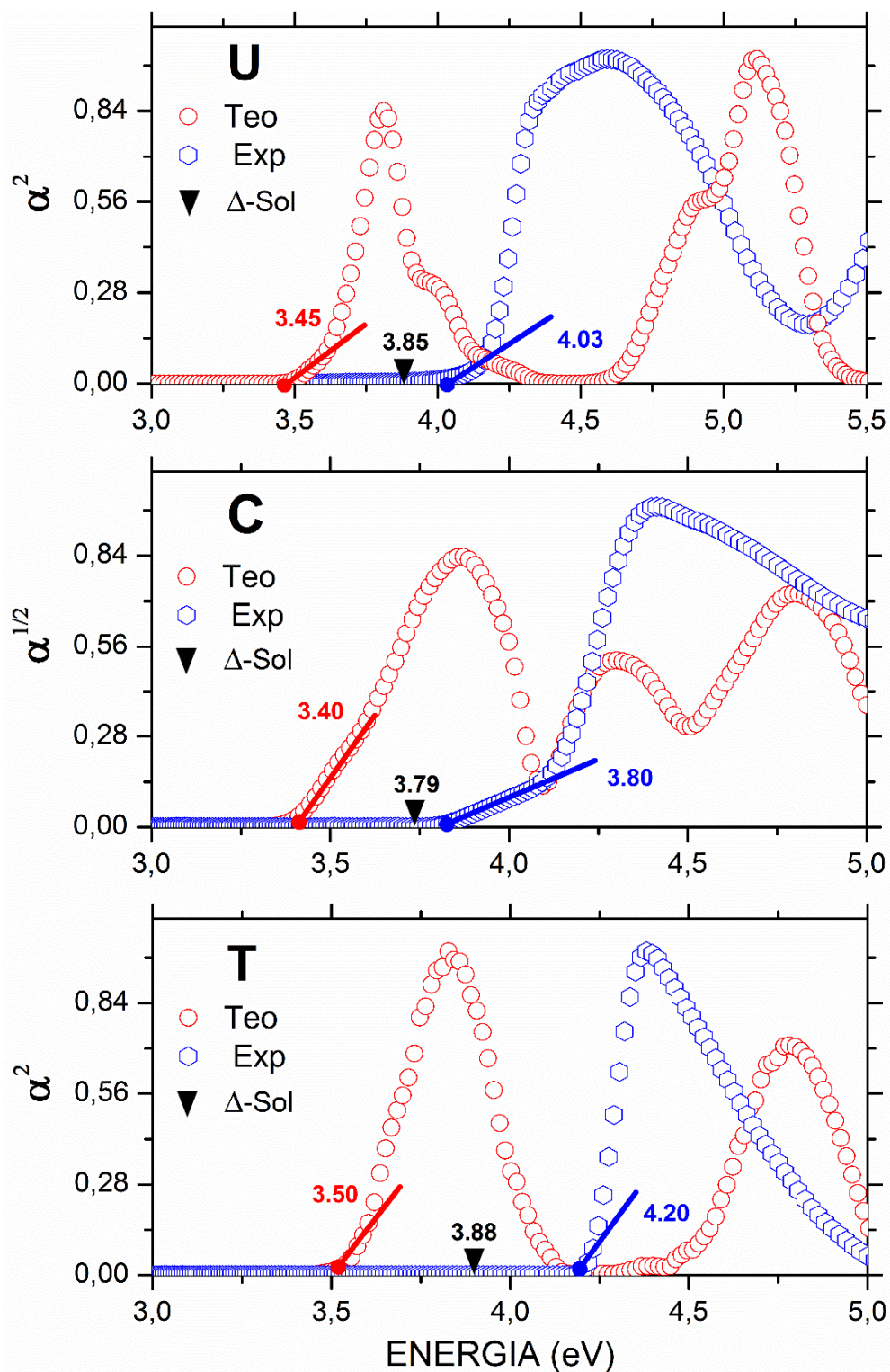


Figura 39 – Espectro de absorção óptica teórico (Teo) e experimental (Exp) e correção delta-Sol( $\Delta$ -Sol) nos cristais anidros das bases nucleotídicas: uracila (U), citosina (C) e timina (T). Fonte: Autor.

Na figura acima além dos espectros de absorção do pó (Exp), é mostrado também, os resultados obtidos no nível GGA+TS (830 eV), avaliados para amostra



policristalina. Podemos observar que todas as bases apresentam um máximo largo no intervalo de energia aproximado de 4,0 a 5,0 eV, na medida experimental; 3,0 eV a 4,0 eV na medida teórica; com o início mais abrupto para a uracila e timina, que possuem *gaps* indiretos, enquanto a citosina tem um início mais suave, sugerindo *gaps* de energia diretos. Neste ponto, é notável o acordo completo entre os cálculos teóricos GGA+TS e o experimento de absorção em relação à determinação dos tipos de *gaps* dos cristais.

Na correção Delta-Sol ( $\Delta$ -Sol), os resultados mostram um *gap* de 3,85 eV para a uracila, 3,80 eV para a citosina e 3,88 eV para a timina, o que fica mais próximo ainda dos resultados experimentais.

Podemos notar que os *gaps* de energia calculados para os cristais anidros da uracila, citosina e timina no nível GGA+TS (830 eV), apresentam diferenças comparadas com os *gaps* obtidos por absorção óptica de: -0,58 eV para a uracila; -0,33 eV para a citosina e -0,70 eV para a timina. Esses valores representam erros de -16 %, -8,19 %, -20 %, para a uracila, citosina e timina respectivamente. Considerando que os cálculos de DFT tipicamente subestimam *gaps* de energia por 50% [55], o resultado obtido está em boa concordância com o experimental. Dentro desta diferença, foi calculado a função dielétrica para os três cristais, para o caso de luz com polarização, em três direções diferentes, e para amostras policristalina.

## 6.5 Função Dielétrica

Nessa seção apresentamos a função dielétrica GGA+TS (830 eV) parte real e parte imaginária,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , dos cristais anidros das bases nucleotídicas: uracila (U), citosina (C) e timina (T).

A parte imaginária da função dielétrica é proporcional a absorção óptica. Vejamos, então, como se chega a essas partes: real e imaginária. Do eletromagnetismo sabe-se que a propagação de uma onda eletromagnética em um meio material é descrita pelo índice de refração complexo  $N$ ,

$$N = n + ik. \quad (6.1)$$

No vácuo,  $N$  é real e igual a 1. Para materiais transparentes, a parte imaginária é zero. Para materiais que não são transparentes, a parte imaginária está relacionada com o coeficiente de absorção  $\eta$ , dado por:

$$\eta = 2k\omega/c. \quad (6.2)$$

O coeficiente de absorção mede a fração de energia perdida pela onda quando esta atravessa uma unidade de comprimento do material, sendo derivada a partir da taxa de produção de calor pela luz na amostra. Já o coeficiente de reflexão, ou refletividade,  $R$ , pode ser encontrado por meio da relação:

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}. \quad (6.3)$$

É comum calcular a função dielétrica complexa  $\epsilon$  e então expressar as outras propriedades em termos dela. A relação entre  $\epsilon$  e  $N$  é dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2. \quad (6.4)$$

E, portanto,  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  e  $\epsilon_2 = 2nk$ . A parte imaginária da constante dielétrica é dada por:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^c \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^c - \hbar\omega). \quad (6.5)$$

Esta expressão nada mais é que uma aplicação da regra de ouro de Fermi para perturbações dependentes do tempo. O vetor  $\mathbf{u}$  define a polarização do campo elétrico incidente. As partes real e imaginária da função dielétrica estão ligadas entre si através de uma transformação de Kramers-Kronig:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (6.6)$$

Na Figura 40, tem-se a função dielétrica dos três cristais anidros, U, C e T. Foram consideradas as seguintes direção de polarização da luz incidente: 001, 010, 100, uma perpendicular e outra paralelo aos planos formados pelas moléculas dentro do cristal. Em geral a parte real da função dielétrica ( $\epsilon_1$ ) é mais sensível a polarização. As curvas da função dielétrica são bem estruturadas em todas as direções, porém,

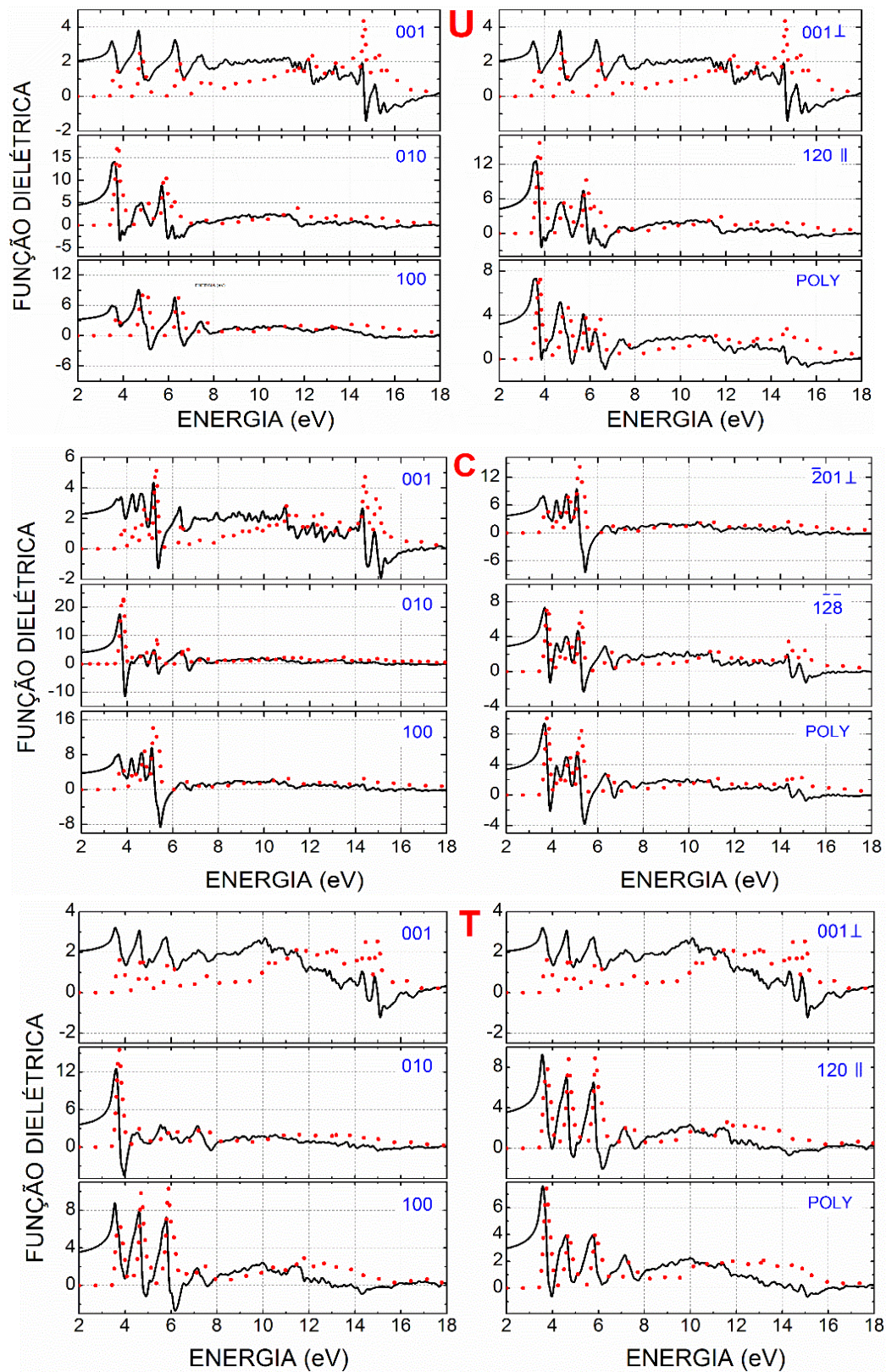


Figura 40 – Função dielétrica: parte real (linha sólida) e imaginária (linha pontilhada), calculadas usando o funcional GGA+TS, nos cristais anidros da uracila (U), citosina (C) e timina (T) nas direções de polarização da luz incidente 001, 010, 100, perpendicular e paralelo. As componentes da função dielétrica para o policristalino também são mostradas. Fonte: Autor.

apresentam um maior número de máximos e mínimos na direção 001 (direção dos planos formados na uracila e timina), para todas as três bases.

A amplitude das variações, tanto da parte real ( $\epsilon_1$ ) como da parte imaginária ( $\epsilon_2$ ) para os três materiais abordados aqui, é muito maior quando o campo elétrico vibra ao longo do plano 010. A segunda maior amplitude de variação aparece na direção do plano paralelo aos planos de empilhamentos das bases: (120) para a uracila, ( $1\bar{2}\bar{8}$ ) para a citosina e ( $\bar{5}41$ ) para a timina. As amplitudes de variação das partes real e imaginária da função dielétrica refletem a presença de um forte momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da onda.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram como as bases nucleotídicas nos cristais anidros, comportam-se com semicondutores de gap largo para elétrons se movimentando ao longo da direção de empilhamento, resultados que já tinham sido encontrados por Maia *et al.* [47], para a citosina e timina.

---

## 7 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

---

Nesta dissertação, foram realizados cálculos DFT a partir dos dados experimentais dos cristais anidros das bases do ADN/RNA (uracila, citosina e timina), usando as aproximações LDA, GGA (sem dispersão) e GGA+TS (com dispersão) para o funcional de troca e correlação com diferentes energias corte: 500, 830 e 1100 eV. Aproximações do pseudopotencial de norma conservada foram adotadas para descrever a interação coulombiana entre núcleos e elétrons nos procedimentos de otimizações geométricas, com o objetivo de verificar o comportamento das características estruturais da célula unitária de cada um dos cristais frente a variações das diferentes energias de cortes.

Os *gaps* de energia dos cristais abordados aqui, foram estimados a partir de medidas de absorção ópticas. Como era de se esperar, os *gaps* obtidos por meio de cálculos GGA+TS com energia de corte de 830 eV mostram valores menores do que as medidas experimentais: diferença teórico experimental de 0,58 eV para a uracila; 0,33 eV para a citosina e 0,70 eV para a timina. Também foi feita uma correção delta-sol para a obtenção de um novo valor do *gap* para essas três bases, sendo que esse não se encontra implementado no código CASTEP. Os resultados dessa correção se aproximam mais ainda dos resultados experimentais. Nessa correção a diferença teórico experimental ficou assim: 0,18 eV para a uracila; 0,01 eV para a citosina e 0,32 eV para a timina.

O funcional GGA+TS mostrou excelente concordância com o experimento na sua estimativa dos parâmetros de rede para os três cristais das bases de ADN/ARN. Considerando uma energia de corte comum de 830 eV, o funcional GGA+TS apresenta diferenças de volume para os cristais da uracila, da citosina e da timina relativas aos dados cristalográficos de  $-1,72\%$ ,  $-1,29\%$ ,  $-3,71\%$ , bem menos significava que os resultados LDA:  $-23,3\%$ ,  $-22,5\%$ ,  $-28,09\%$ , respectivamente.



Ainda foi possível concluir que o comportamento da energia da célula unitária em função do parâmetro de rede para os três cristais, sugerem que na direção  $c$ , eles são mais moles por causa das ligações de hidrogênios entre planos adjacentes das moléculas desses cristais.

Em relação aos comprimentos de ligações, observou-se que as medidas calculadas nos dois formalismos, LDA e GGA+TS, forneceram valores muito próximos das medidas experimentais para os comprimentos das ligações moleculares presentes na molécula da uracila, citosina e timina. Na uracila as únicas exceções foram os comprimentos das ligações covalentes de hidrogênios, as quais apresentaram as maiores variações registradas após os cálculos LDA GGA+TS, sendo que este último forneceu valores mais próximos dos experimentais. Essa diferença considerável nas ligações covalentes dos átomos de hidrogênios está associada com a precisão da posição destes átomos no cristal, de modo que não decorrem de um problema no cálculo, haja vista a compatibilidade entre os resultados deste trabalho e aqueles referentes aos dados experimentais. Já para a citosina, variações de até  $+0,020 \text{ \AA}$  (nos dois formalismo LDA e GGA+TS) em relação aos dados experimentais foram observadas para as ligações entre os átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio. No entanto, para aquelas envolvendo átomos de hidrogênio, exibiram variações de  $+0,180 \text{ \AA}$  (LDA) e  $+0,170 \text{ \AA}$  (GGA+TS). Essa diferença exagerada nos comprimentos das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio também foi observada nos resultados teóricos obtidos para os cristais anidro da uracila. Para o cristal da timina as ligações químicas covalentes apresentaram variações bem próximas dos valores experimentais: de  $-0,01 \text{ \AA}$  a  $+0,06 \text{ \AA}$ , no nível GGA+TS e de  $-0,05 \text{ \AA}$  a  $+0,04 \text{ \AA}$ , no nível LDA; porém, devido à ausência dos comprimentos das ligações covalentes envolvendo os átomos de hidrogênio, não foi possível fazer a comparação entre os dados teóricos e experimentais.

Com os cálculos da estrutura de banda de Kohn-Sham para os cristais uracila, citosina e timina foi possível determinas os *gaps*, primário e secundários. Na uracila o *gap* de energia principal foi determinado em  $3,45 \text{ eV}$ , resultado de uma transição indireto, entre o ponto  $\Gamma$  da banda de valência e o ponto  $\alpha$  (localizado a  $1/2$  da linha  $Z \rightarrow D$ ) da banda de condução. Também foi observado a presença de três *gaps*

secundários: dois indiretos com valores de 3,46 eV (entre  $\Gamma \rightarrow E$ ) e 3,47 eV (entre  $\Gamma \rightarrow C$ ); e um direto, bem próximo ao gap principal, com valor de 3,49 eV (entre  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ).

Quanto a contribuição na formação da banda de valência e condução, foi observado que ficou por conta dos orbitais  $2p$ , proveniente dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. A contribuição dos orbitais  $2s$ , vinda dos átomos de hidrogênio, apareceu de forma muito fraca no gráfico da densidade parcial de estados (PDOS).

Na citosina, o *gap* de energia principal, foi estimado em 3,47eV, resultado de uma transição direta  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  entre as bandas de valência e condução. A citosina diferentemente das outras duas bases, uracila e timina, não apresentaram *gap* secundários. As transições, entre a banda de valência e condução, têm características  $2p$  oriundas predominantemente dos átomos de carbono (condução) e nitrogênio (valência). Além disso, a dispersão dos estados eletrônicos de fronteira ainda foi maior na direção normal ao plano molecular do que na direção paralela ao longo das ligações de hidrogênio. Nas propriedades ópticas, a anisotropia observada está associada exclusivamente as intensidades dos picos, uma vez que a localização dos mesmos não muda para as diferentes polarizações consideradas.

Para a timina o *gap* de energia foi de 3,50 eV, com um mínimo global na banda de condução em um ponto intermediário do caminho  $Z \rightarrow D$ ,  $\alpha(-0,28 \ 0,00 \ 0,50)$  e um máximo global na banda de valência, em um ponto  $\beta(-0,33 \ 0,00 \ 0,33)$  que fica localizado entre  $D \rightarrow \Gamma$ ; e portanto, para a timina temos um *gap* indireto. Também foi observado mais quatro *gaps* secundários, um direto de valor 3,51 eV ( $Z \rightarrow D$ ) e três indiretos de valores 3,53 eV ( $E \rightarrow G$ ), 3,54 eV ( $G \rightarrow C$ ) e 3,55 eV ( $G \rightarrow Y$ ), respectivamente. As contribuições em ambas as bandas, valencia e condução, têm características  $2p$  oriundas predominantemente dos átomos de carbono (condução) e oxigênio (valência). Já a dispersão dos estados eletrônicos de fronteira, apresentou maior valor na direção paralela ao plano molecular do que na direção normal. Por fim, observou-se uma anisotropia nas propriedades ópticas – função dielétrica e absorção – em especial quando consideradas as polarizações nas direções (001), normal ao plano molecular e  $(\bar{5}41)$ , paralela ao plano molecular.

Finalmente, após a análise das propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas, feita para os cristais anidros da uracila, citosina e timina, nos permitem classifica-las

como semicondutores de gaps largos o que as faz fortes candidatas na aplicação tecnológica na fabricação de dispositivos eletrônicos.

### Perspectivas

- *Propriedades Vibracionais do Cristais*: Realizar medidas de espectroscopia Raman e Infravermelho e fazer estudos dos modos normais desses cristais, identificando aqueles que são ativos para medidas Raman e IR;

- *Guanina e Adenina*: Realizar a otimização de geometria e estudos para determinação das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais;

- *Hidratação dos Cristais*: Fazer um estudo das bases nucleotídicas em meio aquoso (hidratação dos cristais), já que todos esses apresentam duas formas: anidro e hidratado;

- *Transporte Eletrônico nos Cristais*: Fazer um estudo de modelos de transportes eletrônicos para condutividades eletrônicas nas bases.

---

# APÊNDICE A – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

## A.1 Mecânica Quântica

Em mecânica quântica, a equação fundamental que descreve os estados de um sistema dinâmico é a equação de Schrödinger, formulada no final de 1925 e publicado em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger [70-71]. Essa é dada por

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{(r,t)}}{\partial t} = \hat{H} \psi_{(r,t)} \quad (\text{A.1})$$

onde  $\psi_{(r,t)}$ <sup>2)</sup> é a função de onda total, dependente das coordenadas de espaço e tempo para todas as partículas presentes no sistema. O  $\hat{H}$ <sup>3)</sup> é o hamiltoniano do sistema, que contém todas as contribuições de energia envolvidas, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{eff} \quad (\text{A.2})$$

onde  $\hat{T}$  é o operador energia cinética do sistema e  $\hat{V}_{eff}$  é o operador de energia potencial efetiva sentida pelo sistema. Para problemas envolvendo potenciais independentes do tempo, podemos separar as variáveis espaciais e temporais de modo que pode ser escrito como:

$$\psi = R_{(r)} \Phi_{(t)} \quad (\text{A.3})$$

---

<sup>2</sup> Aqui usaremos as letras negritas nas formulas para especificar vetores, assim em vez de usar  $\psi_{(\vec{r},t)}$  usaremos  $\psi_{(r,t)}$ .

<sup>3</sup> Essa notação será sempre usada quando estivermos nos referindo a operadores.

que nos leva a uma solução geral da equação de Schrödinger do tipo

$$\psi_{(r,t)} = \psi_{(r)} \cdot \exp\left(-\frac{Et}{\hbar}\right) \quad (\text{A.4})$$

que nos leva a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi_{(r)} = E\psi_{(r)} \quad (\text{A.5})$$

A solução da equação acima fornece um conjunto completo de informações sobre um dado sistema de partículas a nível quântico. Porém esta equação pode ser resolvida analiticamente apenas para sistemas simples, com uma ou duas partículas como é o caso do átomo de hidrogênio. Quando tratamos de sistemas com um maior número de partículas, temos a necessidade de usar métodos numéricos de aproximação para obter soluções da equação de Schroedinger dada à impossibilidade de se resolver analiticamente sistemas multe eletrônico.

## A.2 O Hamiltoniano Eletrônico

O hamiltoniano eletrônico para um sistema contendo  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, localizados, respectivamente, pelos vetores  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{R}_I$ , é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j=j+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_I^M \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \sum_I^M \sum_{J=J+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

(A.6)

onde  $M_I$  é a razão da massa do núcleo pela massa do elétron em unidades atômicas, e  $Z_I$  é o número atômico do núcleo  $I$ , [82]. Os operadores  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_I^2$  envolvem a diferenciação com respeito as coordenadas do elétron  $i$  e do núcleo  $I$ . O sistema de coordenadas moleculares é mostrado na figura abaixo

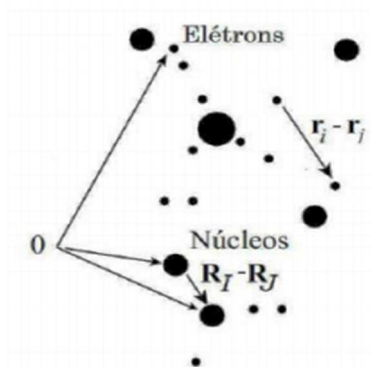


Figura 41 – Sistema de coordenadas moleculares.  $i, j$  = elétrons e  $I, J$  = núcleos. Fonte [100].

O hamiltoniano da equação pode ser escrito como função da soma do termo cinético com 4 outros termos potenciais,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (\text{A.7})$$

onde,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 \rightarrow \text{Energia cinética dos elétrons;}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_i^N \sum_{j=j+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \rightarrow \text{Repulsão coulombiana entre os elétrons;}$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_I^M \frac{\nabla_I^2}{M_I} \rightarrow \text{Energia cinética nuclear;}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_I^M \sum_{J=J+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \rightarrow \text{Repulsão coulombiana nuclear;}$$

$$\hat{V}_{e-N} = -\sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \rightarrow \text{Atração coulombiana entre elétrons e núcleo.}$$

Desejamos encontrar a solução completa para o sistema acoplado de núcleos e elétrons. Utilizando o hamiltoniano da equação (A.6) em (A.5), teremos então

$$\hat{H}\psi_{(r,R)} = E\psi_{(r,R)} \quad (\text{A.8})$$

onde evidenciamos as coordenadas espaciais dos elétrons ( $\mathbf{r}$ ) e ( $\mathbf{R}$ ). Porém, é impossível resolvermos analiticamente este problema de muitos corpos. Então a seguir descreveremos métodos aproximativos que tornam possível a solução desta equação.

### A.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Foi um dos primeiros métodos de aproximação desenvolvidos para simplificar a equação de Schroedinger e é o centro da química quântica. Este método de aproximação consiste em desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e parte do fato de que a energia cinética dos núcleos é muito menor do que a energia cinética dos elétrons, pois os núcleos possuem uma massa cerca de 3000 vezes superior à massa dos elétrons e consequentemente o movimento dos mesmos é mais lento do que o movimento dos elétrons. Sendo os elétrons bem mais rápidos do que os

núcleos, pode-se obter bons resultados considerando que os elétrons em uma molécula se movimentam em um campo elétrico devido a uma carga pontual fixa, ou seja, considera-se que o núcleo permanece em uma posição fixa.

Na aproximação de Bohr-Oppenheimer o termo de contribuição da energia cinética dos núcleos na equação (A.6) pode ser desconsiderado, pois sua contribuição é muito pequena comparada a contribuição da energia cinética dos elétrons e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado como uma constante. Logo o hamiltoniano dado na equação (A.6) pode ser escrito na forma compacta,

$$\hat{H}_T = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (\text{A.9})$$

Onde:  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}$ , é denominado hamiltoniano eletrônico.

Uma das propriedades do  $\hat{H}_e$  é que ele comuta com o vetor  $\mathbf{R}$

$$[\hat{H}_e, \mathbf{R}] = 0 \quad (\text{A.10})$$

isto é, os autovalores de  $\hat{H}_e$  podem ser determinados para particulares posições nucleares, isto é,

$$\hat{H}_e \chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = \varepsilon_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (\text{A.11})$$

sendo  $\chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R})$  a autofunção do estado eletrônico e  $\varepsilon_m(\mathbf{R})$  a respectiva auto-energia eletrônica.

Considerando os núcleos fixos, o termo de repulsão nuclear se torna uma constante que pode ser adicionada a energia total  $E_m$ , e será dada por

$$E_m(\mathbf{R}) = \varepsilon_m + \sum_I^M \sum_{J=J+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{A.12})$$

A energia total  $E_m$  é uma função que constitui o potencial para o movimento nuclear. A figura abaixo ilustra o comportamento típico de  $E_m(\mathbf{R})$  para uma molécula diatômica, onde  $\mathbf{R}_0$  é a distância de equilíbrio e  $E_m(\mathbf{R}_0)$  é a energia de ligação.

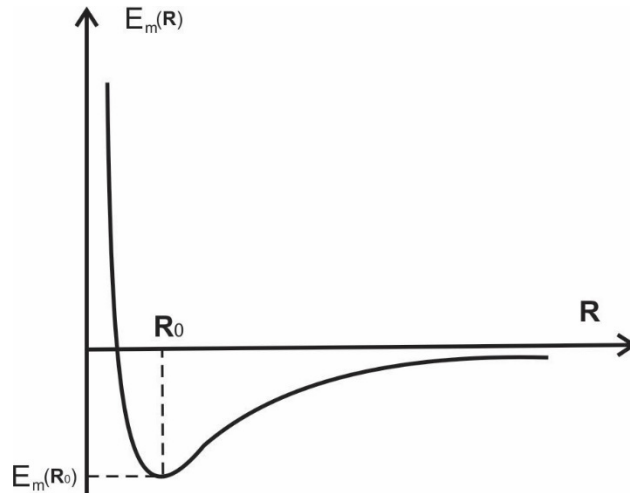


Figura 42 – Curva de potencial para um estado eletrônico  $m$  de um sistema diatômico. Fonte [83].

Para moléculas poliatômicas a curva potencial se torna uma hiper-superfície multidimensional [73-74]. Então, na aproximação de Born-Oppenheimer, o núcleo se move em uma superfície de energia potencial obtida pela resolução do problema eletrônico.

De acordo com a eq. (A.11), o estado eletrônico e a respectiva energia dependem parametricamente de  $\mathbf{R}$ . Assim é possível expandir, usando o conjunto completo de autofunções de  $\hat{H}_e$ , a função de onda, que representa o estado do sistema, sob a forma

$$\psi_{(r,\mathbf{R})} = \sum \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (\text{A.13})$$

Onde  $\phi_m$  são os coeficientes da expressão dependentes explicitamente de  $\mathbf{R}$ .

Para moléculas poliatômicas a curva potencial se torna uma hipersuperfície multidimensional [84]. Então, na aproximação de Born-Oppenheimer, o núcleo se



move em uma superfície de energia potencial obtida pela resolução do problema eletrônico.

Agora devemos encontrar as equações que esses coeficientes devem satisfazer. Para isso, vamos substituir a eq. (A.13) na eq. (A.4) e conhecendo a eq. (A.11), obtemos

$$\sum_m \{ [\hat{T}_N + (E_m(\mathbf{R}) - E)] \cdot (\phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R})) \} = 0 \quad (\text{A.14})$$

Realizando as devidas modificações no primeiro termo dessa última equação e multiplicando pela esquerda por  $\chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R})$  e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas, temos como resultado

$$-\frac{1}{2} \sum_I \left[ \frac{\nabla_I^2}{M_I} \phi_n(\mathbf{R}) \right] + [(E_n(\mathbf{R}) - E)] \cdot [\phi_n(\mathbf{R})] = \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla_I) \phi_m(\mathbf{R}) \quad (\text{A.15})$$

onde como já foi explicitado,  $E_n$  é a energia total e o  $E$  é a energia que representa o autovalor na equação de Schrödinger.

Reagrupando os termos,

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} \phi_n(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) - E \right] \phi_n(\mathbf{R}) = \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla_I) \phi_m(\mathbf{R}) \quad (\text{A.16})$$

onde  $C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla_I) = \sum_I \frac{1}{M_I} [A_{nm}^{(I)} \nabla_I + B_{nm}^{(I)}]$ , com:

$$A_{nm}^{(I)} = \int \chi_n^* (\nabla_I \chi_m) d^3r, \quad (\text{A.17})$$

$$B_{nm}^{(I)} = \frac{1}{2} \int \chi_n^* (\nabla_I^2 \chi_m) d^3r. \quad (\text{A.18})$$

Os  $C_{nm}$  são termos que acoplam diferentes estados eletrônicos e sua análise permite determinar as condições de validade da aproximação Born-Oppenheimer.

Usando a aproximação adiabática vamos considerar que todos os elementos fora da diagonal principal de  $C_{nm}$  (termos não adiabáticos) são nulos. O que nos permite reescrever a Eq. (A.13) da seguinte forma

$$\psi_{(r,R)} = \phi_m(\mathbf{R})\chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (\text{A.19})$$

que reflete a separação da função de onda em uma parte eletrônica e outra nuclear.

A teoria de Born-Oppenheimer considera que todos os elementos de  $C_{nm}$  são nulos, restando assim da eq. (A.16)

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + E_n(\mathbf{R}) \right] \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_m(\mathbf{R}) \quad (\text{A.20})$$

ou

$$\hat{H}_N \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_m(\mathbf{R}) \quad (\text{A.21})$$

onde agora o  $\hat{H}$  é o hamiltoniano nuclear fica dado por,

$$\hat{H}_N = \left[ -\frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + E_n(\mathbf{R}) \right] \quad (\text{A.22})$$

Com isso, o movimento nuclear ocorre em um potencial efetivo que é a energia eletrônica  $E_n(\mathbf{R})$  dada pela eq. (A.12). Resumindo, a aproximação de Born-Oppenheimer tem como consequência a separação da equação de Schrödinger em uma equação eletrônica e uma equação nuclear dadas por

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}] \chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (\text{A.23})$$

e

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})] \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) \quad (\text{A.24})$$

respectivamente. Portanto, essa aproximação é válida sempre que o acoplamento entre diferentes estados for fraco ( $C_{nm} = 0$ ) [84], ou seja, quando a eq. (A.19) não é verificada, a aproximação de Born-Oppenheimer se torna inválida.

Com tudo isso demonstrado nossa foco agora será em resolver apenas o problema eletrônico, e por isso a partir de desse ponto deixaremos de lado o índice “e” para indicar o hamiltoniano eletrônico e o denotaremos apenas de  $\hat{H}$ , assim como a função de onda eletrônica total que será descrita por  $\Psi$ .

## A.4 Orbitais e Determinante de Slater

### A.4.1 Orbitais e Determinante de Slater

A teoria do orbital molecular pressupõe a existência de uma função de estado para cada elétron e a combinação linear destas, forma a função de estado total de  $N$  elétrons. Seja  $\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_i(x, y, z)$  a função orbital espacial, onde  $(x, y, z)$  representam as coordenadas eletrônicas. De maneira geral, assume-se que esses orbitais são ortonormais e formam um conjunto completo. Para que isso seja verdade, deveria haver um número infinito dessas funções, entretanto, na prática existe apenas um conjunto finito de orbitais  $\{\psi_i | i = 1, 2, 3, \dots, k\}$ , que satisfazem essa condição de ortonormalidade [81]. De fato, temos uma limitação na exatidão dos resultados a uma determinada região do espaço completo.

Para uma completa descrição do elétron, é necessário especificar a coordenada spin. O conjunto completo que descreve o spin consiste de duas funções ortonormais  $\alpha$  e  $\beta$ , isto é, spin “up” ( $\uparrow$ ) e spin “down” ( $\downarrow$ ), respectivamente [81]. A função de onda que descreve a distribuição espacial e o spin de um elétron é chamada de spin-orbital molecular, definido por:

$$\chi(X) = \begin{cases} \psi(r) \alpha(\omega) \\ \psi(r) \beta(\omega) \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

onde  $X = [x, y, z]$ , indica tanto as coordenadas de espaço quanto as de spin.

Dado um conjunto de  $k$  orbitais espaciais, nós teremos um conjunto de  $2k$  spin-orbitais, da forma:

$$\begin{cases} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i(r) \alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(r) \beta(\omega) \end{cases}; \quad i = 1, 2, 3, \dots, k \quad (\text{A.26})$$

Se os orbitais espaciais são ortonormais, os orbitais-spin moleculares também satisfazem as condições de ortonormalidade,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.27})$$

### A.4.2 Produto Hatree

Na seção anterior vimos que uma função orbital-spin descreve um único elétron de maneira apropriada, vamos agora considerar a função de onda para o caso de N elétrons. Vamos considerar o caso hipotético de N elétrons que não interagem entre si, com hamiltoniano dado na seguinte forma:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (\text{A.28})$$

Onde os  $\hat{h}(i)$  é o operador que descreve a energia cinética e potencial do  $i$ -ésimo elétron.

As funções orbital-spin molecular satisfazem a seguinte equação de autovalor para o hamiltoniano  $\hat{h}(i)$ :

$$\hat{h}(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i(\mathbf{x}_i)\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad (\text{A.29})$$

Agora o objetivo é encontrar as autofunções correspondentes para o hamiltoniano total  $\hat{H}$ . Como este operador é a soma dos hamiltonianos de um elétron, a função de onda será o produto das funções de onda de cada elétron. Assim teremos,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2), \dots, \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (\text{A.30})$$

tal função de onda multieletrônica é denominada produto de *Hatree*. O autovalor  $E$ , é simplesmente a soma das energias de cada orbital-spin  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_k$ .

O produto de *Hatree*, não é correlacionado, pois

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (\text{A.31})$$

é a probabilidade de encontramos os  $n$  elétrons nos  $d\mathbf{x}_N$  centrados em  $\mathbf{x}_N$ . Para termos o produto das probabilidades, basta substituir o produto de *Hertree*, eq. (A.30), na equação acima,

$$|\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2, \dots, |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N \quad (\text{A.32})$$

Dessa forma temos a probabilidade, quando usamos o produto *Hatree* como função de onda [81], de encontrarmos cada  $n$  (1,2,3, ...) elétron em um dado espaço independe da posição individual dos outros elétrons. No entanto, devido a repulsão coulombiana instantânea entre essas partículas, isso não é verdade. Assim fica claro que o movimento dos elétrons é explicitamente correlacionado.

O que acabamos de ver é que o produto de *Hatree*, escrito na eq. (A.29), assume que os elétrons são independentes. Além de descrever um estado específico para cada elétron, considerando desta forma que as partículas são distinguíveis. Contudo, isso é algo impossível de ser observado na mecânica quântica.

#### A.4.2 Determinante de Slater

Na seção acima mostrou-se que a função de onda descrita pelo produto de Hatree não é fisicamente aceita, isto porque ela não atende as condições ser antissimétrica em relação a permutação de quaisquer par de elétrons. No entanto, sempre que temos que tratar um sistema de elétrons independentes, consideramos isto apenas de maneira clássica, o que não pode ser estendido para a prática, pois na pratica eles devem estar sujeitos a um campo médio resultantes das interações entre si. Ao consideramos sistemas com funções de onda antissimétrica a correlação quântica é considerada [86].

Para um sistema de  $N$  elétrons a função de onda será a sobreposição de todas as possíveis permutações de pares de elétrons, com a condição de que cada troca de dois elétrons a função deve mudar de sinal, ou seja,

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, \dots, x_N) \quad (\text{A.33})$$

As funções de onda antissimétricas podem ser construídas por meio de um determinante de Slater,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_1(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(x_1) & \chi_N(x_2) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{A.34})$$

onde o fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ , é o fator de normalização.

## A.5 Teoria do Funcional da Densidade

Proposta na década de 60 a teoria do funcional da densidade - DFT, do inglês *Density Functional Theory*, foi proposta com intuito de resolver problemas multieletrônicos com o conceito de densidade eletrônica em vez do conceito de função de ondas. Como já foi vista nas seções anteriores a função de onda para  $N$  elétrons tem a dependências das  $3n$  coordenadas e mais umas de spin, ( $x, y, z$  e um spin  $up$ , por exemplo), já a densidade eletrônica depende apenas de três [75-76]. Com a redução do número de variáveis de integração ganhamos uma redução no custo computacional e vantagens em relação ao método tradicional de cálculos *ab initio*. Após vários modelos serem propostos – Drude, Drude-Sommerfeld, Thomas-Fermi, Thomas-Fermi-Dirac – e aperfeiçoados, o de Thomas-Fermi foi o mais aceito, pois se utiliza de argumentos estatísticos para aproximar a distribuição de energias de um gás de elétrons e desenvolver o funcional da energia total do sistema usando a densidade eletrônica. Esse modelo foi, em seguida, melhorado para incluir a energia de troca para um gás de elétrons obtida por Dirac.

### A.5.1 Densidade eletrônica

De acordo com o modelo mais aceito de átomo, sabemos que cargas negativas se acomodam em um espaço tridimensional ao redor do núcleo dos átomos. A distribuição eletrônica no espaço real é uma grandeza física observável conhecida como densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Na mecânica quântica, um sistema multieletrônico contendo  $N$  elétrons, essa densidade eletrônica é dado por,

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle = N \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{A.35})$$

A equação acima determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons dentro de um volume infinitesimal centrado em  $\mathbf{r}$  e com coordenada arbitrária de spin, pois as cargas negativas se acomodam em um espaço tridimensional ao redor dos átomos e moléculas. Para os outros  $(N - 1)$  elétrons desse estado representados por possuem tanto as coordenadas de posição como de spin arbitrárias. Deve-se observar que esta função é sempre positiva e depende apenas das três coordenadas espaciais,  $x, y$  e  $z$ , de modo que a integral sobre todos os  $\rho(\mathbf{r})$  fornece o número total de elétrons  $N$ .

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.36})$$

O modelo proposto por Thomas-Fermi, foi aperfeiçoado para incluir energia de troca para um gás de elétrons desenvolvida por Dirac. O funcional da energia ( $E$ ) de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) é dado por:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int [\rho(r)]^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 - C_x \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (\text{A.37})$$

com

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad e \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Na Eq. (A.37) os quatro termos da direita, correspondem, respectivamente, à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb e à energia de troca,  $\rho$  a densidade eletrônica e  $\mathbf{r}$  a coordenada espacial.

O uso da densidade eletrônica –  $\rho(r)$  – como variável básica foi consolidado com a publicação de dois teoremas por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em um artigo intitulado “*Inhomogeneous Electron Gas*” que apresenta como alicerces os dois teoremas fundamentais da DFT [77-78]. A partir do formalismo de Hohenberg e Kohn, conceitos importantes na descrição química, tais como: potencial químico, maciez e dureza química, além dos princípios dos ácidos e bases duros e macios, de Pearson, e o da equalização da eletronegatividade, de Sanderson, podem ser calculados, em princípio, de modo exato. Em 1965, Kohn e Sham [90] propuseram uma forma de aproximar o funcional energia eletrônica – o método KS – que permitiu a implementação prática de cálculos DFT.

O desenvolvimento da metodologia computacional para fazer cálculos no formalismo da teoria do funcional da densidade leva a equações matemáticas semelhantes às equações Hartree-Fock-Roothan. Porém, apesar da semelhança, os resultados de cálculos DFT incorporam a correlação eletrônica em certa medida (por conta da inexatidão dos funcionais).

## A.5.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

### Primeiro Teorema

O potencial externo  $U(\mathbf{r})$  é, a menos de uma constante, um funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ ; uma vez que  $U(\mathbf{r})$  determina  $\hat{H}$ , vemos que o estado fundamental completo de muitas partículas é um funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ .

**Demonstração:** Para um sistema de N elétrons o operador hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (\text{A.38})$$

Onde

$\hat{T}$  → Representa a energia cinética de todos os elétrons;

$\hat{U}$  → Representa a energia de interação elétron-elétron;

$\hat{V}$  → Representa o potencial externo.

O potencial externo relacionado,  $\hat{V}$ , normalmente é devido às cargas dos núcleos,  $Z_A$ :

$$\hat{V} = -\sum_i^N \sum_l^M \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.39})$$

onde estamos admitindo uma função  $\psi_0$  para o estado fundamental com energia correspondente dada por  $\psi_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ . Agora utilizando a eq. (A.38) podemos explicitar a essa última equação de forma que ela fique em função da densidade do funcional eletrônico  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A.40})$$

Para provar esse teorema, vamos admitir um outro estado fundamental  $\psi_0'$  associado a um novo potencial  $\hat{V}'$ , com  $\hat{V}' \neq \hat{V}$ . Partindo do pressuposto de que até mesmo diferentes potenciais levam a mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , teremos então que

$$\langle \psi_0' | \hat{V}' | \psi_0' \rangle = \int \rho'(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A.41})$$



Agora utilizando o teorema variacional para a energia do estado fundamental  $E_0$ ,

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi'_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.42})$$

ou

$$E_0 < \langle \psi'_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.43})$$

↓

$$E_0 < \langle \psi'_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | \hat{V} + \hat{V}' | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.44})$$

↓

$$E_0 < E'_0 + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A.45})$$

De forma análoga teremos para o  $E'_0$ ,

$$E'_0 < E_0 + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A.46})$$

Somando as equações. (A.45) e (A.46), obtemos:

$$E + E' < E' + E \quad (\text{A.47})$$

que é claramente um absurdo. Porém, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, garante que potenciais diferentes não podem gerar a mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , pois existe a relação de unicidade entre a função de onda do estado fundamental e a densidade eletrônica correspondente. Mas, sabemos que em mecânica quântica, é possível caracterizar um observável físico designado pelo operador  $\hat{O}$  por meio da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , da seguinte forma,

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.48})$$

■

Segundo Teorema:

O funcional da energia do estado fundamental,  $E_0(\rho)$  é minimizado se e somente se  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade exata para o estado fundamental, ou seja, a energia do estado fundamental é um mínimo global para este funcional.

**Demonstração:** O segundo teorema de Hohenberg-Kohn pode ser demonstrado com base no princípio variacional. Seja a existência de uma densidade tentativa  $\rho'(\mathbf{r})$  para o problema de interesse com hamiltoniano  $\hat{H}$ . O que caracteriza este operador é o potencial externo. Portanto, podemos separar a energia total em uma parte característica do sistema a ser tratado e uma parte que é comum a todos os sistemas, ou seja,

$$E[\rho'] = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle \quad (\text{A.49})$$

ou

$$E[\rho'] = F[\rho'] + \int \rho'(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.50})$$

em que o  $F[\rho']$  é um funcional universal válido para todo sistema coulombiano.

Pelo princípio variacional temos

$$\langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle > \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle \quad (\text{A.51})$$

onde  $\psi_0$  é a função de onda do estado fundamental, gerada por uma densidade eletrônica correspondente  $\rho(\mathbf{r})$ , enquanto  $\psi'$  é uma função de onda não estacionária que determinada por  $\rho'$ . Então, a Eq. (A.51) fica

$$F[\rho'] + \int \rho'(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} > F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.52})$$

ou

$$E[\rho'] > E_0[\rho] . \quad (\text{A.53})$$

■

Com a prova dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn assegura-se que todas as propriedades de um sistema definido por um potencial externo  $v(\mathbf{r})$  são determinadas pela densidade do estado fundamental. Ao fixarmos a relação unívoca entre o potencial externo e a função  $\rho$  asseguramos tratar de problemas não degenerados e a densidade eletrônica é dita  $v$ -representável. Seguindo essa condição, o funcional de energia total atinge seu mínimo se, e somente se, a densidade tentativa  $\rho'$  for igual a densidade exata do estado fundamental. A questão que surge é se podemos estender a teoria para problemas com estados degenerados e se qualquer função  $\rho'$  poderá então ser usada. Para contornar esse problema Walter Kohn e Lu J. Sham desenvolveram uma metodologia para calcular, por meio de uma aproximação, e conseqüentemente. Eles mostraram formalmente como é possível reescrever o problema multieletrônico usando um conjunto de equações autoconsistentes para um elétron. Esse teorema ficou conhecido como os teoremas de Hohenberg-Kohn.

### A.5.3 A Formulação de Kohn-Sham

Essa formulação surgiu com a necessidade da explicação exata do funcional universal  $F[\rho]$ , proposta no teorema de Hohenberg-Kohn. A energia do estado fundamento, de um sistema multieletrônico, é obtida minimizando o funcional de energia dado pela eq. (A.50). Na equação citada o funcional  $F[\rho]$  do sistema descrito, contém todas as informações relativas as interações eletrostáticas e energias dos elétrons do sistema,

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle \quad (\text{A.54})$$

Separaremos o funcional universal  $F[\rho]$  de acordo com suas interações coulombianas clássica, temos:

$$F[\rho] = J[\rho] + T[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (\text{A.55})$$

onde os termos acima significam,

$$\left\{ \begin{array}{l} J[\rho] \rightarrow \text{Repulsão coulombiana clássica de todos os elétrons;} \\ T[\rho] \rightarrow \text{Energia cinética individual;} \\ E_{ncl}[\rho] \rightarrow \text{Energias de troca correlação + Energia de auto interação.} \end{array} \right.$$

Destes termos, somente  $J[\rho]$  é conhecido,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (\text{A.56})$$

ficando assim, as duas outras contribuições com sua forma explicita, um mistério.

O modelo desenvolvido por Kohn-Sham, em 1965, para explicar a forma explicita dos termos desconhecidos na eq. (A.55), é constituído de um sistema auxiliar, onde os elétrons não interagissem. De forma geral, a função de onda para este sistema fictício difere da função de onda real do sistema [75-79]. Entretanto, admitiu-se que o problema de elétrons não interagentes fosse construído de tal maneira que a densidade eletrônica que o representa seja a mesma que a real. Portanto, consideremos o sistema de elétrons não-interagentes com hamiltoniano descrito pela Eq. (A.29)

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^{KS}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS} \quad (\text{A.57})$$

onde  $v^{KS}$  refere-se a um potencial efetivo (potencial de Kohn-Sham) sobre os elétrons do sistema fictício. Os resultados obtidos para tal problema (discutidos na seção A.4.2) mostram que a função de onda que descreve o comportamento de todos os elétrons desse sistema será exatamente um determinante de Slater dado pela Eq. (A.34), isto é,

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \chi_2^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_1) & \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{A.58})$$

onde os  $\chi_i^{KS}$  são os orbitais de spin de Kohn-Sham. As partes espaciais,  $\psi_i^{KS}$ , de cada orbital spin, são autofunções associadas aos N autovalores do hamiltoniano eletrônico de um elétron

$$\hat{h}_i^{KS} \psi_i^{KS} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^{KS}(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (\text{A.59})$$

Quando não há interação no sistema, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser calculadas explicitamente como

$$T^{KS}[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad (\text{A.60})$$

$$\rho^{KS} = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (\text{A.61})$$

a conexão do sistema auxiliar acima, com o real, está na escolha do potencial efetivo,  $v^{KS}$ , tal que a densidade  $\rho^{KS}$  seja igual a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes,  $\rho_0$ . Ora, Khon e Sham perceberam que não conseguiriam resolver o hamiltoniano para elétrons interagentes de maneira exata. No entanto, era possível reescrever o funcional universal de Hohenberg-Kohn,  $F[\rho]$ , da seguinte forma:

$$F[\rho] = J[\rho] + T^{KS}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.62})$$

com

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T^{KS}[\rho]) + E_{ncl} = T_R[\rho] + E_{ncl}. \quad (\text{A.63})$$

O termo acima é composto pela parte residual da energia cinética,  $T_R$ , a qual não estão incluída em  $T^{KS}$ , adicionada as contribuições eletrostáticas não clássicas. A expressão para a energia total de acordo com a separação descrita na Eq. (A.62) é

$$E[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T^{KS}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.64})$$

Novamente, para minimizarmos o funcional de energia, a densidade  $\rho$  deve satisfazer o princípio estacionário  $\delta E[\rho] = 0$ , sujeita a condições de vínculo  $\int \rho(\mathbf{r}) - N = 0$ , ou seja,

$$\delta \left\{ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T^{KS}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{A.65})$$

com as devidas simplificações, obtemos

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T^{KS}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho[\mathbf{r}']}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{A.66})$$

Escrevendo a energia cinética como  $T^{KS} = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  e definindo o potencial de correlação de troca  $v_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho}$ , substituindo na equação anterior, temos

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{XC}[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho[\mathbf{r}']}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathbf{v}(\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r}' = 0 \quad (\text{A.67})$$

ou

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} - \mu \right\} d\mathbf{r}' = 0 \quad (\text{A.68})$$

A solução desta equação satisfazendo tanto a conservação dos N elétrons do sistema, quanto A.61 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right) \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.70})$$

comparando a equação acima com eq.(A.57), quando  $v_{eff} = v^{KS}$ , resolveremos o hamiltoniano de um elétron, cujo potencial efetivo representa a interação exata de todos os outros elétrons do sistema. Então teremos

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.71})$$

$$\hat{h}^{KS} \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.72})$$

Essa expressão é conhecida como a equação de Kohn-Sham e a solução deve ser obtida de maneira auto consistente.

A seguir é apresentado o esquema de Kohn-Sham; nesse a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem é gerada a partir da solução de um problema auxiliar do sistema que não interage, definido para fornecer a mesma densidade do estado fundamental [75-80].

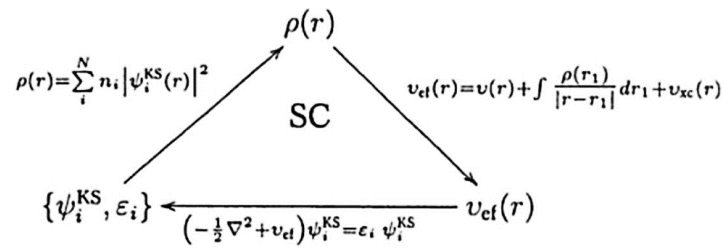


Figura 43 – Procedimento autoconsistente. Fonte [86].

## A.6 Funcionais de Troca e Correlação

### A.6.1 Aproximação Local da Densidade

No mesmo artigo em que apresentaram seus resultados, Kohn e Sham, também mencionaram o fato de que os elétrons em um sólido podem ser considerados em muitas situações como um gás aproximadamente homogêneo. No limite de um gás de elétrons homogêneo, sabe-se que os efeitos de troca e correlação são locais. Portanto, Kohn e Sham propuseram uma aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* – LDA) para o funcional de troca e correlação, em que a forma da energia de troca e correlação em um sólido é obtida pela integração em todo o espaço da densidade de energia de troca e correlação  $E_{XC}$  de um gás de elétrons homogêneo avaliada usando-se o valor da densidade eletrônica local:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.73})$$

ou seja, eles mostraram que a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  varia suavemente com a posição, dessa forma, a energia de troca e correlação de um elétron em um dado ponto depende da densidade eletrônica nesse ponto, que por sua vez, depende da densidade eletrônica em todos os pontos do espaço.

O potencial pode ser escrito como

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.74})$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \delta\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.75})$$

Separaremos, agora, o termo de troca e correlação,  $\varepsilon_{XC}$ , em duas partes, um termo de troca,  $\varepsilon_X$ , e outro de correlação,  $\varepsilon_C$  de modo que podemos escrevê-lo na forma

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.76})$$

Logo podemos reescrever a eq. (A73), como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \} d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.77})$$

O termo de troca e correlação,  $\varepsilon_{XC}$ , pode ser calculada exatamente para a parte de troca e numericamente para a parte de correlação (usando métodos de Monte Carlo). Diferentes parametrizações para  $\varepsilon_{XC}$  são incorporadas nos diferentes códigos DFT. Embora devesse funcionar bem apenas no limite de um material metálico, a aproximação LDA também é relativamente bem sucedida para casos não homogêneos.

### A.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

O sucesso da aproximação LDA levou ao desenvolvimento de aproximações do funcional de troca e correlação que tentam levar em conta a variação da densidade eletrônica, as chamadas aproximações de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA), que melhoram os resultados da aproximação LDA em muitos problemas envolvendo moléculas (e, portanto, de interesse dos químicos). A parametrização de um funcional GGA é bem mais complicada que a de um funcional LDA, envolvendo termos de gradiente da densidade eletrônica. Um meio de contornar gradiente da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  na expressão do funcional dado pela eq. (A.73). Para um sistema de camada aberta, ou seja, com elétrons não emparelhados, podemos escrever o funcional da eq. (A.77) como

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.78})$$

Da mesma forma como é feito na aproximação LDA, na metodologia GGA o funcional  $E_{XC}^{GGA}$  é separado em duas partes uma contendo o termo de troca  $E_X^{GGA}$  e outra contendo o termo de correlação  $E_C^{GGA}$ ,



$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (\text{A.78})$$

Alguns funcionais de troca e correlação baseados na metodologia GGA foram desenvolvidos usando considerações teóricas como o comportamento esperado dos funcionais  $E_X^{GGA}$  e  $E_C^{GGA}$  em várias situações com algumas considerações empíricas [92]. Um exemplo de funcional GGA muito usado é o funcional de Perdew e Wang de 1986 que é representado pela sigla PW86 e que funciona bem na predição de propriedades moleculares. Outros funcionais conhecidos como funcionais híbridos também devem ser mencionados. São muito usados, sendo formados a partir de uma composição de várias equações extraídas de vários autores para os funcionais de troca e correlação. Alguns exemplos de funcionais híbridos são os funcionais B3LYP, B3PW91 e o B1B96 [82-83].

As formas mais utilizadas para a energia de troca em funcionais GGA são as de Becke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Por outro lado, a energia de correlação é mais difícil de expressar matematicamente, sendo sua contribuição para a energia tipicamente muito menor que a da energia de troca. Perdew e Wang e Perdew-Burke-Enzerhof desenvolveram expressões para a energia de correlação que são bastantes usadas, e os químicos adotam com frequência o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) [84, 85, 86, 87 e 88].

Enfim, para muitas propriedades, por exemplo, geometrias e energias do estado fundamental de moléculas, o formalismo GGA pode fornecer melhores resultados do que o formalismo LDA. Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos fornecem boas geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e momentos de dipolos apesar de muitos dos funcionais  $E_{XC}$  apresentarem falhas em descrever ligações de van der Waals.

---

## REFERÊNCIAS

---

- [1] J. D. WATSON and F. H. C. CRICK, “Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid,” *Nature*, vol. 171, no. 4356, pp. 737–738, Apr. 1953.
- [2] D. Lehninger Nelson and M. M Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4<sup>a</sup> ed. New York, USA: W. H Freeman, 2004.
- [3] O. T. Avery, “Studies On The Chemical Nature Of The Substance Inducing Transformation Of Pneumococcal Types: Induction Of Transformation By A Desoxyribonucleic Acid Fraction Isolated From Pneumococcus Type III,” *J. Exp. Med.*, vol. 79, no. 2, pp. 137–158, Feb. 1944.
- [4] R. G. de Arruda Júnior, “Temperatura de Melting: um estudo comparativo,” Campo Grande, 2010.
- [5] R. Di Felice, A. Calzolari, E. Molinari, and A. Garbesi, “Ab initio study of model guanine assemblies: The role of  $\pi - \pi$  coupling and band transport,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 4, p. 045104, Dec. 2001.
- [6] J. Sponer, K. E. Riley, and P. Hobza, “Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 19, p. 2595, 2008.
- [7] J. Ladik, A. Bende, and F. Bogár, “The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 10, 2008.
- [8] Z. Czyznikowska, “How does modification of adenine by hydroxyl radical influence the stability and the nature of stacking interactions in adenine-cytosine complex?,” *J. Mol. Model.*, vol. 15, no. 6, pp. 615–622, Jun. 2009.
- [9] A. Calzolari, R. Di Felice, and E. Molinari, “Electronic properties of guanine-based nanowires,” *Solid State Commun.*, vol. 131, no. 9–10, pp. 557–564, Sep. 2004.
- [10] F. L. Gervasio, P. Carloni, and M. Parrinello, “Electronic Structure of Wet DNA,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 10, p. 108102, Aug. 2002.
- [11] A. Hübsch, R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh, “Optical conductivity of wet DNA,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 17, 2005.
- [12] R. N. Barnett, C. L. Cleveland, U. Landman, E. Boone, S. Kanvah, and G. B. Schuster, “Effect of Base Sequence and Hydration on the Electronic and Hole Transport Properties of Duplex DNA: Theory and Experiment †,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 18, pp. 3525–3537, May 2003.
- [13] M. Kabelác and P. Hobza, “Hydration and stability of nucleic acid bases and base pairs,”

- Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 8, pp. 903–917, 2007.
- [14] F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, “Guanine Crystals: A First Principles Study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 5, pp. 1540–1548, Feb. 2008.
- [15] F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, “Charge Transport in Guanine-Based Materials,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 20, pp. 7367–7371, May 2009.
- [16] S. D. Silaghi, M. Friedrich, C. Cobet, N. Esser, W. Braun, and D. R. T. Zahn, “Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet,” *Phys. status solidi*, vol. 242, no. 15, pp. 3047–3052, Dec. 2005.
- [17] S. Mahapatra, S. K. Nayak, S. J. Prathapa, and T. N. Guru Row, “Anhydrous Adenine: Crystallization, Structure, and Correlation with Other Nucleobases,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 4, pp. 1223–1225, Apr. 2008.
- [18] K. Guille and W. Clegg, “Anhydrous guanine: a synchrotron study,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 62, no. 8, pp. o515–o517, Aug. 2006.
- [19] G. Portalone, L. Bencivenni, M. Colapietro, A. Pieretti, F. Ramondo, J. Møller, A. Senning, X.-K. Yao, H.-G. Wang, J.-P. Tuchagues, and M. Ögren, “The Effect of Hydrogen Bonding on the Structures of Uracil and Some Methyl Derivatives Studied by Experiment and Theory.,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 53, pp. 57–68, 1999.
- [20] G. S. Parry, “The crystal structure of uracil,” *Acta Crystallogr.*, vol. 7, pp. 313–320, 1954.
- [21] V. Gilpin and W. C. McCrone, “Crystallographic data: uracil (2, 6-dioxypyrimidine),” *Anal. Chem.*, vol. 22, p. 368, 1950.
- [22] K. Ozeki, N. Sakabe, and J. Tanaka, “The crystal structure of thymine,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 1038–1045, Jun. 1969.
- [23] R. Gerdil, “The crystal structure of thymine monohydrate,” *Acta Crystallogr.*, vol. 14, no. 4, pp. 333–344, Apr. 1961.
- [24] R. J. McClure and B. M. Craven, “New investigations of cytosine and its monohydrate,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 29, no. 6, pp. 1234–1238, Jun. 1973.
- [25] D. L. Barker and R. E. Marsh, “The crystal structure of cytosine,” *Acta Crystallogr.*, vol. 17, no. 12, pp. 1581–1587, Dec. 1964.
- [26] R. F. Stewart and L. H. Jensen, “Redetermination of the crystal structure of uracil,” *Acta Crystallogr.*, vol. 23, no. 1961, pp. 1102–1105, 1967.
- [27] S. Furberg, A. Hordvik, K. Taugbol, H. Theorell, and B. Thorell, “X-Ray Crystallographic Data on some Nucleic Acid Components.,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 10, pp. 135–136, 1956.
- [28] S. Mahapatra, K. N. Venugopala, and T. N. Guru Row, “A Device to Crystallize Organic Solids: Structure of Ciprofloxacin, Midazolam, and Ofloxacin as Targets,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 4, pp. 1866–1870, Apr. 2010.
- [29] U. Thewalt, C. E. Bugg, and R. E. Marsh, “The crystal structure of guanine monohydrate,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 27, no. 12, pp. 2358–2363, Dec. 1971.
- [30] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*. New York: Plenum Press, 1981.

- [31] F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, "Charge transport in guanine-based materials.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 20, pp. 7367–71, May 2009.
- [32] J.-C. Fan, Z.-C. Shang, J. Liang, X.-H. Liu, and H. Jin, "Systematic theoretical investigations on the tautomers of thymine in gas phase and solution," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 939, no. 1–3, pp. 106–111, Jan. 2010.
- [33] M. D. KIRNOS, I. Y. KHUDYAKOV, N. I. ALEXANDRUSHKINA, and B. F. VANYUSHIN, "2-Amino adenine is an adenine substituting for a base in S-2L cyanophage DNA," *Nature*, vol. 270, no. 5635, pp. 369–370, Nov. 1977.
- [34] F. Michel, M. Hanna, R. Green, D. P. Bartel, and J. W. Szostak, "The guanosine binding site of the Tetrahymena ribozyme," *Nature*, vol. 342, no. 6248, pp. 391–395, Nov. 1989.
- [35] S. Farquharson, C. Shende, F. E. Inscore, P. Maksymiuk, and A. Gift, "Analysis of 5-fluorouracil in saliva using surface-enhanced Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 3, pp. 208–212, Mar. 2005.
- [36] B. E. Billinghurst, R. Yeung, and G. R. Loppnow, "Excited-State Structural Dynamics of 5-Fluorouracil," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 19, pp. 6185–6191, May 2006.
- [37] M. A. Graham, G. F. Lockwood, D. Greenslade, S. Brienza, M. Bayssas, and E. Gamelin, "Clinical pharmacokinetics of oxaliplatin: A critical review," *Clin. Cancer Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 1205–1218, 2000.
- [38] H. O. Kim, S. K. Ahn, A. J. Alves, J. W. Beach, L. S. Jeong, B. G. Choi, P. Van Roey, R. F. Schinazi, and C. K. Chu, "Asymmetric synthesis of 1,3-dioxolane-pyrimidine nucleosides and their anti-HIV activity.," *J. Med. Chem.*, vol. 35, no. 11, pp. 1987–1995, May 1992.
- [39] X. Zhong, W. J. Slough, R. Pandey, and C. Friedrich, "Interaction of nucleobases with silicon nanowires: A first-principles study," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 553, pp. 55–58, Nov. 2012.
- [40] G. Felsenfeld and A. Rich, "Studies on the formation of two- and three-stranded polyribonucleotides," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 26, no. 3, pp. 457–468, Dec. 1957.
- [41] M. K. Cyrański, M. Gilski, M. Jaskólski, and T. M. Krygowski, "On the Aromatic Character of the Heterocyclic Bases of DNA and RNA #," *J. Org. Chem.*, vol. 68, no. 22, pp. 8607–8613, Oct. 2003.
- [42] T. L. P. Galvão, I. M. Rocha, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, and M. A. V. Ribeiro da Silva, "Is Uracil Aromatic? The Enthalpies of Hydrogenation in the Gaseous and Crystalline Phases, and in Aqueous Solution, as Tools to Obtain an Answer," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 28, pp. 5826–5836, Jul. 2013.
- [43] A. M. Silva, "Propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de cristais do ácido aspártico (asp): simulações computacionais no formalismo DFT.," Universidade Federal Do Ceará - UFC, 2015.
- [44] H. Barbato, "Os semicondutores e a Indústria Brasileira," *Abinee - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica*, São Paulo, Sep-2010.
- [45] F. L. Gervasio, A. Laio, M. Parrinello, and M. Boero, "Charge Localization in DNA Fibers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 15, p. 158103, Apr. 2005.
- [46] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh, "Colloquium: The quest for high-conductance DNA," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 195–214, Jan. 2004.

- [47] F. F. Maia, V. N. Freire, E. W. S. Caetano, D. L. Azevedo, F. A. M. Sales, and E. L. Albuquerque, "Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 17, p. 175101, 2011.
- [48] M. Irimia-Vladu, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Exotic materials for bio-organic electronics," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 5, pp. 1350–1361, 2011.
- [49] V. Parpura, "Bionanoelectronics: getting close to the action.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 3, pp. 143–5, Mar. 2012.
- [50] G. F. Schneider, S. W. Kowalczyk, V. E. Calado, G. Pandraud, H. W. Zandbergen, L. M. K. Vandersypen, and C. Dekker, "DNA Translocation through Graphene Nanopores," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 3163–3167, Aug. 2010.
- [51] M. Z. S. Flores, V. N. Freire, R. P. dos Santos, G. A. Farias, E. W. S. Caetano, M. C. F. de Oliveira, J. R. L. Fernandez, L. M. R. Scolfaro, M. J. B. Bezerra, T. M. Oliveira, G. A. Bezerra, B. S. Cavada, and H. W. Leite Alves, "Optical absorption and electronic band structure first-principles calculations of alfa-glycine crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 11, p. 115104, Mar. 2008.
- [52] E. W. S. Caetano, "Molecular Signature in the Photoluminescence of  $\alpha$ -Glycine, L-Alanine and L-Asparagine Crystals: Detection, ab initio Calculations, and Bio-sensor Applications," in *AIP Conference Proceedings*, 2005, vol. 772, pp. 1095–1096.
- [53] G. A. Jeffrey and Y. Kinoshita, "The crystal structure of cytosine monohydrate," *Acta Crystallogr.*, vol. 16, no. 1, pp. 20–28, Jan. 1963.
- [54] Ź. Czyżnikowska, "How does modification of adenine by hydroxyl radical influence the stability and the nature of stacking interactions in adenine-cytosine complex?," *J. Mol. Model.*, vol. 15, no. 6, pp. 615–622, Jun. 2009.
- [55] G. Zanatta, C. Gottfried, A. M. Silva, E. W. S. Caetano, F. A. M. Sales, and V. N. Freire, "L-asparagine crystals with wide gap semiconductor features: Optical absorption measurements and density functional theory computations," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 12, p. 124511, Mar. 2014.
- [56] H. Y. Fan, "Infra-red Absorption in Semiconductors," *Reports Prog. Phys.*, vol. 19, no. 1, p. 304, Jan. 1956.
- [57] M. K. Y. Chan and G. Ceder, "Efficient Band Gap Prediction for Solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 19, p. 196403, Nov. 2010.
- [58] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, J. M. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-Principle simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, p. 2717.
- [59] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [60] P. Hohenberg and W. Kohn, "(CUL-ID:1483532) Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [61] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.
- [62] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.

- [63] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [64] A. Tkatchenko and M. Scheffler, "Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 7, p. 073005, 2009.
- [65] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, "Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 4174–4180, 1993.
- [66] B. G. Pfrommer, S. G. L. M. Cote, and M. L. Cohen J., "Comput.," *Phys*, vol. 131, p. 133, 1997.
- [67] R. S. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. I," *J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 10, p. 1833, 1955.
- [68] F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities," *Theor. Chim. Acta*, vol. 44, no. 2, pp. 129–138, 1977.
- [69] T. Verstraelen, S. V. Sukhomlinov, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, and K. S. Smirnov, "Computation of Charge Distribution and Electrostatic Potential in Silicates with the Use of Chemical Potential Equalization Models," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 490–504, Jan. 2012.
- [70] P. Bultinck, S. Fias, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers, and R. Carbó-Dorca, "Critical thoughts on computing atom condensed Fukui functions.," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 3, p. 034102, 2007.
- [71] R. Kinkar Roy, K. Hirao, S. Krishnamurty, and S. Pal, "Mulliken population analysis based evaluation of condensed Fukui function indices using fractional molecular charge," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 7, p. 2901, 2001.
- [72] R. K. Roy, S. Pal, and K. Hirao, "On non-negativity of Fukui function indices," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 17, p. 8236, 1999.
- [73] R. G. Parr and W. Yang, "Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 14, pp. 4049–4050, Jul. 1984.
- [74] X. Zheng, A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, X. Hu, and W. Yang, "Improving Band Gap Prediction in Density Functional Theory from Molecules to Solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 2, p. 026403, Jul. 2011.
- [75] V. da S. Gomes, "Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal anidro da uracila," Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2014.
- [76] G. A. Jeffrey and Y. Kinoshita, "The crystal structure of cytosine monohydrate," *Acta Crystallogr.*, vol. 16, no. 1, pp. 20–28, Jan. 1963.
- [77] R. H. Garrett and C. M. Grisham, *Biochemistry of Scandium and Yttrium*, 2<sup>a</sup> ed. Philadelphia, USA: Springer, 1999.
- [78] M. Preuss, W. G. Schmidt, K. Seino, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials.," *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 112–22, Jan. 2004.
- [79] L. Clowney, S. C. Jain, A. R. Srinivasan, J. Westbrook, W. K. Olson, and H. M. Berman, "Geometric Parameters in Nucleic Acids: Nitrogenous Bases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 3, pp. 509–518, Jan. 1996.

- [80] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3<sup>a</sup> ed. York, USA: McGraw-Hill, 1968.
- [81] A. Szabo and N. . Ostlund, *MODERN QUANTUM CHEMISTRY - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1<sup>a</sup> ed. New York, USA: Dover Publications, 1989.
- [82] T. Helgaker, J. Olsen, and P. Jorgensen, *No Title Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, 2013.
- [83] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do Estado Sólido*, 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: CENGAGE, 2011.
- [84] J. Vianna and M. David, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [85] M. M. Richard, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [86] N. H. Morgon and C. Kaline, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [87] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [88] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [89] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 5, pp. 1253–1266, Oct. 1999.
- [90] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [91] S. Piana and J. D. Gale, "Understanding the Barriers to Crystal Growth: Dynamical Simulation of the Dissolution and Growth of Urea from Aqueous Solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 6, pp. 1975–1982, Feb. 2005.
- [92] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut, "Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model," *J. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 2, p. 1290, 1994.
- [93] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, Sep. 1992.
- [94] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, p. 1372, 1993.
- [95] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [96] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, Jun. 1986.
- [97] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988.
- [98] A. D. Becke, "Density functional calculations of molecular bond energies," *J. Chem.*

- Phys.*, vol. 84, no. 8, p. 4524, 1986.
- [99] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 7, pp. 1396–1396, Feb. 1997.
- [100] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8<sup>a</sup> ed. São Paulo: LTC, 2006.