



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

FRANCISCO FRANCINÉ MAIA JÚNIOR

CRISTAIS ANIDROS DAS BASES DO
ADN SÃO SEMICONDUTORES DE *GAP*
LARGO

FORTALEZA – CE

2011

Francisco Franciné Maia Júnior

*Cristais Anidros das Bases do ADN são
Semicondutores de Gap Largo*

Tese apresentada à Coordenação da Pós-
Graduação de Física da Universidade Federal
do Ceará para a obtenção do título de Doutor
em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire

Co-orientador:

Ewerton Wagner Santos Caetano

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Janeiro / 2011

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

-
- M186c Maia Júnior, Francisco Franciné.
Cristais anidros das bases do ADN são semicondutores de *Gap* largo./ Francisco Franciné
Maia Júnior, Fortaleza. – 2011.
242 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2011.
- Orientação: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire
Co-orientador: Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Propriedades eletrônicas. 2. DNA. 3. Ab initio. I. Título.

CDD 621.38152

Tese de Doutorado sob o título “*Cristais Anidros das Bases do ADN são Semicondutores de Gap Largo*”, defendida por Francisco Franciné Maia Júnior e aprovada em 20 de Janeiro de 2011, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano
Inst. Fed. de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
Co-orientador

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Eudenilson Lins Albuquerque
Departamento de Biofísica e Farmacologia - UFRN

Prof. Dr. Roberto Bechara Muniz
Instituto de Física - UFF

*Dedico esta tese à minha pequena princesa,
Giovana, fonte de minha inspiração e vontade.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

– Professor Doutor Valder Nogueira Freire, por ter me inserido e guiado no ambiente da pesquisa acadêmica, pela orientação desta tese e também pelo seu inestimável apoio ao longo desta década de parceria;

– Professor Doutor Ewerton Wagner dos Santos Caetano, pelo suporte dado no estudo dos métodos *ab initio* e pela co-orientação desta tese;

– Professor Doutor David Lima Azevedo, pela contribuição na obtenção de parte dos resultados teóricos;

– Professor Doutor Jeanlex Soares de Souza, pelas ótimas discussões e debates sobre Física Atômica;

– Doutora Luciana Magalhães, pelo apoio dado durante essa jornada, principalmente nos momentos difíceis;

– Amigos da sala 6, Roner, Eveline e Sérgio, pelo grupo que formamos e por toda a convivência amigável no ambiente de trabalho;

– Coordenador da Pós-Graduação em Física, Professor Doutor Paulo de Tarso Cavalcante Freire;

– Professor Doutor Gil de Aquino Farias, pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos em conjunto;

– Diretor do *Campus* Angicos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Professor Doutor Francisco Edcarlos Alves Leite, pelo apoio na finalização desta tese;

– Professores MSc. Daniel Sabino A. De Araújo, Dr. Alexsandro Pereira Lima, MSc. Rafael Castelo Guedes Martins, MSc. Araken Medeiros, Dr. Tarcísio Eloi De Andrade Júnior e Dr. Joselito M. F. Cavalcante, pelo companheirismo necessário na jornada que se inicia com a implantação da UFERSA na cidade de Angicos/RN;

– Todos os professores que conheci e com os quais aprendi muito durante a minha formação acadêmica;

– Minha família, pelo alicerce que se fizeram ao longo de toda a minha vida.

*“E não há melhor resposta
que o espetáculo da vida:
vê-la desfiar seu fio,
que também se chama vida,
ver a fábrica que ela mesma,
teimosamente, se fabrica,
vê-la brotar como há pouco
em nova vida explodida
mesmo quando é assim pequena
a explosão, como a ocorrida
como a de há pouco, franzina
mesmo quando é a explosão
de uma vida severina.”*

[Trecho de “Morte e Vida Severina”,
João Cabral de Melo Neto.]

Resumo

As bases nucleotídicas guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T) são bases nucleotídicas blocos essenciais da molécula do ácido desoxiribonucleico (ADN), que contém as informações genéticas usadas pelas células vivas. Filamentos de ADN são também candidatos promissores para fabricação nanodispositivos moleculares, visto que polímeros estáveis e de fácil replicação. Apesar desta sugestão inicial da possibilidade de usar o ADN como condutor em nanoescala apenas dez anos após a elucidação da estrutura helicoidal do ADN, o transporte de portadores de cargas através de estruturas baseadas no ADN ainda são matéria de debate. Aqui, são apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos cristais anidros das bases do ADN obtidas após cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), assim como medidas de absorção ótica para o pó desses cristais. Os experimentos do espectro absorção UV para os cristais foram realizadas sobre pastilhas usando o espectrometro *Varian Cary 5000 UV-visible NIR*, considerando o intervalo de 200 and 800 nm ($50000-12500\text{ cm}^{-1}$). Os cálculos teóricos da presente tese foram desenvolvidos usando o pacote CASTEP, baseado na teoria DFT. Na descrição do potencial de troca e correlação, foi utilizada aproximação local da densidade (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) desenvolvida por Ceperley e Alder e parametrizado por Perdew e Zunger (CA-PZ). Sobre a escolha do funcional, uma observação deve ser feita: nos cristais anidros das bases do ADN, interações de van der Waals ao longo do eixo de empilhamento molecular e as ligações de hidrogênio entre as moléculas do mesmo plano são relevantes na explicação das suas características, e é bem conhecido que os métodos de DFT puro são incapazes de uma boa descrição das forças dispersivas. Além disso, a aproximação LDA não é a melhor opção para cálculos precisos das ligações de hidrogênio. Entretanto, alguns trabalhos DFT de cristais formados por camadas tais como grafite e o cristal hidratado da guanina mostraram que o funcional LDA fornece valores razoáveis para as distâncias atômicas, contrariando as limitações desse funcional. Isso e o baixo custo computacional foram as motivações que levaram a sua escolha em vez da adoção de funcionais mais sofisticados (e computacionalmente mais pesados). Os cristais de guanina e citosina (adenina e timina) são previstos terem *gaps* diretos (indiretos), com os valores experimentais estimados a partir da absorção de 3,7 eV e 3,8 eV (3,8 eV e 4,0 eV), na mesma ordem. Os resultados LDA mostraram *gaps* de energia menores do que os valores experimentais, como esperado, e os *gaps* experimentais estimados a partir da absorção ótica são, em geral, menores do que os valores experimentais disponíveis na literatura (exceto, para a guanina). A ordem crescente nos valores calculados dos *gaps* de energia para os cristais é dada por $G < A < C < T$, enquanto os valores experimentais obtidos nesta tese (a partir da absorção ótica) seguem a ordem $A < G < C < T$ em contraste com as medidas de raios-x, que indicam a sequência $G < C < A < T$. Para os elétrons e buracos se movendo das ligações de hidrogênio (paralelas ao plano molecular da base), as massas efetivas são geralmente elevadas, exceto para a timina. Quando os mesmos elétrons se movimentam ao do eixo de empilhamento molecular, entretanto, as massas efetivas ficam entre 4,0 e $6,3m_0$, sugerindo estes cristais se comportam como semicondutores de *gap* largo ao longo das direções de empilhamento molecular. O transporte de buracos também é favorecido ao longo da direção de empilhamento, exceto para a timina. Finalmente, a função dielétrica complexa foi calculada para cada cristal anidro das bases do ADN, sendo observada uma forte anisotropia para a incidência de luz polarizada nos casos da guanina, adenina e timina, mas não para a citosina.

Abstract

Guanine (G), adenine (A), cytosine (C), and thymine (T) nucleotide bases are the essential building blocks of DNA (deoxyribonucleic acid), which contains the genetic information used to build living cells. DNA strands are also promising candidates to fabricate molecular nanodevices, since they are stable polymers easy to replicate. Despite the early suggestion of the possibility of using DNA as a nanoscale conductor almost ten years after the elucidation of its helical structure, charge carrier transport through DNA-based structures is still a matter of debate. Here, we present the structural, electronic and optical properties of anhydrous crystals of DNA nucleobases found after DFT (Density Functional Theory) calculations, as well as experimental measurements of optical absorption for powders of these crystals. Experimental measurements of the UV absorption spectra for the anhydrous crystals were carried out on these pellets using a Varian Cary 5000 UV-visible NIR spectrophotometer. The absorption spectrum of the samples was recorded in the wavelength range between 200 and 800 nm ($50000\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$). The computational simulations of the present work were performed using the CASTEP code, which is based in the DFT approach. The Local Density Approximation (LDA) exchange-correlation potential developed by Ceperley and Alder and parametrized by Perdew and Zunger was adopted as well. With respect to our choice of functional, a note of caution must be made: in anhydrous DNA bases crystals, van der Waals interactions along the molecular stacking axis and hydrogen bonding between molecules in the same stacking plane are relevant to explain their structural features, and it is well known that pure DFT methods are unable to give a good description of dispersive forces. Besides, the LDA approximation is not the best option to provide an accurate account of hydrogen bonds. However, some DFT studies of layered crystals such as graphite as well as guanine hydrated crystals have shown that the LDA gives reasonable values for atomic distances, notwithstanding the limitations of this functional. This and the relatively low cost of LDA computations have motivated us to its adoption instead of more sophisticated (and computationally expensive) means. Guanine and cytosine (adenine and thymine) anhydrous crystals are predicted from the DFT simulations to be direct (indirect) band gap semiconductors, with values 2.68 eV and 3.30 eV (2.83 eV and 3.32 eV), respectively, while the experimentally estimated band gaps we have measured are 3.7 eV and 3.8 eV (3.5 eV and 4.0 eV), in the same order. Our LDA figures for the energy gaps are smaller than experimental values, as expected, and the gaps estimated from the optical absorption measurements presented in this work are in general smaller than experimental data available in the literature (except for guanine). The LDA ordering of increasing band gaps is $G < A < C < T$, while the ordering of gaps obtained experimentally is not settled: our work finds (from optical absorption measurements) $A < G < C < T$ in contrast with the X-ray measurements, that indicate the energy gap sequence $G < C < A < T$. For electrons and holes moving along selected hydrogen bonds (parallel to the molecular plane of a given nucleobase), effective masses are in general large, exception made to thymine. When the same electrons move along the π -stacking axis, however, effective masses stay between 4.0 and 6.3 free electron masses (m_0), which suggests that stackings of nucleobases behave like wide gap semiconductors for electrons. The perpendicular transport of holes is also favored for nucleobase stackings without thymine. Finally, the complex dielectric function was calculated for each anhydrous DNA base crystal, and a very pronounced anisotropy was observed for polarized incident light in the cases of guanine, adenine, and thymine, but not for cytosine.

Lista de Figuras

- 0.1 Primeira página do artigo que desvendou a estrutura tridimensional do ácido desoxirribonucléico (ADN), sendo considerado um dos marcos da biologia moderna [1]. p. 30
- 0.2 Representação esquemática de uma molécula de ADN mostrando as ligações entre os fostatos, açúcares e as bases nitrogenadas guanina, adenina, citosina e timina (incluindo as ligações de hidrogênios entre os pares de bases) formando a sua estrutura tridimensional de dupla hélice (figura retirada da Ref. [4]) p. 31
- 0.3 (a) Representação de fitas do heptâmero de α -hemolisina, onde cada cor representa uma cadeia. (b) Protótipo inicial de um dispositivo baseado em nanoporo. Um tubo em forma de “U” conecta os dois reservatório com soluções iônicas (esquerda), que também são ligados por um amperímetro com eletrodos de Ag-AgCl, e os ácidos nucléicos são direcionados ao poro de α -hemolisina por meio de uma diferença de potencial aplicado (direita) (figura retirada das Ref. [8] e [9]). p. 33
- 0.4 Sensor de nanoporo proposto consistindo de um “buraco” numa folha de grafeno embutida em SiO₂ (não mostrado na figura). Filamento simples do ADN sendo conduzido pelo nanoporo e a medição do fluxo de corrente perpendicular ao esqueleto do ADN (figura extraída da Ref. [11]). . . . p. 34
- 0.5 Gráfico do logaritmo da resistência R ($\log R$) em função do inverso da temperatura ($10^3/T$), Fig. 1 da Ref. [12]. p. 35
- 0.6 Visão da estrutura do cristal anidro da timina ao longo do eixo a , com quatro moléculas na célula unitária. Figura extraída da Ref. [50]. . . . p. 39
- 0.7 Visão da estrutura do cristal anidro da citosina ao longo do eixo c , onde as linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Figura extraída da Ref. [49]. p. 40

0.8	Ligações de hidrogênio na estrutura cristalina do cristal anidro da guanina, vista perpendicular ao plano molecular. Figura extraída da Ref. [46].	p. 41
0.9	Empilhamento da adenina do cristal anidro com as interações intermoleculares N–H··· ao longo do eixo c de simetria, onde as moléculas simetricamente equivalentes são coloridas igualmente. Figura extraída da Ref. [47].	p. 42
1.1	Definição das posições relativas entre as moléculas das bases nucleotídicas em seus empilhamentos (adaptado da Fig. 3 da Ref. [14]).	p. 50
1.2	Células unitárias dos cristais anidros da guanina, adenina, citosina e timina.	p. 52
1.3	Orientação das moléculas das bases nucleotídicas no empilhamento em cristais anidros. As moléculas em cinza estão em um plano posterior. A numeração atômica é de acordo com os dados experimentais.	p. 55
1.4	Estruturas de bandas na região do <i>gap</i> para os quatro cristais anidros: guanina, adenina, citosina e timina. Abaixo é mostrado as larguras das bandas, em meV (a cor cinza representa a direção no plano molecular e a preta, normal ao plano). No caminho da Zona de Brillouin, os P _s de cada cristal representam um ponto no plano molecular, enquanto os pontos Q _s representam pontos que originam caminhos normais aos planos moleculares.	p. 58
1.5	Espectro de absorção óptica medida nos cristais anidros das bases nucleotídicas (em unidades arbitrárias): guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T).	p. 60
1.6	Função dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, dos cristais anidros das bases nucleotídicas do ADN. Linhas sólidas: luz incidente com polarização perpendicular ao plano da molecular em cada célula unitária dos cristais; linhas pontilhadas: luz incidente com o plano de polarização paralelo ao plano molecular das bases. Linhas tracejadas correspondem à polarização da luz ao longo do plano (1 $\bar{2}$ 8) para a guanina, contendo a ligação de hidrogênio N7–H···O6 e ao longo do plano (5 $\bar{5}$ 2) para a timina, contendo a ligação de hidrogênio N3–H···O1.	p. 62
2.1	Purinas: purina, adenina, guanina, hipoxantina, xantina, teobromina, cafeína, ácido úrico e isoguanina	p. 72

2.2	Tautômeros das bases nucleotídicas, mostrando a forma predominante (à esquerda) e a forma rara (à direita).	p. 73
2.3	Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da guanina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).	p. 74
2.4	Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da guanina mostrando os pontos de alta simetria.	p. 76
2.5	Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita). As coordenadas dos pontos de alta simetria são dadas no texto.	p. 81
2.6	Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula: oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio.	p. 83
2.7	Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.	p. 84
2.8	Absorção óptica para o cristal anidro da guanina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção (102) corresponde à direção normal ao plano molecular; $(1\bar{2}\bar{8})$ e $(18\bar{6})$ correspondem às direções pertencentes ao plano ao longo das ligações de hidrogênio N(1)–H(1)⋯N(3) e N(7)–H(7)⋯O(6), respectivamente; e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.	p. 86
2.9	Função dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, do cristal anidro da guanina. A descrição é dada na Fig. 2.8	p. 88
3.1	Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da adenina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).	p. 96
3.2	Tautômeros da adenina, figura extraída da Ref. [4].	p. 97
3.3	Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da adenina mostrando os pontos de alta simetria.	p. 98

3.4	Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita) para o cristal anidro da adenina.	p. 103
3.5	Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula no cristal anidro da adenina: carbono, nitrogênio e hidrogênio.	p. 105
3.6	Estruturas de bandas do cristal anidro da adenina mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.	p. 106
3.7	Absorção óptica do cristal anidro da adenina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção $(10\bar{1}) [= (10-1)]$ corresponde à direção normal ao plano molecular; (010) , $(1\bar{4}1)$ e (141) correspondem às direções pertencentes ao plano ao longo das ligações de hidrogênio $N(9)-H(9)\cdots N(3)'$, $N(2)-H(2B)\cdots N(1)'$ e $N(2)-H(2B)'\cdots N(1)$, respectivamente; e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.	p. 108
3.8	Função dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, do cristal anidro da adenina. A descrição é dada na Fig. 3.7	p. 109
4.1	Tautômeros da citosina, Figura extraída da Ref. [3].	p. 114
4.2	Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da citosina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).	p. 116
4.3	Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da citosina mostrando os pontos de alta simetria.	p. 117
4.4	Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita) para o cristal anidro da citosina.	p. 122
4.5	Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula no cristal anidro da citosina: oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio.	p. 124

4.6	Estruturas de bandas do cristal anidro da citosina mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.	p. 125
4.7	Absorção óptica para o cristal anidro da citosina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção (20-1) corresponde à direção normal de um dos planos moleculares; (-561) e (911) que são iguais a ($\bar{5}61$) e (911), respectivamente, correspondem às direções ao longo das ligações de hidrogênio N(1)–H(1)· · · N(3) e N(4)–H(4)· · · O(2); e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.	p. 127
4.8	Função dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, do cristal anidro da citosina. A descrição é dada na Fig. 4.7	p. 129
5.1	Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da timina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).	p. 134
5.2	Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da timina mostrando os pontos de alta simetria.	p. 135
5.3	Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita) para o cristal anidro da timina.	p. 141
5.4	Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula no cristal anidro da timina: oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio.	p. 143
5.5	Estruturas de bandas do cristal anidro da timina mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.	p. 144
5.6	Absorção óptica para o cristal anidro da timina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção (10 $\bar{1}$) corresponde à direção normal ao plano molecular; (5 $\bar{5}$ 1) e (772) correspondem às direções pertencentes ao plano ao longo das ligações de hidrogênio N(1)–H(10)· · · O(1) e N(3)–H(11)· · · O(1); e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.	p. 145

5.7 Função dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, do cristal anidro da timina. A
descrição é dada na Fig. 5.6 p.147

Lista de Tabelas

- 0.1 Quadro das recentes medidas de condutividade da molécula do ADN, dividida em quatro categorias de acordo com os diferentes resultados obtidos. Tabela adaptada da Ref. [14] p. 37
- 1.1 Parâmetros de rede calculados a , b , c , ângulo β , volume da célula unitária V e distância entre dois planos moleculares empilhados sucessivos d para os cristais anidros da guanina, adenina, citosina, and timina; os valores experimentais estão entre parênteses e foram obtidos de: guanina, ref. [39]; adenina, ref. [40]; citosina, refs. [37, 38]; e timina, refs. [35, 36] p. 56
- 1.2 Cristais anidros das bases nucleotídicas do ADN: $gaps$ de energia LDA e experimental E_g com as transições correspondentes entre bandas de valência e condução e as massas efetivas dos portadores ao longo das direções paralela e perpendicular ao plano de empilhamento das bases (em unidades da massa do elétron livre m_0). (a) Resultados experimentais da tese; (b) Ref. [60]; e (c) Ref. [27]. Os valores dos $gaps$ de energia $E_{g,LDA}$ são os resultados teóricos da tese. p. 59
- 2.1 Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da guanina isolada e no cristais anidro e monohidratado. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; LDA, Ref. [28]; GGA, Ref. [30]; MP2, Ref. [31]; Exp1, Ref. [32]; Exp2, cristal monohidratado Ref. [8]; e Exp3, cristal anidro Ref. [9]. As colunas LDA C2 e LDA Cs também são originários da Ref. [28], considerando duas situações de simetria para a molécula de água presente no cristal monohidratado. p. 78
- 2.2 Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da guanina isolada e nos cristais anidro e monohidratado. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é o mesmo da Tab 2.1. p. 79

2.3	Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio entre as moléculas de guanina no cristal anidro. A coluna CASTEP representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [9]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceitadores de elétrons, respectivamente.	p. 79
3.1	Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da adenina isolada e no cristal anidro. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; GGA, Ref. [22]; B3LYP, Ref. [4]; Exp1, Ref. [23]; e Exp2, Ref. [21]. São mostradas duas colunas para o cristal devido a existência de duas moléculas independentes na célula unitária.	p. 100
3.2	Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da adenina no cristal anidro. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é o mesma da Tab 3.1.	p. 101
3.3	Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio (Å) entre as moléculas de adenina no cristal anidro. A coluna LDA representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [21]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceitadores de elétrons, respectivamente.	p. 102
4.1	Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da citosina isolada e no cristal anidro. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; GGA, Ref. [23]; MP2, Ref. [24]; Exp1, Ref. [25]; MC, Ref. [8]; e BM, Ref. [9].	p. 118
4.2	Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da citosina isolada e no cristal anidro. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é o mesmo da Tab 4.1.	p. 119
4.3	Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio entre as moléculas de citosina no cristal anidro. A coluna CASTEP representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [8]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceitadores de elétrons, respectivamente.	p. 120

Sumário

Introdução	p. 29
Escopo da tese	p. 42
Referências	p. 45
1 Cristais Anidros das Bases do ADN são Semicondutores de <i>Gap</i> Largo	p. 49
1.1 Cálculos de Primeiros Princípios	p. 53
1.2 Resultados	p. 54
1.2.1 Propriedades Estruturais	p. 54
1.2.2 Estruturas de Bandas	p. 57
1.2.3 Absorção Óptica	p. 59
1.2.3.1 Experimento de Absorção UV	p. 60
1.2.4 Função Dielétrica	p. 61
1.3 Sumário do Capítulo	p. 63
Referências	p. 65
2 Cristal Anidro da Guanina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas	p. 71
2.1 Resultados e Discussão	p. 76
2.1.1 Propriedades Estruturais	p. 77
2.1.2 Propriedade Optoeletrônicas	p. 78
2.2 Sumário do Capítulo	p. 89

Referências	p. 91
--------------------	-------

3 Cristal Anidro da Adenina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas	p. 95
---	-------

3.1 Resultados e Discussão	p. 99
3.1.1 Propriedades Estruturais	p. 100
3.1.2 Propriedade Optoeletrônicas	p. 102
3.2 Sumário do Capítulo	p. 110

Referências	p. 111
--------------------	--------

4 Cristal Anidro da Citosina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas	p. 113
--	--------

4.1 Resultados e Discussão	p. 117
4.1.1 Propriedades Estruturais	p. 118
4.1.2 Propriedade Optoeletrônicas	p. 120
4.2 Sumário do Capítulo	p. 130

Referências	p. 131
--------------------	--------

5 Cristal Anidro da Timina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas	p. 133
--	--------

5.1 Resultados e Discussão	p. 136
5.1.1 Propriedades Estruturais	p. 137
5.1.2 Propriedade Optoeletrônicas	p. 139
5.2 Sumário do Capítulo	p. 148

Referências	p. 149
--------------------	--------

6 Conclusões Gerais & Perspectivas	p. 151
---	--------

Perspectivas	p. 153
------------------------	--------

Anexo A – Metodologia Computacional	p. 155
A.1 O Hamiltoniano Geral	p. 155
A.2 Hartree-Fock	p. 157
A.3 Teoria do Funcional da Densidade	p. 160
A.3.1 Aproximação da Densidade Local	p. 168
A.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	p. 169
A.4 Conjuntos de Bases	p. 170
Referências	p. 175
Anexo B – Publicações	p. 177

Introdução

Em abril de 2003, 50 anos após Watson e Crick (ver [?]) descreverem pioneiramente a estrutura tridimensional do ADN (ácido desoxirribonucléico, em inglês, DNA — *DeoxyriboNucleic Acid*) [1], foi anunciado que a sequência do ADN humano fora essencialmente completada [2]. O Projeto Genoma Humano (PGH) responsável pela determinação dessa sequência, teve seu início formal em 1990 e o seu término em 2003, com um orçamento total de aproximadamente US\$ 3 bilhões de dólares que foram utilizados em diversas atividades científicas relacionadas à genômica, onde somente uma pequena fração desse montante foi realmente utilizada na determinação da sequência do ADN. Integravam esse grande projeto diversas Universidades e Institutos americanos, alemães, franceses, chineses, japoneses e outras participações pontuais de outras nações sob o coordenação do Departamento de Energia Americano (*U.S. Department of Energy – DOE*) e o Instituto Nacional de Saúde (*National Human Genome Research Institute – NHGRI*) [3].

As células são as peças fundamentais que constituem os organismos vivos, onde todas as instruções necessárias às suas atividades estão contidas no ADN. Todos os organismos tem seu ADN constituído dos mesmos elementos físicos e químicos, contudo a sequência no seu arranjo particular de bases ao longo da cadeia é o que determina as semelhanças e diferenças entre os seres (e.g., ATTCCGGA). Essa ordem especifica exatamente as instruções necessárias para criar um organismo particular com suas características únicas. Ao conjunto completo do ADN de um organismo, chamamos genoma, que pode assumir diferentes tamanhos: o menor genoma conhecido para um organismo independente (uma bactéria) contém aproximadamente 600.000 pares de bases no ADN, enquanto o genoma humano tem da ordem de 3 bilhões de pares. Todas as células humanas contém o genoma, exceto os glóbulos vermelhos, e o mesmo é distribuído em 24 cromossomos distintos — moléculas separadas fisicamente que tem seu intervalo de comprimento de aproximadamente 50 milhões a 250 milhões de pares de bases. Cada cromossomo contém muitos genes, a unidade física e funcional da hereditariedade, que são sequências específicas de bases que carregam instruções de como produzir as proteínas. É importante salientar que somente algo em torno de 2% do genoma humano são genes; o restante consiste de regiões não-codificadas cujas funções podem incluir o provimento da integridade estrutural do

equipment, and to Dr. G. E. R. Deacon and the captain and officers of R.R.S. *Discovery II* for their part in making the observations.

¹ Young, F. B., Gerrard, H., and Jevons, W., *Phil. Mag.*, **40**, 149 (1920).

² Longuet-Higgins, M. S., *Mon. Not. Roy. Astro. Soc., Geophys. Supp.*, **5**, 285 (1949).

³ Von Arx, W. S., *Woods Hole Papers in Phys. Oceanog. Meteor.*, **11** (3) (1950).

⁴ Ekman, V. W., *Arkiv. Mat. Astron. Fysik. (Stockholm)*, **2** (11) (1905).

MOLECULAR STRUCTURE OF NUCLEIC ACIDS

A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid

WE wish to suggest a structure for the salt of deoxyribose nucleic acid (D.N.A.). This structure has novel features which are of considerable biological interest.

A structure for nucleic acid has already been proposed by Pauling and Corey¹. They kindly made their manuscript available to us in advance of publication. Their model consists of three intertwined chains, with the phosphates near the fibre axis, and the bases on the outside. In our opinion, this structure is unsatisfactory for two reasons: (1) We believe that the material which gives the X-ray diagrams is the salt, not the free acid. Without the acidic hydrogen atoms it is not clear what forces would hold the structure together, especially as the negatively charged phosphates near the axis will repel each other. (2) Some of the van der Waals distances appear to be too small.

Another three-chain structure has also been suggested by Fraser (in the press). In his model the phosphates are on the outside and the bases on the inside, linked together by hydrogen bonds. This structure as described is rather ill-defined, and for

this reason we shall not comment on it.

We wish to put forward a radically different structure for the salt of deoxyribose nucleic acid. This structure has two helical chains each coiled round the same axis (see diagram). We have made the usual chemical assumptions, namely, that each chain consists of phosphate diester groups joining β -D-deoxyribofuranose residues with 3',5' linkages. The two chains (but not their bases) are related by a dyad perpendicular to the fibre axis. Both chains follow right-handed helices, but owing to the dyad the sequences of the atoms in the two chains run in opposite directions. Each chain loosely resembles Furberg's² model No. 1; that is, the bases are on the inside of the helix and the phosphates on the outside. The configuration of the sugar and the atoms near it is close to Furberg's 'standard configuration', the sugar being roughly perpendicular to the attached base. There



This figure is purely diagrammatic. The two ribbons symbolize the two phosphate-sugar chains, and the horizontal rods the pairs of bases holding the chains together. The vertical line marks the fibre axis.

is a residue on each chain every 3.4 Å. in the z-direction. We have assumed an angle of 36° between adjacent residues in the same chain, so that the structure repeats after 10 residues on each chain, that is, after 34 Å. The distance of a phosphorus atom from the fibre axis is 10 Å. As the phosphates are on the outside, cations have easy access to them.

The structure is an open one, and its water content is rather high. At lower water contents we would expect the bases to tilt so that the structure could become more compact.

The novel feature of the structure is the manner in which the two chains are held together by the purine and pyrimidine bases. The planes of the bases are perpendicular to the fibre axis. They are joined together in pairs, a single base from one chain being hydrogen-bonded to a single base from the other chain, so that the two lie side by side with identical z-co-ordinates. One of the pair must be a purine and the other a pyrimidine for bonding to occur. The hydrogen bonds are made as follows: purine position 1 to pyrimidine position 1; purine position 6 to pyrimidine position 6.

If it is assumed that the bases only occur in the structure in the most plausible tautomeric forms (that is, with the keto rather than the enol configurations) it is found that only specific pairs of bases can bond together. These pairs are: adenine (purine) with thymine (pyrimidine), and guanine (purine) with cytosine (pyrimidine).

In other words, if an adenine forms one member of a pair, on either chain, then on these assumptions the other member must be thymine; similarly for guanine and cytosine. The sequence of bases on a single chain does not appear to be restricted in any way. However, if only specific pairs of bases can be formed, it follows that if the sequence of bases on one chain is given, then the sequence on the other chain is automatically determined.

It has been found experimentally^{3,4} that the ratio of the amounts of adenine to thymine, and the ratio of guanine to cytosine, are always very close to unity for deoxyribose nucleic acid.

It is probably impossible to build this structure with a ribose sugar in place of the deoxyribose, as the extra oxygen atom would make too close a van der Waals contact.

The previously published X-ray data^{5,6} on deoxyribose nucleic acid are insufficient for a rigorous test of our structure. So far as we can tell, it is roughly compatible with the experimental data, but it must be regarded as unproved until it has been checked against more exact results. Some of these are given in the following communications. We were not aware of the details of the results presented there when we devised our structure, which rests mainly though not entirely on published experimental data and stereochemical arguments.

It has not escaped our notice that the specific pairing we have postulated immediately suggests a possible copying mechanism for the genetic material.

Full details of the structure, including the conditions assumed in building it, together with a set of co-ordinates for the atoms, will be published elsewhere.

We are much indebted to Dr. Jerry Donohue for constant advice and criticism, especially on interatomic distances. We have also been stimulated by a knowledge of the general nature of the unpublished experimental results and ideas of Dr. M. H. F. Wilkins, Dr. R. E. Franklin and their co-workers at

Figura 0.1: Primeira página do artigo que desvendou a estrutura tridimensional do ácido desoxirribonucléico (ADN), sendo considerado um dos marcos da biologia moderna [1].

cromossomo assim como a regulação de onde, quando e qual quantidade de proteínas devem ser produzidas. O genoma humano é estimado conter de 20.000 a 25.000 genes.

Entre os objetivos do PGH, merecem destaques: (i) identificação de todos os genes no ADN humano, que totalizam de 20.000 a 25.000; (ii) determinação da sequência das 3 bilhões de bases que constituem o ADN humano; (iii) armazenamento dessas informações em bancos de dados; e (iv) desenvolvimento de ferramentas para análises destes dados. Os benefícios esperados, segundo o Departamento de Energia Americano, são diversos, partindo do mais trivial que são as aplicações diretas na medicina molecular (melhoria nos diagnósticos de doenças, detecção precoce de predisposição genética para doenças, desenvolvimento de drogas racionais, terapia genética e drogas adaptáveis), passando por aplicações ambientais e energéticas, avaliação de riscos à saúde (por exemplo, prejuízos causados por exposição à radiação, mesmo em doses baixas), perícia forense e engenharia genética.

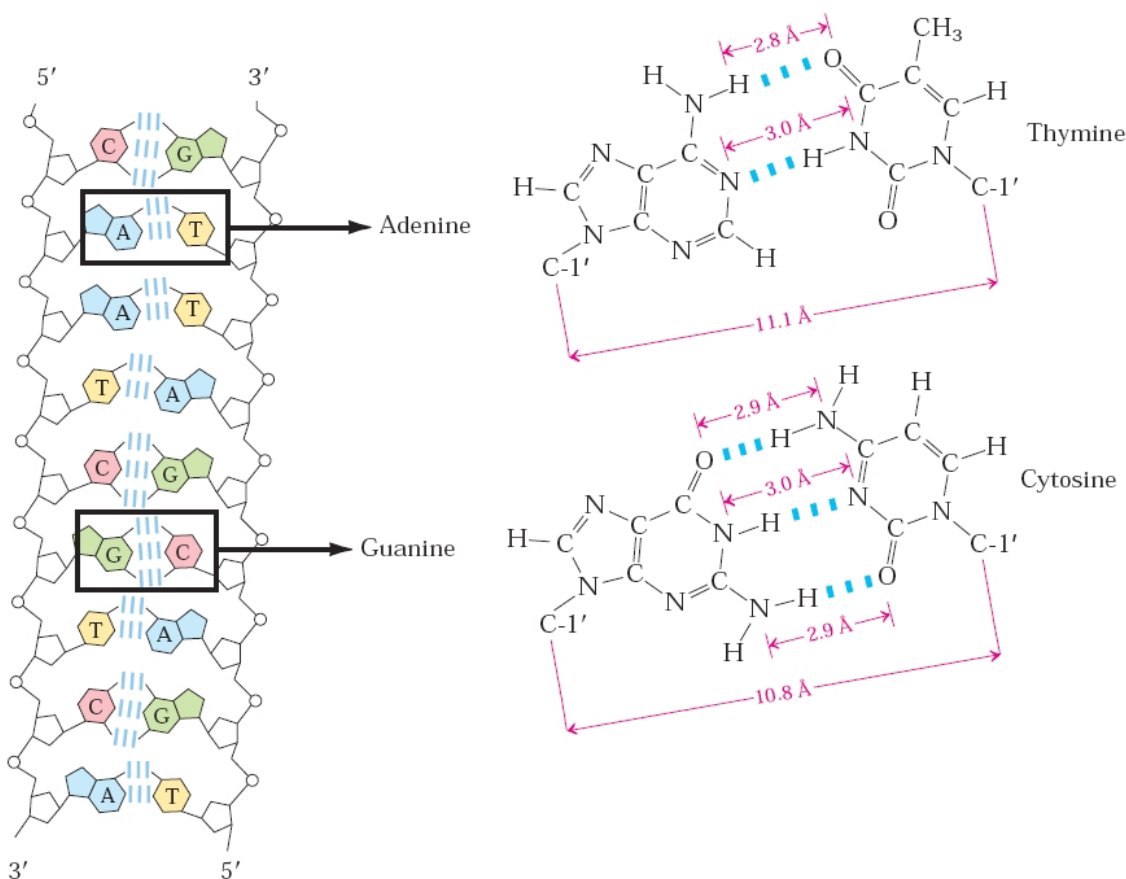


Figura 0.2: Representação esquemática de uma molécula de ADN mostrando as ligações entre os fosfatos, açúcares e as bases nitrogenadas guanina, adenina, citosina e timina (incluindo as ligações de hidrogênios entre os pares de bases) formando a sua estrutura tridimensional de dupla hélice (figura retirada da Ref. [4])

O Projeto Genoma Humano, além dos objetivos já citados, alcançou um grande sucesso no intercâmbio de informações entre os setores público e privado, tendo em vista que, antes de seu término (ainda em 2002), uma corrida fora iniciada por várias empresas privadas com um objetivo muito audacioso à época: “O genoma por US\$ 1.000,00” [5]. O sequenciamento do ADN tem se desdobrado em duas gerações de metodologia e equipamentos e agora está chegando na terceira, da qual se espera atingir o sequenciamento completo do genoma por US\$ 1.000 ou menos [6]. Através destas novas gerações de metodologia e equipamentos de sequenciamento que surgiram, os custos milionários do PGH foram reduzidos consideravelmente para valores da ordem de US\$ 10.000 na obtenção do genoma de uma pessoa já em 2010 [7]. No entanto, em setembro de 2010, a parceria entre empresas (Illumina / Oxford Nanopore, Life Technologies / Ion Torrent System, Roche / IBM, PacBio, Halcyon Molecular) do setor de sequenciamento genético apontaram a possibilidade do genoma por US\$ 100, ou mesmo em quinze minutos para 2014. Um projeto embrionário da Universidade de Harvard (chamado GnuBio) tem proposto o genoma por meros US\$ 30 [7]. A terceira geração de sequenciamento do ADN, baseada em sistemas de leitura de moléculas individuais em tempo real, deverá ser a responsável pelo barateamento final deste sequenciamento de modo que a corrida pelo genoma a US\$ 1.000 atinja o seu objetivo. Na verdade essa tecnologia poderá promover a redução do custo em uma ordem de grandeza em relação ao valor-objetivo.

O sistema de leitura de moléculas individuais em tempo real é baseado na tecnologia de nanoporos que tem como características marcantes o uso mínimo de reagentes químicos caros e a aplicação da leitura utilizando a eletricidade. Os nanoporos podem agir como contadores, nos quais as moléculas eletricamente carregadas são guiadas através do poro por um potencial elétrico aplicado; então, elas bloqueiam fisicamente o poro, produzindo variações mensuráveis na condutividade iônica. Atualmente, existe duas vertentes no desenvolvimento dos nanoporos como sequenciadores da molécula do ADN: nanoporos orgânicos (ver Fig. 0.3) e do estado sólido (Fig. 0.4).

Os nanoporos orgânicos fazem uso de proteínas de membranas orgânicas como a α -hemolisina, por exemplo, cujos poros têm sido explorados em uma maior frequência e até mesmo modificado para necessidades específicas devido ao seu tamanho de poro ideal, baixo nível de ruído e protocolo de preparação bem conhecido. A α -hemolisina é um monômero, de massa 33 kD¹, com 293 resíduos protéicos, e é excretado pela bactéria patogênica ao ser humano *Staphylococcus aureus*. Para se produzir os poros, subunidades

¹É uma unidade de massa (symbol Da) igual a massa unitária atômica, sendo muito utilizada na bioquímica e biologia molecular.

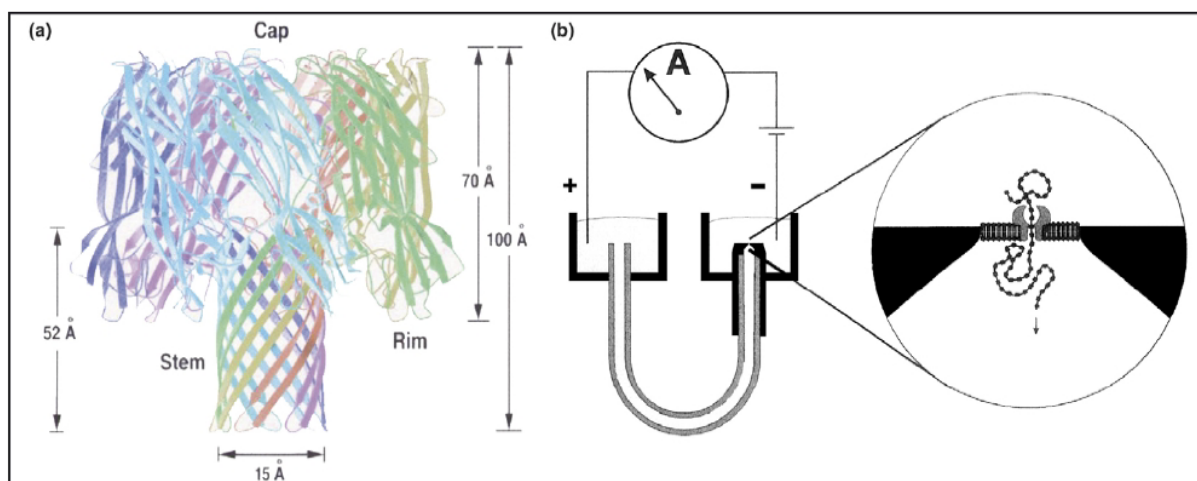


Figura 0.3: (a) Representação de fitas do heptâmero de α -hemolisina, onde cada cor representa uma cadeia. (b) Protótipo inicial de um dispositivo baseado em nanoporo. Um tubo em forma de “U” conecta os dois reservatório com soluções iônicas (esquerda), que também são ligados por um amperímetro com eletrodos de Ag-AgCl, e os ácidos nucléicos são direcionados ao poro de α -hemolisina por meio de uma diferença de potencial aplicado (direita) (figura retirada das Ref. [8] e [9]).

de α -hemolisina são introduzidas numa solução que fica em contato com uma bicamada de lipídios planar, onde tais monômeros se auto-organizam como heptâmeros sobre estas bicamadas de lipídios sintéticas formando um canal de 1,5 nm de diâmetro através da membrana que permite uma corrente iônica de aproximadamente 120 pA para um diferença de potencial de 120 mV [8]. A Fig. 0.3 mostra o esquema explicativo dos poros orgânicos. Porém, os nanoporos biológicos e membranas de dupla camada de lipídios não tem uma estabilidade desejável para este tipo de dispositivo, ficando a sua funcionalidade muito restrita dentro de pequenas variações de temperatura, pH, ambientes químicos e diferença de potencial aplicada. Por outro lado, os nanoporos do estado sólido não apresentam tais problemas e podem ser produzidos em membranas de Si_3N_4 , SiO_2 e polímeros [10], onde o diâmetro dos poros na membrana pode ser ajustado de acordo com a necessidade, diferentemente dos poros orgânicos que são determinados pelas características das proteínas [8]. Os nanoporos do estado sólido tem se mostrado mais promissores como sensores tendo em vista a sua robustez mecânica, fácil integração com a eletrônica, fabricação rápida e os ajustes dos poros e superfícies utilizados.

O sequenciamento baseado na condutividade transversa é uma tecnologia particularmente promissora para as próximas gerações de sequenciamento, onde a idéia principal consiste em que bases diferentes apresentam densidade de estados espacialmente distintas devido à composição química de cada base. Essa idéia já foi testada efetivamente usando uma ponta condutora de um microscópio de tunelamento sobre um molécula de

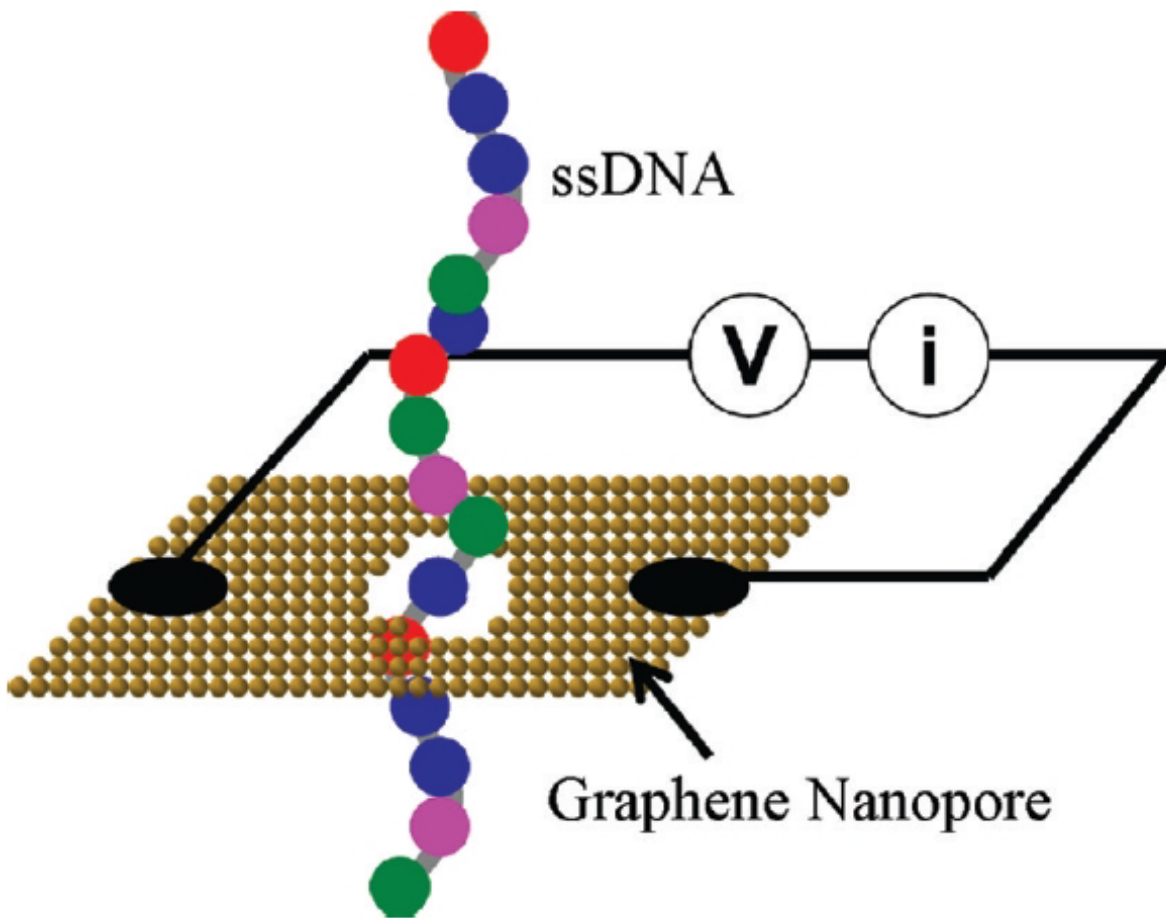


Figura 0.4: Sensor de nanoporo proposto consistindo de um “buraco” numa folha de grafeno embutida em SiO_2 (não mostrado na figura). Filamento simples do ADN sendo conduzido pelo nanoporo e a medição do fluxo de corrente perpendicular ao esqueleto do ADN (figura extraída da Ref. [11]).

ADN imobilizada sobre um substrato. Se, em vez disso, as bases vão passando uma por uma através do poro com uma voltagem aplicada no mesmo, elas produzirão mudanças que alternadamente afetarão a corrente elétrica devido aos estados de cada base que irão contribuir para a corrente de tunelamento entre os eletrodos e o filamento de ADN [10]. Nesse sentido, há alguns trabalhos que apontam o grafeno como um material natural para esta aplicação por suas características físicas [10, 11].

Seguindo uma direção distinta, fora do escopo biológico da genética, a molécula do ADN também despertou o interesse para aplicações eletrônicas que, de certa forma, estão associadas com essa nova tecnologia de seu sequenciamento baseadas em nanoporos do estado sólido. Ainda em 1962, menos de uma década da publicação do trabalho de Watson e Crick [1], Eley e Spivey [12] sugeriram que a hibridização dos orbitais π perpendiculares ao plano de empilhamento das moléculas numa dupla hélice de ADN poderia levar a um

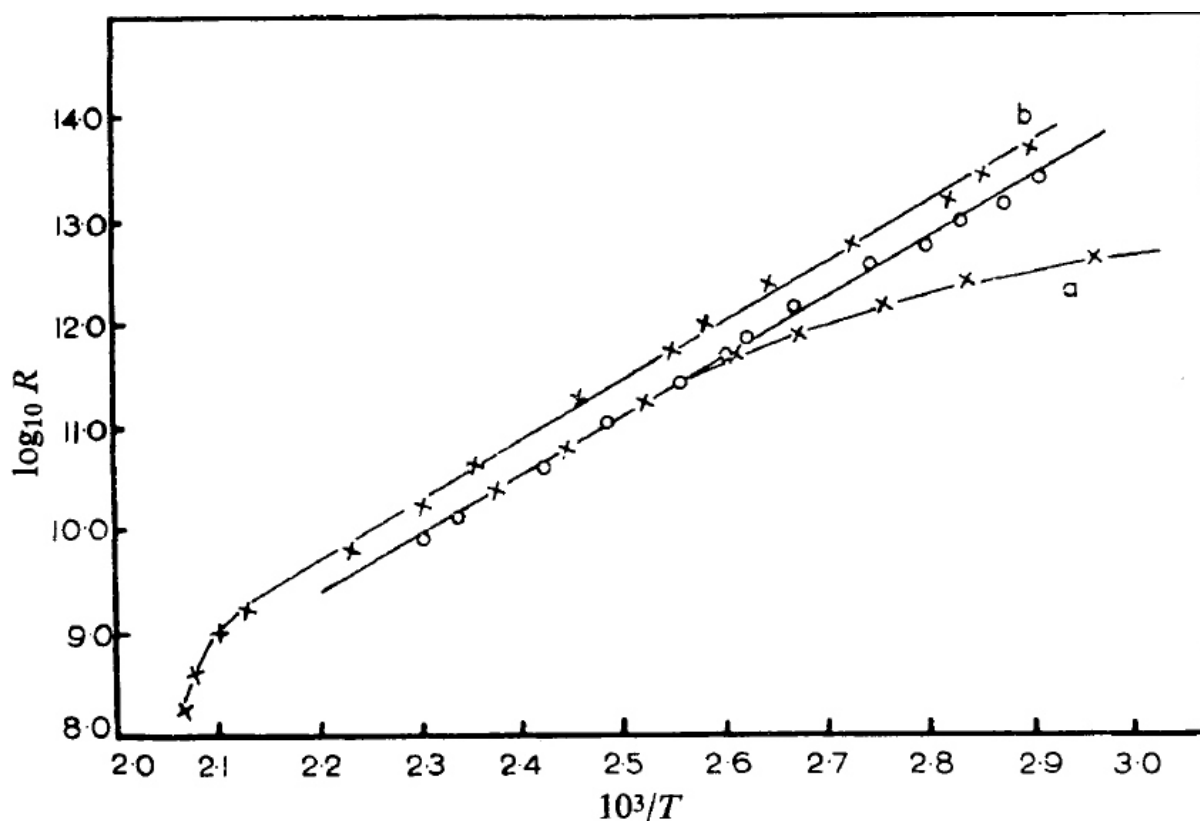


Figura 0.5: Gráfico do logaritmo da resistência R ($\log R$) em função do inverso da temperatura ($10^3/T$), Fig. 1 da Ref. [12].

comportamento condutor (um dos gráficos mostrados no artigo é reproduzido na Fig. 0.5, onde é mostrada a resistência versus a temperatura do ADN oriundo do timo²). Além disso, suas características como estabilidade, replicação, auto-organização, sintetização de filamentos em qualquer sequência desejada e a grande especificidade de ligação entre dois filamentos isolados o levaram ao status de candidato promissor para a fabricação de nanodispositivos moleculares de interesses tecnológicos e biológicos. Motivado por essas aplicações, um grande esforço tem sido feito e numerosos estudos de transporte de cargas em moléculas de ADN foram publicados ainda sem um consenso sobre as suas propriedades condutoras. Gervasio *et al.* [13] resumiu estes resultados mostrando suas divergências com trabalhos sugerindo que o ADN ser um fio de alta condutividade, um supercondutor induzido, um semicondutor ou mesmo um isolante. Endres *et al.* [14] fizeram uma revisão bibliográfica mais ampla sintetizando em um tabela, sendo mostrada uma adaptação da mesma (Tabela 0.1) e suas classes listadas abaixo [14]:

- Classe 1: Isolante em temperatura ambiente, como encontrado por Braun *et al.* [15],

²Na anatomia humana, o timo é um órgão linfático que está localizado na porção antero-superior da cavidade torácica.

de Pablo *et al.* [16], Storm *et al.* [17] e Zhang *et al.* [18], onde não observaram qualquer alteração na condutividade até uma diferença de potencial de ± 10 eV na curva I-V, sendo consistente com estados completamente localizados.

- Classe 2: Um verdadeiro semicondutor de *gap* largo para todas as temperaturas, como as medidas realizadas por Porath *et al.* [19] e (para oligômeros B-ADN) e por Rakitin *et al.* (ver a Fig 2 de Rakitin) [20].
- Classe 3: Material ôhmico em temperatura ambiente (é possível que apresente um pequeno *gap* de ativação menor do 0,2 eV) e seja isolante para baixas temperaturas, como encontrado por Fink e Schönenberger [21], Cai *et al.* [22], Tran *et al.* [23], Rakitin *et al.* [20], Yoo *et al.* [24] e Hartzell *et al.* [25, 26].
- Classe 4: É metálico até baixas temperaturas e comporta-se como um supercondutor induzido, sendo o resultado encontrado por Kasumov *et al.* [27].

As discrepâncias nos resultados sobre a condutividade na molécula do ADN, variando de um isolante até um 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: o contato entre a molécula de ADN e o eletrodo, a sequência de bases nucleotídicas, comprimento da molécula, característica molecular (molécula simples ou uma “corda” de ADN), presença de água e/ou íons carregados, microestrutura do ADN (a molécula esticada, por exemplo), característica interfacial (e.g., se a molécula está sobre mica) e os protocolos de preparação/detecção das moléculas de ADN.

A complexidade do estudo da molécula de ADN não está apenas no processo experimental da criação de nanoestruturas e na determinação de sua condutividade, como também a molécula em si contribui para que o sistema seja de difícil compreensão tendo em vista que sua composição apresenta bases nitrogenadas, açúcares e grupos fosfatos, além de íons carregados e moléculas de água que podem aderir à dupla hélice. Adicionalmente, as forças originárias das interações no empilhamento $\pi - \pi$ [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35] e nas ligações de hidrogênio [36, 37, 38] entre as bases nucleotídicas modificam as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e de transporte dos filamentos de ADN e suas nanoestruturas, tornando-se um fator determinante na obtenção das características necessárias para aplicações tecnológicas.

Tabela 0.1: Quadro das recentes medidas de condutividade da molécula do ADN, dividida em quatro categorias de acordo com os diferentes resultados obtidos. Tabela adaptada da Ref. [14]

Class	Group	DNA sample ^a	Result	Electrodes	Method	Ions ^b
1. Anderson insulator	Storm <i>et al.</i> (2001)	single λ -DNA/polyG-polyC	insulating (at RT) (DNA height: 0.5 nm)	Pt/Au	on SiO ₂ , mica surface	Mg ²⁺
	Braun <i>et al.</i> (1998) ^c	single λ -DNA	insulating (at RT)	Au	free hanging (gluing technique)	Na ⁺
	Zhang <i>et al.</i> (2002) de Pablo <i>et al.</i> (2000)		(conducting if doped)		SFM, on mica	?
2. Band-gap insulator	Porath <i>et al.</i> (2000)	single polyG-polyC (only 30 bps)	wide band-gap semiconductor (at all RT)	Pt	free hanging	Na ⁺
	Rakitin <i>et al.</i> (2001) ^d	single, short oligomer- λ -DNA	(at RT)	Au	(gluing technique)	
3. Activated hopping conductor	Rakitin <i>et al.</i> (2001)	bundles of λ -DNA	narrow "band-gap" semiconductor (at RT)	Au	free hanging	Na ⁺
	Yoo <i>et al.</i> (2001)	supercoiled polyG-polyC polyA-polyT	linear Ohmic at RT insulating at low T	Au/Ti	on SiO ₂	
	Cai <i>et al.</i> (2000)	networks of bundles polyG-polyC/polyA-polyT	linear Ohmic (at RT)	Au	SFM, on mica	
	Tran <i>et al.</i> (2000)	supercoiled dry and wet λ -DNA	hopping conductivity	none	microwave absorption	
	Fink and Schönenberger (1999)	bundles of λ -DNA	conducting (doped) (at RT)	Au	free hanging	
	Kasumov <i>et al.</i> (2001)	few λ -DNA molecules	induced superconductivity ($T < 1K$)	Re/C	on mica	Mg ²⁺

^aExcept for the experiment by Porath, μ m-long DNA was used. Except for Tran, solely dry DNA was measured.

^bPredominant type of ions to the best of our knowledge. There are, of course, always protons present, depending on the pH value.

^cThe main goal is to use DNA as a template to grow thin silver wires.

^dThe main goal is the so-called M -DNA ($M = Zn$).

No sentido de compreender as propriedades da molécula do ADN como um todo, diversos trabalhos foram realizados focalizando somente as nucleobases do ADN considerando-se situações no vácuo [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38] e em ambientes aquosos [31, 39, 40, 41, 42], com poucos trabalhos tendo sido publicados sobre seus cristais. Dentre aqueles trabalhos relacionados aos cristais, destaca-se alguns que focaram as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte dos cristais hidratados da guanina [43, 44] e outro que investiga as funções dielétricas de filmes finos das bases nucleotídicas [45]. É provável que esta lacuna seja decorrente do fato de que somente na segunda metade da década de 2000 foram obtidos os cristais anidros da guanina [46] e adenina [47], embora os cristais anidros da citosina [48, 49] e timina [50, 51] já fossem conhecidos desde a década de 1960. Um breve histórico sobre a cristalização das bases nucleotídicas será dado a seguir mostrando a evolução no crescimento e das medidas experimentais.

Pouco depois da elucidação da estrutura tridimensional do ADN, os primeiros trabalhos sobre os cristais das bases nucleotídicas começaram a surgir. Em 1956, apenas três anos após o trabalho de Watson e Crick [1], Furberg e Hordvik [52] cresceram dois cristais da timina morfológicamente distintos (“tipo-agulha” e paralelepípedo) produzidos a partir da evaporação lenta de soluções com álcool ou água. Embora dois tipos de cristais tenham sido relatados, ambos foram classificados como tendo uma mesma rede cristalina monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) e apresentando os parâmetros de rede $a = 12,87 \text{ \AA}$, $b = 6,83 \text{ \AA}$, $c = 6,72 \text{ \AA}$ e $\beta = 105^\circ$. Em 1961, Gerdil [53] repetiu o procedimento de crescimento da timina de Furberg e Hordvik [52], obtendo novamente as duas formas morfológicas e esclarecendo que o primeiro tipo tratava-se do cristal anidro enquanto o segundo, do monohidratado. Os resultados de Gerdil para o cristal monohidratado da timina também mostraram um grupo espacial $P2_1/c$, porém com parâmetros de rede bastante diferentes: $a = 6,077 \text{ \AA}$, $b = 27,862 \text{ \AA}$, $c = 3,816 \text{ \AA}$ e $\beta = 94^\circ 19'$ [53]. Em 1969, Ozeki *et al.* [50] refizeram as medidas do cristal anidro, encontrando valores iguais aqueles de Furberg e Hordvik [52], exceto para o parâmetro c que teve um valor um pouco menor, $6,70 \text{ \AA}$. No final da década de 1990, Portalone *et al.* também cresceram cristais anidros de timina por evaporação lenta de solução de álcool e realizaram novas medidas de raios-X (radiação Mo- $K\alpha$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$), obtendo novos valores dos parâmetros de rede: $a = 12,889 \text{ \AA}$, $b = 6,852 \text{ \AA}$, $c = 6,784 \text{ \AA}$ e $\beta = 104,92^\circ$. É importante frisar que o cristal anidro de timina forma planos moleculares com direção normal aproximada de $(10\bar{1})$, onde as moléculas pertencentes ao mesmo plano são estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio entre as mesmas.

Em relação a citosina, em 1963, Jeffrey e Kinoshita foram os primeiros a determi-

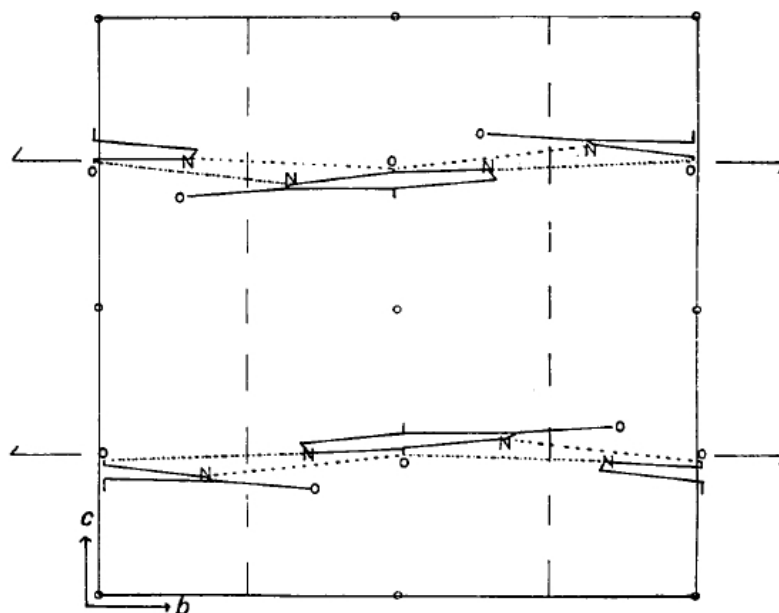


Figura 0.6: Visão da estrutura do cristal anidro da timina ao longo do eixo a , com quatro moléculas na célula unitária. Figura extraída da Ref. [50].

nar a estrutura cristalina da citosina monohidratada, tendo a rede cristalina monoclinica, com grupo espacial $P2_1/c$ e parâmetros de rede $a = 7,801 \text{ \AA}$, $b = 9,844 \text{ \AA}$, $c = 7,683 \text{ \AA}$ e $\beta = 99^\circ 42'$ [54]. A técnica de crescimento utilizada foi a mesma aplicada nos cristais de timina, evaporação lenta de solução aquosa. No crescimento de cristais anidros, usaram uma solução saturada de metanol [54], onde os cristais encontrados foram do “tipo-agulha” (alongados na direção de c) [49]. Em 1964, Barker e Marsh determinaram a estrutura do cristal anidro da citosina, encontrando uma diferença significativa: a rede cristalina é ortorrômbica ($a = 13,041 \text{ \AA}$, $b = 9,494 \text{ \AA}$ e $c = 3,815 \text{ \AA}$) com grupo espacial $P2_12_12_1$ em vez de ser monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$, como no cristal hidratado. No caso da timina, tanto o cristal anidro como o monohidratado apresentam a mesma rede cristalina monoclinica e grupo espacial $P2_1/c$. Além disso, outra diferença marcante é o fato de que o cristal anidro de citosina não apresenta planos moleculares, exibindo uma estrutura “herringbone” de faixas, onde as moléculas interagem por meio de ligações de hidrogênio tanto no caso intra-faixa como inter-faixa. Em 1973, McClure e Craven [48] realizaram medidas de raios-X (radiação $\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sobre os cristais de citosina (anidro e hidratado), obtendo os seguintes valores: $a = 13,044 \text{ \AA}$, $b = 9,496 \text{ \AA}$ e $c = 3,814 \text{ \AA}$, que se aproximam bastante daqueles mostrados por Barker e Marsh [49].

A obtenção dos cristais da guanina foi mais dificultosa e, somente após algumas tentativas usando solventes e técnicas diferentes, Thewalt *et al.* (1971) [55] conseguiram crescer cristais monohidratados de guanina com dimensões de frações de milímetros a partir da

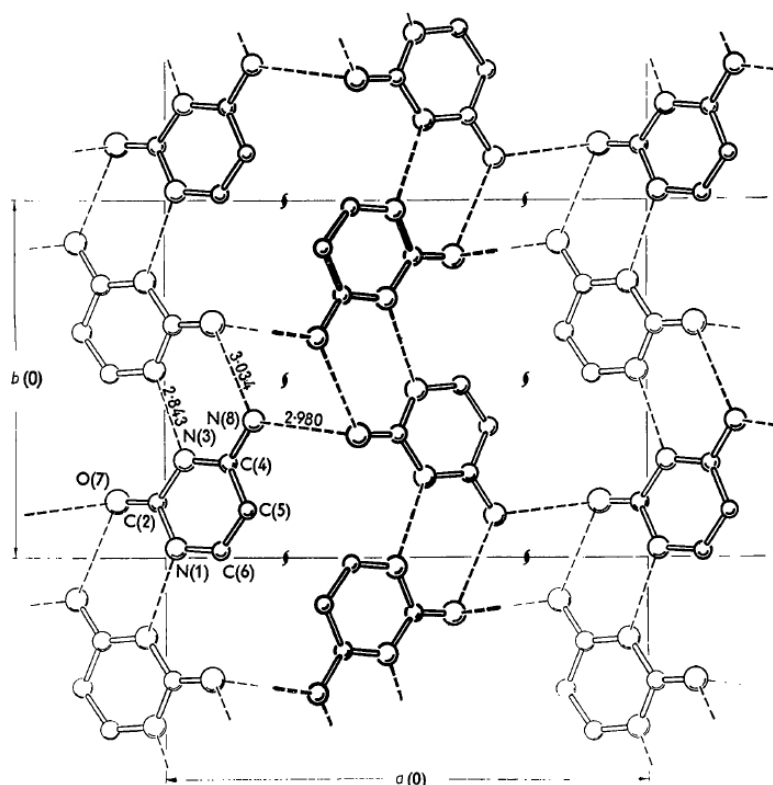


Figura 0.7: Visão da estrutura do cristal anidro da citosina ao longo do eixo c , onde as linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Figura extraída da Ref. [49].

evaporação em temperatura ambiente de uma solução de água e dimetilamina. Seus resultados determinaram o 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 $\beta = 96,8^\circ$. Devido às dimensões reduzidas, os próprios autores comentaram que a precisão dos resultado não poderia ser considerada elevada, sendo apenas satisfatória tendo em vista que os dados obtidos foram inconclusivos em relação à posição das moléculas de água assim como as suas ligações de hidrogênio associadas. Ortmann *et al.* [43] investigaram essas posições e levantaram a possibilidade de que estas ocupam sítios de menor simetria dentro da célula unitária. Sobre o cristal anidro da guanina, somente em 2006, Guille e Clegg [46] cresceram cristais de boa qualidade utilizando a técnica de síntese solvotérmica a partir de uma mistura de guanina, potássio e etanol anidro. A rede cristalina é monoclinica, assim como no cristal hidratado, porém tem o grupo espacial $P2_1/c$ com os seguintes parâmetros: $a = 3,5530 \text{ \AA}$, $b = 9,693 \text{ \AA}$, $c = 16,345 \text{ \AA}$ e $\beta = 95,748^\circ$. Além disso, a diferença mais significativa está relacionada com a protonação em que há uma troca entre os átomos de nitrogênio N7 e N9, levando a alterações nos comprimentos de ligações intramoleculares. A outra purina constituinte do ADN — adenina — teve o seu cristal anidro obtido somente em 2008, com um aparato desenvolvido pelo grupo do Prof. Tayur N. Guru Row que, de maneira

simplificada, consiste em vaporizar o material inicial (e.g., adenina comercial) e fazê-lo passar um gradiente de temperatura [47]. Esse método tem sido aperfeiçoado e aplicado a diversos sólidos orgânicos [56].

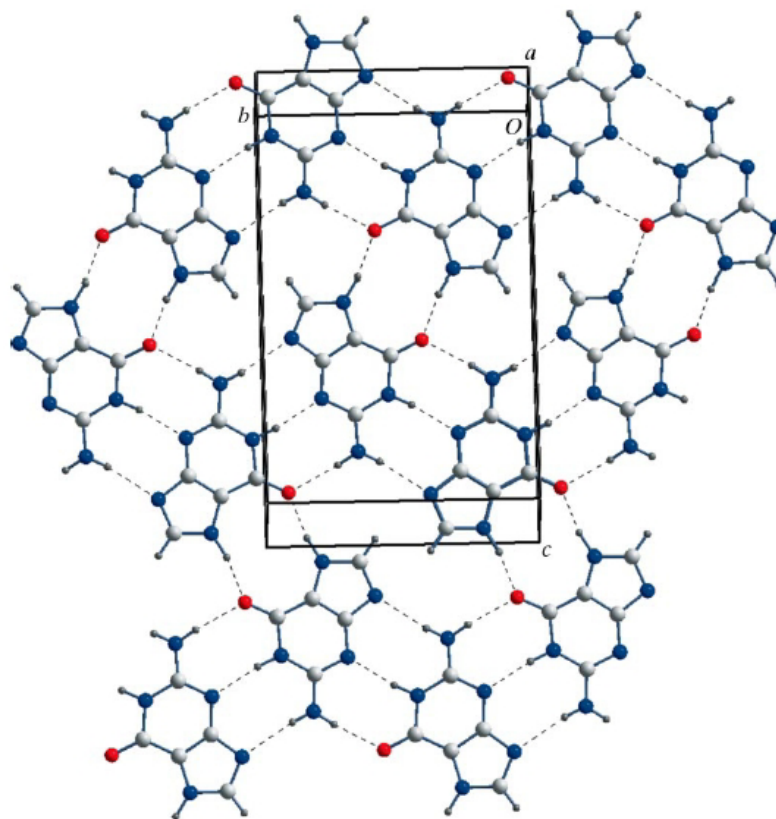


Figura 0.8: Ligações de hidrogênio na estrutura cristalina do cristal anidro da guanina, vista perpendicular ao plano molecular. Figura extraída da Ref. [46].

Ortmann *et al.* [44] realizaram um estudo do transporte eletrônico no cristal monohidratado da guanina baseado na fórmula de Kubo para a condutividade [57], em um modelo que 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. Em seus resultados para o buraco, a mobilidade em função da temperatura se mostrou fortemente dependente, variando duas ordens de magnitude no intervalo de temperatura entre 10 e 400 K. Além disso, também mostraram que, em baixas temperaturas, o transporte coerente domina a condutividade no cristal, porém somente uma pequena parcela do transporte coerente contribui para a condutividade à temperatura ambiente. Por fim, a anisotropia na propriedade em questão teve um fator de 30 considerando as direções perpendicular e paralela ao plano molecular do cristal [44], onde tal comportamento na condutividade é reflexo do fraco acoplamento eletrônico entre as moléculas no mesmo plano (apesar das ligações de hidrogênios entre elas) de um lado, contrastando com o forte acoplamento na direção normal ao plano devido à sobreposição

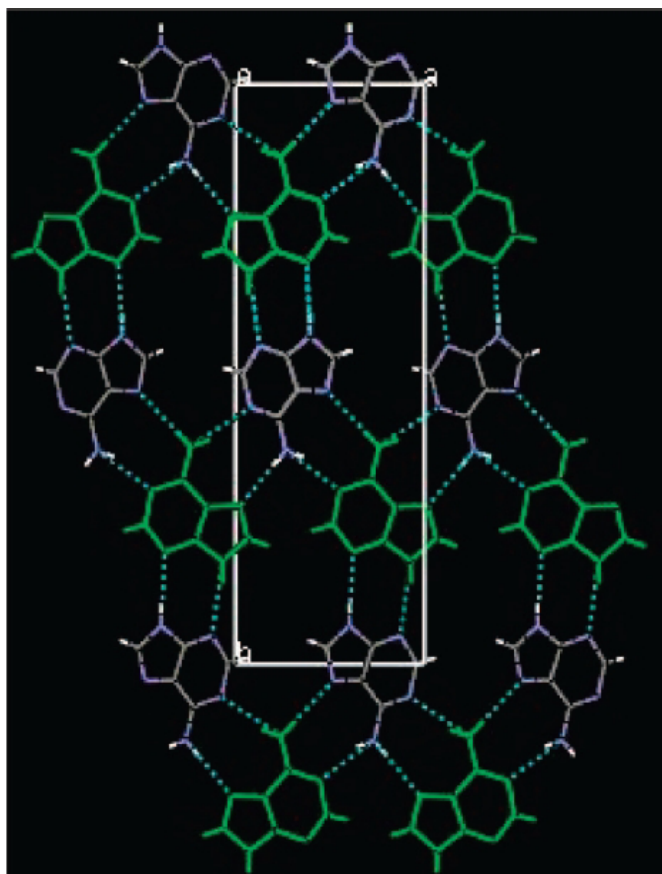


Figura 0.9: Empilhamento da adenina do cristal anidro com as interações intermoleculares N–H··· ao longo do eixo c de simetria, onde as moléculas simetricamente equivalentes são coloridas igualmente. Figura extraída da Ref. [47].

dos orbitais do tipo π .

Escopo da tese

A tese é dividida da seguinte forma: no Capítulo 1, foram utilizados os dados cristalográficos publicados para os cristais das bases do ADN, guanina, adenina, citosina e timina (Ver Fig. 1.2), para um estudo comparativo de suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas usando cálculos baseados no formalismo DFT. A partir destes cálculos, é permitido prever a natureza dos *gaps* de energia (se são diretos ou indiretos) dos quatro cristais anidros das bases do ADN. Medidas experimentais de absorção óptica para cada cristal anidro também foram executadas, permitindo-nos obter estimativas de seus *gaps* de energia, mostrando que tem características de semicondutores de *gap* largo. As massas efetivas dos portadores (buracos e elétrons) ao longo das direções paralela e perpendicular ao plano de empilhamento das moléculas foram obtidas pela primeira vez. É importante salientar que, considerando que as massas efetivas poderiam ser de grande

utilidade na modelagem do transporte de portadores em filmes baseados em ADN ou mesmo nanoestruturas, é surpreendente a ausência na literatura de qualquer estimativa destes parâmetros para tais cristais. Por fim, a função dielétrica de cada cristal é obtida para diferentes planos de polarização da radiação incidente, mostrando que existe uma anisotropia que está de acordo com os dados experimentais disponíveis.

No Capítulo 2, o cristal anidro da guanina é abordado de forma detalhada. 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 intramoleculares, ângulos formados entre estas ligações assim como os comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares e comparadas com os resultados da literatura para a forma gasosa e do cristal monohidratado. Adicionalmente, as propriedades optoeletrônicas também são calculadas, levando em consideração alguns aspectos geométricos do cristal e da molécula. A estrutura de bandas é explorada no intervalo de -22 a 10 eV (o nível zero é escolhido como o topo da banda de valência) e 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, a absorção óptica e a função dielétrica são discutidas considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Por fim, é feito um sumário do capítulo onde as principais características observadas nos resultados são destacadas.

Nos Capítulos 3, 4 e 5 são realizados os mesmos procedimentos para os cristais anidros da adenina, citosina e timina, respectivamente. No Capítulo 6 são feitas as considerações finais e explanadas as perspectivas geradas pelo presente trabalho. Uma breve discussão dos métodos utilizados é dada no Apêndice A e, no Apêndice B, são anexados: o primeiro artigo submetido resultante do tema trabalhado na tese e também a produção bibliográfica gerada durante o curso de doutorado em outras linhas de pesquisa desenvolvidas pelo grupo.

Referências

- [1] WATSON, J. D.; CRICK, F. H. C. Molecular Structure of Nucleic Acids - a Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*, v. 171, n. 4356, p. 737–738, 1953.
- [2] COLLINS, F. S. et al. A vision for the future of genomics research. *Nature*, v. 422, n. 6934, p. 835–847, 2003.
- [3] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Human Genome Project*. Disponível em: <<http://genomics.energy.gov>>. Acesso em: 07/11/2010.
- [4] NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4a. ed. New York, NY, USA: W. H. Freeman, 2004.
- [5] UEHLING, M. D. Wanted: The \$1,000 genome. *Bio-IT World*, November 14 2002.
- [6] NETTERWALD, J. The \$ 1000 genome: Coming soon? *Bio-IT World*, April 01 2010.
- [7] DAVIES, K.; GABRENYA, M.; PROFFITT, A. The Road to the \$ 1,000 Genome. *Bio-IT World*, September 28 2010.
- [8] RHEE, M.; BURNS, M. A. Nanopore sequencing technology: nanopore preparations. *Trends in Biotechnology*, v. 25, n. 4, p. 174–181, 2007.
- [9] AKESON, M. et al. Microsecond time-scale discrimination among polycytidylic acid, polyadenylic acid, and polyuridylic acid as homopolymers or as segments within single RNA molecules. *Biophysical Journal*, v. 77, n. 6, p. 3227–3233, 1999.
- [10] POSTMA, H. W. C. Rapid Sequencing of Individual DNA Molecules in Graphene Nanogaps. *Nano Letters*, v. 10, n. 2, p. 420–425, 2010.
- [11] NELSON, T.; ZHANG, B.; PREZHDO, O. V. Detection of Nucleic Acids with Graphene Nanopores: Ab Initio Characterization of a Novel Sequencing Device. *Nano Letters*, v. 10, n. 9, p. 3237–3242, 2010.
- [12] ELEY, D. D.; SPIVEY, D. I. Semiconductivity of Organic Substances .9. Nucleic Acid in Dry State. *Transactions of the Faraday Society*, v. 58, n. 470, p. 411–415, 1962.
- [13] GERVASIO, F. L. et al. Charge localization in DNA fibers. *Physical Review Letters*, v. 94, n. 15, p. 158103, 2005.
- [14] ENDRES, R. G.; COX, D. L.; SINGH, R. R. P. Colloquium: The quest for high-conductance DNA. *Reviews of Modern Physics*, v. 76, n. 1, p. 195–214, 2004.
- [15] BRAUN, E. et al. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature*, v. 391, n. 6669, p. 775–778, 1998.

- [16] PABLO, P. J. de et al. Absence of dc-conductivity in λ -DNA. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 23, p. 4992–4995, 2000.
- [17] STORM, A. J. et al. Insulating behavior for DNA molecules between nanoelectrodes at the 100 nm length scale. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 23, p. 3881–3883, 2001.
- [18] ZHANG, Y. et al. Insulating Behavior of lambda -DNA on the Micron Scale. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 19, p. 198102, 2002.
- [19] PORATH, D. et al. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, v. 403, n. 6770, p. 635–638, 2000.
- [20] RAKITIN, A. et al. Metallic Conduction through Engineered DNA: DNA Nanoelectronic Building Blocks. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 16, p. 3670, 2001.
- [21] FINK, H. W.; SCHONENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. *Nature*, v. 398, n. 6726, p. 407–410, 1999.
- [22] CAI, L. T.; TABATA, H.; KAWAI, T. Self-assembled DNA networks and their electrical conductivity. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 19, p. 3105–3106, 2000.
- [23] TRAN, P.; ALAVI, B.; GRUNER, G. Charge Transport along the lambda -DNA Double Helix. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 7, p. 1564, 2000.
- [24] YOO, K. H. et al. Electrical Conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules. *Physical Review Letters*, v. 87, n. 19, p. 198102, 2001.
- [25] HARTZELL, B. et al. Current-voltage characteristics of diversely disulfide terminated lambda-deoxyribonucleic acid molecules. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 4, p. 2764–2766, 2003.
- [26] HARTZELL, B. et al. Comparative current-voltage characteristics of nicked and repaired lambda-DNA. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 26, p. 4800–4802, 2003.
- [27] KASUMOV, A. Y. et al. Proximity-induced superconductivity in DNA. *Science*, v. 291, n. 5502, p. 280–282, 2001.
- [28] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Nature of nucleic acid-base stacking: Nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 13, p. 5590–5596, 1996.
- [29] FELICE, R. D. et al. Ab initio study of model guanine assemblies: The role of pi-pi coupling and band transport. *Physical Review B*, v. 65, n. 4, p. 045104, 2001.
- [30] SPONER, J.; RILEY, K. E.; HOBZA, P. Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 19, p. 2595–2610, 2008.
- [31] LADIK, J.; BENDE, A.; BOGAR, F. The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 105101, 2008.

- [32] CZYZNIKOWSKA, Z. How does modification of adenine by hydroxyl radical influence the stability and the nature of stacking interactions in adenine-cytosine complex? *Journal of Molecular Modeling*, v. 15, n. 6, p. 615–622, 2009.
- [33] CALZOLARI, A.; FELICE, R. D.; MOLINARI, E. Electronic properties of guanine-based nanowires. *Solid State Communications*, v. 131, n. 9-10, p. 557–564, 2004.
- [34] ROBERTAZZI, A.; PLATTS, J. A. Gas-phase DNA oligonucleotide structures. A QM/MM and atoms in molecules study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 11, p. 3992–4000, 2006.
- [35] COOPER, V. R. et al. Stacking interactions and the twist of DNA. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 4, p. 1304–1308, 2008.
- [36] GUERRA, C. F. et al. Hydrogen bonding in DNA base pairs: Reconciliation of theory and experiment. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 17, p. 4117–4128, 2000.
- [37] SADOWSKA-ALEKSIEJEW, A.; RAK, J.; VOITYUK, A. A. Effects of intra base-pairs flexibility on hole transfer coupling in DNA. *Chemical Physics Letters*, v. 429, n. 4-6, p. 546–550, 2006.
- [38] MO, Y. R. Probing the nature of hydrogen bonds in DNA base pairs. *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, n. 5, p. 665–672, 2006.
- [39] GERVASIO, F. L.; CARLONI, P.; PARRINELLO, M. Electronic structure of wet DNA. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 10, p. 108102, 2002.
- [40] HUBSCH, A. et al. Optical conductivity of wet DNA. *Physical Review Letters*, v. 94, n. 17, p. 178102, 2005.
- [41] BARNETT, R. N. et al. Effect of base sequence and hydration on the electronic and hole transport properties of duplex DNA: Theory and experiment. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, n. 18, p. 3525–3537, 2003.
- [42] KABELAC, M.; HOBZA, P. Hydration and stability of nucleic acid bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 8, p. 903–917, 2007.
- [43] ORTMANN, F.; HANNEWALD, K.; BECHSTEDT, F. Guanine crystals: A first principles study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 5, p. 1540–1548, 2008.
- [44] ORTMANN, F.; HANNEWALD, K.; BECHSTEDT, F. Charge Transport in Guanine-Based Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 20, p. 7367–7371, 2009.
- [45] SILAGHI, S. D. et al. Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 242, n. 15, p. 3047–3052, 2005.
- [46] GUILLE, K.; CLEGG, W. Anhydrous guanine: a synchrotron study. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, v. 62, p. O515–O517, 2006.

- [47] MAHAPATRA, S. et al. Anhydrous adenine: Crystallization, structure, and correlation with other nucleobases. *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 4, p. 1223–1225, 2008.
- [48] MCCLURE, R. J.; CRAVEN, B. M. New Investigations of Cytosine and Its Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 29, n. Jun15, p. 1234–1238, 1973.
- [49] BARKER, D. L.; MARSH, R. E. Crystal Structure of Cytosine. *Acta Crystallographica*, v. 17, n. 12, p. 1581–1587, 1964.
- [50] OZEKI, K.; SAKABE, N.; TANAKA, J. Crystal Structure of Thymine. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B 25, p. 1038–1045, 1969.
- [51] PORTALONE, G. et al. The effect of hydrogen bonding on the structures of uracil and some methyl derivatives studied by experiment and theory. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 53, n. 1, p. 57–68, 1999.
- [52] FURBERG, S.; HORDVIK, A.; TAUGBOL, K. X-Ray Crystallographic Data on Some Nucleic Acid Components. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 10, n. 1, p. 135–136, 1956.
- [53] GERDIL, R. Crystal Structure Of Thymine Monohydrate. *Acta Crystallographica*, v. 14, n. 4, p. 333, 1961.
- [54] JEFFREY, G. A.; KINOSHITA, Y. Crystal Structure of Cytosine Monohydrate. *Acta Crystallographica*, v. 16, n. 1, p. 20, 1963.
- [55] THEWALT, U.; BUGG, C. E.; MARSH, R. E. Crystal Structure of Guanine Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 27, n. Dec 15, p. 2358–2363, 1971.
- [56] MAHAPATRA, S.; VENUGOPALA, K. N.; ROW, T. N. G. A Device to Crystallize Organic Solids: Structure of Ciprofloxacin, Midazolam, and Ofloxacin as Targets. *Crystal Growth & Design*, v. 10, n. 4, p. 1866–1870, 2010.
- [57] MAHAN, G. D. *Many-particle physics*. New York: Plenum Press, 1981.

1 Cristais Anidros das Bases do ADN são Semicondutores de Gap Largo

As bases nucleotídicas guanina, adenina, citosina e timina são os blocos constituintes do ADN, onde a sequência destas determina o código genético dos seres vivos. Além disso, filamentos de ADN também são candidatos promissores para a fabricação de nanodispositivos moleculares, visto que os mesmos apresentam características como estabilidade polimérica e fácil replicação. Em menos de uma década após a elucidação da estrutura helicoidal do ADN no trabalho pioneiro de Watson e Crick [1], onde o acoplamento entre as bases através de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals desempenham papéis fundamentais, Eley e Spivey [2] debateram que as interações $\pi - \pi$ entre as bases empilhadas na dupla hélice do ADN podem ser um caminho para uma rápida separação de cargas em uma dimensão. Essa sugestão inicial da possibilidade de usar o ADN como um condutor em nanoescala gerou um esforço científico considerável, porém ainda sem uma conclusão definitiva. Como resumido por Gervasio *et al.* [3], experimentos recentes tem produzido resultados contraditórios, com trabalhos sugerindo que o ADN pode ser um fio de alta condutividade [4], um quase supercondutor induzido [5], um semicondutor [6] ou mesmo um isolante [7, 8]. No entanto, acredita-se que o ADN hidratado é um condutor de cargas quando seu comprimento vai até $\simeq 20 \text{ \AA}$ [8], enquanto hélices mais longas do que $\simeq 40 \text{ \AA}$ ou em condições sem água são geralmente encontrados como isolantes ou semicondutores de *gap* largo [9].

Forças de dispersão de London originárias da correlação eletrônica no empilhamento $\pi - \pi$ [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17] e nas ligações de hidrogênio [18, 19, 20] entre as bases nucleotídicas modificam as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e de transporte dos filamentos de ADN e suas nanoestruturas, tornando-se um fator determinante na obtenção das características necessárias para aplicações tecnológicas. As nucleobases do ADN foram principalmente estudadas no vácuo [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20] e em

ambientes aquosos [13, 21, 22, 23, 24], com poucos trabalhos tendo sido publicados sobre seus cristais. Dentre estes poucos trabalhos publicados sobre os cristais, destacamos alguns que focaram as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte dos cristais hidratados da guanina [25, 26] e outro que investiga a função dielétrica de filmes finos das bases nucleotídicas [27]. Recentemente, uma nova geração de funcionais de troca e correlação dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) tem sido implementada para melhorar a descrição das ligações de hidrogênio e as interações de van de Walls em sistemas de ADN com empilhamento $\pi - \pi$ [28, 29, 30, 31].

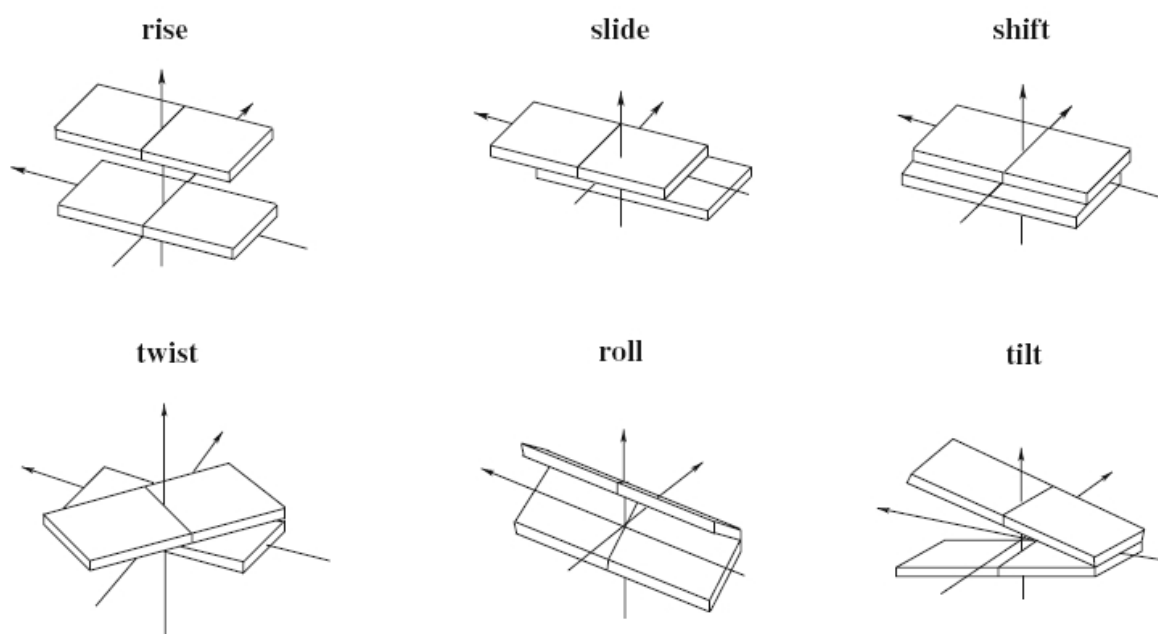


Figura 1.1: Definição das posições relativas entre as moléculas das bases nucleotídicas em seus empilhamentos (adaptado da Fig. 3 da Ref. [14]).

Cálculos feitos com métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock, mais precisamente utilizando a teoria da perturbação de segunda ordem de MøllerPlesset – MP2 com uma base gaussiana 6-31G*, mostraram que o empilhamento das bases nucleotídicas mais estável é o dímero G \cdots G, enquanto o de menor estabilidade é aquele entre duas moléculas de timina T \cdots T [10]. Este resultado foi obtido considerando uma separação vertical de 3,3 – 3,4 Å a qual se aproxima dos valores observados em cristais de constituintes do ADN [32] e de alguns oligonucleotídeos com estruturas conhecidas [33]. É importante dizer que a energia de empilhamento de tais dímeros tem uma dependência geométrica governada por rotações e distâncias entre as bases (ver Fig. 1.1) [14]. Cálculos realizados dentro do formalismo DFT para dímeros da guanina numa supercélula revelaram que os dímeros interagindo por meio de ligações de hidrogênio tem bandas de energia planas (sem dispersão), que não

são desejáveis para transporte eletrônico, pois, de acordo com a teoria da massa efetiva, significa que o portador tem uma massa muito grande e o seu movimento no cristal se torna inviável. Por outro lado, quando as bases são empilhadas, os dímeros apresentam uma banda dispersiva originada a partir interações do tipo $\pi - \pi$ [11]. O transporte de portadores de cargas pode ocorrer seguindo as propriedades da estrutura de bandas em agregados de bases devido à grande superposição entre as mesmas, entretanto é provável que essa mobilidade de cargas seja complementada pelo mecanismo de *hopping* conectando diferentes regiões onde as superposições acontecem [11].

Ladik *et al.* [13], através de cálculos realizados utilizando a teoria de Hartree-Fock para cristais juntamente com a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês *linear combination of atomic orbitals*), estudaram a estrutura eletrônica do empilhamento das quatro bases nucleotídicas. Para a banda de valência, a guanina e a timina exibiram uma largura de banda maior, favorecendo o transporte de buracos; enquanto para a adenina e a citosina, foi encontrada uma banda mais estreita que desfavorece o transporte destes portadores. Para a banda de condução, temos uma situação um pouco diferente, com as larguras das bandas do empilhamento da guanina e da citosina apresentando uma largura de bandas maior do que no caso da adenina e timina. Os valores dos *gaps* de energia obtidos por Ladik *et al.* [13] são 7,20 eV para guanina, sendo maior do que o *gap* da adenina 6,87 eV e menor do que para citosina e timina, ambos iguais a 7,41 eV.

Cadeias de açúcar/fostato, moléculas de água e íons contribuem para aumentar a estabilidade estrutural do ADN, criando níveis de energia dentro do *gap* de energia das bases empilhadas e afetando significativamente as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte de cargas [13, 21, 22, 23, 24]. Cálculos DFT dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*), utilizando o funcional BLYP na descrição da energia de troca e correlação, foram realizados para o ADN do tipo A (com 11 pares de bases) e do tipo B (com 10 pares de bases) [34]. As estruturas geométricas cristalinas dos ADN-A e ADN-B nestes cálculos foram estimados através de dinâmica molecular. A estrutura de bandas do ADN-A mostraram larguras de bandas de 0,081 eV para a configuração Poly(dG)·Poly(dC) e 0,244 eV para Poly(dA)·Poly(dT) na valência; enquanto isso, na banda de condução, as larguras foram de 0,133 eV para Poly(dG)·Poly(dC) e 0,360 eV para Poly(dA)·Poly(dT). No caso do ADN-B com 10 pares de bases, as larguras das bandas de valência e condução foram estimadas em 0,045 eV (0,421 eV) e 0,120 eV (0,143 eV), respectivamente, para as cadeias Poly(dA)·Poly(dT) (Poly(dG)·Poly(dC)).

Taniguchi e Kawai [34] ainda obtiveram os *gaps* de energia para o ADN tipo A, sendo 1,249 eV e 0,824 eV para as cadeias (*A*-Poly(dA)·Poly(dT)) e (*A*-Poly(dG)·Poly(dC)), respectivamente; enquanto para o ADN do tipo B, obtiveram 2.743 eV e 1.448 eV para as cadeias (*B*-Poly(dA)·Poly(dT)) e (*B*-Poly(dG)·Poly(dC)), nesta sequência [34]. Por outro lado, cálculos de primeiros princípios sugerem que um transporte significativo de cargas em camadas (ligadas por forças de van der Waals) da guanina monohidratada pode ser possível ao longo da direção de empilhamento [25, 26] devido à dispersão da banda de energia na direção do eixo de empilhamento, com largura da banda de valência de 0,830 eV e um *gap* de energia direto de 2,73 eV, mais de 1 eV menor do que *gap* HOMO-LUMO de 3,90 eV da molécula de guanina na fase gasosa. Por fim, medidas de elipsometria espectroscópica foram realizadas utilizando radiação síncroton na obtenção da função dielétrica de filmes finos das bases do ADN (G, A, C e T) crescidos sobre superfícies hidrogenadas de Si(111) em condições de ultra-vácuo. As bases maiores, guanina e adenina, pertencentes à classe moléculas chamadas purinas, apresentaram forte anisotropia óptica, com a componente da função dielétrica normal ao plano (\perp [111]) sendo muito mais intensa comparada com a componente na direção paralela ao plano (\parallel [111]); enquanto a citosina e a timina, moléculas menores e pertencentes à classe das pirimidinas, mostraram isotropia nas componentes [27].

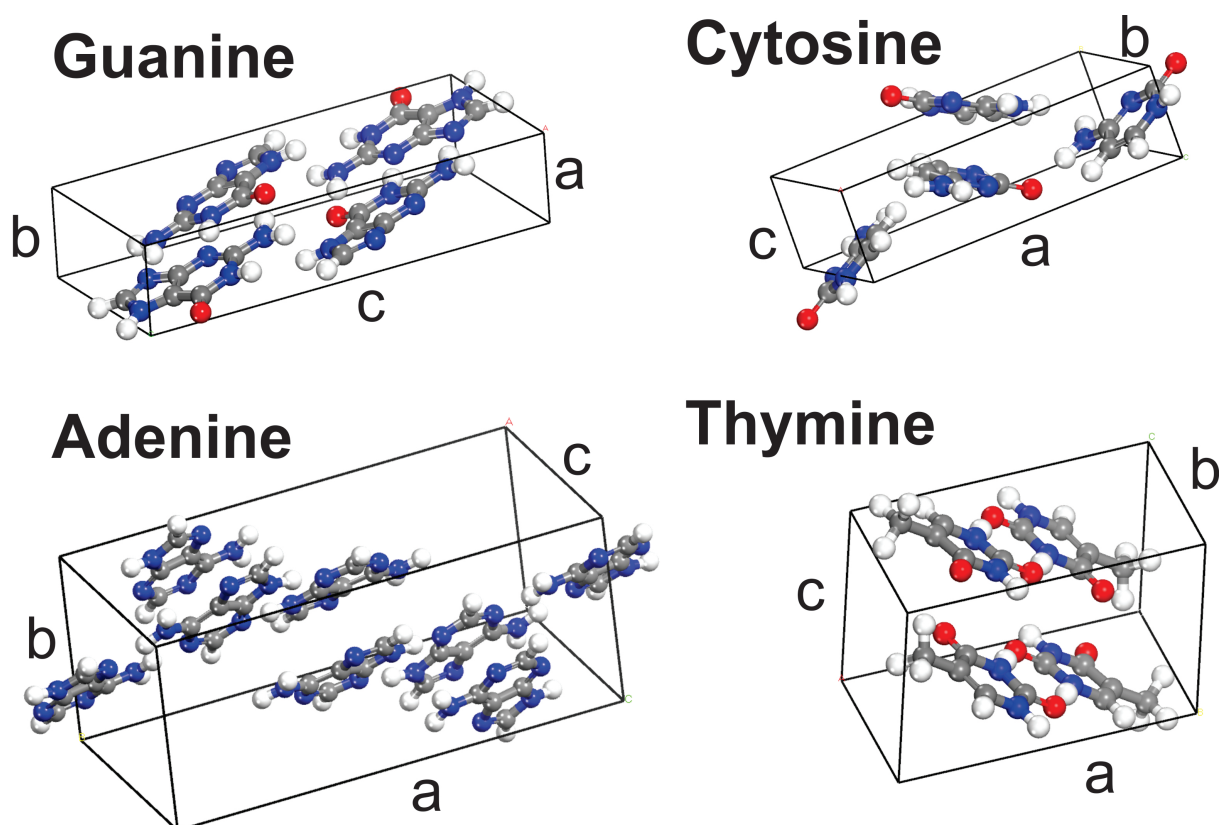


Figura 1.2: Células unitárias dos cristais anidros da guanina, adenina, citosina e timina.

Os cristais anidros da timina [35, 36] e da citosina [37, 38] já são conhecidos desde a década de 1960, porém é notável que os cristais da guanina e da adenina em suas formas anidras ainda não tinham sido determinadas até recentemente devido à falta de cristais de boa qualidade [39, 40]. Nesta tese, foram usados os dados cristalográficos publicados para os cristais das bases do ADN, guanina, adenina, citosina e timina (Ver Fig. 1.2), para um estudo comparativo de suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas usando cálculos baseados no formalismo DFT. A partir destes cálculos, é possível prever a natureza dos *gaps* de energia (se são diretos ou indiretos) dos quatro cristais anidros das bases do ADN. Medidas experimentais de absorção óptica para cada cristal anidro também foram executadas, permitindo-nos obter estimativas de seus *gaps* de energia, mostrando que tem características de semicondutores de *gap* largo. As massas efetivas dos portadores (buracos e elétrons) ao longo das direções paralela e perpendicular ao plano de empilhamento das moléculas foram calculadas pela primeira vez. Por fim, a função dielétrica de cada cristal é obtida para diferentes planos de polarização da radiação incidente, mostrando que existe uma anisotropia que está de acordo com os dados experimentais disponíveis.

1.1 Cálculos de Primeiros Princípios

As simulações computacionais da presente tese foram executados usando o código CASTEP [41, 42], que é baseado no formalismo DFT [43, 44]. Na descrição do potencial de correlação e troca, foi utilizada a aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) desenvolvida por Ceperley e Alder [45] e parametrizada por Perdew e Zunger [46]. Sobre a escolha do funcional para estes cálculos, é importante ressaltar que, nos cristais anidros das bases do ADN, as interações de van der Waals ao longo do eixo de empilhamento molecular assim como as ligações de hidrogênio entre moléculas no mesmo plano são relevantes na explicação de suas características estruturais e é conhecido que métodos puros de DFT não são capazes de uma boa descrição das forças dispersivas [28, 29, 30, 31]. Entretanto, alguns trabalhos de DFT com cristais de camadas superpostas tais como grafite ou mesmo a guanina monohidratada tem mostrado que o funcional LDA fornece valores razoáveis para as distâncias atômicas [25, 47, 48]. Além disso, o custo computacional relativamente baixo foi outro motivo para a sua escolha em vez de usarmos meios mais sofisticados e computacionalmente mais dispendiosos.

A descrição dos estado eletrônicos mais internos (*core*) de cada átomo foi dada através de pseudopotenciais ultramacios de Vanderbilt [49], onde os orbitais de Kohn-Sham foram obtidos por meio de um conjunto de ondas planas com uma energia de corte conver-

gida de 610 eV durante a otimização de geometria. Cada célula unitária foi relaxada até que a energia total atingisse o mínimo permitindo ajustes nos parâmetros de rede e posições atômicas [50]. Foram considerados os mesmo parâmetros de convergência de otimização geométrica para os quatro cristais: variação da energia total menor do que 0.10×10^{-4} eV/átomo, força máxima por átomo menor do que $0.03 \text{ eV}/\text{Å}$, deslocamento máximo menor do que 0.001 Å e componente máximo de *stress* menor do que 0.05 GPa . É importante ressaltar que nessa otimização de geometria, a simetria é mantida fixa enquanto os demais graus de liberdade são relaxados (parâmetros de rede e posições atômicas). A qualidade do conjunto de base foi fixada considerando as alterações no volume da célula. Nos passos no campo de auto-consistência (SCF, do inglês *self-consistent field*), considerou-se as seguintes tolerâncias: 0.1×10^{-5} eV/atom para a energia total e 0.4979×10^{-6} eV para as auto-energias eletrônicas. Nos cálculos para as estruturas de bandas e as funções dielétricas, adotamos pseudopotenciais de norma-conservada [51], com uma energia de corte de 770 eV. As massas efetivas dos elétrons e buracos dos cristais anidros das bases do ADN foram estimadas a partir dos extremos das bandas de condução e valência, respectivamente [52]. As estruturas de bandas completas serão mostradas nos capítulos subsequentes.

1.2 Resultados

1.2.1 Propriedades Estruturais

Cristais anidros de guanina são monoclinicos com grupo espacial $P2_1/c$ [39], quatro moléculas $C_5H_5N_5O$ por célula unitária e planos moleculares empilhados ao longo da direção (102). Os cristais de adenina, por outro lado, são monoclinicos com oito moléculas $C_5H_5N_5$ por célula unitária, grupo espacial $P2_1/c$ [40] e os planos moleculares empilhados ao longo da direção (10 $\bar{1}$). Os cristais anidros de citosina diferem dos demais 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 [37, 38] e dois planos moleculares — (201) e ($\bar{2}01$), que são equivalentes, formando uma estrutura em zigue-zague. Finalmente, cristais anidros de timina tem quatro moléculas $C_5H_6N_6O_2$ na célula unitária, grupo espacial $P2_1/c$ [35, 36] e direção de empilhamento molecular ($\bar{1}01$). As moléculas de guanina e adenina são giradas 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 (ver Fig. 1.3). A orientação das moléculas das bases no

empilhamento de seus cristais tem um papel importante sobre as suas propriedades físicas [14].

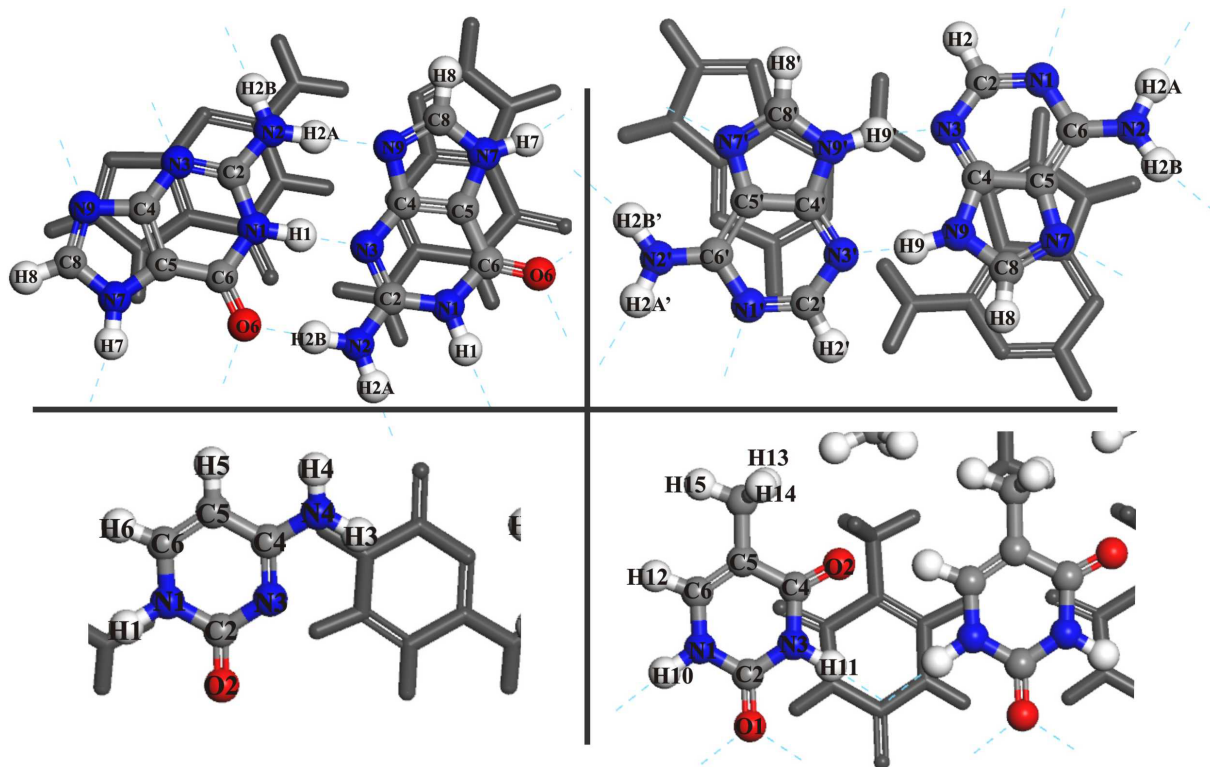


Figura 1.3: Orientação das moléculas das bases nucleotídicas no empilhamento em cristais anidros. As moléculas em cinza estão em um plano posterior. A numeração atômica é de acordo com os dados experimentais.

A partir dos cálculos DFT-LDA, foram obtidos as seguintes energias de formação para os cristais anidros das bases nucleotídicas: $-60,5$ kcal/molécula para a guanina, $-42,8$ kcal/molécula para a adenina, $-47,6$ kcal/molécula para a citosina e $-39,4$ kcal/molécula para a timina, sugerindo que a estabilidade desses cristais obedecem a seguinte sequência $G > C > A > T$. Este resultado, quando comparado com aqueles mostrados por Šponer *et al.* [10, 12] para dímeros de guanina, adenina, citosina e uracila, apresentam alguns contrastes, pois estes predizem que o dímero empilhado $G \cdots G$ é o mais estável no vácuo, seguido pelo dímero de adenina com uma energia de ligação levemente maior do que o dímero de citosina, enquanto nossos resultados mostram o cristal anidro de citosina com sendo o segundo mais estável em relação aos demais (as refs. [10, 12] não mostram resultados para a timina).

Os parâmetros de rede dos cristais são mostrados na Tabela 1.1 juntamente com os dados experimentais. Na análise de resultados definimos aqui a diferença

Tabela 1.1: Parâmetros de rede calculados a , b , c , ângulo β , volume da célula unitária V e distância entre dois planos moleculares empilhados sucessivos d para os cristais anidros da guanina, adenina, citosina, and timina; os valores experimentais estão entre parênteses e foram obtidos de: guanina, ref. [39]; adenina, ref. [40]; citosina, refs. [37, 38]; e timina, refs. [35, 36]

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)	V (Å ³)	d (Å)
G	3.45 (3.55)	9.46 (9.69)	16.03 (16.35)	96.23 (95.75)	519.01 (560.08)	2.53 (2.59)
A	7.66 (7.89)	21.52 (22.24)	6.97 (7.45)	112.44 (113.19)	1057.86 (1201.57)	2.99 (3.19)
C	12.60 (13.04)	9.24 (9.50)	3.60 (3.81)	-	419.01 (472.42)	3.21 (3.43)
T	10.70 (12.87)	6.71 (6.83)	6.87 (6.70)	97.00 (105.00)	489.88 (568.88)	2.99 (3.19)

$$\Delta(\text{LDA} - \text{Exp}) = 100 \times \frac{X_{\text{LDA}} - X_{\text{Exp}}}{X_{\text{Exp}}}$$

É conhecido que cálculos DFT utilizando a aproximação LDA fornece parâmetros de rede em torno de 5% menores em relação aos dados experimentais para cristais orgânicos [53], e esta tendência também é observada aqui nestes resultados. Esta tendência é devida ao fato de que a aproximação LDA tende a aumentar a interação entre os átomos presentes no sistema, reduzindo os comprimentos das ligações. O cristal de guanina tem o menor valor para $\Delta(\text{LDA-Exp})$, com os parâmetros ficando 2,9% menor na pior situação (para o comprimento a), em relação às medidas experimentais. No caso do cristal de adenina, o $\Delta(\text{LDA-Exp})$ é mais pronunciado no comprimento c , que tem um valor aproximadamente -6,5%. Para a citosina, a maior diferença observada entre o resultados LDA e as medidas experimentais é aproximadamente -5,5% ao longo de c , enquanto a timina encontra o pior cenário, com $\Delta(\text{LDA-Exp})$ de -16,9% 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). Ainda para a timina, também é observado que o parâmetro c encontrado pelos cálculos LDA é maior 2,5% maior do que o valor experimental, em contraste com o comportamento típico de redução dos parâmetros para este tipo de funcional.

O ângulo β (volume da célula unitária V) tem uma variação de -7.6% (-14%) em comparação com o valor experimental para a timina, sendo a pior situação. A distância entre os planos moleculares empilhados d para cada cristal tem $\Delta(\text{LDA-Exp})$ de -2,3% for guanina, -6,3% for adenina and timina (ambos tem praticamente o mesmo valor de d) e -6,4% para o cristal de citosina. Os valores calculados de d^1 se mostraram sempre menores

¹O plano molecular foi determinado a partir da média de duas moléculas, em vez de se considerar

do que o espaçamento interplanar de 3.29 – 3.30 Å entre os dímeros de G, A, C, T dos filmes finos de < 100 nm crescidos sobre superfícies Si(111) hidrogenadas em condições de ultravácuo [27] e os espaçamentos interplanares no cristal de guanina monohidratado calculados através das aproximações LDA e GGA com valores de 3.15 Å e 3.64 Å respectivamente [25], cujo valor experimental era 3.30 Å [54]. Além do mais, os valores obtidos para esta tese estão dentro do intervalo definido pela média das distâncias interplanares de 2,56 Å e 3,38 Å em ADN's dos tipos A e B, respectivamente [34].

1.2.2 Estruturas de Bandas

Na Fig. 1.4 é exibido um conjunto das estruturas de bandas do cristais anidros das bases focalizando a região do *gap*, onde tomamos duas direções particulares no espaço recíproco: paralela e perpendicular 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 é dada na Fig. 1.3 (pág. 55): N7–H···O6 na guanina, N9–H···N3 na adenina, N4–H4···O2 na citosina e N3–H···O1 na timina. A Tabela 1.2 mostra os *gaps* de energia obtidos nos cálculos na aproximação LDA. Os cristais anidros de guanina e citosina tem *gaps* de energia diretos, com a transição B → B para o primeiro e $\Gamma \rightarrow \Gamma$ para o segundo. O cristal de adenina tem seu *gap* indireto com a transição de um ponto muito próximo ao ponto Z na banda de valência para o ponto Γ na banda de condução, enquanto a timina também tem *gap* indireto com outros pontos envolvidos na transição, tendo o ponto B como máximo da banda de valência e o mínimo na banda de condução é um ponto situado ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow D$ (para o qual, utilizamos a letra grega α para designá-lo). As contribuições principais para o topo das bandas de valência na guanina, adenina e citosina são originárias dos orbitais N 2p, enquanto para a timina, os estados eletrônicos de maior importância são derivados principalmente dos orbitais C 2p. Por outro lado, o fundo da banda de condução para todos os cristais são formados principalmente por estados C 2p com uma pequena contribuição dos orbitais H 1s.

Na Tabela 1.2 são mostrados os *gaps* de energia das bases nucleotídicas dos resultados teóricos LDA juntamente com alguns valores experimentais. É necessário lembrar que os autovalores de Kohn-Sham não fornecem uma energia de excitação correta [55, 56], tendo em vista que os funcionais de troca e correlação fornecem *gaps* de energia consideravelmente diferentes (em geral, menores) dos valores experimentais. Entretanto, um

somente a distância entre as moléculas mais próximas.

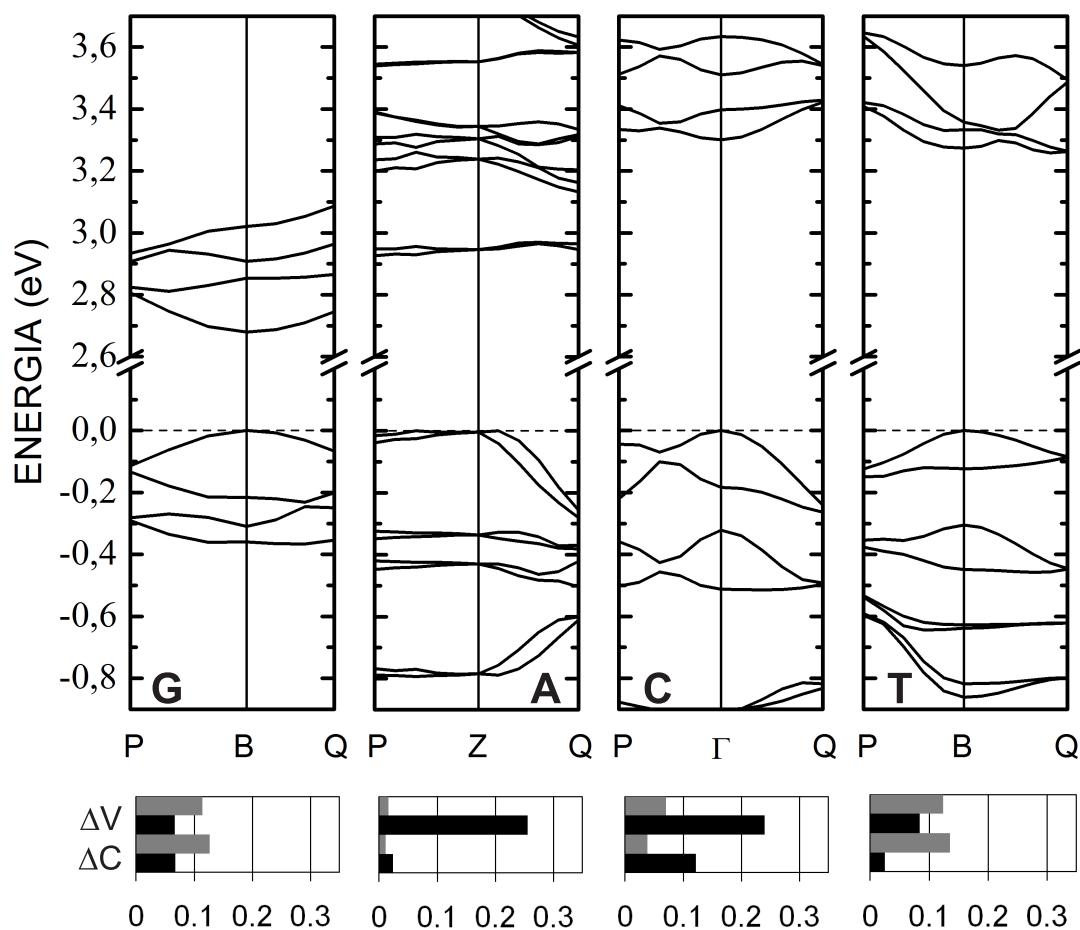


Figura 1.4: Estruturas de bandas na região do *gap* para os quatro cristais anidros: guanina, adenina, citosina e timina. Abaixo é mostrado as larguras das bandas, em meV (a cor cinza representa a direção no plano molecular e a preta, normal ao plano). No caminho da Zona de Brillouin, os P's de cada cristal representam um ponto no plano molecular, enquanto os pontos Q's representam pontos que originam caminhos normais aos planos moleculares.

deslocamento rígido nas bandas de condução originárias de cálculos LDA já é o suficiente para uma aproximação razoável com cálculos mais sofisticados com aproximação de quasi-partícula GW [55, 57, 58, 59]. Desse modo, os resultados mostrados aqui são significantes, especialmente em relação às formas das curvas (e massas efetivas). A ordem crescente nos valores calculados dos *gaps* de energia para os cristais é dada por $G < A < C < T$, partindo de 2,68 eV (guanina) até 3,32 eV (timina).

MacNaughton *et al.* [60] realizaram medidas espectroscópicas de absorção (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*) e de emissão de raios-x (XES, do inglês *soft X-ray emission spectroscopy*), obtendo *gaps* de energia HOMO-LUMO de 2,6 eV para a guanina, 3,6 eV para a citosina, 4,7 eV para a adenina e 5,2 eV para timina, levando ao seguinte

Tabela 1.2: Cristais anidros das bases nucleotídicas do ADN: $gaps$ de energia LDA e experimental E_g com as transições correspondentes entre bandas de valência e condução e as massas efetivas dos portadores ao longo das direções paralela e perpendicular ao plano de empilhamento das bases (em unidades da massa do elétron livre m_0). (a) Resultados experimentais da tese; (b) Ref. [60]; e (c) Ref. [27]. Os valores dos $gaps$ de energia $E_{g,LDA}$ são os resultados teóricos da tese.

	$E_{g,LDA}$ (eV)	$E_{g,Exp}$ (eV)	Trans. (LDA)	m_e		m_h	
					⊥		⊥
G	2.68	3.7 ^a	B → B	11.5	4.0	9.2	4.0
		2.6 ^b					
		4.3-4.6 ^c					
A	2.83	3.5 ^a	≈ Z → Γ	> 40	5.4	> 40	3.8
		4.7 ^b					
		4.5-4.6 ^c					
C	3.30	3.8 ^a	Γ → Γ	> 20	5.8	12	3.5
		3.6 ^b					
		4.4-4.7 ^c					
T	3.32	4.0 ^a	B → α	3.8	6.3	6.9	15
		5.2 ^b					
		4.5-4.8 ^c					

ordenamento nos valores dos $gaps$ dos cristais $G < C < A < T$, onde está de acordo com os cálculos LDA nos aspectos de que o cristal anidro de guanina apresenta o menor valor e o de timina, o maior valor. No entanto, há uma inversão na ordem entre os valores obtidos para os outros dois cristais, ficando a citosina com o segundo menor gap , seguida da adenina. Por outro lado, uma revisão de medidas experimentais de filmes das bases nitrogenadas do ADN foi realizada por Silaghi *et al.* [27] apontando um gap de energia para a guanina variando de 4,31-4,59 eV, a citosina com variação de 4,40 a 4,70 eV, a adenina com um intervalo de 4,45-4,63 eV e, por fim, a timina com o gap de energia indo de 4,45 a 4,63 eV. Desse modo não é possível inferir uma sequência nos valores dos $gaps$ tenho em vista que há uma sobreposição nos intervalos de energia.

1.2.3 Absorção Óptica

Os espectros de absorção do pó dos cristais das bases nucleotídicas obtido neste trabalho são mostrados na Fig. 1.5, onde é observado que todas as bases apresentam dois máximos largos no intervalo de energia aproximado de 4 a 6 eV, com o início mais abrupto para a guanina e a timina, ambas foram previstas terem $gaps$ diretos a partir dos cálculos LDA, enquanto a adenina e a citosina tem um início mais suave, sugerindo $gaps$ de energia indiretos. Neste ponto, é notável o acordo completo entre os cálculos teóricos LDA e o experimento de absorção em relação à determinação dos tipos de $gaps$ dos cristais. A obtenção de uma estimativa do gap de energia a partir de um experimento de absorção

é feita através de um ajuste (*fitting*) lineares tomando o quadrado do coeficiente de absorção próximo ao início da absorção para o material de *gap* direto, enquanto considera-se a raiz quadrada do coeficiente de absorção no caso de um material de *gap* indireto [61]. Os valores obtidos por essa interpolação (mostrados na Tab. 1.2) são, em ordem crescente: 3,5 eV para adenina, 3,7 eV para guanina, 3,8 eV para citosina e 4,0 eV para timina ($A < G < C < T$) que, comparando com os resultados dos cálculos, há uma inversão na ordem entre guanina e adenina. Entretanto, os dados teóricos e experimentais são consistentes em apontar que a timina é o cristal anidro com maior *gap* de energia.

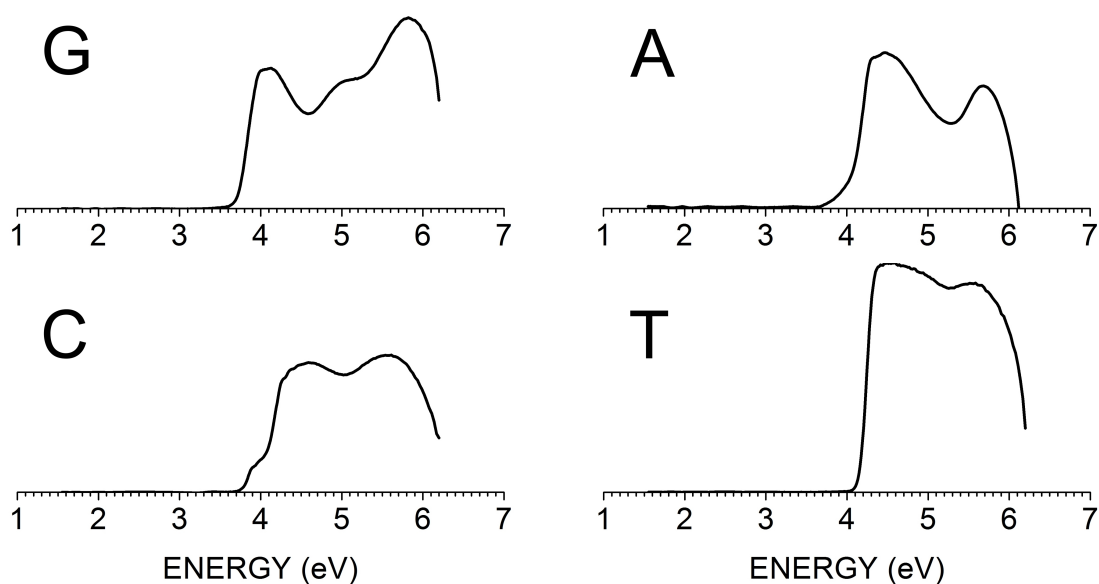


Figura 1.5: Espectro de absorção óptica medida nos cristais anidros das bases nucleotídicas (em unidades arbitrárias): guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T).

1.2.3.1 Experimento de Absorção UV

As amostras das bases nucleotídicas (na forma de pó, guanina 98% (G11950), adenina 99% (A8626), citosina 99% (C3506), timina 99% (T0376)) foram compradas da Sigma-Aldrich, 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.

1.2.4 Função Dielétrica

A Fig. 1.6 retrata a função dielétrica complexa dos cristais anidros das bases para diferentes polarizações da luz incidente, onde a parte real (ε_1) é obtida a partir da parte imaginária (ε_2) por meio da relação de Kramers-Kronig [62, 63]. Lebègue *et al.* [64] sugeriram que a função dielétrica calculada utilizando o funcional LDA, em comparação com outros métodos mais sofisticados, difere principalmente por um fator de escala com um deslocamento rígido de energia. Para a guanina, existe uma anisotropia muito pronunciada para as partes ε_1 and ε_2 ao longo dos planos de polarização (010) — direção paralela ao plano da molécula, (102) — perpendicular e ($1\bar{2}\bar{8}$) — direção da ligação de hidrogênio N7–H \cdots O6. No caso da adenina, as componentes da função dielétrica complexa para a luz polarizada ao longo das direções paralela (010) e perpendicular ($10\bar{1}$) ao plano molecular também apresentam uma forte anisotropia, com a componente perpendicular exibindo um variação mínima com o acréscimo de energia (desse modo, a absorção óptica para a luz polarizada ao longo da direção do plano ($10\bar{1}$) será muito pequena). Por outro lado, as componentes da função dielétrica do cristal de citosina são praticamente iguais para a luz polarizada ao longo do plano (911), que contém a ligação de hidrogênio N4–H4 \cdots O2, e perpendicular ao plano molecular ($20\bar{1}$). Por fim, o cristal de timina exhibe um anisotropia pronunciada para as componentes da função dielétrica quando é feita uma comparação entre os casos da luz polarizada incidindo paralela (010) e perpendicularmente ($\bar{1}01$) ao plano molecular e, também, na direção paralela ao plano ($5\bar{5}2$) – que contém a ligação de hidrogênio N3–H \cdots O1.

Modelos de transporte *tight-binding* dependem da interação de orbitais adjacentes e a dispersão de banda resultante. Neste modelo, a descrição do transporte por bandas de energia ao longo do empilhamento das bases nucleotídicas do ADN deve levar em conta a largura das bandas de valência e condução próxima aos respectivos extremos [25]. A Fig. 1.4 apresenta, na parte inferior, as larguras das bandas de valência (ΔV) e de condução (ΔC), calculadas a partir da banda mais alta e mais baixa sobrepostas na valência e na condução em cada caso. Todavia, uma descrição adequada do transporte de cargas elétricas, mesmo em cristais orgânicos, pode ser dado através da aproximação da massa efetiva [65]. Na verdade, existe uma relação entre a massa efetiva (m) e a largura de banda (ΔE): quanto maior a massa efetiva, menor a largura de banda (em outras palavras, a massa efetiva é inversamente proporcional à curvatura da banda e, portanto, à dispersão da banda). Iniciando a partir do mínimo da banda de condução ao longo da direção paralela ao plano molecular de cada base nucleotídica, encontramos que a menor

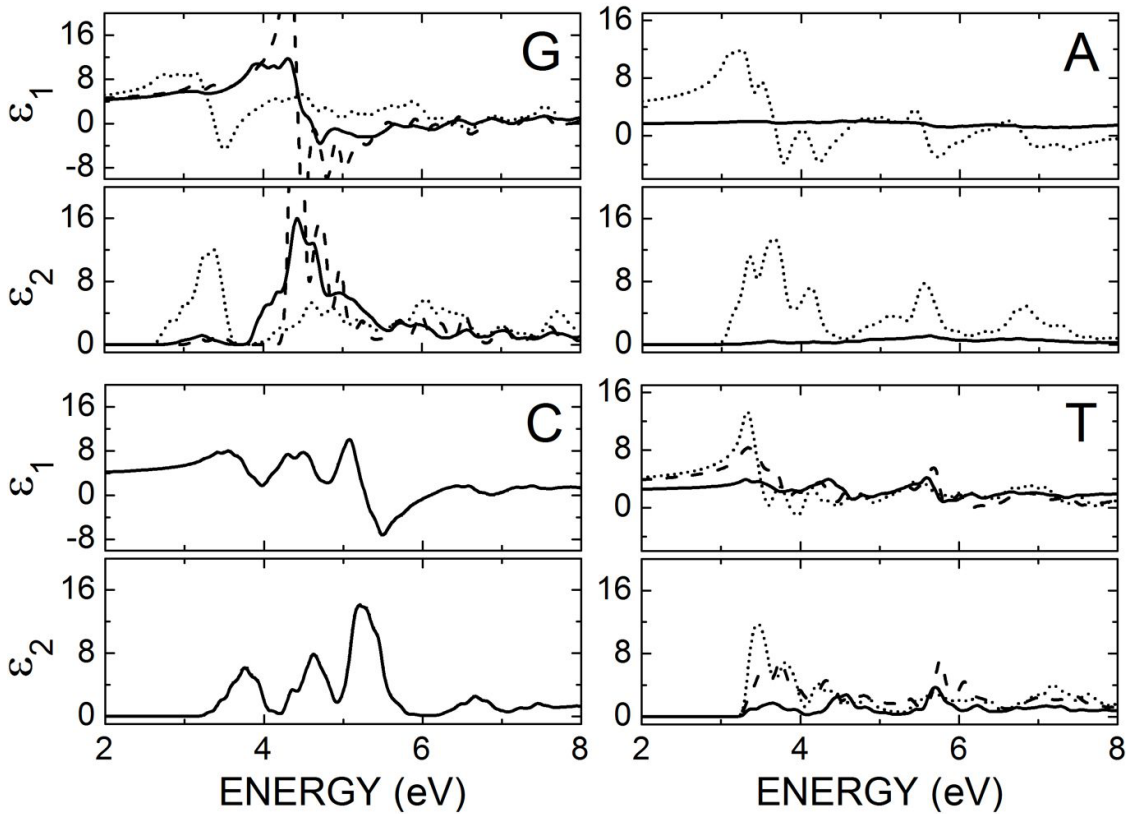


Figura 1.6: Função dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, dos cristais anidros das bases nucleotídicas do ADN. Linhas sólidas: luz incidente com polarização perpendicular ao plano da molecular em cada célula unitária dos cristais; linhas pontilhadas: luz incidente com o plano de polarização paralelo ao plano molecular das bases. Linhas tracejadas correspondem à polarização da luz ao longo do plano $(1\bar{2}\bar{8})$ para a guanina, contendo a ligação de hidrogênio N7-H \cdots O6 e ao longo do plano $(5\bar{5}2)$ para a timina, contendo a ligação de hidrogênio N3-H \cdots O1.

massa efetiva do elétron é para a timina (3,8 unidades de massa do elétron livre, m_0) e a maior é para a adenina ($> 40 m_0$). De modo geral, é visto que o *hopping* dos elétrons ao longo das ligações de hidrogênio é muito pequeno para os cristais anidros de guanina, adenina e citosina. Na direção perpendicular (ao longo do eixo do empilhamento $\pi - \pi$), entretanto, todos os cristais apresentam massas efetivas do elétron dentro do intervalo $4,0 - 6,3m_0$, sinalizando a possibilidade de transporte eletrônico de semicondutor em bases nucleotídicas empilhadas (para comparação, SrTiO₃ dopado pode alcançar massas efetivas elevadas de até $7,7m_0$ [66]). O transporte de buracos ao longo da direção paralela envolve massas efetivas de altos valores para guanina, adenina e citosina, enquanto a timina tem o menor valor ao longo das direções de hidrogênio: $6.9m_0$. Considerando as massas efetivas perpendiculares, a situação é revertida, com guanina, adenina e citosina exibindo valores no intervalo $3.5 - 4.0m_0$ enquanto a timina tem uma massa efetiva de $15m_0$. Em geral, pode-se presumir que os resultados apresentados nesta tese mostram

que as bases nucleotídicas nos cristais anidros (e possivelmente para cadeias lineares) comportam-se como um **semicondutor de *gap*** largo para elétrons se movimentando ao longo da direção de empilhamento, enquanto o transporte de buracos é limitado no empilhamento envolvendo a timina.

O empilhamento de bases nucleotídicas do ADN idênticas nos cristais anidros é responsável diretamente por suas características semicondutoras. Por outro lado, o empilhamento de bases do ADN distintas não mudará radicalmente a característica de transporte de cargas de um cristal hipotético formado a partir de duas ou mais bases. Estendendo esse raciocínio para o empilhamento de três, quatro ou mais bases de ADN, seguindo qualquer arranjo, pode-se concluir que a característica semicondutora das cadeias de ADN é devido principalmente ao empilhamento das bases nucleotídicas, um resultado de significativa relevância. Desvios de sua característica semicondutora pode ser atribuída à influência das cadeias açúcar-fosfato, de moléculas de água assim como de íons [9]. Um *gap* de energia direto 2,73 eV foi obtido para o cristal de guanina monohidratado através de cálculos de primeiros princípios utilizando o funcional LDA, 50 meV maior do que o *gap* direto de 2,68 eV encontrado nesta tese para o cristal anidro de guanina. Nesse caso, não se pode sugerir que são as moléculas de água responsáveis por esse acréscimo devido ao fato de que procedimentos, figuras e, inclusive, o pacote (programa) de cálculo são diferentes entre o apresentando por Ortmann *et al.* [25, 26], uma vez que tais diferenças metodológicas também podem levar a uma mudança na estimativa do *gap* de energia do cristal monohidratado da guanina.

1.3 Sumário do Capítulo

Resumindo, neste capítulo realizamos cálculos DFT na obtenção da geometria otimizada para os cristais anidros das quatro bases nucleotídica do ADN, guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T) usando a aproximação da densidade local (LDA) para o funcional de troca e correlação e estimamos os *gaps* de energia desses cristais a partir de medidas de absorção ópticas. Os *gaps* obtidos por meios de cálculos LDA mostram valores menores do que as medidas experimentais, como esperado, e os valores estimados a partir da absorção óptica mostradas aqui são, em geral, menores do que os dados experimentais disponíveis na literatura (exceto a guanina). A ordem crescente dos *gaps* de energia teóricos (LDA) é $G < A < C < T$, enquanto a sequência experimental não é consensual: a sequência obtida nesta tese (a partir de medidas de absorção óptica) é $A < G < C < T$, em contraste com as medidas espectroscópicas de raios-X realizadas por MacNaughton *et*

al. [60] que obtiveram a ordem $G < C < A < T$ nos valores dos *gaps* de energia. Para os elétrons e buracos se movendo ao longo de determinadas ligações de hidrogênio (paralelas ao plano molecular do cristal de uma dada base), as massas efetivas são geralmente elevadas, exceção feita à timina. Entretanto, quando os mesmos elétrons se movem ao longo do eixo do empilhamento $\pi - \pi$, as massas efetivas ficam entre os 4,0 e 6,3 vezes a massa do elétron livre (m_0), sugerindo que as bases nucleotídicas empilhadas comportam-se como um semicondutor de *gap* largo para os elétrons. O transporte de buracos perpendicular ao plano molecular também é favorecido pelo empilhamento das bases, exceto a timina. Finalmente, a função dielétrica foi calculada para cada cristal anidro, onde foi observado uma anisotropia muito acentuada para a luz incidente polarizada nos casos da guanina, adenina e timina, mas não para a citosina.

Referências

- [1] WATSON, J. D.; CRICK, F. H. C. Molecular Structure of Nucleic Acids - a Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*, v. 171, n. 4356, p. 737–738, 1953.
- [2] ELEY, D. D.; SPIVEY, D. I. Semiconductivity of Organic Substances .9. Nucleic Acid in Dry State. *Transactions of the Faraday Society*, v. 58, n. 470, p. 411–415, 1962.
- [3] GERVASIO, F. L. et al. Charge localization in DNA fibers. *Physical Review Letters*, v. 94, n. 15, p. 158103, 2005.
- [4] HOLMLIN, R. E.; DANDLIKER, P. J.; BARTON, J. K. Charge transfer through the DNA base stack. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 36, n. 24, p. 2715–2730, 1997.
- [5] KASUMOV, A. Y. et al. Proximity-induced superconductivity in DNA. *Science*, v. 291, n. 5502, p. 280–282, 2001.
- [6] PORATH, D. et al. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, v. 403, n. 6770, p. 635–638, 2000.
- [7] PABLO, P. J. de et al. Absence of dc-conductivity in λ -DNA. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 23, p. 4992–4995, 2000.
- [8] GOMEZ-NAVARRO, C. et al. Contactless experiments on individual DNA molecules show no evidence for molecular wire behavior. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, n. 13, p. 8484–8487, 2002.
- [9] ENDRES, R. G.; COX, D. L.; SINGH, R. R. P. Colloquium: The quest for high-conductance DNA. *Reviews of Modern Physics*, v. 76, n. 1, p. 195–214, 2004.
- [10] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Nature of nucleic acid-base stacking: Nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 13, p. 5590–5596, 1996.
- [11] FELICE, R. D. et al. Ab initio study of model guanine assemblies: The role of pi-pi coupling and band transport. *Physical Review B*, v. 65, n. 4, p. 045104, 2001.
- [12] SPONER, J.; RILEY, K. E.; HOBZA, P. Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 19, p. 2595–2610, 2008.
- [13] LADIK, J.; BENDE, A.; BOGAR, F. The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 105101, 2008.

- [14] CZYZNIKOWSKA, Z. How does modification of adenine by hydroxyl radical influence the stability and the nature of stacking interactions in adenine-cytosine complex? *Journal of Molecular Modeling*, v. 15, n. 6, p. 615–622, 2009.
- [15] CALZOLARI, A.; FELICE, R. D.; MOLINARI, E. Electronic properties of guanine-based nanowires. *Solid State Communications*, v. 131, n. 9-10, p. 557–564, 2004.
- [16] ROBERTAZZI, A.; PLATTS, J. A. Gas-phase DNA oligonucleotide structures. A QM/MM and atoms in molecules study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 11, p. 3992–4000, 2006.
- [17] COOPER, V. R. et al. Stacking interactions and the twist of DNA. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 4, p. 1304–1308, 2008.
- [18] GUERRA, C. F. et al. Hydrogen bonding in DNA base pairs: Reconciliation of theory and experiment. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 17, p. 4117–4128, 2000.
- [19] SADOWSKA-ALEKSIEJEW, A.; RAK, J.; VOITYUK, A. A. Effects of intra base-pairs flexibility on hole transfer coupling in DNA. *Chemical Physics Letters*, v. 429, n. 4-6, p. 546–550, 2006.
- [20] MO, Y. R. Probing the nature of hydrogen bonds in DNA base pairs. *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, n. 5, p. 665–672, 2006.
- [21] GERVASIO, F. L.; CARLONI, P.; PARRINELLO, M. Electronic structure of wet DNA. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 10, p. 108102, 2002.
- [22] HUBSCH, A. et al. Optical conductivity of wet DNA. *Physical Review Letters*, v. 94, n. 17, p. 178102, 2005.
- [23] BARNETT, R. N. et al. Effect of base sequence and hydration on the electronic and hole transport properties of duplex DNA: Theory and experiment. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, n. 18, p. 3525–3537, 2003.
- [24] KABELAC, M.; HOBZA, P. Hydration and stability of nucleic acid bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 8, p. 903–917, 2007.
- [25] ORTMANN, F.; HANNEWALD, K.; BECHSTEDT, F. Guanine crystals: A first principles study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 5, p. 1540–1548, 2008.
- [26] ORTMANN, F.; HANNEWALD, K.; BECHSTEDT, F. Charge Transport in Guanine-Based Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 20, p. 7367–7371, 2009.
- [27] SILAGHI, S. D. et al. Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 242, n. 15, p. 3047–3052, 2005.
- [28] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. How well can new-generation density functional methods describe stacking interactions in biological systems? *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 14, p. 2701–2705, 2005.

- [29] WIJST, T. van der et al. Performance of various density functionals for the hydrogen bonds in DNA base pairs. *Chemical Physics Letters*, v. 426, n. 4-6, p. 415–421, 2006.
- [30] COOPER, V. R.; THONHAUSER, T.; LANGRETH, D. C. An application of the van der Waals density functional: Hydrogen bonding and stacking interactions between nucleobases. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 20, p. 204102, 2008.
- [31] SILVESTRELLI, P. L. van der Waals Interactions in Density Functional Theory Using Wannier Functions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 17, p. 5224–5234, 2009.
- [32] BUGG, C. E. et al. Stereochemistry of Nucleic Acids and Their Constituents .10. Solid-State Base-Stacking Patterns in Nucleic Acid Constituents and Polynucleotides. *Biopolymers*, v. 10, n. 1, p. 175–219, 1971.
- [33] SPONER, J.; KYPR, J. Theoretical-Analysis of the Base Stacking in DNA - Choice of the Force-Field and a Comparison with the Oligonucleotide Crystal-Structures. *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, v. 11, n. 2, p. 277–292, 1993.
- [34] TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. Electronic structures of A- and B-type DNA crystals. *Physical Review E*, v. 70, n. 1, p. 011913, 2004.
- [35] OZEKI, K.; SAKABE, N.; TANAKA, J. Crystal Structure of Thymine. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B 25, p. 1038–1045, 1969.
- [36] PORTALONE, G. et al. The effect of hydrogen bonding on the structures of uracil and some methyl derivatives studied by experiment and theory. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 53, n. 1, p. 57–68, 1999.
- [37] MCCLURE, R. J.; CRAVEN, B. M. New Investigations of Cytosine and Its Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 29, n. Jun15, p. 1234–1238, 1973.
- [38] BARKER, D. L.; MARSH, R. E. Crystal Structure of Cytosine. *Acta Crystallographica*, v. 17, n. 12, p. 1581–1587, 1964.
- [39] GUILLE, K.; CLEGG, W. Anhydrous guanine: a synchrotron study. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, v. 62, p. O515–O517, 2006.
- [40] MAHAPATRA, S. et al. Anhydrous adenine: Crystallization, structure, and correlation with other nucleobases. *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 4, p. 1223–1225, 2008.
- [41] PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.
- [42] SEGALL, M. D. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2717, 2002.
- [43] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. 864B, 1964.

- [44] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. 1133A, 1965.
- [45] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, p. 566, 1980.
- [46] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, p. 5048, 1981.
- [47] ORTMANN, F.; SCHMIDT, W. G.; BECHSTEDT, F. Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 18, p. 186101, 2005.
- [48] ORTMANN, F.; BECHSTEDT, F.; HANNEWALD, K. Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein's small-polaron model. *Physical Review B*, v. 79, n. 23, p. 235206, 2009.
- [49] VANDERBILT, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990.
- [50] PFROMMER, B. G. et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.*, v. 131, p. 133, 1997.
- [51] HAMANN, D. R.; SCHLUTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.
- [52] HENRIQUES, J. M. et al. Structural and electronic properties of CaSiO₃ triclinic. *Chemical Physics Letters*, v. 427, n. 1-3, p. 113–116, 2006.
- [53] HANNEWALD, K.; BOBBERT, P. A. Anisotropy effects in phonon-assisted charge-carrier transport in organic molecular crystals. *Physical Review B*, v. 69, n. 7, p. 075212, 2004.
- [54] THEWALT, U.; BUGG, C. E.; MARSH, R. E. Crystal Structure of Guanine Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 27, n. Dec 15, p. 2358–2363, 1971.
- [55] GODBY, R. W.; SCHLUTER, M.; SHAM, L. J. Self-Energy Operators and Exchange-Correlation Potentials in Semiconductors. *Physical Review B*, v. 37, n. 17, p. 10159–10175, 1988.
- [56] PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies - Band-Gaps and Derivative Discontinuities. *Physical Review Letters*, v. 51, n. 20, p. 1884–1887, 1983.
- [57] LEVINE, Z. H.; ALLAN, D. C. Quasi-Particle Calculation of the Dielectric Response of Silicon and Germanium. *Physical Review B*, v. 43, n. 5, p. 4187–4207, 1991.
- [58] SCHONBERGER, U.; ARYASETIWAN, F. Bulk and Surface Electronic-Structures of MgO. *Physical Review B*, v. 52, n. 12, p. 8788–8793, 1995.
- [59] WANG, S. Q.; YE, H. Q. First-principles study on the lonsdaleite phases of C, Si and Ge. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 15, n. 12, p. L197–L202, 2003.

- [60] MACNAUGHTON, J.; MOEWES, A.; KURMAEV, E. Z. Electronic structure of the nucleobases. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 16, p. 7749–7757, 2005.
- [61] FOX, M. *Optical Properties of Solids*. New York, USA: Oxford University Press, 2001. (Oxford master series in condensed matter physics)).
- [62] KRAMERS, H. A. M. The diffusion of the light by the atoms (translated of italian). In: *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici*. N. Zanichelli, Bologna, Italy: [s.n.], 1927. p. 545–557.
- [63] KRONIG, R. D. L. On the Theory of Dispersion of X-Rays. *J. Opt. Soc. Am.*, v. 12, n. 6, p. 547–557, 1926.
- [64] LEBEGUE, S.; ARNAUD, B.; ALOUANI, M. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic Ca₂Si. *Physical Review B*, v. 72, n. 8, p. 085103[085108], 2005.
- [65] HUMMER, K.; AMBROSCH-DRAXL, C. Electronic properties of oligoacenes from first principles. *Physical Review B*, v. 72, n. 20, p. 205205, 2005.
- [66] WUNDERLICH, W.; OHTA, H.; KOUMOTO, K. Enhanced effective mass in doped SrTiO₃ and related perovskites. *Physica B-Condensed Matter*, v. 404, n. 16, p. 2202–2212, 2009.

2 Cristal Anidro da Guanina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas

A guanina, com a fórmula química $C_5H_5N_5O$, pertence ao grupo molecular chamado **purina**, do qual também fazem parte: adenina, hipoxantina, xantina, teobromina, cafeína, ácido úrico e isoguanina [1, 2]. Uma molécula pertencente a este grupo consiste de dois anéis fundidos (pirimidina-imidazola) com uma ligação dupla conjugada, apresentando uma estrutura planar. No ADN, seu par complementar é a citosina com a qual forma três ligações de hidrogênio (ver Fig. 0.2, pág. 31), participando como doadora em dois sítios ($N-H \cdots N$ e $N-H \cdots O$) e aceitadora no terceiro ($O \cdots H-N$) [1].

No estudo das bases nitrogenadas do ADN, é importante considerar um fenômeno químico que é comum a todas: o **tautomerismo**. Tautômeros são isômeros de compostos orgânicos resultantes da reação de intercâmbio decorrente da migração de um átomo de hidrogênio e a permuta de uma ligação dupla, onde em algumas situações existe o equilíbrio entre duas formas tautoméricas (dependendo das condições do ambiente, como o pH, ligações de hidrogênio e emparelhamento de bases). Na Fig. 2.2 são mostrados alguns tautômeros das bases nucleotídicas do ADN: adenina, formas amino e imino; citosina, keto-amino e keto-imino; guanina, keto-amino e enol-amino; e timina, formas diketo e keto-enol (lactim). Além destes tautômeros, podem existir outros que estejam associados à protonação de um determinado átomo de nitrogênio, por exemplo. De forma complementar, a Figura (ver Fig. 1.3, pág. 55) pode contribuir para elucidar a discussão sobre os tautômeros da guanina.

Na forma gasosa, segundo os resultados obtidos por Colominas *et al.* [3], a guanina se apresenta em dois tautômeros na forma keto-amino [protonações em N(9) e N(7)] e em mais duas formas tautoméricas enol-amino [protonação N(9), configurações *cis* e *trans*

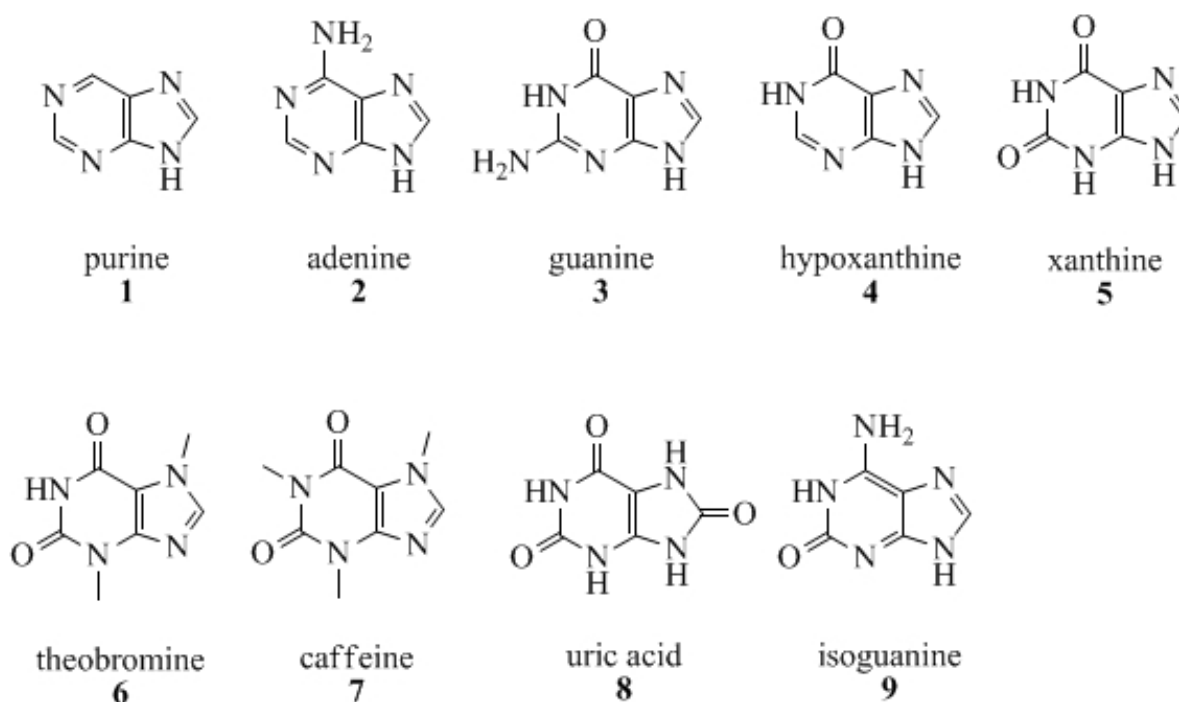


Figura 2.1: Purinas: purina, adenina, guanina, hipoxantina, xantina, teobromina, cafeína, ácido úrico e isoguanina

do hidrogênio ligado ao O(6)]. A diferença energética entre os dois tautômeros keto-amino é de 0,2 kcal/mol em desfavor da protonação N(7), onde se pode dizer que os dois tem uma estabilidade similar [3]. Na forma imino, os valores são de 1,1 e 1,8 eV para as configurações *cis* e *trans*, respectivamente [3]. Hanus *et al.* [4, 5] obtiveram um ranking energético semelhante para os tautômeros tanto na fase gasosa quanto em solução utilizando métodos quânticos e de dinâmica molecular. Gould *et al.* [6] também encontraram um favorecimento energético de aproximadamente 1,9 kcal/mol da forma keto-amino em relação à forma enol-amino, ambas com protonação em N(9). Em solução aquosa, somente as formas keto-amino são observadas em quantidades iguais[7], com um favorecimento energético de 1,0–1,9 kcal/mol da protonação N(9) em relação à N(7) [3]. De fato, os cristais hidratados de guanina apresentam moléculas com protonação N(9) [8], enquanto os cristais anidros tem a protonação N(7) [9].

A diferença na forma tautomérica entre as duas estruturas cristalinas é entendida como uma consequência do arranjo das ligações de hidrogênio nas estruturas consideradas. A Fig. 0.8, extraída da Ref. [9], mostra as ligações de hidrogênio no cristal anidro da guanina formando um padrão com três ligações ao longo do eixo *b*, onde os grupos N-H são doadores de hidrogênio e os átomos aceitadores são N(3), N(9) e O(6) — se a protonação acontecesse em N(9) em vez de N(7), o cristal não seria possível com esse

arranjo das ligações de hidrogênio (para uma outra visualização do padrão das ligações de hidrogênio, ver a Fig. 1.3). Ademais, estas moléculas ligadas formam um plano cujo empilhamento acontece ao longo da direção (102). No cristal monohidratado da guanina, também há a formação de planos moleculares ao longo da direção $(\bar{3}01)$ que, devido à incorporação das moléculas de água no padrão das ligações de hidrogênio, estas promovem a transferência do átomo de hidrogênio de N(7) para N(9).

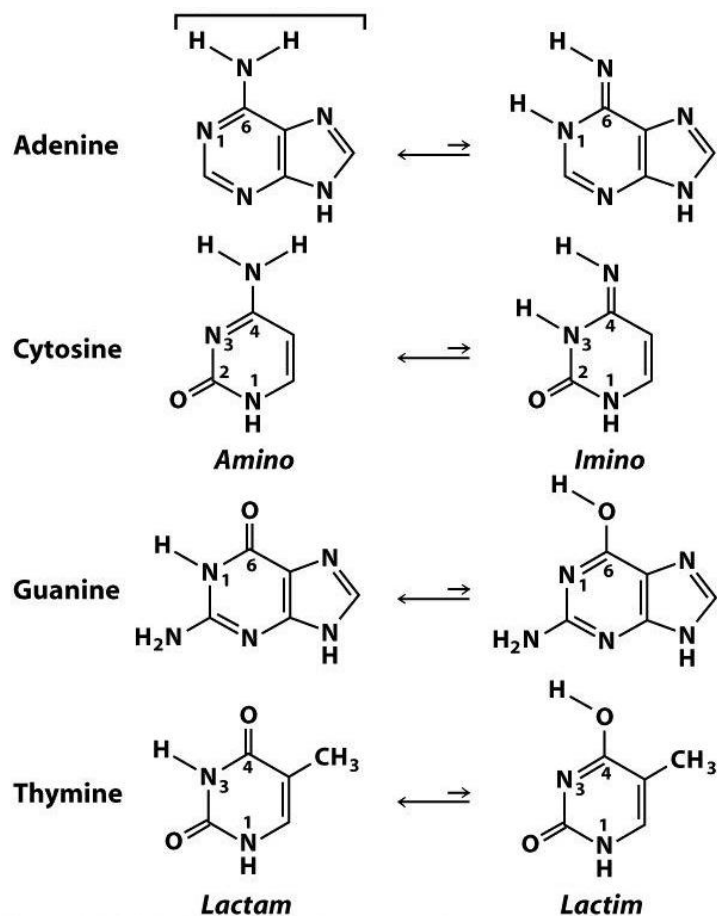


Figura 2.2: Tautômeros das bases nucleotídicas, mostrando a forma predominante (à esquerda) e a forma rara (à direita).

Cálculos das transições eletrônicas dos tautômeros da guanina na fase gasosa foram realizados utilizando diferentes níveis de cálculos, como métodos semi-empírico INDO/S-CI [7] e teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) [10, 11, 12]. Tsolakidis e Kaxiras [11] apontaram diferenças entre os espectros de absorção quando são considerados os tautômeros nas formas keto e enol com protonação em N(9): seis picos de absorção no espectro da forma keto até 7,5 eV, enquanto quatro (dos quais, dois são dominantes) são visualizados no mesmo intervalo energético para a forma enol.

Šponer *et al.* [13] verificaram a estabilidade do empilhamento das bases do ADN

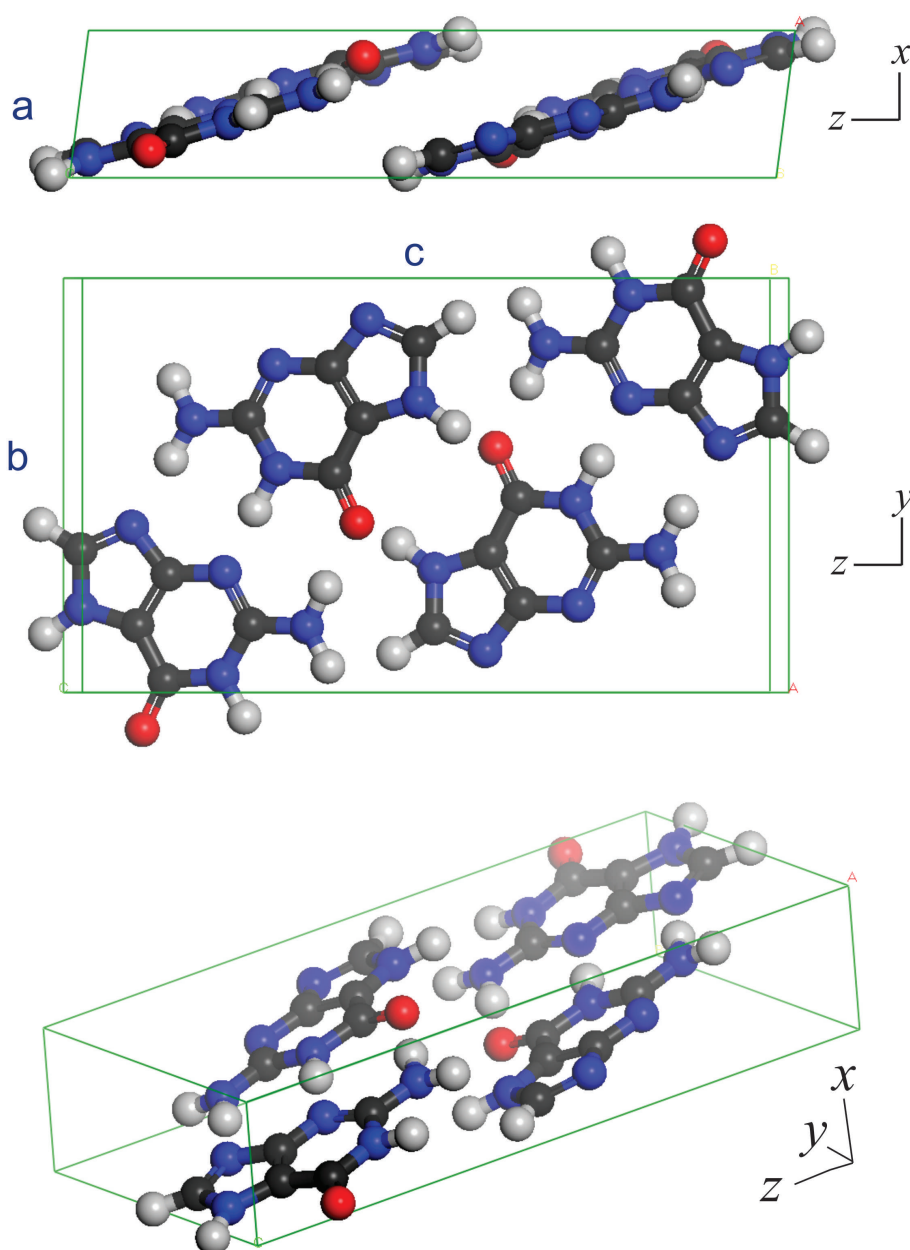


Figura 2.3: Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da guanina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).

utilizando a teoria da perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) e bases gaussianas 6-31G na descrição dos estados eletrônicos, encontrando o dímero vertical $G \cdots G$ como sendo o mais estável e tendo o $U \cdots U$ como de menor estabilidade (a diferença energética é de 4,8 kcal/mol). Em 2002, os mesmos autores, fizeram uma ampla discussão sobre as propriedades eletrônicas, ligações de hidrogênio, empilhamento e interação com cátions das bases nucleotídicas do ADN e ARN [14]. Em 2008, Šponer *et al.* [15] realizaram um estudo complementar, empregando as aproximações MP2 e CCSD(T) com as quais gerou termos corretivos, e obtiveram o seguinte “ranking” de estabilidade

energética no empilhamento das bases: $G < A < C < U$ (não havendo informações sobre a timina). No entanto, quando foram considerados empilhamento dos pares das bases, houve uma inversão na ordem de favorecimento energético entre a guanina e a adenina $AA < GG$, onde as demais bases não foram estudadas nesse cenário.

Considerando ainda o empilhamento das bases nucleotídicas, porém com o foco na dispersão nos estados de fronteira das moléculas diversos trabalhos estão disponíveis [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Bogar e Ladik [16], usando o método de Hartree-Fock corrigido por um termo baseado na aproximação MP2 e considerando as posições das moléculas de acordo com a geometria do ADN-B, encontraram valores de 0,52 e 1,09 eV para as larguras das bandas de valência e condução, separadas por um *gap* de 8,47 eV. Utilizando o mesmo procedimento na determinação da geometria para os pares das bases, de Pablo *et al.* [17] determinaram as propriedades eletrônicas da sequência poli(G)-poli(C) usando o nível de cálculo DFT-GGA: larguras das bandas iguais a 40 e 270 meV, com o *gap* de energia de 2,0 eV. Vale ressaltar que na Ref. [16] foi tomado o empilhamento de bases isoladas (equivalente a um ramo do ADN) e na Ref. [17], o modelo baseou-se no par de bases (ou seja, os dois ramos do ADN). Além da geometria ser diferente, as discrepâncias entre esses dois modelos também podem ser atribuídas às teorias utilizadas, onde a primeira (HF) tende a superestimar o valor do *gap*, enquanto a segunda (DFT) tende a diminuir. Adicionalmente, o funcional GGA não consegue descrever a interação $\pi - \pi$ de forma satisfatória, levando ao estreitamento das bandas.

Dímeros verticais, colunas periódicas, fitas planares e hélice quádruplas da guanina foram objetos de cálculos DFT-LDA [18, 19, 22, 24]. Considerando diferentes geometria de empilhamento dos dímeros verticais, os *gaps* de energia variaram de 2,97 a 4,12 eV e as larguras das bandas considerando a sobreposição exata (rotacionada de 180°) foram: valência igual 0,65(0,26) eV e condução, 0,52(0,13) eV [18]. No caso das fitas planares, onde as moléculas são conectadas por meio de ligações de hidrogênio ao longo de uma direção, a dispersão das bandas de energia foi similar ao caso das colunas. A hélice quádrupla (G4), sob a influência de (*strain*), apresentou variação na largura da banda de valência no intervalo de 0,14–0,93 eV ao ser considerada deformações de +19 a -23% [24].

Na fase sólida, existem pouco trabalhos publicados. Silaghi *et al.* [26] mediram a função dielétrica de filmes das bases do ADN sobre a superfície Si(111) hidrogenada, estimando o *gap* de energia para a guanina em 4,31 eV ($\pm 0,02$). MacNaughton *et al.* [27], por meio de medidas de absorção (XAS) e emissão de raios-x (XES), estimaram um *gap* de energia igual a 2,6 eV ($\pm 0,2$), não havendo especificações sobre o estado de

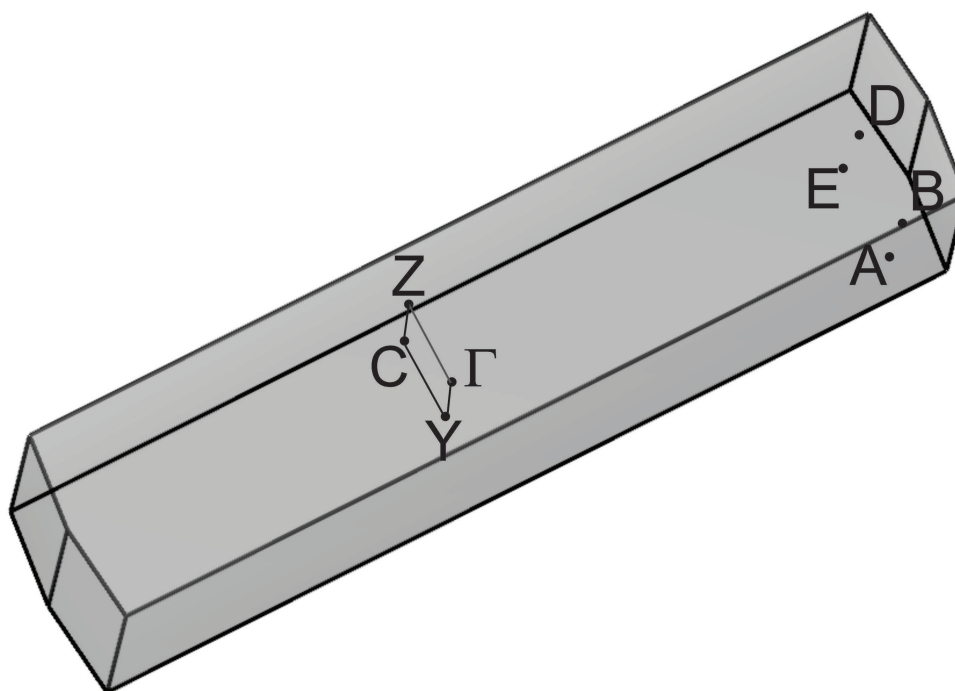


Figura 2.4: Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da guanina mostrando os pontos de alta simetria.

hidratação das amostras. Sobre os cristais monohidratados da guanina foram realizados cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte [28, 29]. Por outro lado, somente os dados cristalográficos do cristal anidro da guanina foram publicados [9], não havendo nenhum estudo acerca de suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Visando o preenchimento desta lacuna, aqui são mostrados os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas obtidas a partir dos cálculos realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

2.1 Resultados e Discussão

O cristal anidro da guanina teve sua geometria otimizada, deixando-se relaxar tanto as coordenadas internas dos átomos quanto os parâmetros de rede da célula unitária e, a partir do cristal relaxado, foram determinadas suas propriedades estruturais como comprimento de ligações químicas intramoleculares, ângulos formados entre estas ligações assim como os comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares. Adicionalmente, as propriedades optoeletrônicas também foram calculadas, levando em consideração alguns aspectos geométricos do cristal e da molécula. A estrutura de bandas é explorada no intervalo de -22 a 10 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 não-convencionais na zona de Brillouin foram considerados. Complementando o estudo, a absorção óptica e a função dielétrica foram determinadas considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Os parâmetros de cálculos descritos na Sec. 1.1 (pág. 53) e a teoria tem uma breve descrição no Anexo A.

2.1.1 Propriedades Estruturais

As diferenças mais significativas entre os cristais monohidratado [8] e o anidro [9] são a inversão de comprimentos das ligações entre N(7)–C(8) e N(9)–C(8), e o encurtamento sofrido pela C(5)–N(7). As ligações N(7)–C(8) e C(8)–N(9) tem 1,319 e 1,369 Å no cristal monohidratado, respectivamente, passando a 1,342 e 1,328 Å no cristal anidro; a C(5)–N(7) tem comprimento de 1,405 Å no cristal monohidratado e é encurtada para 1,373 Å no anidro. Estas alterações nos comprimentos de ligações da molécula refletem claramente o fato de se ter um tautômero para cada cristal, onde em um deles a protonação é em N(7) e no outro, N(9). Considerando estas três ligações, os resultados desta tese exibem valores de 1,338 Å, 1,332 Å e 1,367 Å, respectivamente, onde há um encurtamento das ligações de, no máximo, 0,006 Å em relação ao cristal anidro, dentro do erro experimental dos dados cristalográficos obtidos por meio de radiação síncrotron [9]. Vale ressaltar que a denominação dos átomos segue o esquema apresentado na Fig. 1.3 (pág. 55).

A Tabela 2.1 mostra todos os comprimentos de ligações da molécula no cristal e faz um comparativo com resultados teóricos e experimentais. Os comprimentos de ligações obtidos nessa tese se mostraram bastante próximos dos valores experimentais, onde a variação máxima foi de -1,25% (-0,017 Å) na ligação N(3)–C(4) — exceção feita às ligações envolvendo átomos de hidrogênio. As ligações N(1)–C(6), C(4)–C(5) e C(5)–C(6) apresentaram diferenças de -17, -16 e -12 $\times 10^{-3}$ Å, enquanto nas outras a diferença foi sempre inferior a 0,02 Å. Em relação às ligações envolvendo os átomos de hidrogênio, um cenário diferente é encontrado, com variações de até +23,76% (0,202 Å) relativo aos dados experimentais. No entanto, quando comparado com os resultados de Ortmann *et al.* [28], a maior diferença é de 0,015 Å que, em termos percentuais, significa um aumento de 1,45%. Portanto, essas diferenças elevadas nas ligações com átomos de hidrogênio devem estar associadas com a precisão da posição destes átomos no cristal em vez de ser um problema no método de cálculo, haja vista a compatibilidade entre os resultados desta tese e aqueles da Ref. [28], onde os métodos e parâmetros de cálculos são similares.

Tabela 2.1: Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da guanina isolada e no cristais anidro e monohidratado. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; LDA, Ref. [28]; GGA, Ref. [30]; MP2, Ref. [31]; Exp1, Ref. [32]; Exp2, cristal monohidratado Ref. [8]; e Exp3, cristal anidro Ref. [9]. As colunas LDA C2 e LDA Cs também são originários da Ref. [28], considerando duas situações de simetria para a molécula de água presente no cristal monohidratado.

	Molécula					Cristal				
	CASTEP	LDA	GGA	MP2	Exp1	CASTEP	LDA C2	LDA Cs	Exp2	Exp3
N(1)–C(2)	1,369	1,359	1,371	1,372	1,371	1,368	1,365	1,365	1,371	1,372
N(1)–C(6)	1,404	1,422	1,434	1,430	1,391	1,370	1,367	1,367	1,398	1,387
N(2)–C(2)	1,356	1,356	1,361	1,385	1,337	1,326	1,322	1,322	1,333	1,330
C(2)–N(3)	1,306	1,307	1,312	1,310	1,323	1,333	1,335	1,336	1,315	1,330
N(3)–C(4)	1,349	1,342	1,354	1,366	1,350	1,339	1,337	1,337	1,364	1,356
C(4)–C(5)	1,394	1,394	1,402	1,394	1,379	1,394	1,393	1,393	1,392	1,378
C(4)–N(9)	1,361	1,360	1,370	1,370	1,375	1,359	1,358	1,360	1,364	1,364
C(5)–C(6)	1,411	1,427	1,435	1,442	1,419	1,400	1,405	1,404	1,405	1,412
C(5)–N(7)	1,363	1,366	1,380	1,377	1,388	1,367	1,370	1,370	1,405	1,373
O(6)–C(6)	1,226	1,220	1,230	1,225	1,238	1,259	1,263	1,263	1,239	1,249
N(7)–C(8)	1,355	1,304	1,311	1,324	1,305	1,338	1,317	1,316	1,319	1,342
C(8)–N(9)	1,316	1,373	1,385	1,375	1,374	1,332	1,358	1,358	1,369	1,328
C(8)–H(8)	1,090	1,090	N/A	1,078	N/A	1,094	1,092	1,092	1,020	0,970
N(1)–H(1)	1,024	1,023	N/A	1,012	N/A	1,097	1,099	1,099	1,029	0,910
N(2)–H2A	1,017	1,017	N/A	1,010	N/A	1,052	1,037	1,037	1,030	0,850
N(2)–H2B	1,019	1,015	N/A	1,010	N/A	1,045	1,045	1,045	1,009	0,880
N(7)–H(7)	1,020	-	-	-	-	1,066	-	-	-	1,000
N(9)–H(9)	-	1,018	N/A	1,008	N/A	-	1,081	1,080	1,012	-

2.1.2 Propriedade Optoeletrônicas

Nesta seção são mostrados os resultados dos cálculos para a estrutura de bandas completa e na região do *gap*, a densidade de estados parcial projetada sobre cada tipo de elemento químico presente no cristal anidro, uma outra estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais considerando aspectos da geometria da molécula, a função dielétrica e a absorção óptica considerando diversas direções de polarização da radiação incidente.

A estrutura de bandas (na região do *gap* de energia e completa) do cristal anidro da guanina é mostrada na Fig. 2.5, tomando-se o caminho $C(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0) \rightarrow D(-\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}) \rightarrow E(-\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0) \rightarrow Y(0 \ \frac{1}{2} \ 0) \rightarrow A(-\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0) \rightarrow B(-\frac{1}{2} \ 0 \ 0) \rightarrow D(-\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0)$ ao longo da zona de Brillouin mostrada na Fig. 2.4.

A banda de condução apresenta seu mínimo global no ponto B, com mínimos secundários levemente acima deste: +0,06 eV no ponto D; +0,13 eV nas proximidades do ponto A (caminho $A \rightarrow \Gamma$); e +0,15 eV nas proximidades do ponto E (caminho $E \rightarrow \Gamma$). Por outro lado, a banda de valência tem seu extremo também no ponto B, com mínimos

Tabela 2.2: Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da guanina isolada e nos cristais anidro e monohidratado. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é o mesmo da Tab 2.1.

	Molécula					Cristal				
	CASTEP	LDA	GGA	MP2	Exp1	CASTEP	LDA C2	LDA Cs	Exp2	Exp3
C2—N1—C6	125,7	126,9	127,2	127,0	125,1	124,8	124,8	124,8	124,6	124,6
N1—C2—N2	116,7	117,6	116,2	115,9	116,2	118,3	117,7	117,8	115,3	117,0
N1—C2—N3	123,6	123,0	123,2	124,1	123,9	122,0	122,2	122,2	124,6	123,3
N2—C2—N3	119,7	119,4	120,6	n/a	119,9	119,7	120,1	120,1	120,0	119,7
C2—N3—C4	114,9	112,9	112,5	111,5	111,9	115,6	114,4	114,4	111,9	114,1
N3—C4—C5	124,0	129,1	129,4	129,5	128,6	124,5	126,6	126,6	127,6	125,2
N3—C4—N9	126,2	126,1	125,5	n/a	126,0	126,0	127,5	127,5	126,2	124,6
C5—C4—N9	109,8	104,8	105,0	104,8	105,4	109,5	105,9	105,9	106,1	110,2
C4—C5—C6	122,6	118,4	118,7	118,9	118,8	120,0	118,1	118,1	119,2	121,0
C4—C5—N7	105,8	110,7	110,6	111,6	110,8	106,2	109,6	109,6	109,6	106,7
C6—C5—N7	131,5	130,9	130,7	n/a	130,4	133,8	132,3	132,3	131,2	132,3
N1—C6—C5	109,2	109,7	109,2	108,9	111,5	113,1	113,9	113,9	111,9	111,8
N1—C6—O6	121,1	119,0	118,5	n/a	119,9	120,0	119,8	119,9	120,4	120,0
C5—C6—O6	129,7	131,3	132,3	131,1	128,6	126,9	126,3	126,2	127,7	128,3
C5—N7—C8	106,4	105,0	105,0	103,8	104,3	106,4	105,0	105,0	104,2	105,2
N7—C8—N9	112,9	112,4	112,5	112,9	113,1	113,2	112,7	112,7	113,0	114,1
C4—N9—C8	105,1	107,0	106,9	106,9	106,4	104,8	106,7	106,7	107,0	103,4

Tabela 2.3: Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio entre as moléculas de guanina no cristal anidro. A coluna CASTEP representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [9]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceitadores de elétrons, respectivamente.

D—H...A	D—H		H...A		D...A		D—H...A	
	Exp.	CASTEP	Exp.	CASTEP	Exp.	CASTEP	Exp.	CASTEP
N(1)—H(1)...N(3)	0,91	1,097	1,97	1,636	2,860	2,731	167	176
N(2)—H2A...N(9)	0,85	1,052	2,17	1,800	3,006	2,852	173	179
N(2)—H2B...O(6)	0,88	1,045	2,03	1,725	2,902	2,770	174	179
N(7)—H(7)...O(6)	1,00	1,066	1,76	1,580	2,742	2,626	164	164

secundários abaixo em -0,06 e -0,09 eV em pontos intermediários dos caminhos $A \rightarrow \Gamma$ e $D \rightarrow Z$, respectivamente. Desse modo, o *gap* de energia é direto, tendo em vista que as bandas de energia de fronteira tem seus extremos no mesmo ponto B, exibindo o valor de 2,68 eV. Este valor do *gap* é menor em 0,05 eV do que aquele encontrado por Ortmann *et al* [28] para o cristal monohidratado da guanina, onde tal diferença pode ser explicada tanto pela diferença de geometria dos cristais e como também pelos métodos numéricos utilizados. É notável o fato de que as bandas de valência e de condução apresentam quatro níveis de energia cada uma, onde se pode afirmar que tais bandas surgem da interação dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) de cada molécula ($Z = 4$) na célula unitária,

onde Z informa a quantidade de moléculas na célula.

Em relação à largura das bandas de energia — um parâmetro que dá uma noção da sobreposição dos estados moleculares — foram encontradas larguras de 0,48 e 0,52 eV na bandas de valência e condução, respectivamente. Estes resultados são consideravelmente distintos daquele do cristal monohidratado da guanina que apresentam 0,83 eV na largura da banda de valência e 0,38 eV na banda de condução [28]. Suscintamente, pode-se dizer que há uma inversão nas larguras, onde a banda de valência deixa de ter 0,83 eV (mais larga do que a banda de condução — 0,38 eV) e assume o valor de 0,48 eV (mais estreita do que banda de condução — 0,52 eV).

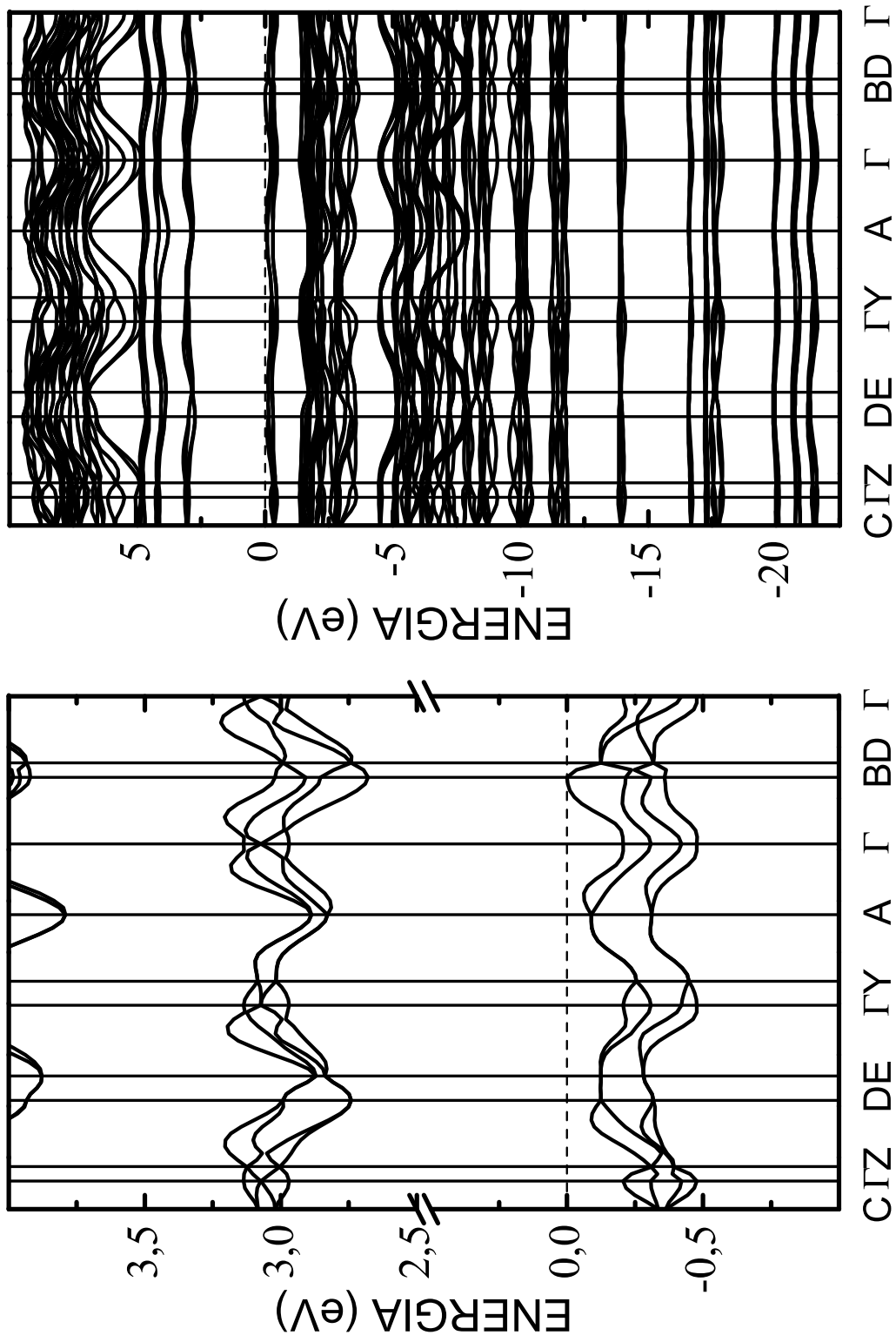


Figura 2.5: Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita). As coordenadas dos pontos de alta simetria são dadas no texto.

As larguras de bandas obtidas nesta tese são similares aos melhores resultados para os PTCDis (*perylene tetracarboxylic diimides*), promissores candidatos a optoeletrônica orgânica [33], assim como para outros tipos de cristais orgânicos [34, 35]. Uma observação merecedora de atenção é que, segundo Ortmann *et. al* [28], as moléculas de água modificam somente os estados mais profundos. Então, surge uma pergunta: por que as bandas de energia próxima do *gap* se mostram tão diferentes entre os cristais? A resposta é que a influência da água se faz perceber pela modificação no padrão das ligações de hidrogênio entre as moléculas assim como no arranjo molecular dentro da célula unitária, modificando os parâmetros de rede e a direção de empilhamento, ($\bar{3}01$)

Quando as larguras das bandas são comparadas com estudos baseados no empilhamento das bases, as diferenças são maiores ainda! Na Ref. [17], de Pablo *et al.* encontraram 0,04 eV de largura na banda originada a partir dos estados moleculares ocupados mais elevados (HOMO) e 0,270 eV na banda dos estados desocupados mais baixos (LUMO), quando considerada a geometria de uma molécula de ADN constituída de onze pares moleculares poli(G)-poli(C). Di Felice *et al.* [24], considerando uma hélice quádrupla (12 planos) onde as moléculas de planos adjacente são rotacionadas em 30°, encontraram 0,26 eV na largura da banda formada pelos estados HOMO's das moléculas (não há informações sobre a banda de condução devido ao número de estados desocupados disponíveis não serem suficientes para a visualização de uma banda isolada). Neste mesmo estudo, quando o *strain* é presente na estrutura, esse valor pode variar de 0,93 a 0,14 eV nas situações extremas de deformação de -26% e +19%, respectivamente[24]. Em outro cenário, onde as moléculas são posicionadas artificialmente exatamente uma sobre a outra, a largura da banda relativa aos orbitais moleculares da valência exibiu um valor aproximado de 1,1 eV [28, 18].

Taniguchi e Kaway [21] realizaram cálculos de dinâmica molecular e quânticos em estruturas moleculares a partir dos cristais dos ADN-A e ADN-B, obtendo larguras de bandas do ADN-A de 0,081 eV para a configuração Poly(dG)·Poly(dC) e 0,244 eV para Poly(dA)·Poly(dT) na valência; enquanto isso, na banda de condução, as larguras foram de 0,133 eV para Poly(dG)·Poly(dC) e 0,360 eV para Poly(dA)·Poly(dT). No caso do ADN-B com 10 pares de bases, as larguras das bandas de valência e condução foram estimadas em 0,045 eV [0,421 eV] e 0,120 eV [0,143 eV], respectivamente, para as cadeias Poly(dA)·Poly(dT) [Poly(dG)·Poly(dC)]. Em outra situação, Ladik *et al.* [25] encontraram valores de 0,31 e 1,0 eV para as larguras das bandas de valência e condução, respectivamente, considerando um único filamento de bases repetidas (guanina) no modelo.

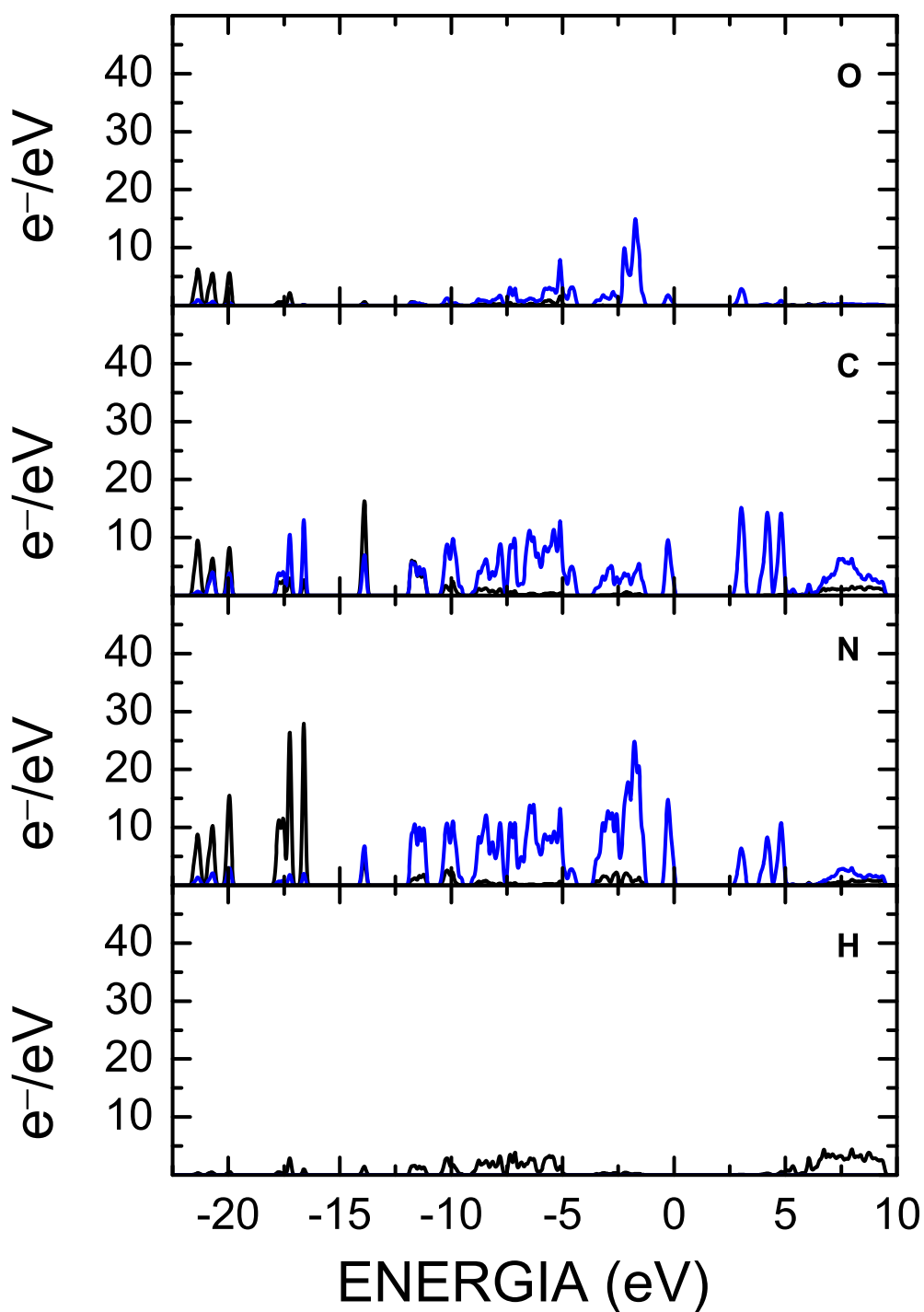


Figura 2.6: Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula: oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio.

As densidades de estados parciais projetadas sobre cada elemento químico é mostrada na Fig. 2.6. As bandas de valência e condução são originárias exclusivamente de orbitais do tipo 2p dos elementos químicos carbono e nitrogênio, com um pequena contribuição

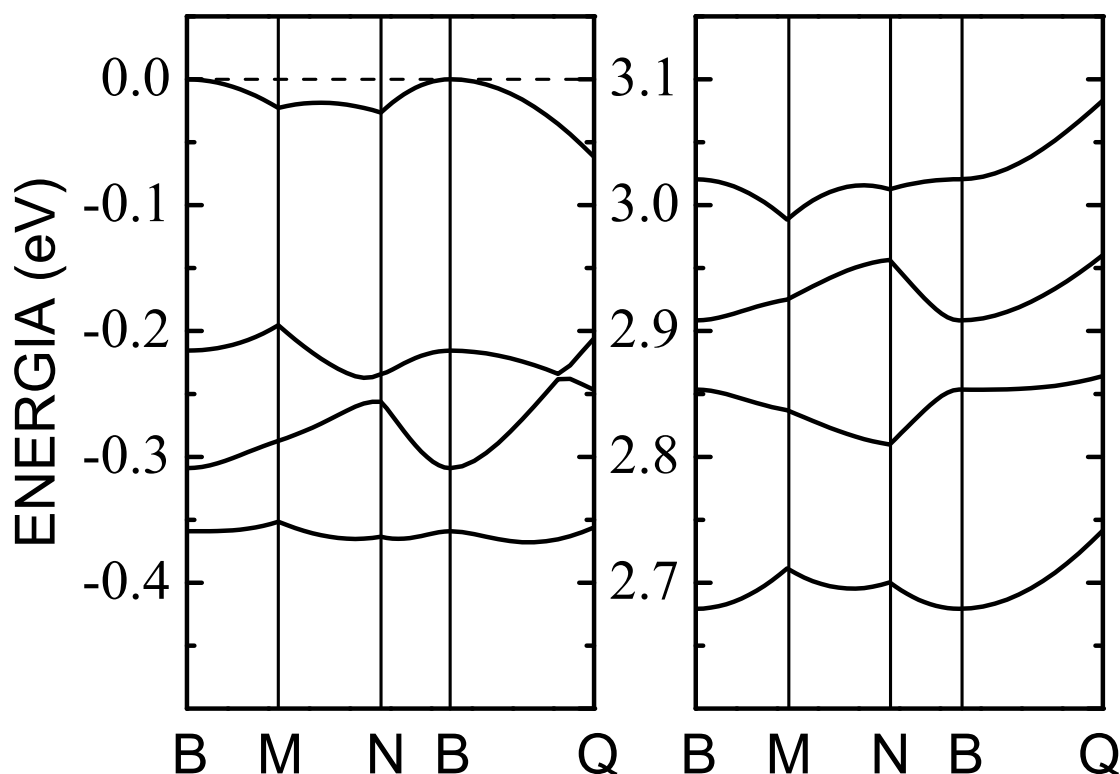


Figura 2.7: Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.

do oxigênio. As duas bandas de condução subsequentes conservam esta característica e, somente após 5 eV, o hidrogênio contribui com orbitais 1s. Na valência, a segunda banda abaixo do *gap* tem contribuições de estados 2p do nitrogênio e do oxigênio. Na região entre -5 e -15 eV, há uma mistura de orbitais envolvendo todos os átomos e orbitais. Abaixo de -15 eV, as contribuições são predominantes do tipo 2s para os átomos de nitrogênio, carbono e oxigênio, sendo que há ainda orbitais 2p do carbono. Quando comparada com a densidade de estados do cristal monohidratado da guanina obtida por Ortmann *et al.* [28], fica evidente o estreitamento da banda de valência e ausência de estados no intervalo de energia entre -18 e -19 eV relativos a interação entre moléculas de água e guanina.

Na Fig. 2.7 são expostos os níveis de energia próximos do *gap* de energia considerando direções especiais na zona de Brillouin, levando-se em conta características da molécula no espaço real, como as ligações de hidrogênio e a direção de empilhamento das bases. Neste caso da guanina, existem quatro ligações de hidrogênio não-equivalentes N(1)–H(1)···N(3), N(2)–H2A···N(9), N(2)–H2B···O(6) e N(7)–H(7)···O(6), onde as três primeiras são praticamente paralelas e a última segue uma direção distinta. Desta forma, no caminho escolhido na zona de Brillouin consideramos somente duas direções no

plano ao longo das ligações de hidrogênio $N(1)-H(1)\cdots N(3)$ e $N(7)-H(7)\cdots O(6)$, além da direção perpendicular ao plano molecular, (102). Explicitando os pontos percorridos: $B(-0,5; 0; 0) \rightarrow M(-0,475; 0,192; -0,158) \rightarrow N(-0,468; -0,051; -0,243) \rightarrow B(-0,5; 0; 0) \rightarrow Q(-0,388; 0; 0,224)$. As denominações dos átomos seguem aquela da Fig. 1.3 (pág. 55).

A absorção óptica calculada do cristal anidro da guanina é mostrada na Fig. 2.8, onde foram simuladas diferentes polarizações para a radiação incidente considerando as características geométricas do cristal: eixos cristalinos [(001), (010) e (100)], ligações de hidrogênio [(128) e (186), ao longo das direções $N(1)-H(1)\cdots N(3)$ e $N(7)-H(7)\cdots O(6)$, respectivamente], direção do empilhamento molecular (102), a diagonal da célula unitária (111) e uma amostra policristalina (poly), onde este último cálculo se aproxima mais da situação experimental haja vista que as medidas foram realizadas no pó. É notável que as curvas para as polarizações (001) e (102) são praticamente idênticas no espectro de energia mostrado. Um outro par de curvas semelhantes ocorre para as situações da polarização (111) e da amostra policristalina.

Sobre as formas das curvas, são observadas duas faixas de absorção, a primeira compreende o intervalo de 3,0 a 3,8 eV e a segunda, a partir de 4,20 até 10 eV. Na primeira faixa de energia, a radiação incidente com polarização (010) tem a maior intensidade, apresentando dois picos proeminentes em 3,43 e 3,60 eV. Por outro lado, as polarizações (102) e (100) são praticamente nulas nessa mesma faixa de energia, com a primeira apresentando dois pequenos picos em 3,17 e 3,43 eV. As polarizações ao longo das ligações de hidrogênio (128) e (186), quando comparadas entre si, apresentam comportamentos distintos na primeira faixa de absorção, sendo que esta última se assemelha com aquela normal ao plano molecular (102). Contudo, na segunda faixa de energia assumem formatos bastante próximos.

Na Fig. 2.9 é mostrada a função dielétrica do cristal anidro da guanina, onde também foram consideradas as mesmas simulações de polarização da radiação incidente em relação às características geométricas da estrutura cristalina e molecular. Sendo a parte imaginária ε_2 da função dielétrica correlacionada com a absorção óptica (discutida anteriormente), então a sua discussão será dispensada, ficando somente a parte real ε_1 . A fim de facilitar a análise, o espectro de energia foi dividido em três regiões: I, de 0 a 2,5 eV; II, de 2,5 a 5,0 eV; e III, de 5,0 a 8,0 eV.

Na região I do espectro, os valores de ε_1 ficam entre 4,0 e $5,0\varepsilon_0$ para todas as situações de polarização da radiação incidente. Na região II, há dois picos principais de $18,7\varepsilon_0$, localizado em 3,23 eV, e $33,2\varepsilon_0$, localizado em 4,31 eV, referentes a (010) e (001), respectiva-

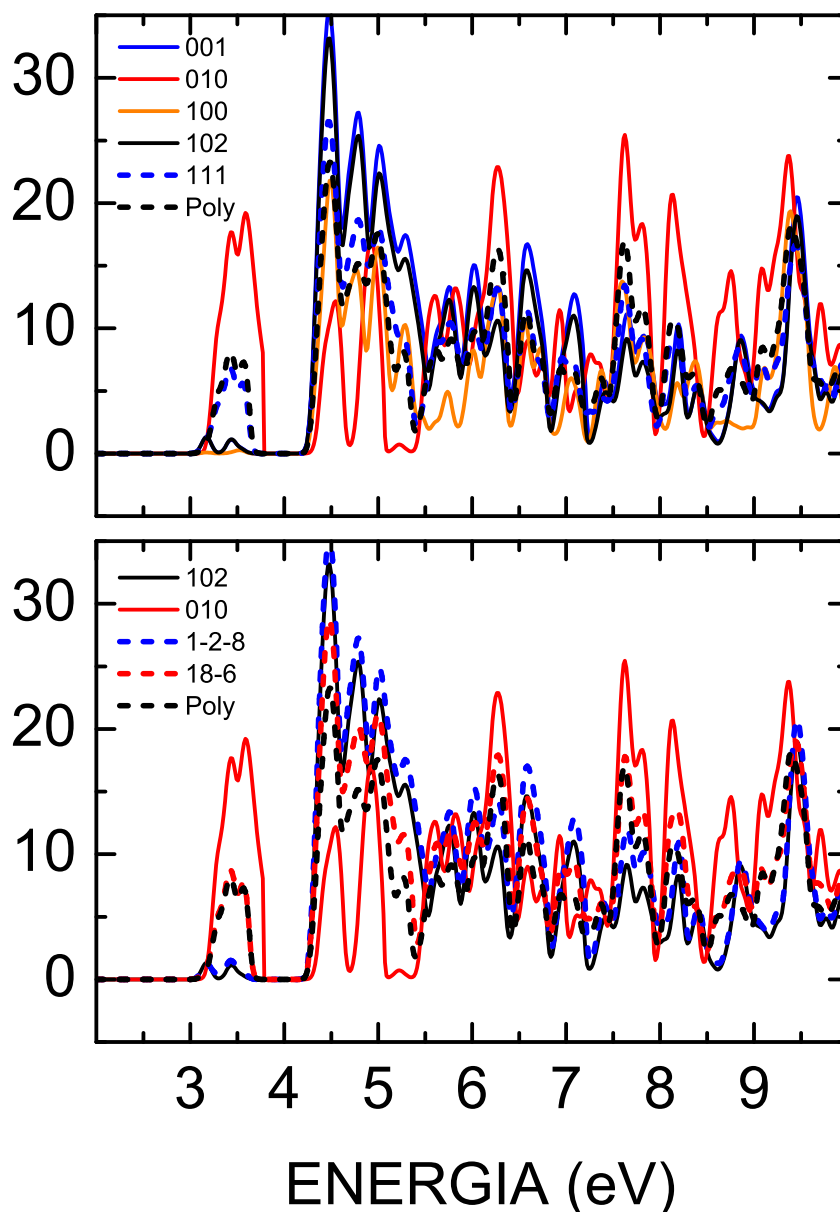


Figura 2.8: Absorção óptica para o cristal anidro da guanina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção (102) corresponde à direção normal ao plano molecular; $(1\bar{2}\bar{8})$ e $(18\bar{6})$ correspondem às direções pertencentes ao plano ao longo das ligações de hidrogênio $N(1)-H(1)\cdots N(3)$ e $N(7)-H(7)\cdots O(6)$, respectivamente; e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.

mente. Vale ressaltar que as direções (001) e (102) tem resultados quase idênticos. Além disso, para o primeiro pico em 3,23 eV somente a absorção oriunda da polarização (010) é proeminente, enquanto para o segundo pico é observado que (100) e (111) também apresentam valores significativos da função dielétrica. Ainda na região II, observa-se mínimos localizados em 3,62 e 4,51 eV com valores de ε_1 iguais a -9,3 e -15,8 ε_0 , respectivamente, para as mesmas direções de polarização que foram observados os máximos. Na região III,

são observados diversos picos e mínimos de intensidades inferiores daqueles da região II.

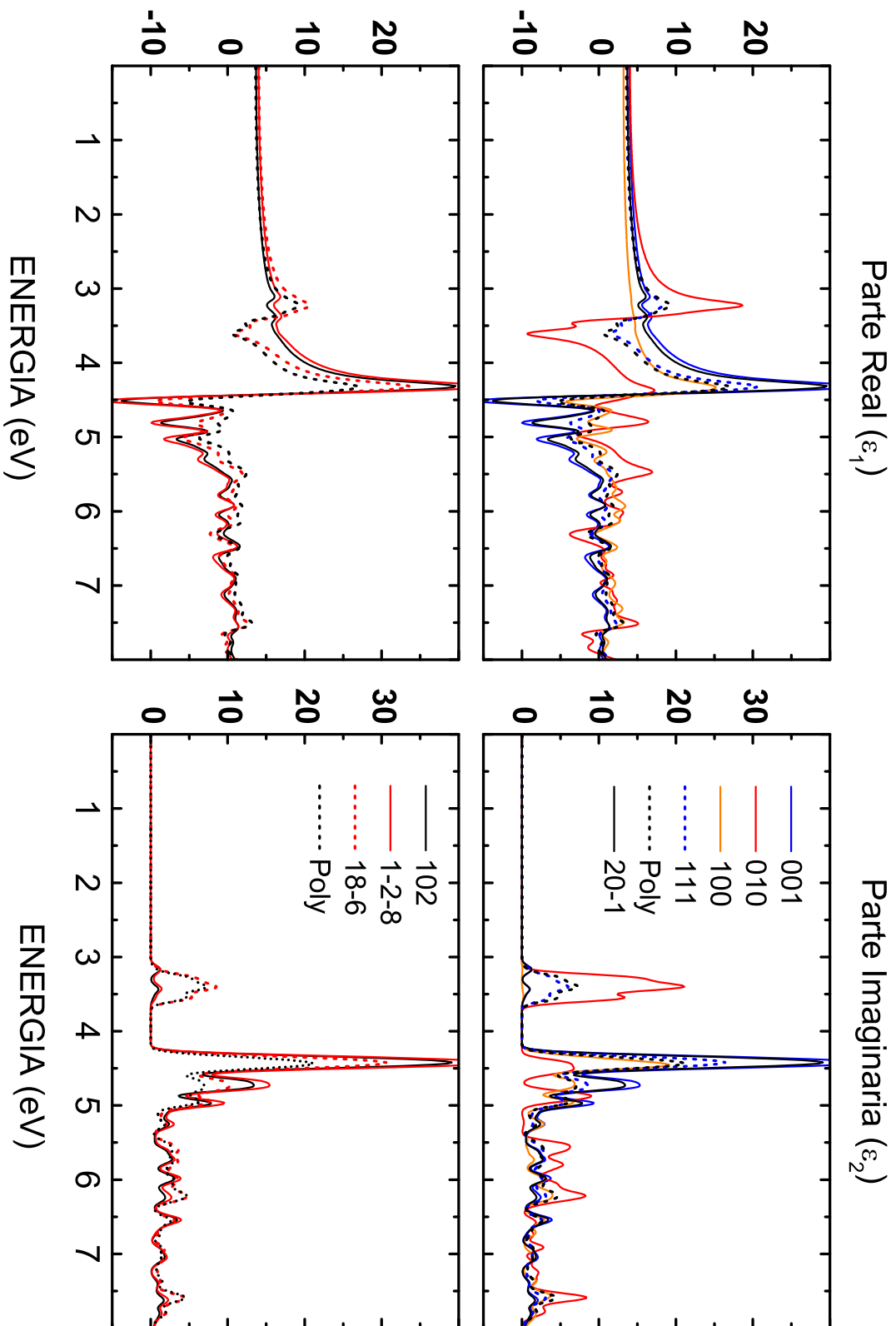


Figura 2.9: Função dielétrica complexa, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, do cristal anidro da guanina. A descrição é dada na Fig. 2.8

2.2 Sumário do Capítulo

Em resumo, neste capítulo foram realizados cálculos DFT a partir dos dados experimentais do cristal anidro da guanina, usando a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação. Ondas planas foram utilizadas na expansão dos estados eletrônicos, onde pseudopotenciais ultramacios e norma conservada foram adotados na descrição da interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons na determinação das propriedades estruturais ($E_{cut} = 610$ eV) e optoeletrônicas ($E_{cut} = 770$ eV), respectivamente. As ligações químicas covalentes apresentaram variações de até $0,02$ Å em relação aos dados experimentais, exceto para aquelas envolvendo átomos de hidrogênio, que apresentaram variações de $0,202$ Å. No entanto, essa diferença exagerada nos comprimentos das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio não foi observada quando comparada com os dados teóricos obtidos para o cristal hidratado da guanina. A partir da estrutura de bandas, é estimado o *gap* de energia de $2,68$ eV, resultado de uma transição direta $B \rightarrow B$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características $2p$ oriundas predominantemente dos átomos de carbono e nitrogênio. Além disso, a dispersão dos estados eletrônicos de fronteira é maior na direção normal ao plano molecular do que na direção paralela ao longo de uma ligação de hidrogênio. Por fim, foi observada uma forte anisotropia nas propriedades ópticas — absorção e função dielétrica — especialmente quando consideradas as polarizações (010) e (102), sendo esta última a direção normal ao plano molecular.

Referências

- [1] NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4a. ed. New York, NY, USA: W. H. Freeman, 2004.
- [2] GARRETT, R. H.; GRISHAM, C. M. *Biochemistry*. 2a. ed. Philadelphia, USA: Saunders College Publishing, 1999.
- [3] COLOMINAS, C.; LUQUE, F. J.; OROZCO, M. Tautomerism and protonation of guanine and cytosine. Implications in the formation of hydrogen-bonded complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 29, p. 6811–6821, 1996.
- [4] HANUS, M. et al. Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution. Guanine: Surprising stabilization of rare tautomers in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 25, p. 7678–7688, 2003.
- [5] KABELAC, M.; HOBZA, P. Hydration and stability of nucleic acid bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 8, p. 903–917, 2007.
- [6] GOULD, I. R. et al. TAUTOMERISM IN URACIL, CYTOSINE AND GUANINE - A COMPARISON OF ELECTRON CORRELATION PREDICTED BY AB-INITIO AND DENSITY-FUNCTIONAL THEORY METHODS. *Theochem-Journal of Molecular Structure*, v. 331, n. 1-2, p. 147–154, 1995.
- [7] BROO, A.; HOLMEN, A. Calculations and characterization of the electronic spectra of DNA bases based on ab initio MP2 geometries of different tautomeric forms. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 19, p. 3589–3600, 1997.
- [8] THEWALT, U.; BUGG, C. E.; MARSH, R. E. Crystal Structure of Guanine Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 27, n. Dec 15, p. 2358–2363, 1971.
- [9] GUILLE, K.; CLEGG, W. Anhydrous guanine: a synchrotron study. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, v. 62, p. O515–O517, 2006.
- [10] SHUKLA, M. K.; LESZCZYNSKI, J. TDDFT investigation on nucleic acid bases: Comparison with experiments and standard approach. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 768–778, 2004.
- [11] TSOLAKIDIS, A.; KAXIRAS, E. A TDDFT study of the optical response of DNA bases, base pairs, and their tautomers in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 10, p. 2373–2380, 2005.
- [12] VARSANO, D. et al. A TDDFT study of the excited states of DNA bases and their assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7129–7138, 2006.

- [13] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Nature of nucleic acid-base stacking: Nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 13, p. 5590–5596, 1996.
- [14] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Electronic properties, hydrogen bonding, stacking, and cation binding of DNA and RNA bases. *Biopolymers*, v. 61, n. 1, p. 3–31, 2001.
- [15] SPONER, J.; RILEY, K. E.; HOBZA, P. Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 19, p. 2595–2610, 2008.
- [16] BOGAR, F.; LADIK, J. Correlation corrected energy bands of nucleotide base stacks. *Chemical Physics*, v. 237, n. 3, p. 273–283, 1998.
- [17] PABLO, P. J. de et al. Absence of dc-conductivity in λ -DNA. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 23, p. 4992–4995, 2000.
- [18] FELICE, R. D. et al. Ab initio study of model guanine assemblies: The role of pi-pi coupling and band transport. *Physical Review B*, v. 65, n. 4, p. 045104, 2001.
- [19] CALZOLARI, A. et al. Self-assembled guanine ribbons as wide-bandgap semiconductors. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, v. 13, n. 2-4, p. 1236–1239, 2002.
- [20] BELEZNAY, F. B.; BOGAR, F.; LADIK, J. Charge carrier mobility in quasi-one-dimensional systems: Application to a guanine stack. *Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 11, p. 5690–5695, 2003.
- [21] TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. Electronic structures of A- and B-type DNA crystals. *Physical Review E*, v. 70, n. 1, p. 011913, 2004.
- [22] CALZOLARI, A.; FELICE, R. D.; MOLINARI, E. Electronic properties of guanine-based nanowires. *Solid State Communications*, v. 131, n. 9-10, p. 557–564, 2004.
- [23] SZEKERES, Z.; BOGAR, F.; LADIK, J. B3LYP, BLYP and PBE DFT band structures of the nucleotide base stacks. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 102, n. 4, p. 422–426, 2005.
- [24] FELICE, R. D. et al. Strain-dependence of the electronic properties in periodic quadruple helical G4-wires. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 47, p. 22301–22307, 2005.
- [25] LADIK, J.; BENDE, A.; BOGAR, F. The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 105101, 2008.
- [26] SILAGHI, S. D. et al. Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 242, n. 15, p. 3047–3052, 2005.

- [27] MACNAUGHTON, J.; MOEWES, A.; KURMAEV, E. Z. Electronic structure of the nucleobases. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 16, p. 7749–7757, 2005.
- [28] ORTMANN, F.; HANNEWALD, K.; BECHSTEDT, F. Guanine crystals: A first principles study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 5, p. 1540–1548, 2008.
- [29] ORTMANN, F.; HANNEWALD, K.; BECHSTEDT, F. Charge Transport in Guanine-Based Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 20, p. 7367–7371, 2009.
- [30] PREUSS, M. et al. Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 112–122, 2004.
- [31] PODOLYAN, Y.; RUBIN, Y. V.; LESZCZYNSKI, J. An ab initio post-Hartree-Fock comparative study of 5-azacytosine and cytosine and their dimers with guanine. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 104, n. 44, p. 9964–9970, 2000.
- [32] CLOWNEY, L. et al. Geometric parameters in nucleic acids: Nitrogenous bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 3, p. 509–518, 1996.
- [33] DELGADO, M. C. R. et al. Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: A Density Functional Theory Investigation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 10, p. 3375–3387, 2010.
- [34] SANCHEZ-CARRERA, R. S. et al. Theoretical Characterization of the Air-Stable, High-Mobility Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene Organic Semiconductor. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 5, p. 2334–2340, 2010.
- [35] KIM, E. G. et al. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 43, p. 13072–13081, 2007.

3 Cristal Anidro da Adenina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas

A adenina, assim como a guanina, é uma purina e tem a fórmula química $C_5H_5N_5$, porém existe uma diferença importante entre as duas devido ao fato da adenina não possuir o elemento químico oxigênio (dentre todas as bases do ADN, é a única com esta característica). Além disso, pode se ligar tanto com a timina no ADN quanto com a uracila no ARN, onde a sua estabilização na interação com a timina — seu par complementar no ADN — é feita através de duas ligações de hidrogênio, participando como doador na $N-H \cdots O$ e aceitadora na $N-H \cdots N$ [1, 2]. A importância da adenina nos organismo vivos vai além da codificação genética, assumindo diferentes funções na bioquímica molecular como, por exemplo, participando da respiração celular na forma de adenosina trifosfato (ATP), de cofatores nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e de flavina adenina dinucleotídeo (FDA) [2].

Assim como a guanina, a adenina possui diversos tautômeros [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], onde os mais comuns são na forma amino com protonações em N(7) e N(9). Na verdade, em solução aquosa, as duas formas co-existem, cujo equilíbrio e mecanismos da permuta do hidrogênio foram estudados por Dreyfus *et al.* [3], apontando uma entalpia de tautomerização de 0,2 kcal/mol.

No nível de teoria B3LYP/6-311g(d,p) [4], a sequência da estabilidade relativa dos tautômeros (ver Fig. 3.2) da adenina na forma isolada pode ser escrita como $A_{am}N(9)H < A_{am}N(7)H [+8,89 \text{ kcal/mol}] < A_{im}N(9)H [+11,67 \text{ kcal/mol}] < A_{im}N(7)H [+16,76 \text{ kcal/mol}]$. Os índices *am* e *im* referem-se às formas amino e imino que a adenina pode assumir, enquanto os números dentro dos parênteses indicam a protonação. Ao considerar a hidratação explícita, a diferença entre $A_{am}N(7)H$ e $A_{im}N(9)H$ praticamente desaparece, fi-

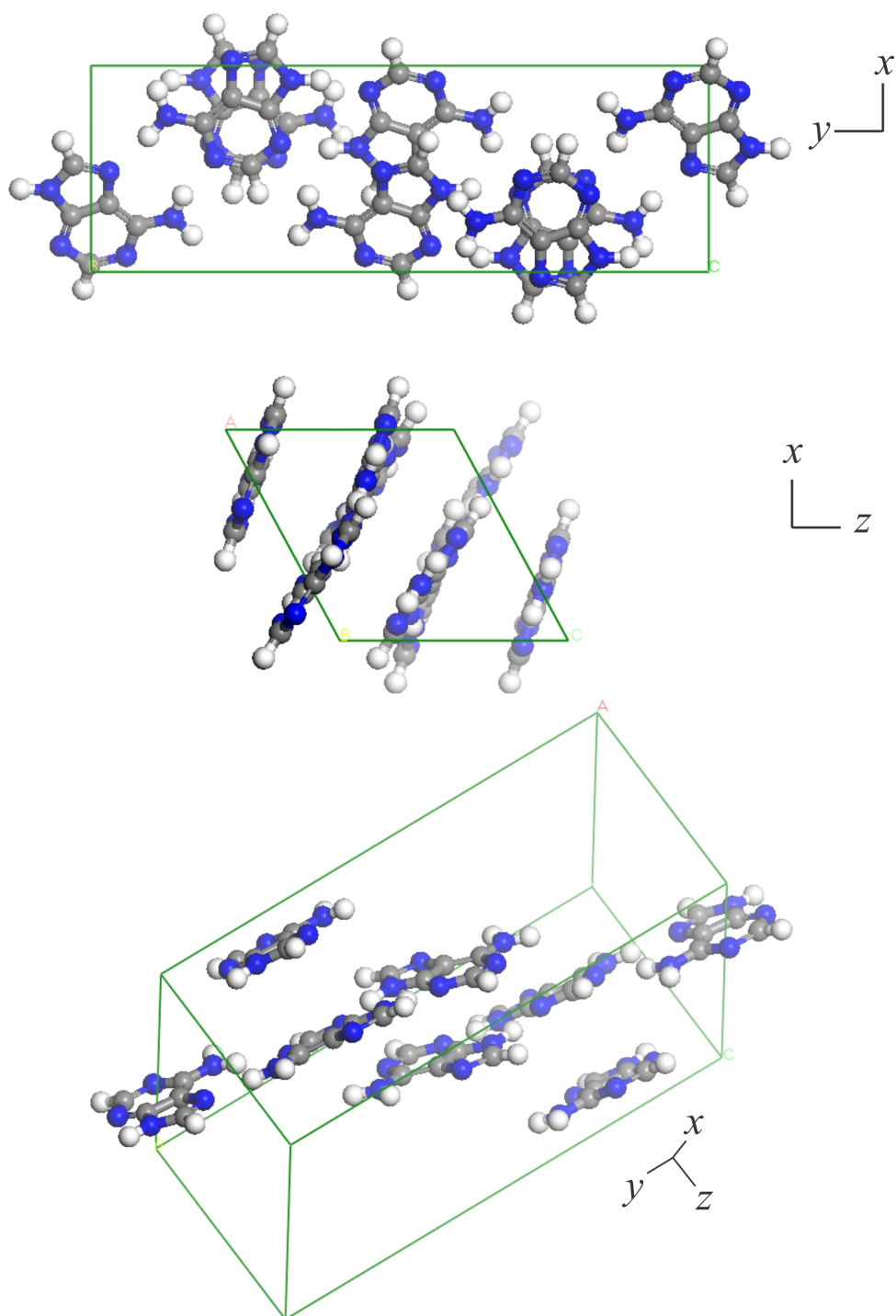


Figura 3.1: Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da adenina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).

cando a classificação de ordenamento da estabilidade da seguinte forma: $A_{am}N(9)H \cdot H_2O < A_{im}N(9)H \cdot H_2O [+8,60 \text{ kcal/mol}] \approx A_{am}N(7)H \cdot H_2O [+8,77 \text{ kcal/mol}] < A_{im}N(7)H \cdot H_2O [+14,54 \text{ kcal/mol}]$. Adicionando o modelo de solvatação contínua, há um reordenamento na sequência de estabilidade deixando as duas formas amino como mais estáveis [4]:

$A_{am}N(9)H < A_{am}N(7)H [+3,69 \text{ kcal/mol}] < A_{im}N(9)H [+8,38 \text{ kcal/mol}] < A_{im}N(7)H [+10,79 \text{ kcal/mol}]$. Hanus *et al.* [6], fazendo uso de métodos quânticos diversos (RI-MP2, MD/Q e DFT) encontraram o mesmo ordenamento de estabilidade da Ref. [4] para a fase gasosa, porém a sequência de estabilidade na forma aquosa é consideravelmente diferente, com as formas imino N(9)H e N(7)H sendo mais estáveis do que a forma amino N(7)H. Por fim, Kabeláč e Hozba [8] discutem o papel da molécula de água na estabilidade dos tautômeros considerando diferentes possibilidades de interação entre a água e as moléculas das bases do ADN, como também para seus pares complementares.

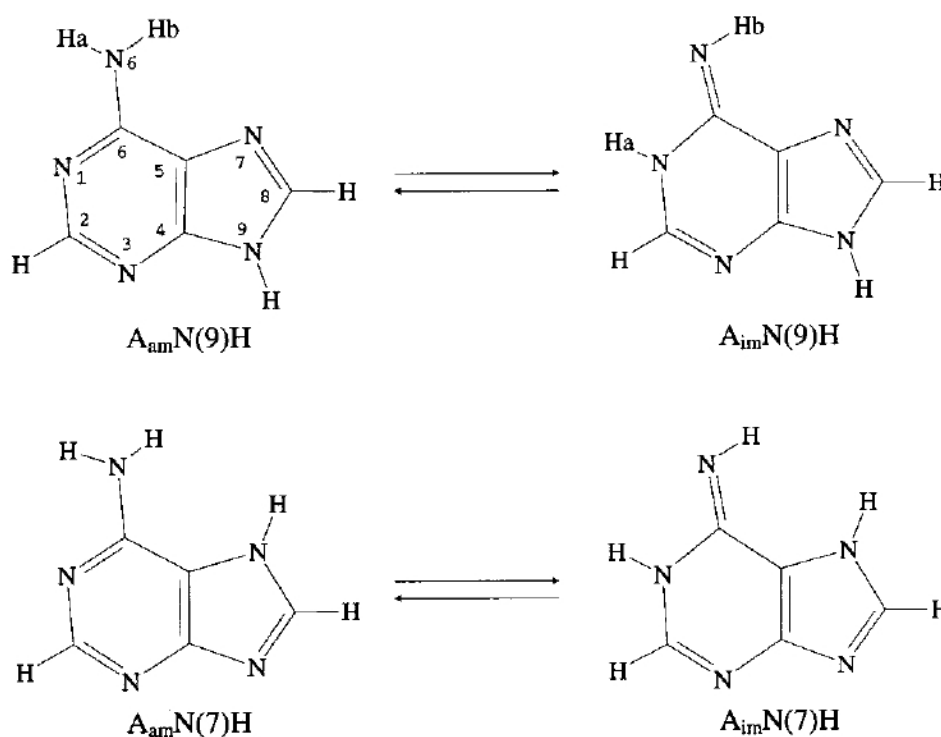


Figura 3.2: Tautômeros da adenina, figura extraída da Ref. [4].

As transições eletrônicas dos tautômeros da adenina na fase gasosa foram obtidas em diferentes níveis de cálculos, como métodos semi-empírico INDO/S-CI [10] e teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) [7, 11, 12]. Tsolakidis e Kaxiras [7] apontaram diferenças entre os espectros de absorção quando são considerados os tautômeros da adenina nas formas amino e imino com protonação em N(9): o pico de energia mais baixa é localizado em 3,71 eV na forma imino, enquanto o primeiro pico para a forma amino tem energia de 4,51 eV, uma diferença de 0,8 eV observada para as duas formas tautoméricas [7]. Essa discussão dos tautômeros pode auxiliar os profissionais da cristalização no desenvolvimento de métodos de manipulação de tal forma que determinada configuração molecular seja preferida em relação a outra.

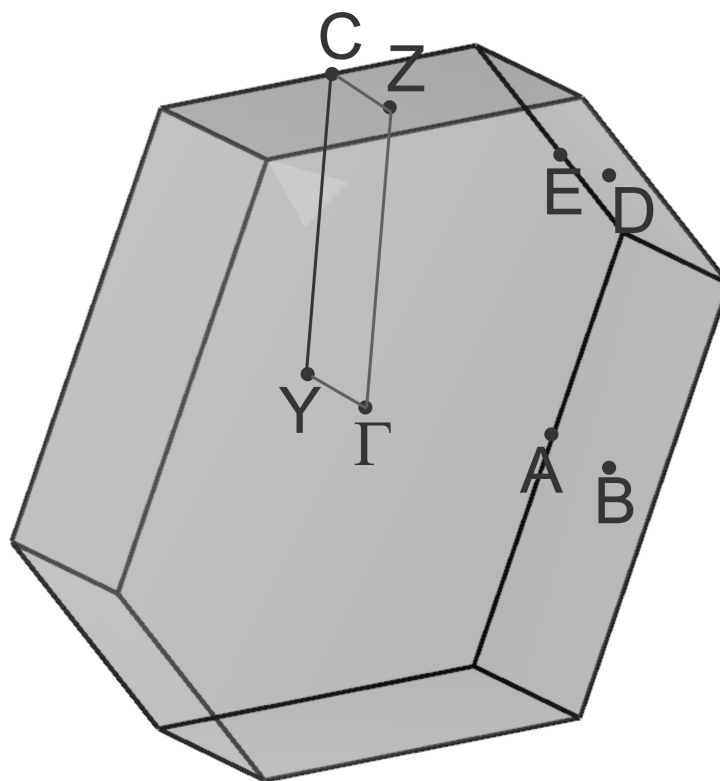


Figura 3.3: Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da adenina mostrando os pontos de alta simetria.

Utilizando a teoria da perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) e bases gaussianas 6-31G na descrição dos estados eletrônicos, Šponer *et al.* [13] verificaram a estabilidade do empilhamento das bases do ADN, encontrando o dímero vertical $A \cdots A$ com uma estabilidade intermediária se posicionando $+2,48$ kcal/mol acima do $G \cdots G$ (que é o mais estável) e $-0,57$ kcal/mol abaixo do $C \cdots C$. Em um estudo complementar, utilizando as aproximações MP2 e CCSD(T) para gerar termos corretivos, Šponer *et al.* [14] obtiveram o seguinte ordenamento de estabilidade energética no empilhamento das bases: $G < A < C < U$ (não havendo informações sobre a timina). No entanto, quando foram considerados empilhamento dos pares das bases, houve uma inversão na ordem com favorecimento energético de $3,5$ kcal/mol do par AA em relação ao par GG, $AA < GG$.

A dispersão energética nos estados de fronteira das moléculas considerando diferentes situações de empilhamento tem sido abordada em alguns trabalhos [15, 16, 17, 18]. Bogar e Ladik [15] encontraram valores de $0,08$ e $0,19$ eV para as larguras das bandas de valência e condução, separadas por um *gap* de $9,50$ eV, no empilhamento das moléculas de adenina seguindo a geometria de um ramo do ADN-B e usando o método de Hartree-Fock corrigido por um termo baseado na aproximação MP2.

Cálculos de dinâmica molecular e quânticos em estruturas moleculares a partir da

geometria do ADN-A mostraram larguras de bandas de 0,244 eV na valência e de 0,360 eV na condução para a sequência Poly(dA)·Poly(dT), enquanto para a geometria ADN-B, as larguras das bandas de valência e condução foram estimadas em 0,045 eV e 0,120 eV, respectivamente, para mesma cadeia nucleotídica [16]. Szekeres *et al.* [17] utilizando diferentes funcionais, B3LYP, BLYP e PBE, encontraram valores de 180 (310), 220 (250) e 220 meV (250 meV) na banda de valência (condução) para cada funcional na ordem relacionada anteriormente. Em outra situação, Ladik *et al.* [18] encontraram valores de 0,48 e 0,42 eV para as larguras das bandas de valência e condução, respectivamente, considerando um único filamento de bases repetidas (adenina) no modelo.

Na fase sólida, existem poucos trabalhos publicados. Silaghi *et al.* [19] mediram a função dielétrica de filmes das bases do ADN sobre a superfície Si(111) hidrogenada, estimando o *gap* de energia para a adenina em 4,47 eV ($\pm 0,02$). MacNaughton *et al.* [20], por meio de medidas de absorção (XAS) e emissão de raios-x (XES), estimaram um *gap* de energia igual a 4,7 eV ($\pm 0,2$), não havendo especificações sobre o estado de hidratação das amostras. Por outro lado, para o cristal anidro da adenina somente os dados cristalográficos foram publicados [21], não havendo nenhum estudo acerca de suas eletrônicas e ópticas. Visando o preenchimento desta lacuna, aqui são mostrados os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas obtidas a partir dos cálculos realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

3.1 Resultados e Discussão

O cristal anidro da adenina teve sua geometria otimizada, deixando-se relaxar tanto as coordenadas internas dos átomos quanto os parâmetros de rede da célula unitária e, a partir da cristal relaxado, foram determinadas suas propriedades estruturais como comprimento de ligações químicas intramoleculares, ângulos formados entre estas ligações assim como os comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares. Adicionalmente, as propriedades optoeletrônicas também foram calculadas, levando em consideração alguns aspectos geométricos do cristal e da molécula. A estrutura de bandas é explorada no intervalo de -22 a 10 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 não-convencionais na zona de Brillouin foram considerados. Complementando o estudo, a absorção óptica e a função dielétrica foram determinadas considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Os parâmetros de cálculos descritos na Sec. 1.1 (pág. 53) e a teoria tem uma breve descrição no Anexo A.

3.1.1 Propriedades Estruturais

Tabela 3.1: Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da adenina isolada e no cristal anidro. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; GGA, Ref. [22]; B3LYP, Ref. [4]; Exp1, Ref. [23]; e Exp2, Ref. [21]. São mostradas duas colunas para o cristal devido a existência de duas moléculas independentes na célula unitária.

	Molécula				Cristal			
	CASTEP	GGA	B3LYP	Exp1.	CASTEP	Exp2		
N(1)—C(2)	1,333	1,348	1,342	1,339	1,326	1,327	1,344	1,351
C(2)—N(3)	1,330	1,341	1,333	1,331	1,326	1,326	1,344	1,320
N(3)—C(4)	1,328	1,339	1,336	1,344	1,342	1,341	1,339	1,350
C(4)—C(5)	1,393	1,396	1,396	1,383	1,392	1,391	1,397	1,381
C(5)—C(6)	1,401	1,409	1,409	1,406	1,411	1,412	1,390	1,421
C(6)—N(1)	1,335	1,350	1,342	1,351	1,357	1,360	1,371	1,368
C(6)—N(2)	1,338	1,352	1,353	1,335	1,318	1,316	1,343	1,349
C(5)—N(7)	1,368	1,383	1,385	1,388	1,369	1,369	1,375	1,378
N(7)—C(8)	1,310	1,316	1,308	1,311	1,321	1,322	1,329	1,304
C(8)—N(9)	1,368	1,381	1,380	1,373	1,351	1,351	1,353	1,357
N(9)—C(4)	1,367	1,381	1,377	1,374	1,357	1,358	1,357	1,367
C(2)—H(2)	1,097	n/a	n/a	n/a	1,100	1,101	0,930	0,930
N(2)—H2A	1,018	n/a	n/a	n/a	1,056	1,056	0,860	0,860
N(2)—H2B	1,018	n/a	n/a	n/a	1,053	1,054	0,860	0,860
N(9)—H(9)	1,020	n/a	n/a	n/a	1,098	1,091	0,859	0,861
C(8)—H(8)	1,091	n/a	n/a	n/a	1,091	1,093	0,930	0,930

Os comprimentos das ligações químicas na molécula se mostraram com valores próximos àqueles obtidos em outros níveis de cálculos (ver Tab. 5.1): as diferenças ficaram no intervalo de -1,11% (-0,015 Å) a -0,21% (-0,003 Å) quando comparados com os resultados baseados na aproximação GGA [22], enquanto que, em relação aos resultados obtidos com o funcional híbrido B3LYP [4], o intervalo de variação ficou entre -1,23% (-0,017 Å) e 0,15% (+0,002 Å). As aproximações LDA e GGA sempre divergem em relação ao comprimento das ligações covalentes, enquanto a primeira é responsável por contrair tais comprimentos, a segunda é conhecida por alongar essas ligações. As ligações envolvendo os átomos de hidrogênio não puderam ser discutidas por não haver dados disponíveis nas referências utilizadas para comparação [4, 22, 23].

No cristal, os dados disponíveis são aqueles experimentais obtidos por Mahapatra *et al.* [21]. Assim como no cristal anidro da guanina, os comprimentos das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio tiveram seus valores acrescidos em até 27,82%. Novamente,

Tabela 3.2: Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da adenina no cristal anidro. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é a mesma da Tab 3.1.

	Molécula				Cristal			
	CASTEP	GGA	B3LYP	Exp1.	CASTEP		Exp2	
C2—N1—C6	119,3	117,6	118,3	118,6	120,6	120,7	117,7	118,4
N1—C2—N3	128,1	128,9	128,9	129,3	127,7	127,4	129,3	129,0
C2—N3—C4	111,6	111,7	110,8	110,6	112,3	112,7	110,6	111,0
N3—C4—C5	126,7	126,1	127,1	126,8	125,5	125,5	127,2	127,9
N3—C4—N9	128,9	129,5	n/a	127,4	127,9	127,9	128,2	127,6
C5—C4—N9	104,4	104,4	104,3	105,8	106,6	106,6	104,6	104,5
C4—C5—C6	116,0	116,5	116,0	117,0	117,6	117,5	116,7	115,8
C4—C5—N7	111,3	111,6	112,0	110,7	109,4	109,4	111,4	111,6
C6—C5—N7	132,7	131,8	n/a	132,3	132,9	133,1	131,9	132,6
N1—C6—C5	118,3	119,1	118,9	117,7	116,1	116,2	118,6	117,9
N1—C6—N2	119,6	120,9	n/a	118,6	119,2	119,4	117,9	119,7
C5—C6—N2	122,0	120,0	121,9	123,7	124,7	124,5	123,5	122,4
C4—N9—C8	107,1	106,8	106,9	105,8	106,0	106,1	107,6	106,6
N9—C8—N7	112,8	113,1	113,6	113,8	113,5	113,3	113,3	114,1
C5—N7—C8	104,4	104,1	103,2	103,9	104,5	104,6	103,1	103,1

essas discrepâncias devem estar associadas com o nível de precisão das medidas experimentais na determinação da estrutura cristalina e das posições atômicas na célula unitária. Fazendo um comparativo ainda com a molécula isolada, o comprimento da ligação N(9)–H(9) é de 1,020 Å obtidos nessa tese e de 1,006 Å na Ref. [24], obtido através do método MP2 (As denominações dos átomos seguem aquela da Fig. 1.3 (pág. 55)). Dessa forma, a ligação N(9)–H(9) sofre um aumento de apenas 1,39%, representando uma diferença de 0,014 Å em relação a dados produzidos por métodos *ab initio* mais sofisticados. Portanto, apesar das diferenças nessas ligações relativamente elevadas entre os dados da tese e os dados experimentais, os comprimentos são compatíveis com outros resultados teóricos, tornando-os confiáveis. Em relação aos dados experimentais, desconsiderando-se as ligações covalentes dos átomos de hidrogênio, a maior diferença foi de -2,45% (-0,033 Å) para a ligação C(6)–N(2). Referente aos ângulos, as diferenças ficam entre -1,69% (-3°) e 3,11% (5°).

Na Tab. 3.3 é mostrada uma compilação de parâmetros relacionados com as ligações de hidrogênios entre as moléculas no cristal. As ligações de hidrogênio são influenciadas diretamente pelo alongamento das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio discutido anteriormente, uma vez que a estrutura é do tipo D–H···A (D é o doador de hidrogênio e

A, o aceitador) e que o ângulo formado entre os mesmos é próximo de 180° , haverá sempre um balanceamento na relação dos comprimentos das ligações: se a covalente aumenta, a de hidrogênio diminui, e vice-versa. Por isso, os parâmetros mais importantes na Tab. 3.3 são a distância entre os átomos doadores e aceptores de hidrogênio, e os ângulos formados nas estruturas D–H \cdots A. As distâncias D \cdots A sofrem reduções entre -6,01 e -7,29%, tendo um encurtamento médio de -0,195 Å. Adicionalmente, é importante frisar que os valores obtidos aqui estão próximos daqueles encontrados por Guerra *et al.* [25] para o par complementar AT (por exemplo, a distância entre o átomo N(1) da adenina e o N(3) da timina é de 2,81 Å utilizando o método DFT, com o funcional BP86 e a base TZ2P).

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio (Å) entre as moléculas de adenina no cristal anidro. A coluna LDA representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [21]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceptores de elétrons, respectivamente.

D--H...A	D-H		H...A		D...A		D--H...A	
	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA
N2'—H2A' \cdots N7	0,86	1,056	2,21	1,795	3,072	2,848	178	175
N2—H2B' \cdots N1'	0,86	1,053	2,23	1,823	3,057	2,856	161	166
N9—H9' \cdots N3'	0,86	1,098	2,02	1,597	2,864	2,684	167	170
N9'—H9' \cdots N3	0,86	1,091	2,05	1,634	2,891	2,713	166	169
N2'—H2B' \cdots N1	0,86	1,054	2,17	1,799	3,013	2,832	161	165
N2—H2A' \cdots N7'	0,86	1,056	2,19	1,793	3,053	2,847	177	175

3.1.2 Propriedade Optoeletrônicas

Nas propriedades optoeletrônicas, foram estudadas: a estrutura de bandas completa e na região do *gap*, a densidade de estados parcial projetada sobre cada tipo de elemento químico presente no cristal, uma outra estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais considerando aspectos da geometria da molécula, a função dielétrica e a absorção óptica considerando diversas direções de polarização da radiação incidente.

A estrutura de bandas completa e na região do *gap* de energia do cristal anidro da adenina é mostrada na Fig. 3.4, seguindo o mesmo caminho utilizado para a guanina, pois ambos pertencem ao mesmo grupo de simetria $P2_1/c$: $C(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 0 0) \rightarrow D(-\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) \rightarrow E(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 0 0) \rightarrow Y(0 \frac{1}{2} 0) \rightarrow A(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \rightarrow \Gamma(0 0 0) \rightarrow B(-\frac{1}{2} 0 0) \rightarrow D(-\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 0 0)$ ao longo da zona de Brillouin mostrada na Fig. 3.3.

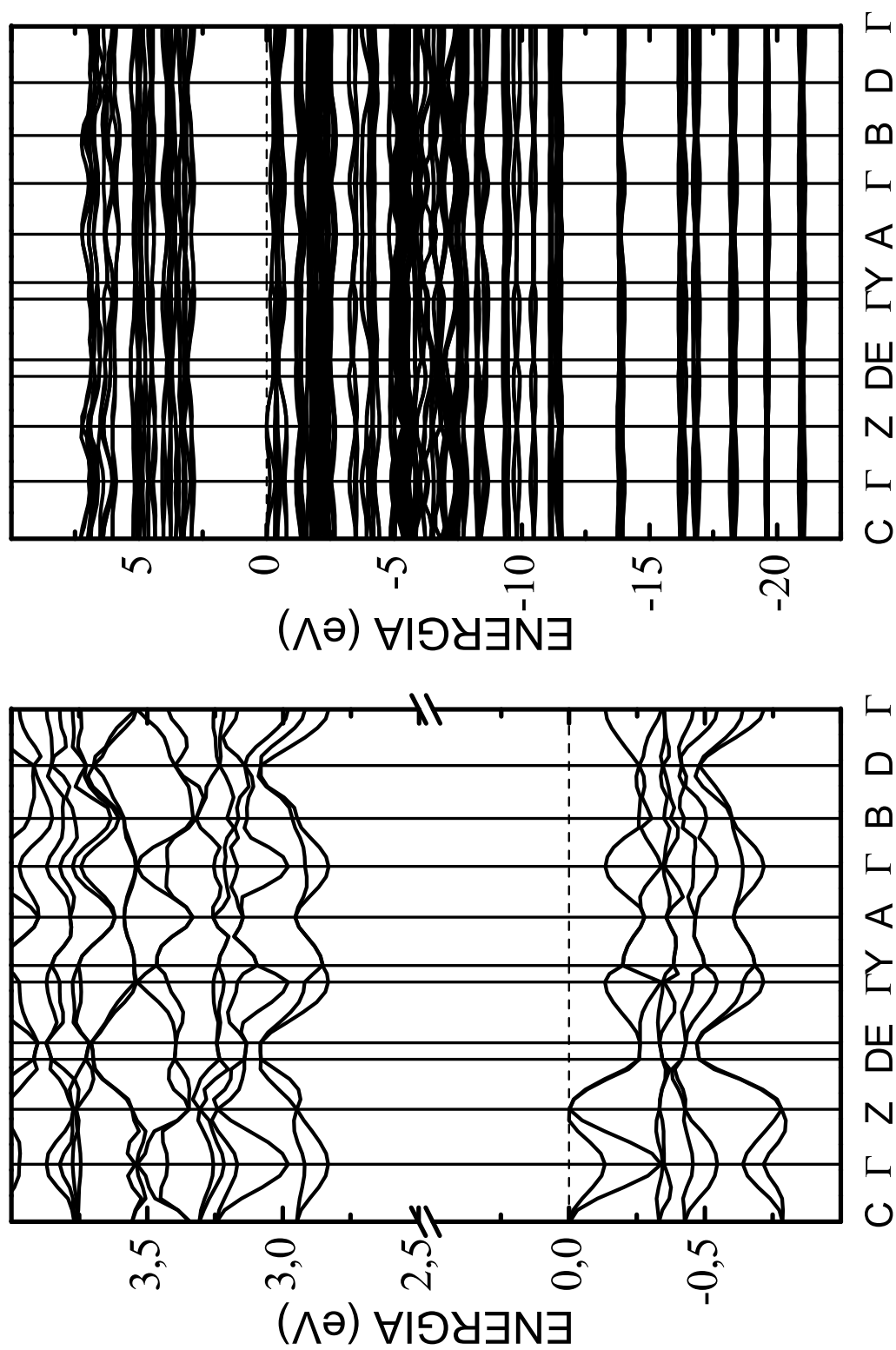


Figura 3.4: Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita) para o cristal anidro da adenina.

A estrutura de bandas do cristal anidro da adenina apresenta diferenças significativas quando comparada com a do cristal anidro da guanina, apesar de ambas pertencerem ao mesmo grupo molecular e de terem o mesmo grupo espacial de simetria $P2_1/c$. O *gap* de energia de 2,83 eV é indireto, com o máximo da valência em um ponto próximo a Z e o mínimo da condução no ponto Γ . Além disso, na banda de valência é notado somente um máximo secundário é localizado no ponto Γ , 133 meV abaixo do topo e permitindo uma transição direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de 2,96 eV. Por outro lado, um mínimo secundário na banda de condução é observado no ponto Y, 22 meV acima do mínimo global. A outra característica marcante é quantidade maior de estados que compõe a banda de valência em relação aos demais cristais, uma vez que o cristal de adenina contém 8 moléculas em sua célula unitária em vez de 4, como nos outros cristais das bases do ADN.

As larguras das bandas de valência e de condução são de 0,786 e de 1,264 eV, respectivamente. No entanto, estes valores elevados não estão associados com as curvaturas dos níveis de energia dentro da zona de Brillouin, mas sim com a sobreposição dos estados das 8 moléculas presentes na célula unitária do cristal. A largura da banda de condução apresenta valor mais elevado do que os disponíveis na literatura para configurações de empilhamento molecular [16, 17, 18].

Nos cálculos DFT realizados por Taniguchi e Kawai [16], as larguras das bandas no polinucleotídeo A-poli(A)·poli(T) foram de 0,244 e 0,360 eV para a valência e a condução, respectivamente. No polinucleotídeo B-poli(A)·poli(T), os valores são de 0,045 e 0,120 eV. Ainda para mesma configuração espacial das bases nucleotídicas, B-ADN, porém considerando somente um dos seus ramos e utilizando o método de Hartree-Fock (com um termo corretivo derivado do método MP2), Ladik *et al.* [18] obtiveram 0,48 eV para a largura da banda de valência e 0,42 eV na condução. Szekeres *et al.* [17], fazendo uso da mesma configuração espacial de um filamento (ramo) B-ADN, calculou a estrutura de bandas do empilhamento de quatro moléculas de adenina, encontrando os valores de 220, 220 e 180 meV para a banda de valência usando os funcionais BLYP, PBE e B3LYP, respectivamente. Para a banda de condução, os valores foram 250, 250 e 310 meV para os mesmos funcionais [17].

A densidade de estados parcial projetada sobre os elementos da adenina é mostrada na Fig. 3.5. O banda de condução mais profunda é formada exclusivamente por estados 2p, com contribuição dominante dos átomos de carbono sobre os de nitrogênio. Nas demais bandas subsequentes, os átomos de hidrogênio contribuem com estados 2s para a formação das mesmas, tendo um papel dominante na faixa de energia entre 5 e 7 eV. Na

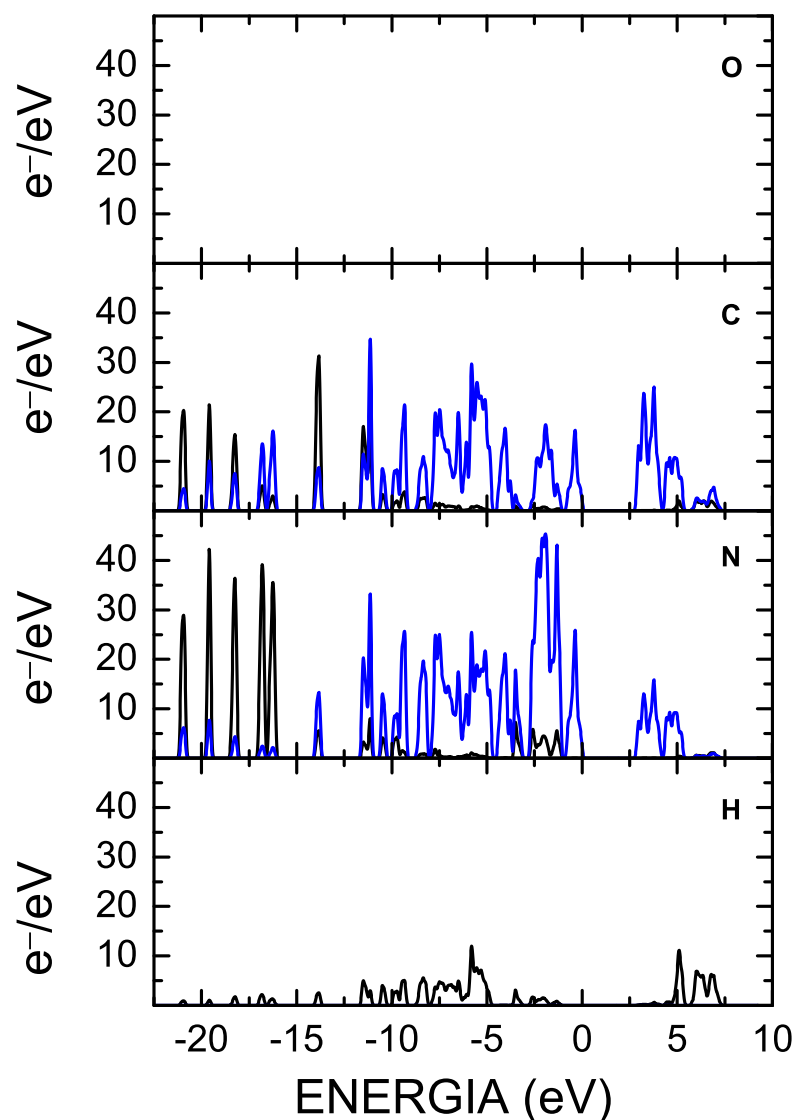


Figura 3.5: Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula no cristal anidro da adenina:carbono, nitrogênio e hidrogênio.

banda de valência superior, também constituída exclusivamente por estados 2p, há uma inversão nos papéis dos átomos de carbono e nitrogênio, de forma que o último passa a ser dominante. Na faixa de energia entre -1 e -12 eV há uma mistura de estados envolvendo todos os átomos. A partir de -12 a -21 eV, há 6 picos que são dominados por estados 1s, onde aquele localizado em -13 eV tem o átomo de carbono como contribuinte principal, enquanto os outros 5, o nitrogênio.

Na Fig. 3.6 é mostrada a estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais na zona de Brillouin que são baseados na geometria das moléculas no cristal. Os trechos $L \rightarrow Z$, $Z \rightarrow M$ e $N \rightarrow Z$ representam as direções no espaço recíproco das ligações $N(9)H(9) \cdots N(3)'$,

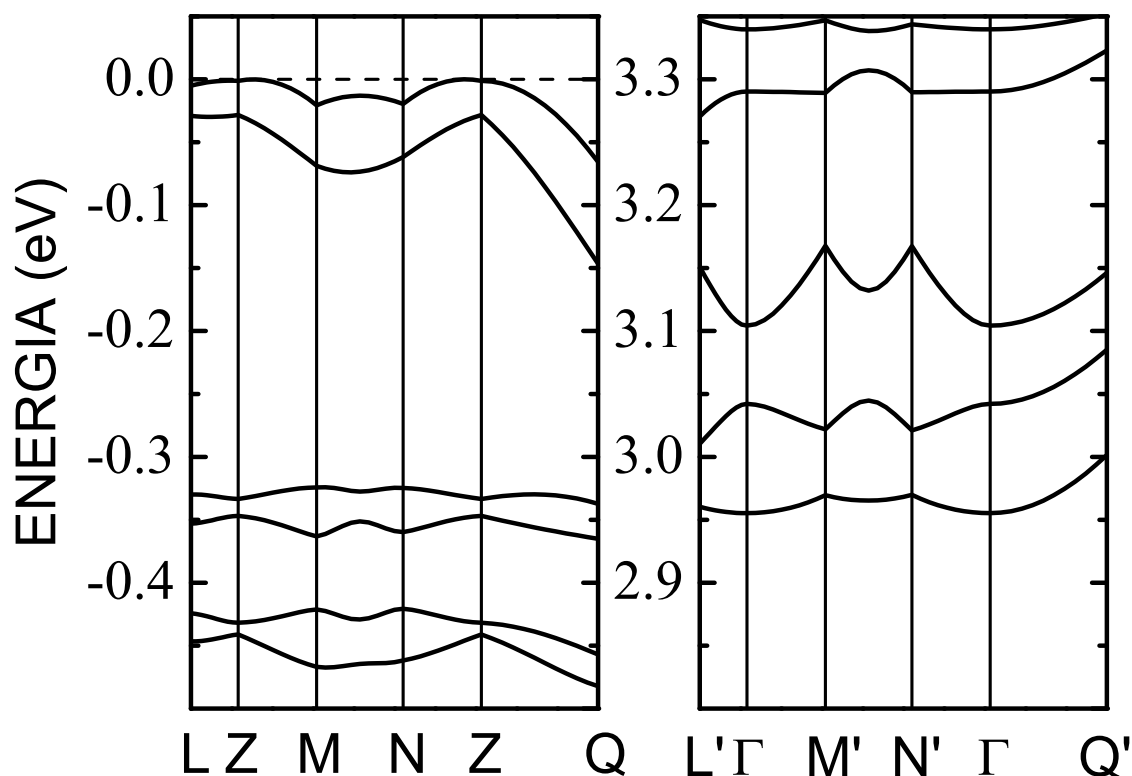


Figura 3.6: Estruturas de bandas do cristal anidro da adenina mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.

$N(2)H(2B) \cdots N(1)'$ e $N(2)H(2B)' \cdots N(1)$, respectivamente. É importante comentar que a molécula da adenina tem seis ligações de hidrogênio no cristal anidro, das quais consideramos apenas três pelo fato de que cada uma citada aqui é praticamente paralela a uma outra, ou seja, temos três pares de ligações que são representadas por estas três direções.

Em ambos os gráficos, as direções são as mesmas, porém os pontos L, M, N e Q são diferentes dos pontos L', M', N' e Q' por que foram utilizadas origens distintas para cada conjunto: o ponto $z(-0,0589256; 0.; 0,558926)$ — próximo de Z — onde ocorre o máximo da banda de valência para o primeiro conjunto de pontos; e o ponto Γ para o segundo, onde ocorre o mínimo da banda de condução. Os trechos $z \rightarrow Q$ e $\Gamma \rightarrow Q'$ tem direção normal ao plano molecular, $(10\bar{1})$.

Nas direções planares, é notável que as bandas de valência e de condução são praticamente planas, indicando que os estados eletrônicos são bastante localizados sobre as moléculas individuais, apesar das ligações de hidrogênio. Dentre estas direções, a menor dispersão ocorre nos trechos $L \rightarrow z$ e $(L' \rightarrow \Gamma)$ para os buracos (elétrons) e os trechos

$z \rightarrow M$ ($\Gamma \rightarrow M'$) e $N \rightarrow z$ ($N' \rightarrow \Gamma$) tem curvaturas similares. Na Fig. 1.4 (Cap. 1, pág. 58) foi tomada a direção $N \rightarrow z$ ($N' \rightarrow \Gamma$) no plano molecular e, através das massas efetivas, determinou-se as curvaturas destas bandas: buracos, massas efetivas de >40 e $3,8m_0$ nas direções paralela e perpendicular ao plano, respectivamente; e para os elétrons, >40 e $5,4m_0$ na mesma sequência. Na Tab. 1.2 (pág. 59) são mostradas as massas efetivas das quatro bases, considerando sempre a direção paralela de maior interação entre as moléculas.

Na Fig. 3.7 é mostrada a absorção óptica do cristal anidro da adenina com diferentes polarizações da radiação incidente. Os três primeiros picos localizados em 3,34, 3,71 e 4,18 eV estão associados às transições da banda de valência para a banda de condução, onde esses valores correspondem as diferenças entre os picos das bandas de condução e valência, sendo exclusivamente do tipo $\pi - \pi$. A absorção é mais intensa quando os planos de polarização tem direções (010) — ligação de hidrogênio $N(9)H(9) \cdots N(3)'$ — e (111). Por outro lado, é praticamente nula até 4,5 eV quando a radiação incidente tem o plano de polarização paralelo ao plano molecular. É importante frisar que a absorção óptica não consegue diferenciar as três direções das ligações de hidrogênio, uma vez que as curvas associadas são idênticas. A partir de 4,6 eV, a absorção entra em outro regime mais complexo e que envolve transições de estados abaixo da valência e acima da condução, tendo contribuições de orbitais N 2s na valência e orbitais vazios H 2s na condução.

A função dielétrica do cristal anidro da adenina é mostrada na Fig. 3.8, onde também foram consideradas as mesmas simulações de polarização da radiação incidente em relação às características geométricas da estrutura cristalina e molecular. Assim como no cristal anidro da guanina, a discussão da parte imaginária ε_2 da função dielétrica será omitida por suas características estarem diretamente correlacionadas com a absorção óptica (discutida anteriormente), ficando somente a parte real ε_1 . A fim de facilitar a análise, o espectro de energia foi dividido em três regiões: I, de 0 a 2,0 eV; II, de 2,0 a 5,0 eV; e III, de 5,0 a 8,0 eV.

Logo na região I, é notável a anisotropia do cristal com o ε_1 assumindo valores próximo de $4\varepsilon_0$ para as radiações incidentes polarizadas nas direções (010) e (111), e também valores em torno $2\varepsilon_0$ nas direções $(\bar{1}01)$, (001) e (100). É importante frisar que a direção (010) está ao longo de uma ligação de hidrogênio e que, além desta, existem outras duas direções ao longo das demais ligações de hidrogênio que apresentam comportamento idêntico. Os valores de ε_1 quando a radiação incidente é polarizada normalmente ao plano molecular (direção $(\bar{1}01)$) são praticamente constantes, sem a presença de picos

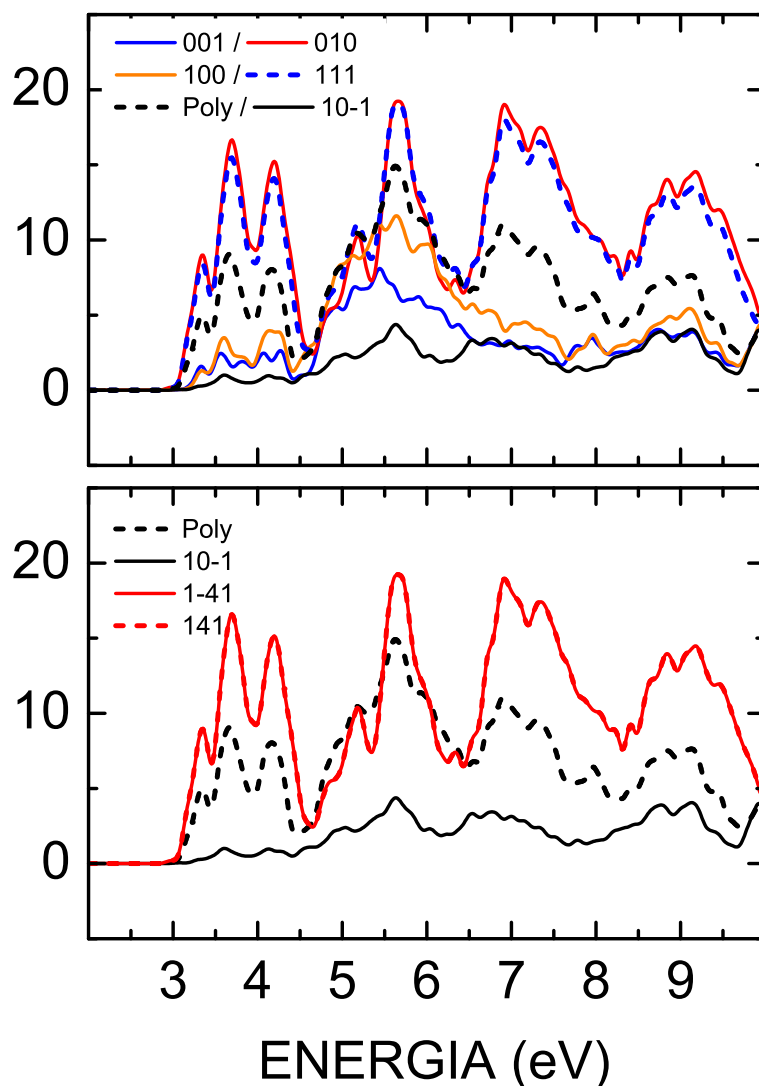


Figura 3.7: Absorção óptica do cristal anidro da adenina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção $(10\bar{1})$ [$=(10-1)$] corresponde à direção normal ao plano molecular; (010) , $(1\bar{4}1)$ e (141) correspondem às direções pertencentes ao plano ao longo das ligações de hidrogênio $N(9)-H(9)\cdots N(3)'$, $N(2)-H(2B)\cdots N(1)'$ e $N(2)-H(2B)'\cdots N(1)$, respectivamente; e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.

proeminentes ao longo de todo o espectro mostrado. As direções (001) e (100) tem os valores de ε_1 semelhantes entre si, porém seus seis picos na região II são baixos, com a altura máxima da curva de (100) sendo inferior a metade do pico de (010) localizado na mesma energia, 3,51 eV. Os picos e mínimos dominantes na região II são das polarizações (010) e (111) com as curvas praticamente idênticas: o primeiro pico é localizado em 3,13 eV com o valor de $12,7\varepsilon_0$ para ε_1 (valor máximo) e o segundo, um pouco inferior com ε_1 igual a $9,1\varepsilon_0$ localizado em 3,51 eV. Os dois mínimos nessa região tem valores iguais entre si de $-3,7\varepsilon_0$ localizados em 3,73 e 4,23 eV. Na região III, são observados diversos picos e mínimos de intensidades inferiores daqueles da região II.

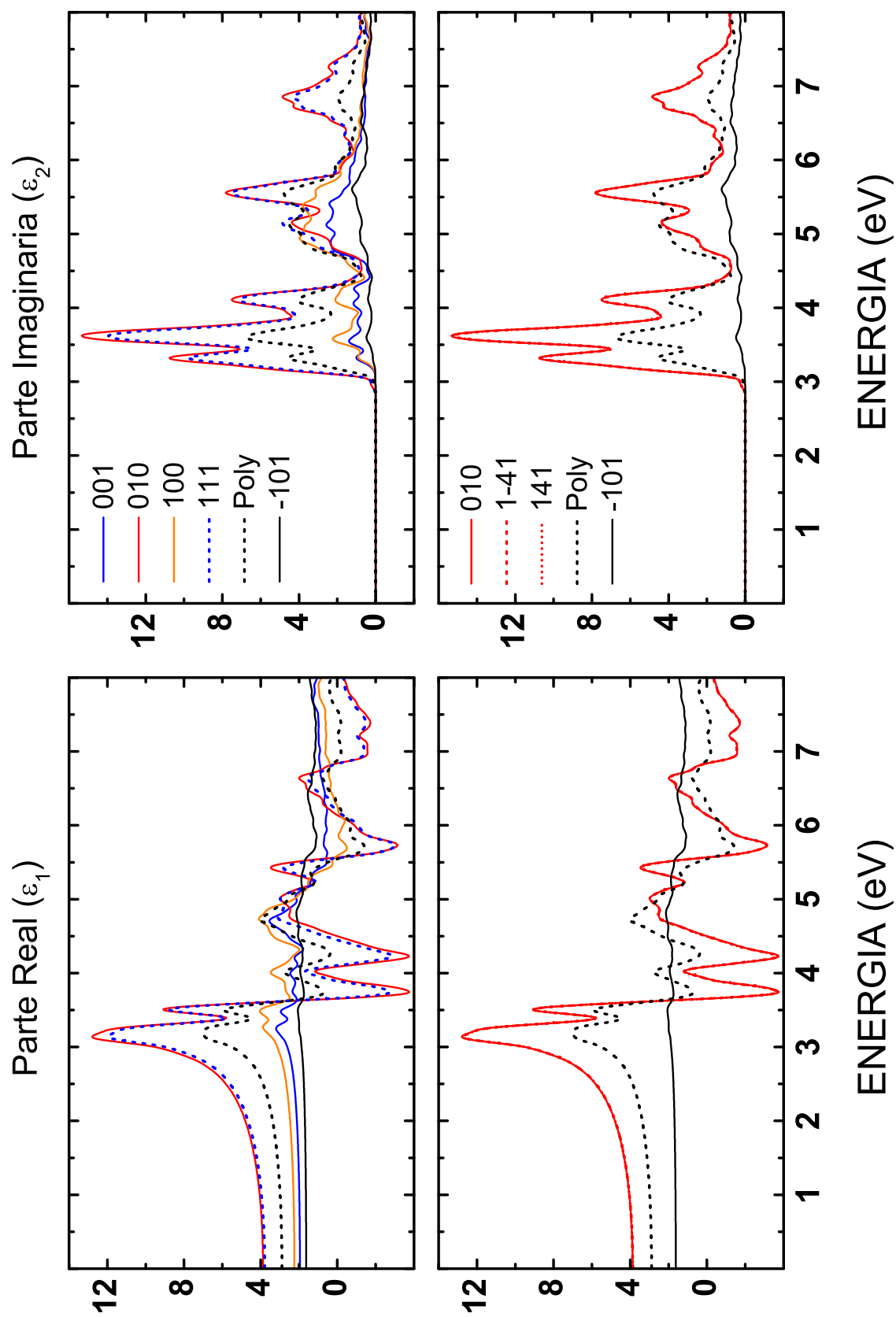


Figura 3.8: Função dielétrica complexa, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, do cristal anidro da adenina. A descrição é dada na Fig. 3.7

3.2 Sumário do Capítulo

Resumidamente, neste capítulo foram realizados cálculos DFT a partir dos dados experimentais do cristal anidro da adenina, usando a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação, ondas planas na expansão dos estados eletrônicos e pseudopotenciais ultramacios e de norma conservada na descrição da interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons na determinação das propriedades estruturais e optoeletrônicas, onde foram adotadas as energias de corte $E_{cut} = 610$ e $E_{cut} = 770$ eV para cada grupo de propriedades, respectivamente. As ligações químicas covalentes apresentaram variações de até $-0,033$ Å em relação aos dados experimentais, exceto para aquelas envolvendo átomos de hidrogênio, que apresentaram variações de $0,239$ Å. Por outro lado, considerando a molécula isolada, a ligação N(9)–H(9) sofre um aumento de apenas $1,39\%$, representando uma diferença de $0,014$ Å em relação a dados produzidos por métodos *ab initio* mais sofisticados (MP2). A partir da estrutura de bandas, é estimado o *gap* de energia indireto de $2,83$ eV, resultado da $z \rightarrow \Gamma$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono e nitrogênio, onde o primeiro domina na banda de condução e segundo, na valência. Além disso, a dispersão dos estados eletrônicos de fronteira é praticamente nula ao longo das direções pertencentes ao plano molecular ao longo das ligações de hidrogênio, enquanto na direção normal, é observado um forte encurvamento das bandas de energia. Por fim, foi observada uma forte anisotropia nas propriedades ópticas — absorção e função dielétrica — especialmente quando consideradas as polarizações (010) e (10 $\bar{1}$), sendo a primeira ao longo de uma ligação de hidrogênio e a última, a direção normal ao plano molecular.

Referências

- [1] NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4a. ed. New York, NY, USA: W. H. Freeman, 2004.
- [2] GARRETT, R. H.; GRISHAM, C. M. *Biochemistry*. 2a. ed. Philadelphia, USA: Saunders College Publishing, 1999.
- [3] DREYFUS, M. et al. TAUTOMERISM OF PURINES .1. N(7)H REVERSIBLE N(9)H EQUILIBRIUM IN ADENINE. *Journal of the American Chemical Society*, v. 97, n. 9, p. 2369–2376, 1975.
- [4] GU, J. D.; LESZCZYNSKI, J. A DFT study of the water-assisted intramolecular proton transfer in the tautomers of adenine. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 15, p. 2744–2750, 1999.
- [5] HANUS, M. et al. Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution. Guanine: Surprising stabilization of rare tautomers in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 25, p. 7678–7688, 2003.
- [6] HANUS, M. et al. Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment, and in aqueous solution. Part 3. Adenine. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 6, p. 2087–2097, 2004.
- [7] TSOLAKIDIS, A.; KAXIRAS, E. A TDDFT study of the optical response of DNA bases, base pairs, and their tautomers in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 10, p. 2373–2380, 2005.
- [8] KABELAC, M.; HOBZA, P. Hydration and stability of nucleic acid bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 8, p. 903–917, 2007.
- [9] SINGH, R. K.; ORTIZ, J. V.; MISHRA, M. K. Tautomeric Forms of Adenine: Vertical Ionization Energies and Dyson Orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 110, n. 10, p. 1901–1915, 2010.
- [10] BROO, A.; HOLMEN, A. Calculations and characterization of the electronic spectra of DNA bases based on ab initio MP2 geometries of different tautomeric forms. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 19, p. 3589–3600, 1997.
- [11] SHUKLA, M. K.; LESZCZYNSKI, J. TDDFT investigation on nucleic acid bases: Comparison with experiments and standard approach. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 768–778, 2004.
- [12] VARSANO, D. et al. A TDDFT study of the excited states of DNA bases and their assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7129–7138, 2006.

- [13] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Nature of nucleic acid-base stacking: Nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 13, p. 5590–5596, 1996.
- [14] SPONER, J.; RILEY, K. E.; HOBZA, P. Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 19, p. 2595–2610, 2008.
- [15] BOGAR, F.; LADIK, J. Correlation corrected energy bands of nucleotide base stacks. *Chemical Physics*, v. 237, n. 3, p. 273–283, 1998.
- [16] TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. Electronic structures of A- and B-type DNA crystals. *Physical Review E*, v. 70, n. 1, p. 011913, 2004.
- [17] SZEKERES, Z.; BOGAR, F.; LADIK, J. B3LYP, BLYP and PBE DFT band structures of the nucleotide base stacks. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 102, n. 4, p. 422–426, 2005.
- [18] LADIK, J.; BENDE, A.; BOGAR, F. The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 105101, 2008.
- [19] SILAGHI, S. D. et al. Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 242, n. 15, p. 3047–3052, 2005.
- [20] MACNAUGHTON, J.; MOEWES, A.; KURMAEV, E. Z. Electronic structure of the nucleobases. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 16, p. 7749–7757, 2005.
- [21] MAHAPATRA, S. et al. Anhydrous adenine: Crystallization, structure, and correlation with other nucleobases. *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 4, p. 1223–1225, 2008.
- [22] PREUSS, M. et al. Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 112–122, 2004.
- [23] CLOWNEY, L. et al. Geometric parameters in nucleic acids: Nitrogenous bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 3, p. 509–518, 1996.
- [24] FLEIG, T.; KNECHT, S.; HATTIG, C. Quantum-chemical investigation of the structures and electronic spectra of the nucleic acid bases at the coupled cluster CC2 level. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 25, p. 5482–5491, 2007.
- [25] GUERRA, C. F. et al. Hydrogen bonding in DNA base pairs: Reconciliation of theory and experiment. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 17, p. 4117–4128, 2000.

4 Cristal Anidro da Citosina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas

A citosina, com a fórmula química $C_4H_5N_3O$, pertence ao grupo molecular das **pirimidinas**, do qual também faz parte a timina [1, 2]. As pirimidinas são compostos orgânicos aromáticos heterocíclicos similares ao benzeno, contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 3 do anel de seis átomos. No caso da citosina, os grupamentos amina e cetona são ligados às posições 4 e 2, respectivamente, do anel heterocíclico. No ADN, seu par complementar é a guanina com a qual forma três ligações de hidrogênio (ver Fig. 0.2, pág. 31), participando como aceitadora em dois sítios ($N-H \cdots N$ e $N-H \cdots O$) e doadora no terceiro ($O \cdots H-N$) [1]. Devido a existência destes grupamentos químicos, a citosina pode assumir diferentes formas tautoméricas: keto-amino, keto-imino, amino-enol e imino-enol.

Cálculos ao nível de teoria MP2/6-31G(d), incluindo correções MP4/6-311++G(d,p) para a correlação eletrônica, foram realizados por Colominas *et al.* [3] na investigação da estabilidade dos tautômeros da citosina na forma gasosa e em solução aquosa. Na forma gasosa, o tautômero mais estável foi o amino-enol com o grupo hidroxila *trans* a N(3) (C2t), seguido pelos keto-amino (C1) e o amino-enol *cis* (C2c) que são 0,8 kcal/mol menos estável. Seguindo a ordem de estabilidade, tem-se as formas keto-imino *trans* (C134t) e *cis* (C134t), sendo o tautômero keto-amino (C3) — com a troca dos hidrogênios entre N(1) e N(3) — o menos estável [3]. Utilizando níveis de teoria similares, Gould *et al.* [4] também encontraram a mesma sequência de estabilidade dos tautômeros para forma gasosa. Ainda considerando a citosina isolada, Sambrano *et al.* [5] mostraram que o ordenamento energético dos tautômeros é dependente da teoria utilizada, obtendo $C2t < C1 < C134t < C3$ e $C1 < C2t < C134t < C3$ para os níveis de cálculos MP2 e B3LYP, respectivamente. Feyer *et al.* [6] realizaram medidas experimentais NEXAFS (do inglês, *near edge X-ray absorption fine structure*) na citosina gasosa ($T = 450$ K), encontrando

assinaturas espectrais da co-existência das formas keto-amino (C1), amino-enol (C2c e C2t) e keto-imino (C134t).

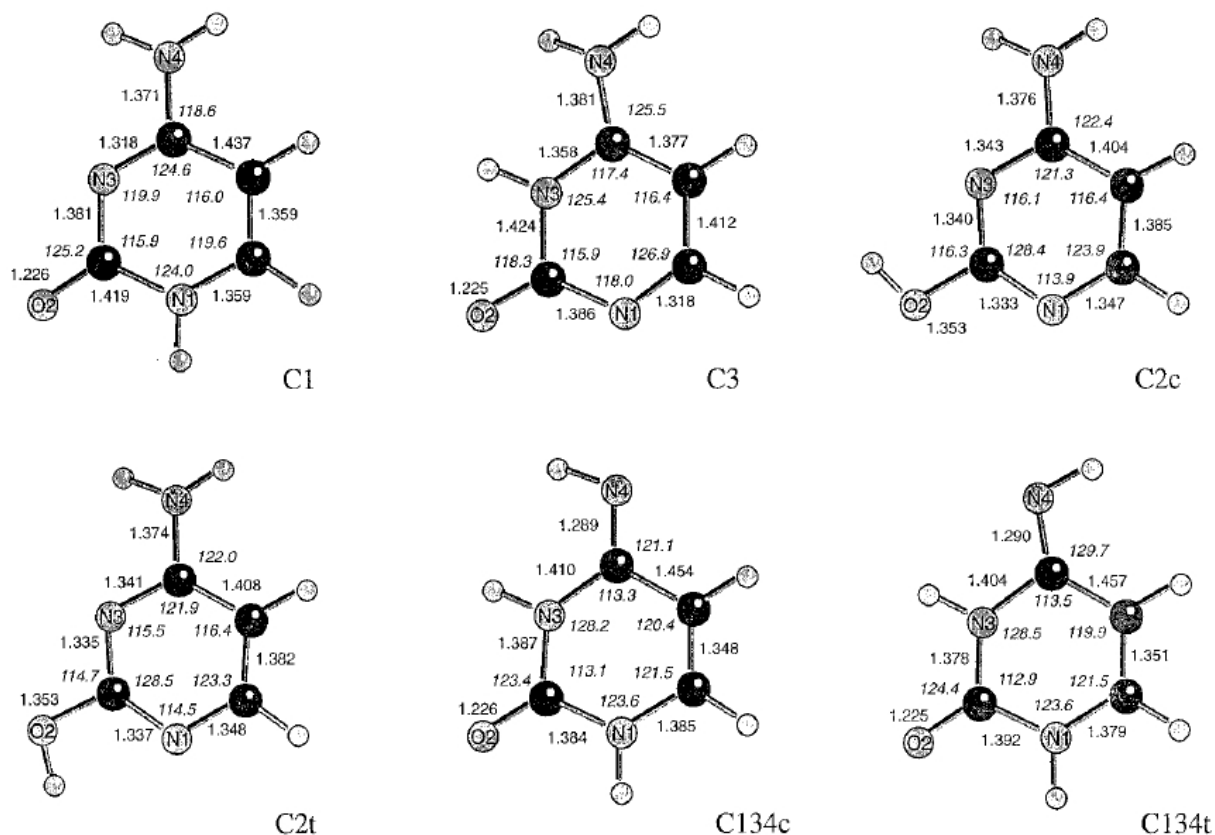


Figura 4.1: Tautômeros da citosina, Figura extraída da Ref. [3].

Em solução aquosa, há uma profunda modificação na estabilidade das diferentes estruturas da citosina: o tautômero C1 é mais estável do que os outros em mais de 5 kcal/mol, sendo a seguinte ordem de estabilidade C3, C134t, C2t, C2c e C134c para a citosina em solução [3]. Sambrano *et al.*, utilizando o funcional híbrido B3LYP e considerando o modelo contínuo de solvatação, também encontraram um *ranking* de estabilidade semelhante: C1 < C3 < C134t < C2t. Ambos concordam com os dados experimentais que mostram C1 como o tautômero predominante em solução aquosa [7]. Na fase sólida, a citosina cristaliza na forma C1 [8, 9].

Métodos semi-empírico INDO/S-CI [10] e teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) [11, 12, 13] foram utilizados em cálculos das transições eletrônicas dos tautômeros da citosina na fase gasosa. Tsolakidis e Kaxiras [12], ao comparar as formas keto-amino (C1) e keto-imino *trans* (C134t), encontraram diferenças significativas no espectro de absorção no intervalo 3–8 eV, onde no primeiro observaram a existência de cinco picos proeminentes localizados em 5,92, 6,39, 6,48, 6,88 e 7,16 eV, enquanto no segundo, o espectro é dominado por dois picos localizados em 5,68 and 6,77 eV [12].

Šponer *et al.* [14] verificaram a estabilidade do empilhamento das bases do ADN, encontrando os dímeros verticais C \cdots C e A \cdots A com energias de estabilização similares, sendo a citosina menos estável em +0,57 kcal/mol em relação ao dímero da adenina, em cálculos baseados na teoria da perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) e bases gaussianas 6-31G na descrição dos estados eletrônicos. Ao contrário da purinas (guanina e adenina), Šponer *et al.* [15] não determinaram a energia do empilhamento dos pares para a citosina e a timina.

A dispersão energética nos estados de fronteira das moléculas considerando diferentes situações de empilhamento tem sido abordada em alguns trabalhos [16, 17, 18, 19]. Bogar e Ladik [16] encontraram valores de 0,12 e 0,47 eV de para as larguras das bandas de valência e condução, separadas por um *gap* de 8,66 eV, no empilhamento das moléculas de adenina seguindo a geometria de um ramo do ADN-B e usando o método de Hartree-Fock corrigido por um termo baseado na aproximação MP2. Utilizando o mesmo procedimento na determinação da geometria para os pares das bases, de Pablo *et al.* [20] determinaram as propriedades eletrônicas da sequência poli(G)-poli(C) usando o nível de cálculo DFT-GGA: larguras das bandas iguais a 40 e 270 meV, com o *gap* de energia de 2,0 eV. Vale ressaltar que na Ref. [16] foi tomado o empilhamento de bases isoladas (equivalente a um ramo do ADN) e na Ref. [20], o modelo baseou-se no par de bases (ou seja, os dois ramos do ADN). Além da geometria ser diferente, as discrepâncias entre esses dois modelos também podem ser atribuídas às teorias utilizadas, onde a primeira (HF) tende a superestimar o valor do *gap*, enquanto a segunda (DFT) tende a diminuir. Adicionalmente, o funcional GGA não consegue descrever a interação $\pi - \pi$ de forma satisfatória, levando ao estreitamento das bandas.

Cálculos de dinâmica molecular e quânticos em estruturas moleculares a partir da geometria do ADN-A mostraram larguras de bandas de 0,081 eV na valência e de 0,133 eV na condução para a sequência Poly(dG)·Poly(dC), enquanto para a geometria ADN-B, as larguras das bandas de valência e condução foram estimadas em 0,421 eV e 0,143 eV, respectivamente, para mesma cadeia nucleotídica [17]. Szekeres *et al.* [18] utilizando diferentes funcionais, B3LYP, BLYP e PBE, encontraram valores de 50 (250), 40 (170) e 30 meV (210 meV) na banda de valência (condução) para cada funcional na ordem relacionada anteriormente. Em outra situação, Ladik *et al.* [19] encontraram valores de 0,06 e 0,47 eV para as larguras das bandas de valência e condução, respectivamente, considerando um único filamento de bases repetidas (citosina) no modelo.

Na fase sólida, Silaghi *et al.* [21] mediram a função dielétrica de filmes das bases do

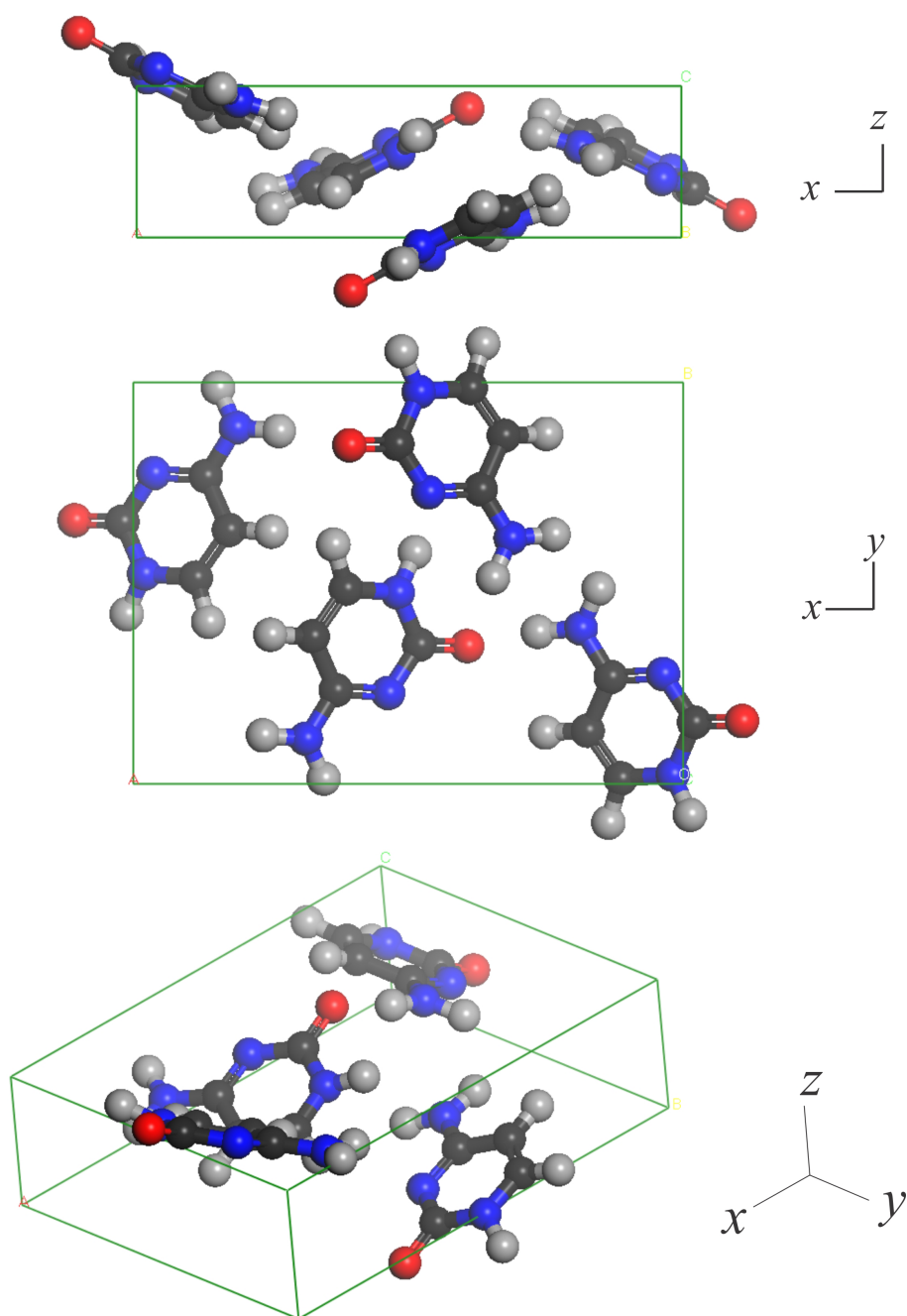


Figura 4.2: Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da citosina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).

ADN sobre a superfície Si(111) hidrogenada, estimando o *gap* de energia para a citosina em 4,46 eV ($\pm 0,02$). MacNaughton *et al.* [22], por meio de medidas de absorção (XAS) e emissão de raios-x (XES), estimaram um *gap* de energia igual a 3,6 eV ($\pm 0,2$), não havendo especificações sobre o estado de hidratação das amostras. Novamente, como no caso da adenina, para o cristal anidro da citosina somente os dados cristalográficos foram publicados [8], não havendo nenhum estudo acerca de suas propriedades estruturais,

eletrônicas e ópticas. Visando o preenchimento desta lacuna, aqui são mostrados os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas obtidas a partir dos cálculos realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

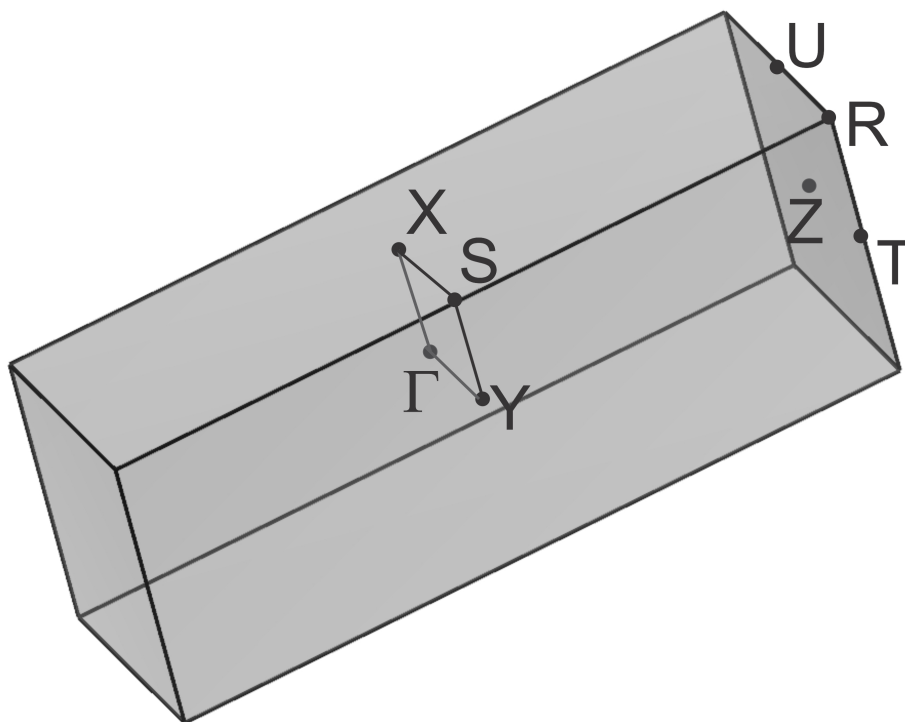


Figura 4.3: Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da citosina mostrando os pontos de alta simetria.

4.1 Resultados e Discussão

O cristal anidro da citosina teve sua geometria otimizada, deixando-se relaxar tanto as coordenadas internas dos átomos quanto os parâmetros de rede da célula unitária e, a partir da cristal relaxado, foram determinadas suas propriedades estruturais como comprimento de ligações químicas intramoleculares, ângulos formados entre estas ligações assim como os comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares. Adicionalmente, as propriedade optoeletrônicas também foram calculadas, levando em consideração alguns aspectos geométricos do cristal e da molécula. A estrutura de bandas é explorada no intervalo de -22 a 10 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 não-convencionais na zona de Brillouin foram considerados. Complementando o estudo, a absorção óptica e a função dielétrica foram determinadas considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Os parâmetros de cálculos descritos na Sec. 1.1 (pág. 53) e a teoria tem uma breve descrição no Anexo A.

4.1.1 Propriedades Estruturais

Na Tab. 4.1 são mostrados os comprimentos das ligações químicas da citosina obtidos nesta tese para a molécula isolada e no cristal anidro. Além destes valores, também são colocados aqueles obtidos por outros métodos e níveis de teoria. Para a molécula, os valores da coluna GGA foram obtidos por Preuss *et al.* [23] utilizando a teoria DFT dentro da aproximação GGA, e os da coluna MP2, foram calculados por Podolyan *et al.* [24] ao nível da teoria MP2/6-31g(d,p).

Tabela 4.1: Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da citosina isolada e no cristal anidro. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; GGA, Ref. [23]; MP2, Ref. [24]; Exp1, Ref. [25]; MC, Ref. [8]; e BM, Ref. [9].

	Molécula				Cristal		
	CASTEP	GGA	MP2	Exp	CASTEP	MC	BM
N(1)-C(2)	1,415	1,429	1,418	1,399	1,368	1,381	1,374
C(2)-N(3)	1,354	1,367	1,382	1,356	1,345	1,364	1,364
N(3)-C(4)	1,315	1,324	1,318	1,334	1,342	1,336	1,336
C(4)-C(5)	1,424	1,435	1,437	1,426	1,416	1,41	1,424
C(5)-C(6)	1,353	1,36	1,359	1,337	1,354	1,34	1,342
C(6)-N(1)	1,342	1,353	1,358	1,364	1,344	1,353	1,357
C(2)-O(2)	1,218	1,231	1,226	1,237	1,259	1,241	1,234
C(4)-N(4)	1,345	1,359	1,369	1,337	1,325	1,342	1,33
N(1)-H(1)	1,022	n/a	1,009	n/a	1,01	0,98	0,88
N(4)-H(3)	1,019	n/a	1,008	n/a	1,046	0,89	0,87
N(4)-H(4)	1,015	n/a	1,006	n/a	1,04	0,86	0,86
C(5)-H(5)	1,09	n/a	1,079	n/a	1,091	0,99	0,87
C(6)-H(6)	1,094	n/a	1,081	n/a	1,01	1,01	1,01

Para a molécula isolada, as ligações químicas entre os átomos de C, N e O apresentaram comprimentos com valores bem aproximados daqueles conhecidos da literatura [23, 24]. Quando comparadas com os valores da coluna GGA [23], as diferenças relativas ficam entre -1,03% e -0,51%, representando, em termos absolutos, que as ligações C(4)-N(4) e C(5)-C(6) são menores em -0,014 e -0,007 Å, respectivamente. Em relação à coluna MP2 [24], o intervalo de variação é de -2,03% (-0,028 Å) a -0,21% (-0,003 Å), onde estes limites são para as ligações C(2)-N(3) e N(3)-C(4), na mesma ordem. No entanto, quando são analisadas as ligações que envolvem os átomos de hidrogênio, os resultados LDA (desta tese) se apresentam sempre maiores (0,009–0,013 Å) em relação aos resultados MP2 [24]. As ligações envolvendo os átomos de hidrogênio não puderam ser discutidas

por não haver dados disponíveis nas referências utilizadas para comparação [23, 25]. Por último, em relação aos valores experimentais da Ref. [25], as diferenças nos comprimentos ficam entre -0,022 e +0,016 Å.

Tabela 4.2: Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da citosina isolada e no cristal anidro. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é o mesmo da Tab 4.1.

	Molécula				Cristal		
	CASTEP	GGA	MP2	Exp	CASTEP	MC	BM
C(2)-N(1)-C(6)	123,6	123,4	124	120,3	121,4	121,9	122,7
N(3)-C(2)-N(1)	115,8	115,9	115,9	119,2	118,7	118,2	118,1
C(2)-N(3)-C(4)	121	120,7	119,9	119,9	121,1	119,4	119,9
N(3)-C(4)-C(5)	123,6	123,7	124,6	121,9	120,5	122,7	122
C(4)-C(5)-C(6)	116,1	116,2	116	117,4	117	117	117,3
C(5)-C(6)-N(1)	120	120	119,6	121	121,2	120,8	120,1
N(1)-C(2)-O(2)	117,9	118,2	118,9	118,9	119,5	119,5	119,8
N(3)-C(2)-O(2)	126,3	125,9	n/a	121,9	121,8	122,2	122,2
N(3)-C(4)-N(4)	116,9	116,8	116,8	118	118,9	117,1	118,2
C(5)-C(4)-N(4)	119,5	119,4	n/a	120,2	120,6	120,2	119,9
C(2)-N(1)-H(1)	114,2	n/a	n/a	n/a	120,3	117	120
C(6)-N(1)-H(1)	122,2	n/a	n/a	n/a	116,5	120	117
C(4)-N(4)-H(3)	117,5	n/a	n/a	n/a	120,2	120	123
C(4)-N(4)-H(4)	121,9	n/a	n/a	n/a	118,4	117	124
H(3)-N(4)-H(3)	120,5	n/a	n/a	n/a	121	123	114
C(4)-C(5)-H(5)	122,6	n/a	n/a	n/a	120,6	121	123
C(6)-C(5)-H(5)	121,3	n/a	n/a	n/a	122,4	122	119
C(5)-C(6)-H(6)	122,7	n/a	n/a	n/a	124	124	122
N(1)-C(6)-H(6)	122,3	n/a	n/a	n/a	114,8	115	118

A situação para o cristal anidro da citosina é similar à encontrada na molécula isolada, exceto para as ligações covalentes dos átomos de hidrogênio. Considerando as ligações entre os átomos C, N e O, os limites das variações (encurtamento/alongamento) são de -0,019 e 0,018 Å, enquanto aquelas que envolvem os átomos de hidrogênio podem ter acréscimos de até 0,18 Å. Este mesmo comportamento dos resultados LDA em relação aos dados experimentais também foi observado para os outros dois cristais anidros já estudados, guanina e adenina. Neste caso da citosina, não há outros dados teóricos para comparação na fase sólida, porém os comprimentos das ligações covalentes dos hidrogênios no cristal da guanina apresentaram valores aproximados com outros valores da literatura obtidos para a molécula isolada. A maior diferença encontrada para os ângulos é de -3,5°, formada pelos átomos C(6)-N(1)-H(1).

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio entre as moléculas de citosina no cristal anidro. A coluna CASTEP representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [8]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceptores de elétrons, respectivamente.

D--H...A	D-H		H...A		D...A		D--H...A	
	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA
N1—H1...N3	0,979	1,010	1,897	1,580	2,838	2,669	160,1	169,6
N4—H3...O2	0,883	1,046	2,153	1,785	3,026	2,830	169,7	177,1
N4—H4...O2	0,860	1,040	2,127	1,765	2,981	2,804	172,0	175,6

Uma compilação de parâmetros relacionados com as ligações de hidrogênios entre as moléculas no cristal anidro é mostrada na Tab. 4.3. As ligações de hidrogênio são influenciadas diretamente pelo alongamento das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio discutido anteriormente, uma vez que a estrutura é do tipo D—H...A (D é o doador de hidrogênio e A, o aceitador) e que o ângulo formado entre os mesmos é próximo de 180°, haverá sempre um balanceamento na relação dos comprimentos das ligações: se a covalente aumenta, a de hidrogênio diminui, e vice-versa. Por isso, os parâmetros mais importantes na Tab. 4.3 são a distância entre os átomos doadores e aceptores de hidrogênio, e os ângulos formados nas estruturas D—H...A. As distâncias D...A sofrem reduções entre -5,94 e -6,48%, tendo um encurtamento médio de -0,181 Å. Adicionalmente, é importante frisar que os valores obtidos aqui estão próximos daqueles encontrados por Guerra *et al.* [26] para o par complementar GC (por exemplo, a distância entre o átomo O(2) da citosina e o N(2) da guanina é de 2,87 Å utilizando o método DFT, com o funcional BP86 e a base TZ2P).

4.1.2 Propriedade Optoeletrônicas

Nas propriedades optoeletrônicas, foram estudadas: a estrutura de bandas completa e na região do *gap*, a densidade de estados parcial projetada sobre cada tipo de elemento químico presente no cristal, uma outra estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais considerando aspectos da geometria da molécula, a função dielétrica e a absorção óptica considerando diversas direções de polarização da radiação incidente.

A estrutura de bandas (na região do *gap* de energia e completa) do cristal anidro da citosina é mostrada na Fig. 4.4, tomando-se o caminho $\Gamma(-\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 0 0) \rightarrow Z(0 0 \frac{1}{2}) \rightarrow U(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow R(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 0 0) \rightarrow Y(-\frac{1}{2} 0 0) \rightarrow S(-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0) \rightarrow \Gamma(0 0 0) \rightarrow$

$X(0 \frac{1}{2} 0) \rightarrow U(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 0 0)$ ao longo da zona de Brillouin mostrada na Fig. 4.3.

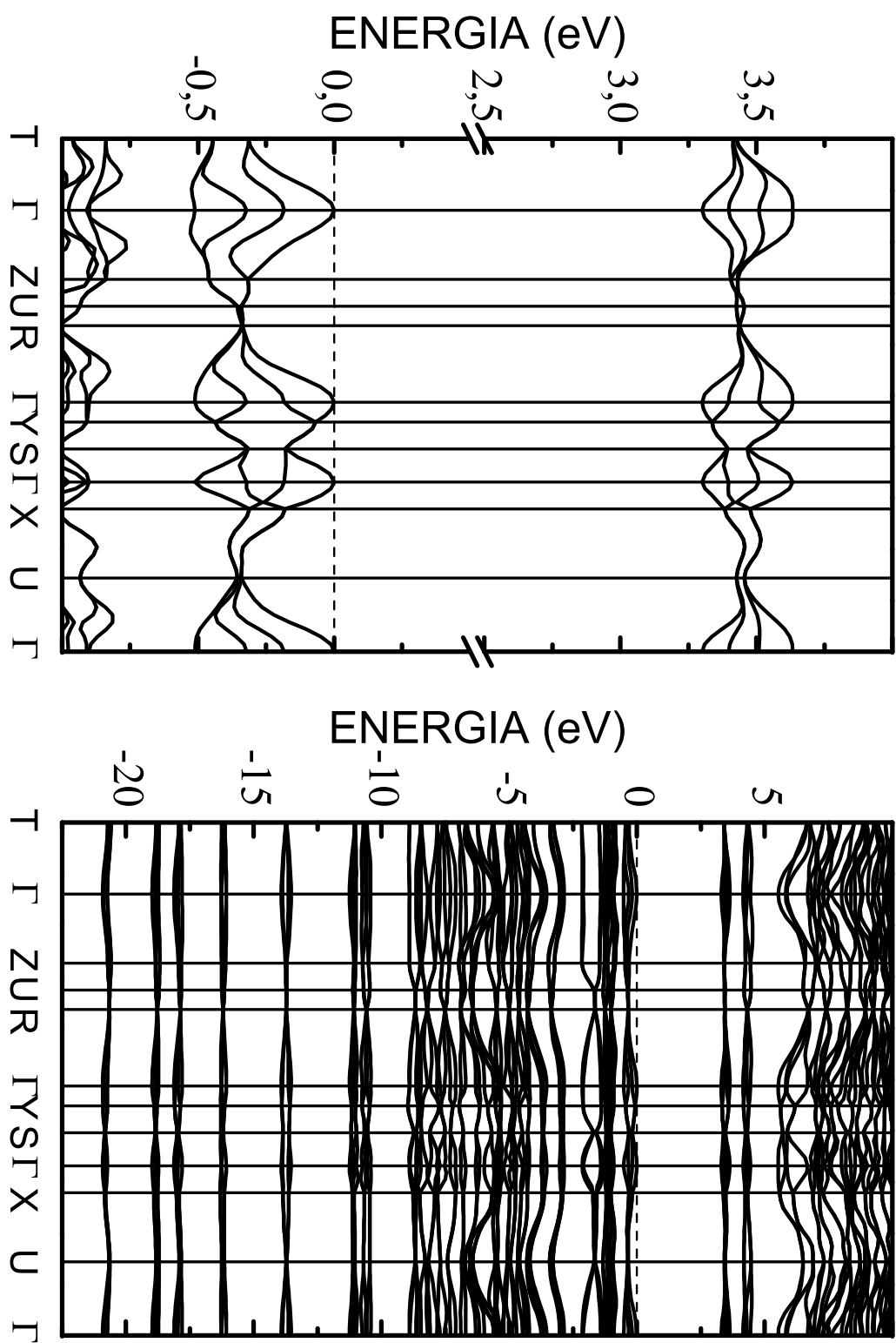


Figura 4.4: Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita) para o cristal anidro da citosina.

A banda de condução apresenta seu mínimo global no ponto Γ , com mínimos secundários levemente acima: +0,036 eV no ponto Y e +0,052 eV no ponto X. Por sua vez, a banda de valência tem seu extremo também no ponto Γ , com máximos secundários abaixo em -0,069 e -0,180 eV nos mesmos pontos Y e X em que ocorrem os mínimos secundários da banda de condução. Desse modo, o *gap* de energia é direto, visto que as bandas de energia de fronteira tem seus extremos no mesmo ponto Γ , exibindo o valor de 3,30 eV.

Quando comparado com o cristal anidro do seu par complementar na dupla-hélice de Watson-Crick, a guanina também tem *gap* direto, porém é localizado em uma das faces da zona de Brillouin e tem o valor de 2,68 eV (menor em 0,62 eV do que o *gap* da citosina). Novamente, observa-se que as bandas de valência e de condução apresentam quatro níveis de energia cada uma, sendo formadas pela interação dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) de cada molécula ($Z = 4$) na célula unitária.

Em relação à largura das bandas de energia, foram encontradas larguras de 0,53 e 0,33 eV na bandas de valência e condução, respectivamente. Na falta de estudos da citosina no estado sólido, é apresentado um resumo do resultados do empilhamento de pares (citosina-guanina) e da molécula isolada seguindo a geometria da dupla hélice do ADN. A banda de valência no cristal anidro mostrou-se mais larga do que todos os resultados baseados no empilhamento das moléculas de citosina: de Pablo *et al.* [20], 40 meV; Taniguchi e Kawai [17], 81 meV (421 meV) para a sequência Poly(dG)·Poly(dC) seguindo a geometria do ADN-A (ADN-B); Ladik *et al.* [19], 110 meV; Szeres *et al.* [18], 50 meV. No entanto, para a banda de condução, a situação é um pouco diferente e a dispersão da energia no empilhamento é compatível com a do cristal: 330 meV [19], 300 meV [16], 270 meV [20] e 250 meV [18].

A Fig. 4.5 mostra as densidades de estados parciais projetadas sobre cada elemento químico do cristal. 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 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 a da valência e também em níveis mais profundos de energia, com dois picos do tipo 2s localizados aproximadamente em -19 e -21 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

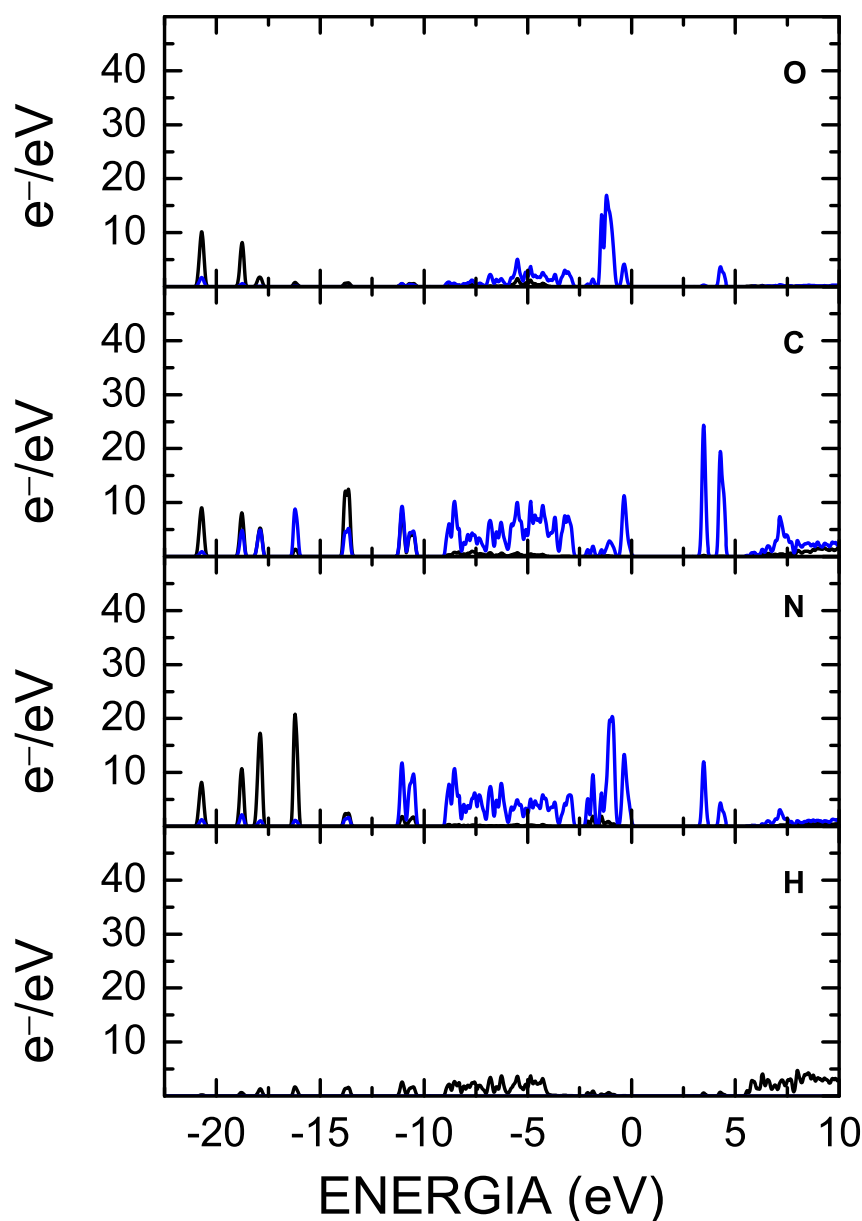


Figura 4.5: Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula no cristal anidro da citosina: oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio.

imediatamente superior, enquanto o nitrogênio contribui mais intensamente na banda de valência e na imediatamente inferior. Abaixo de -15 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 e -15 eV, há uma mistura de orbitais envolvendo todos os átomos e orbitais. Por fim, os hidrogênios tem uma pequena influência nos estados vazios acima de 5 eV.

Na Fig. 4.6 são expostos os níveis de energia próximos do *gap* de energia conside-

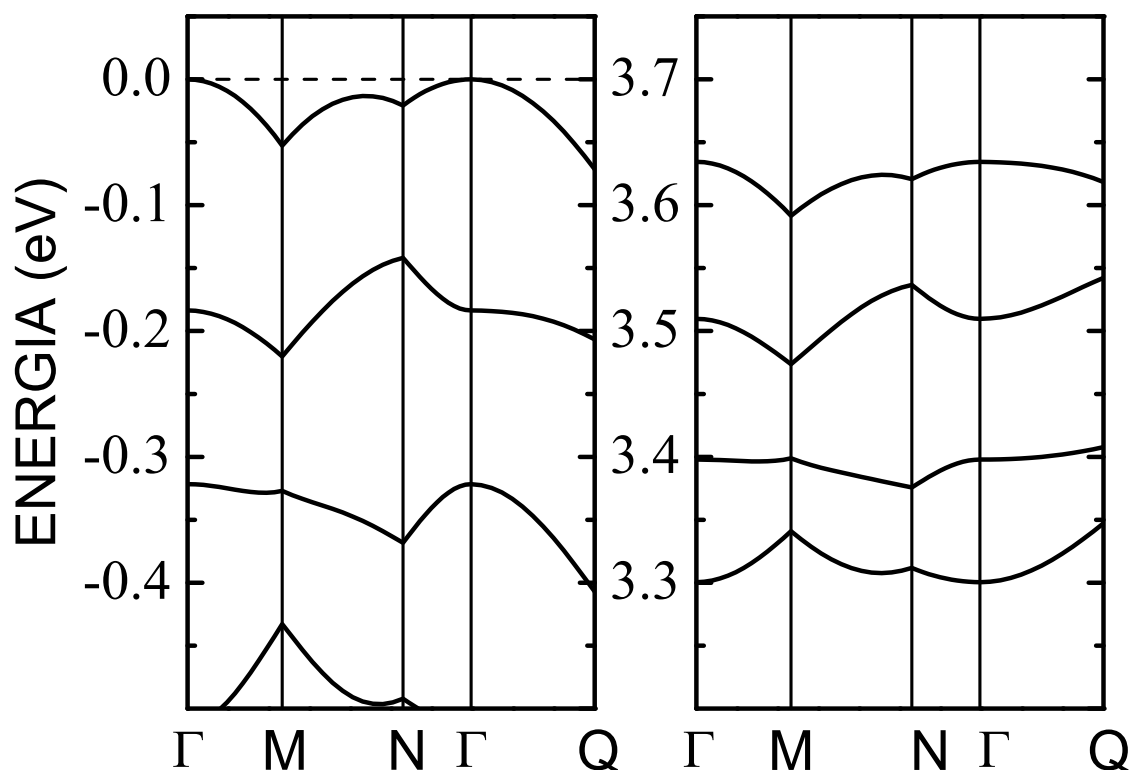


Figura 4.6: Estruturas de bandas do cristal anidro da citosina mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.

rando direções especiais na zona de Brillouin e levando-se em conta características da molécula no espaço real, como as ligações de hidrogênio e as direções normais dos planos entrecortados (formando uma estrutura em zigue-zague, ver Fig 4.2). No caso da citosina, foram tomadas as direções (911) e $(\bar{5}61)$ que correspondem as ligações de hidrogênio N(4)–H(4)···O(2) e N(1)–H(1)···N(3), respectivamente, e também a direção $(20\bar{1})$ que é normal a um dos planos e equivalente a direção (201), que é a direção normal do outro plano presente no cristal. Explicitando os pontos percorridos: $\Gamma(0\ 0\ 0) \rightarrow M(-0,077\ 0,233\ 0,048) \rightarrow N(-0,247\ -0,028\ -0,024) \rightarrow \Gamma(0\ 0\ 0) \rightarrow Q(-0,218\ 0,003\ 0,122)$.

A absorção óptica do cristal anidro da guanina é mostrada na Fig. 4.7, onde foram simuladas diferentes polarizações para a radiação incidente considerando as características geométricas do cristal: eixos cristalinos [(001), (010) e (100)], ligações de hidrogênio [(911) e $(\bar{5}61)$, ao longo das direções N(4)–H(4)···O(2) e N(1)–H(1)···N(3), respectivamente], direção normal a um dos planos moleculares $(20\bar{1})$, a diagonal da célula unitária (111) e uma amostra policristalina (poly).

É notável que as curvas para as polarizações (100) e (20 $\bar{1}$) são praticamente idênticas no espectro de energia mostrado. Além desse par, as situações da polarização (111) e da amostra policristalina também apresentam curvas muito parecidas entre si. Diferentemente dos outros cristais anidros estudados até aqui (guanina e adenina), o espectro de absorção apresenta diferenças para os casos de polarizações ao longo das ligações de hidrogênio, onde a direção (5 $\bar{6}1$) mostra um pico mais intenso localizado em 3,86 eV enquanto a polarização (911) tem dois picos de menor intensidade e muito próximos entre si, localizados em 3,80 e 3,91 eV. Além destas situações, é importante salientar que as diferenças encontradas nas curvas de absorção são basicamente relacionadas com a intensidade, uma vez que o posicionamento dos picos de absorção não é afetado pelas diferentes direções de polarização da radiação incidente.

No intervalo de energia 3–7 eV são observadas quatro faixas de absorção. Na primeira faixa, existe um pico central localizado em 3,86 eV, com um pico secundário de intensidade consideravelmente menor e energia ligeiramente inferior. Além disso, a radiação incidente com a polarização (010) tem a maior intensidade de absorção, enquanto a direção (001) tem menor intensidade. Esta última direção, na verdade, apresenta este comportamento em todo o espectro de energia considerado. Na segunda faixa de energia, dois picos podem ser observados localizados em 4,38 e 4,72 eV, respectivamente, onde a maior intensidade é novamente para a direção (010). Na terceira faixa de energia (5–6 eV), a polarização normal a um dos planos moleculares apresenta a maior intensidade, porém na quarta faixa de absorção, a direção (010) assume novamente o lugar de absorção mais intensa. Por fim, as quatro faixas de absorção são todas relacionadas com transições envolvendo orbitais do tipo *p* e, somente acima de 7 eV, é que começa a contribuição de orbitais do tipo *s*.

Fazendo a análise em relação às direções ao longo das ligações de hidrogênio e da direção normal a um dos planos moleculares, tem-se uma situação praticamente igual quando comparada com as outras bases estudadas até aqui, uma vez que as diferenças entre as curvas de absorção para as direções das ligações de hidrogênio é notável somente na intensidade (mais fortemente na primeira faixa de absorção). Por outro lado, a polarização normal a um dos planos — (20 $\bar{1}$) — tem a curva idêntica à polarização ao longo da ligação de hidrogênio N(4)–H(4)···O(2) — (911).

Na Fig. 4.8 é mostrada a função dielétrica do cristal anidro da citosina, onde também foram consideradas as mesmas simulações de polarização da radiação incidente em relação às características geométricas da estrutura cristalina e molecular. Sendo a parte imaginária ε_2 da função dielétrica correlacionada com a absorção óptica (discutida anterior-

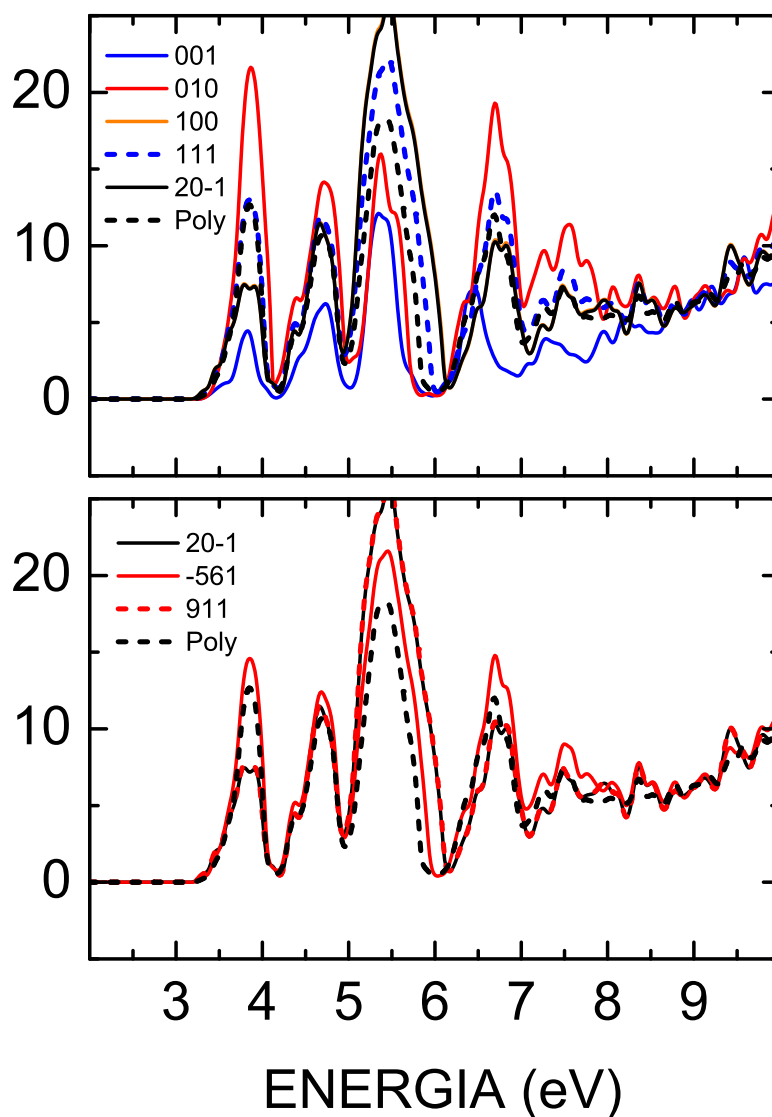


Figura 4.7: Absorção óptica para o cristal anidro da citosina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção (20-1) corresponde à direção normal de um dos planos moleculares; (-561) e (911) que são iguais a $(\bar{5}61)$ e (911), respectivamente, correspondem às direções ao longo das ligações de hidrogênio N(1)–H(1)···N(3) e N(4)–H(4)···O(2); e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.

mente), então a sua discussão será dispensada, ficando somente a parte real ε_1 . A fim de facilitar a análise, o espectro de energia foi dividido em três regiões: I, de 0 a 2,5 eV; II, de 2,5 a 6,0 eV; e III, de 6,0 a 8,0 eV.

Na região I do espectro, os valores de ε_1 tem valores aproximados de $3,8\varepsilon_0$ para todas as situações de polarização da radiação incidente, exceto para a polarização (001). Na região II, há quatro picos principais de 14,6, 7,4, 7,9 e $10,2\varepsilon_0$ localizados em 3,7, 4,3, 4,5 e 5,1 eV, respectivamente. O primeiro pico é devido à polarização (010), enquanto os demais são da polarização $(20\bar{1})$. Em relação aos mínimos, são observados dois vales na região II devido às polarizações (010) e $(20\bar{1})$ com intensidades de -8,7 e $-7,3\varepsilon_0$, respectivamente. Assim como na absorção, as polarizações (100) e $(20\bar{1})$ tem curvas idênticas, enquanto a (111) e a amostra policristalina apresentam curvas quase idênticas também. Na região III, são observados diversos picos e mínimos de intensidades inferiores daqueles da região II e também há uma aproximação maior entre o comportamento das curvas.

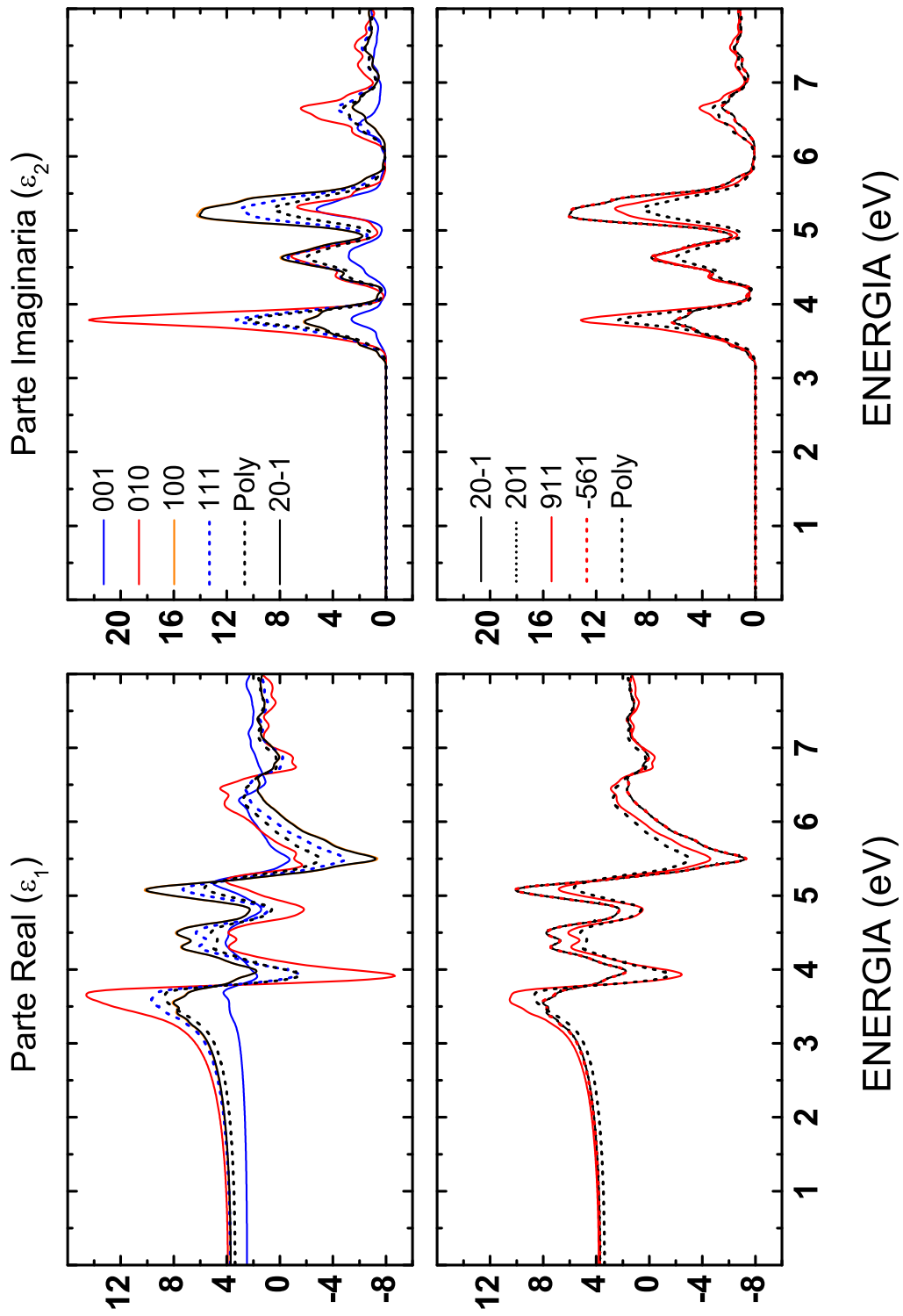


Figura 4.8: Função dielétrica complexa, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, do cristal anidro da citosina. A descrição é dada na Fig. 4.7

4.2 Sumário do Capítulo

Em resumo, neste capítulo foram realizados cálculos DFT a partir dos dados experimentais do cristal anidro da citosina, usando a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação. Ondas planas foram utilizadas na expansão dos estados eletrônicos, onde pseudopotenciais ultramacios e de norma conservada foram adotados na descrição da interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons na determinação das propriedades estruturais ($E_{cut} = 610$ eV) e optoeletrônicas ($E_{cut} = 770$ eV), respectivamente. As ligações químicas covalentes apresentaram variações de até $0,019$ Å em relação aos dados experimentais, exceto para aquelas envolvendo átomos de hidrogênio, que apresentaram variações de $0,18$ Å. No entanto, essa diferença exagerada nos comprimentos das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio também foi observada nos resultados teóricos obtidos para o cristais anidro da guanina e adenina. A partir da estrutura de bandas, o *gap* de energia foi estimado em $3,30$ eV, resultado de uma transição direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono (condução) e nitrogênio (valência). Os átomos de oxigênio contribuem mais significativamente para a banda de energia imediatamente inferior à 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. No entanto, diferentemente dos outros cristais (guanina e adenina), as curvaturas destes estados se mostraram equiparáveis. Por fim, anisotropia observada nas propriedades ópticas — absorção e função dielétrica — está associada exclusivamente as intensidades dos picos, uma vez que a localização dos mesmos não muda para as diferentes polarizações consideradas.

Referências

- [1] NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4a. ed. New York, NY, USA: W. H. Freeman, 2004.
- [2] GARRETT, R. H.; GRISHAM, C. M. *Biochemistry*. 2a. ed. Philadelphia, USA: Saunders College Publishing, 1999.
- [3] COLOMINAS, C.; LUQUE, F. J.; OROZCO, M. Tautomerism and protonation of guanine and cytosine. Implications in the formation of hydrogen-bonded complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 29, p. 6811–6821, 1996.
- [4] GOULD, I. R. et al. TAUTOMERISM IN URACIL, CYTOSINE AND GUANINE - A COMPARISON OF ELECTRON CORRELATION PREDICTED BY AB-INITIO AND DENSITY-FUNCTIONAL THEORY METHODS. *Theochem-Journal of Molecular Structure*, v. 331, n. 1-2, p. 147–154, 1995.
- [5] SAMBRANO, J. R. et al. A theoretical study on cytosine tautomers in aqueous media by using continuum models. *Chemical Physics Letters*, v. 317, n. 3-5, p. 437–443, 2000.
- [6] FEYER, V. et al. Tautomerism in Cytosine and Uracil: A Theoretical and Experimental X-ray Absorption and Resonant Auger Study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 37, p. 10270–10276, 2010.
- [7] DREYFUS, M. et al. TAUTOMERISM IN CYTOSINE AND 3-METHYLCYTOSINE - THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDY. *Journal of the American Chemical Society*, v. 98, n. 20, p. 6338–6349, 1976.
- [8] MCCLURE, R. J.; CRAVEN, B. M. New Investigations of Cytosine and Its Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 29, n. Jun15, p. 1234–1238, 1973.
- [9] BARKER, D. L.; MARSH, R. E. Crystal Structure of Cytosine. *Acta Crystallographica*, v. 17, n. 12, p. 1581–1587, 1964.
- [10] BROO, A.; HOLMEN, A. Calculations and characterization of the electronic spectra of DNA bases based on ab initio MP2 geometries of different tautomeric forms. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 19, p. 3589–3600, 1997.
- [11] SHUKLA, M. K.; LESZCZYNSKI, J. TDDFT investigation on nucleic acid bases: Comparison with experiments and standard approach. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 768–778, 2004.
- [12] TSOLAKIDIS, A.; KAXIRAS, E. A TDDFT study of the optical response of DNA bases, base pairs, and their tautomers in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 10, p. 2373–2380, 2005.

- [13] VARSANO, D. et al. A TDDFT study of the excited states of DNA bases and their assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7129–7138, 2006.
- [14] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Nature of nucleic acid-base stacking: Nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 13, p. 5590–5596, 1996.
- [15] SPONER, J.; RILEY, K. E.; HOBZA, P. Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 19, p. 2595–2610, 2008.
- [16] BOGAR, F.; LADIK, J. Correlation corrected energy bands of nucleotide base stacks. *Chemical Physics*, v. 237, n. 3, p. 273–283, 1998.
- [17] TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. Electronic structures of A- and B-type DNA crystals. *Physical Review E*, v. 70, n. 1, p. 011913, 2004.
- [18] SZEKERES, Z.; BOGAR, F.; LADIK, J. B3LYP, BLYP and PBE DFT band structures of the nucleotide base stacks. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 102, n. 4, p. 422–426, 2005.
- [19] LADIK, J.; BENDE, A.; BOGAR, F. The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 105101, 2008.
- [20] PABLO, P. J. de et al. Absence of dc-conductivity in λ -DNA. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 23, p. 4992–4995, 2000.
- [21] SILAGHI, S. D. et al. Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 242, n. 15, p. 3047–3052, 2005.
- [22] MACNAUGHTON, J.; MOEWES, A.; KURMAEV, E. Z. Electronic structure of the nucleobases. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 16, p. 7749–7757, 2005.
- [23] PREUSS, M. et al. Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 112–122, 2004.
- [24] PODOLYAN, Y.; RUBIN, Y. V.; LESZCZYNSKI, J. An ab initio post-Hartree-Fock comparative study of 5-azacytosine and cytosine and their dimers with guanine. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 104, n. 44, p. 9964–9970, 2000.
- [25] CLOWNEY, L. et al. Geometric parameters in nucleic acids: Nitrogenous bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 3, p. 509–518, 1996.
- [26] GUERRA, C. F. et al. Hydrogen bonding in DNA base pairs: Reconciliation of theory and experiment. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 17, p. 4117–4128, 2000.

5 Cristal Anidro da Timina: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas

A timina tem a fórmula química $C_5H_6N_2O_2$ e, assim como a citosina, pertence ao grupo molecular das **pirimidinas** [1, 2]. Uma outra denominação da timina é 5-metil-uracila, indicando que a timina pode ser derivada da uracila através da metilação do quinto carbono do heterociclo da uracila. É importante salientar que a uracila é uma nucleobase que substitui a timina nos filamentos do ácido ribonucleico (ARN e, em 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 $O \cdots H-N$ (ver Fig. 0.2, pág. 31) [1, 2].

Entre todas as bases do ADN, a timina é a que apresenta a maior diferença energética entre os tautômeros de maior estabilidade, de modo que esse fenômeno não é tão relevante para ela quanto para as demais. Fan *et al.* [3] estudaram a tautomerização na timina, tanto na fase gasosa quanto em solução, considerando diferentes níveis de teoria: BLYP/6-311++G**, B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311++G** e MP2/6-311++G**, onde os efeitos de solvatação foram considerados usando o modelo contínuo (PCM, do inglês *polarizable continuum model*) com permissividade de 78,39 para a água e 32,63 para o metanol (CH_3OH). Para todos os métodos utilizados, o tautômero canônico (forma diketo) se mostrou o mais estável [3], como previsto por outros trabalhos teóricos [4, 5, 6] e observado experimentalmente [7, 8]. As diferenças de energia foram 11,40, 11,98, 11,19 and 8,77 kcal/mol para os métodos BLYP/6-311++G**, B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311++G** e MP2/6-311++G**, respectivamente. No entanto, Tsuchiya *et al.* [7] observaram o espectro fluorescência da timina gasosa a $T = 500$ K e indicaram a coexistência da forma diketo com uma das formas keto-enol, sendo a instabilidade desta última em relação a primeira de aproximadamente 9,56 kcal/mol [7].

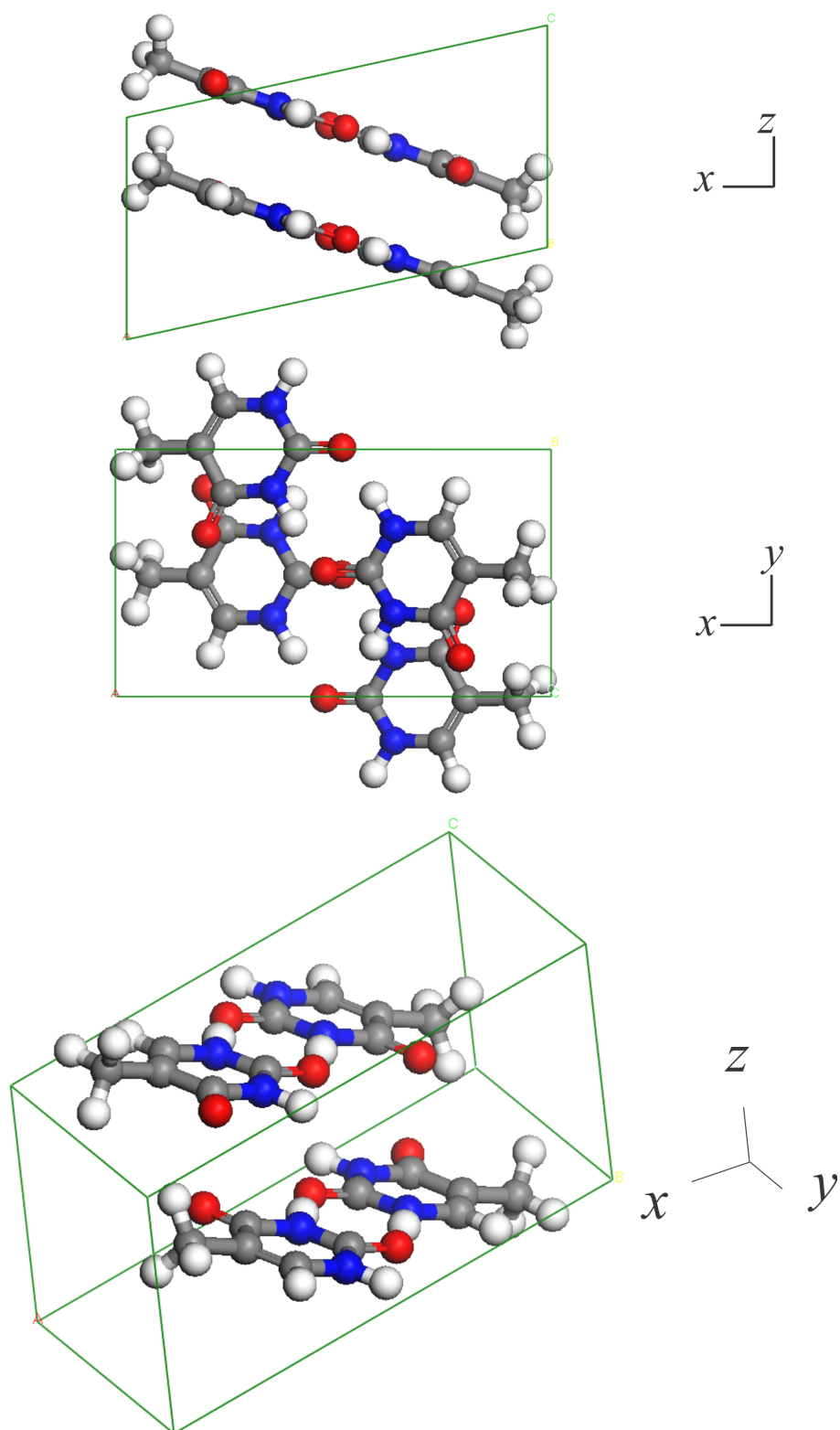


Figura 5.1: Célula unitária geometricamente otimizada do cristal anidro da timina em cortes distintos, mostrando a formação do plano molecular (topo) e uma vista geral (baixo).

Dados sobre o empilhamento da timina são mais escassos do que para as outras bases, porém, recentemente Gu *et al.* [9] realizaram este estudo utilizando um funcional híbrido

novo, M06-2x, e conjuntos de bases DZP++ e TZVPP. Cálculos baseados no nível de teoria MP2 com o conjunto de base 6-31+G(d) e RI MP2 com o conjunto de base TZVPP também foram realizados [9]. A interação de empilhamento da timina calculada ao nível M06-2x/DZP++ foi de 10,77 kcal/mol e de 10,08 kcal/mol com o conjunto de base TZVPP para o mesmo funcional (em relação ao empilhamento da uracila, observaram uma diferença de -1,61 e -1,92 kcal/mol, respectivamente). Os cálculos MP2 apresentaram valores mais elevados na energia de interação do empilhamento da timina: -15.68 kcal/mol com 6-31+G(d) e -12.96 kcal/mol com TZVPP [9, 10, 11]. Nestes resultados, Gu *et al.* [9] sempre encontraram que o empilhamento da timina sendo mais estável do que da uracila, no entanto não é possível inferir qual o posicionamento relativo da timina frente as demais bases (guanina, adenina e citosina) tendo em vista que o autor limitou os estudos a estas duas pirimidinas e não é possível comparar com os resultados de Sponer *et al.* [12], tendo em vista as diferenças nos níveis de teoria utilizados pelos diferentes trabalhos.

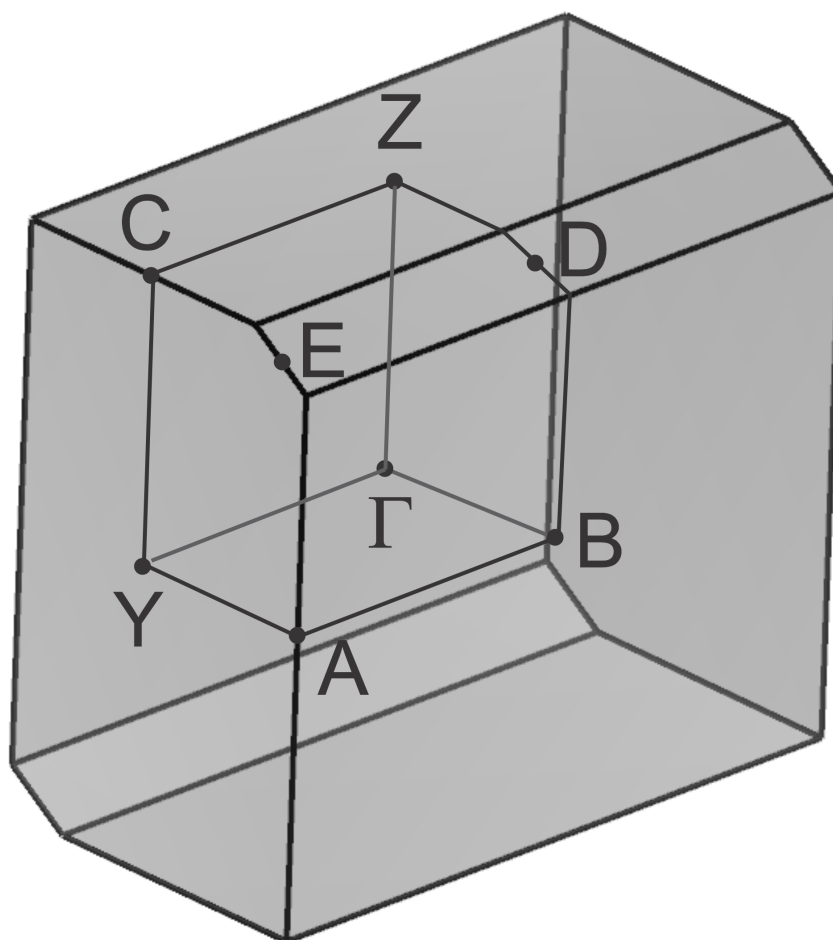


Figura 5.2: Primeira zona de Brillouin do cristal anidro da timina mostrando os pontos de alta simetria.

Em termos da dispersão dos níveis de energia das moléculas da timina quando a

situação de empilhamento é considerada, alguns trabalhos tratam deste tema [13, 14, 15, 16]. Os resultados de Taniguchi e Kawai [14], como já apontado no Capítulo 3 (adenina), são resumidos aqui: para a geometria do ADN-A obtiveram as larguras de bandas de 0,244 eV na valência e de 0,360 eV na condução para a sequência Poly(dA)·Poly(dT), enquanto para a geometria ADN-B, as larguras das bandas de valência e condução foram estimadas em 0,045 eV e 0,120 eV, respectivamente, para mesma cadeia nucleotídica [14]. Utilizando diferentes funcionais, B3LYP, BLYP e PBE, Szekeres *et al.* [15] encontraram valores de 1,0 (0,12), 0,57 (0,12) e 0,56 eV (0,11 eV) na banda de valência (condução) para cada funcional, respectivamente. Ladik *et al.* [16] encontraram valores de 0,47 e 0,12 eV para as larguras das bandas de valência e condução, respectivamente, considerando um único filamento de bases repetidas (timina) no modelo, e utilizando o nível de teoria Hartree-Fock com correções MP2.

Silaghi *et al.* [17] mediram a função dielétrica de filmes das bases do ADN sobre a superfície Si(111) hidrogenada, mostrando o primeiro pico na parte imaginária em 4,38 eV ($\pm 0,02$). MacNaughton *et al.* [18] estimaram um *gap* de energia igual a 5,2 eV ($\pm 0,2$), por meio de medidas de absorção (XAS) e emissão de raios-x (XES), não havendo especificações sobre o estado de hidratação das amostras. Seguindo a adenina e a citosina, para o cristal anidro da timina somente os dados cristalográficos foram publicados [19, 20], não havendo nenhum estudo acerca de suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Visando o preenchimento desta lacuna, aqui são mostrados os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas obtidas a partir dos cálculos realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

5.1 Resultados e Discussão

O cristal anidro da timina teve sua geometria otimizada, deixando-se relaxar tanto as coordenadas internas dos átomos quanto os parâmetros de rede da célula unitária e, a partir da cristal relaxado, foram determinadas suas propriedades estruturais como comprimento de ligações químicas intramoleculares, ângulos formados entre estas ligações assim como os comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares. Adicionalmente, as propriedades optoeletrônicas também foram calculadas, levando em consideração alguns aspectos geométricos do cristal e da molécula. A estrutura de bandas é explorada no intervalo de -22 a 10 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 não-convencionais na zona de Brillouin foram considerados. Complementando o

estudo, a absorção óptica e a função dielétrica foram determinadas considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Os parâmetros de cálculos descritos na Sec. 1.1 (pág. 53) e a teoria tem uma breve descrição no Anexo A.

5.1.1 Propriedades Estruturais

Na Tab. 5.1 são exibidos os comprimentos das ligações químicas na molécula, onde os valores se mostraram próximos àqueles obtidos em outros níveis de cálculos: as diferenças ficaram no intervalo de -1,34% (-0,02 Å) a -0,52% (-0,007 Å) quando comparados com os resultados baseados na aproximação GGA [21], enquanto que, em relação aos resultados experimentais compilados por Clowney *et al.* [22], o intervalo de variação ficou entre -1,40% (-0,021 Å) e 0,72% (+0,01 Å). As aproximações LDA e GGA sempre divergem em relação ao comprimento das ligações covalentes, enquanto a primeira é responsável por contrair tais comprimentos, a segunda é conhecida por alongar essas ligações. As ligações envolvendo os átomos de hidrogênio não puderam ser discutidas por não haver dados disponíveis nas referências utilizadas para comparação [21, 22]. Vale ressaltar que a denominação dos átomos segue o esquema apresentado na Fig. 1.3 (pág. 55).

Tabela 5.1: Comprimento das ligações químicas (em Å) entre os átomos pertencentes à molécula da timina isolada e no cristal anidro. Os títulos das colunas representam: CASTEP, resultados obtidos nesta tese; GGA, Ref. [21]; HF, Ref. [23]; Exp1, Ref. [22]; Exp2, Ref. [20]; e Exp3, Ref. [19].

	Molécula				Cristal		
	CASTEP	GGA	HF	Exp1	CASTEP	Exp2	Exp3
N(1)-C(2)	1,377	1,389	1,366	1,376	1,345	1,358	1,314
C(2)-N(3)	1,372	1,383	1,368	1,373	1,346	1,361	1,345
N(3)-C(4)	1,392	1,406	1,384	1,382	1,383	1,401	1,413
C(4)-C(5)	1,449	1,459	1,461	1,445	1,442	1,453	1,476
C(5)-C(6)	1,347	1,354	1,329	1,339	1,356	1,343	1,369
C(6)-N(1)	1,363	1,376	1,380	1,378	1,361	1,384	1,408
C(2)-O(1)	1,215	1,227	1,218	1,220	1,259	1,244	1,246
C(4)-O(2)	1,220	1,233	1,218	1,228	1,235	1,225	1,193
C(5)-C(7)	1,475	1,495	1,498	1,496	1,473	1,502	1,522
N(1)-H(10)	1,021	n/a	0,992	n/a	1,065	0,820	n/a
N(3)-H(11)	1,025	n/a	0,995	n/a	1,064	0,880	n/a
C(6)-H(12)	1,094	n/a	1,069	n/a	1,102	0,980	n/a
C(7)-H(13)	1,103	n/a		n/a	1,106	n/a	n/a
C(7)-H(14)	1,103	n/a		n/a	1,107	n/a	n/a
C(7)-H(15)	1,100	n/a		n/a	1,099	n/a	n/a

No cristal, os dados disponíveis são aqueles experimentais obtidos por Ozeki *et al.* [19] em 1969 e, mais recentemente, por Portalone *et al.* em 1999. Ainda que estes dois trabalhos determinaram a estrutura cristalina da timina anidra, 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. Nas outras ligações, a maior variação foi de -3,22% (-0,049 Å) para a ligação C(5)–C(7), que, em termos absolutos, também foi a maior variação entre todas as ligações covalentes dos cristais das bases do ADN (excluindo aquelas envolvendo os átomos de hidrogênio).

Fazendo um comparativo ainda com a molécula isolada, o comprimento da ligação N(1)–H(10) é de 1,065 Å obtidos nessa tese e de 1,006 Å na Ref. [24], obtido através do método MP2. Dessa forma, a ligação N(1)–H(10) sofre uma aumento de apenas 0,059 Å em relação a dados produzidos por métodos *ab initio* mais sofisticados. Portanto, os comprimentos são compatíveis com outros resultados teóricos, tornando-os confiáveis. Referente aos ângulos, as diferenças ficam entre -1,16% (-1,4°) e 1,67% (2,0°).

Tabela 5.2: Ângulos formados entre os átomos pertencentes à molécula da timina isolada e no cristal anidro. A nomenclatura adotada nos títulos das colunas é o mesmo da Tab 5.1.

	Molécula				Cristal		
	CASTEP	GGA	HF	Exp1	CASTEP	Exp2	Exp3
N(1)-C(2)-O(1)	123,1	123,3	123,1	123,1	121,5	122,4	122
N(1)-C(2)-N(3)	112,6	112,4	113,6	114,6	116,9	115,5	118
O(1)-C(2)-N(3)	124,3	124,3	123,3	122,3	121,6	n/a	121
C(2)-N(1)-C(6)	123,9	123,7	123,4	121,3	122,1	122,5	123
C(2)-N(3)-C(4)	128,1	128,3	127,4	127,2	125,3	126,3	126
N(3)-C(4)-O(2)	120,5	120,2	120,4	119,9	119,6	119,2	121
N(3)-C(4)-C(5)	114,8	114,7	115,2	115,2	115,7	115,1	114
O(2)-C(4)-C(5)	124,7	125,2	124,4	124,9	124,7	n/a	125
C(4)-C(5)-C(7)	117,6	118,5	117,8	119	118,5	n/a	119
C(4)-C(5)-C(6)	118,1	117,9	117,9	118	118	118,4	119
C(7)-C(5)-C(6)	124,3	123,6	124,3	122,9	123,5	n/a	112
N(1)-C(6)-C(5)	122,5	123	122,5	123,7	122	122,3	120
H(10)-N(1)-C(2)	114,6	n/a	115,9	n/a	116,2	n/a	n/a
H(10)-N(1)-C(6)	121,6	n/a	120,7	n/a	121,7	n/a	n/a
H(11)-N(3)-C(2)	115,7	n/a	116	n/a	116,1	n/a	n/a
H(11)-N(3)-C(4)	116,2	n/a	116,6	n/a	118,4	n/a	n/a
H(12)-C(6)-N(1)	115,7	n/a	115,1	n/a	114,5	n/a	n/a

Os parâmetros relacionados com as ligações de hidrogênios entre as moléculas no cristal são mostrados na Tab. 5.3. Esta tabela está sendo mostrada mais para ser uma 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. Desse modo, o único parâmetro comparável com os dados experimentais é a distância entre os átomos doadores e aceitadores ($D \cdots A$), onde há uma redução de -5,43% (-0,153 Å) e -4,64% (-0,131 Å) para as ligações N(1)–H10 \cdots O(1) e N(3)–H11 \cdots O(1), respectivamente.

Tabela 5.3: Parâmetros estruturais das ligações de hidrogênio entre as moléculas de timina no cristal anidro. A coluna LDA representa os resultados obtidos nessa tese, enquanto a coluna Exp representa os dados experimentais da Ref. [20]. As letras D, H e A representam os átomos doadores de elétrons, os hidrogênios e os aceitadores de elétrons, respectivamente.

D--H...A	D-H		H...A		D...A		D--H...A	
	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA
N1—H10...O1	1,110	1,065	1,723	1,601	2,817	2,664	165,6	175,9
N3—H11...O1	1,110	1,064	1,741	1,630	2,822	2,691	163,4	174,8

5.1.2 Propriedade Optoeletrônicas

Nas propriedades optoeletrônicas, foram estudadas: a estrutura de bandas completa e na região do *gap*, a densidade de estados parcial projetada sobre cada tipo de elemento químico presente no cristal, uma outra estrutura de bandas ao longo de caminhos especiais considerando aspectos da geometria da molécula, a função dielétrica e a absorção óptica considerando diversas direções de polarização da radiação incidente.

A estrutura de bandas (na região do *gap* de energia e completa) do cristal anidro da timina é mostrada na Fig. 5.3, tomando-se o caminho $C(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0) \rightarrow D(-\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}) \rightarrow E(-\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0) \rightarrow Y(0 \ \frac{1}{2} \ 0) \rightarrow A(-\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0) \rightarrow B(-\frac{1}{2} \ 0 \ 0) \rightarrow D(-\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}) \rightarrow \Gamma(0 \ 0 \ 0)$ ao longo da zona de Brillouin mostrada na Fig. 5.2.

A banda de condução apresenta seu mínimo global em um ponto intermediário do caminho $D \rightarrow \Gamma$, $\alpha = (-0,3 \ 0,0 \ 0,3)$, seguido pelos mínimos secundários +4 meV acima em um ponto do caminho $Z \rightarrow D$ e +49 meV, no caminho $E \rightarrow \Gamma$. Por sua vez, a banda de valência tem seu extremo também no ponto B, com máximos secundários abaixo em -28 e -42 meV em pontos intermediários dos caminhos $Z \rightarrow D$ e $A \rightarrow \Gamma$, respectivamente. Desse modo, o *gap* de energia é indireto, visto que as bandas de energia de fronteira tem

seus extremos em pontos distintos, exibindo o valor de 3,22 eV. Quando comparado com o cristal anidro do seu par complementar na dupla-hélice de Watson-Crick, a adenina também tem *gap* indireto com valor de 2,83 eV

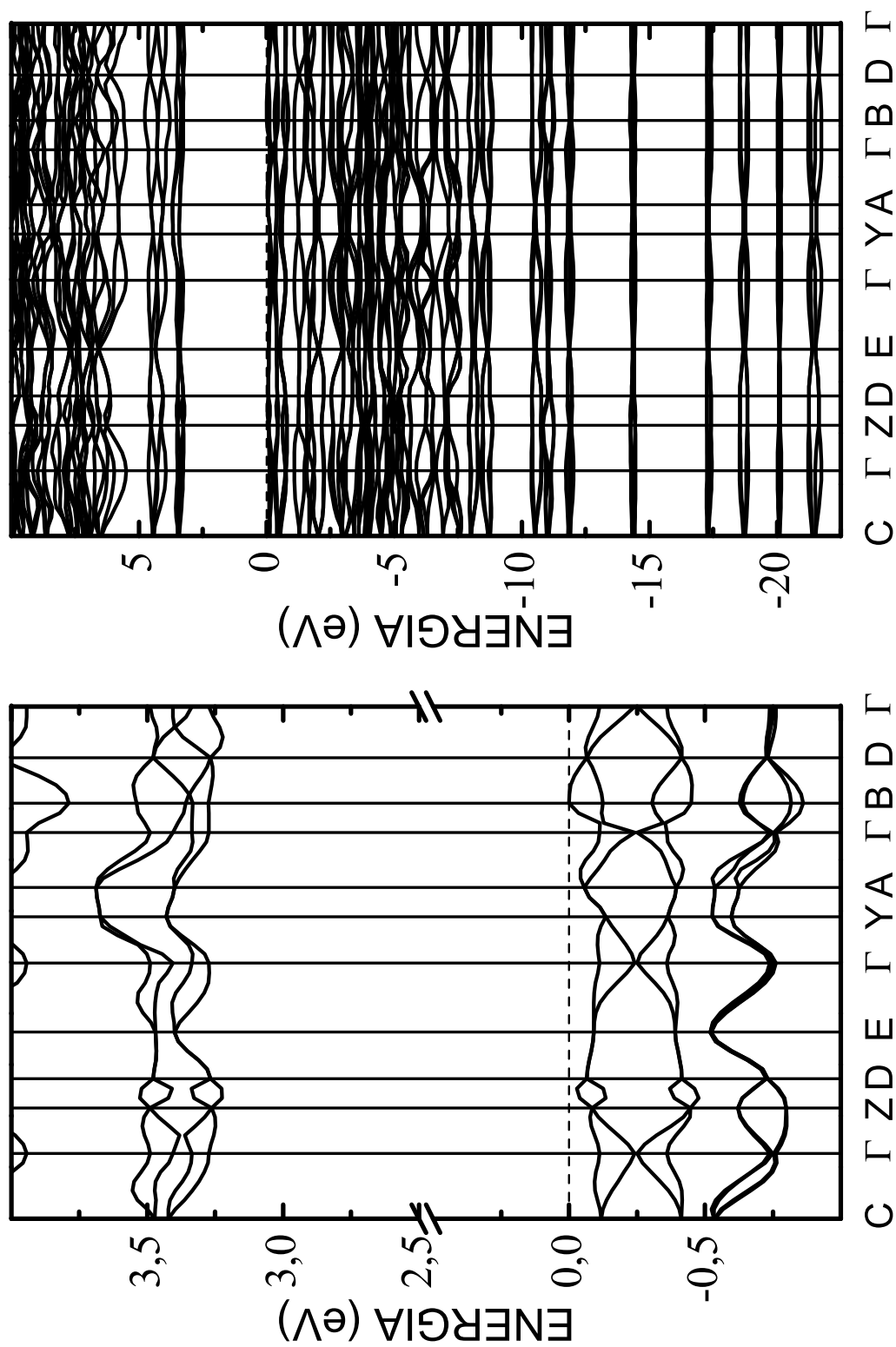


Figura 5.3: Estruturas de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia (esquerda) e, também, mostrando os estados mais profundos (direita) para o cristal anidro da timina.

Em relação à largura das bandas de energia, foram encontradas larguras de 0,48 e 0,47 eV na bandas de valência e condução, respectivamente. Além disso, é notável que os *gaps* entre bandas mais profundas da valência são inferiores 0,05 eV até aproximadamente -9 eV, fazendo todos os estados nessa faixa de energia ter uma aparência de uma “grande” banda de valência. Abaixo desse valor, são notadas bandas isoladas e de pequenas dispersões. Por outro lado, na banda de condução, os estados acima de 5,5 eV também indicam grande interação entre as moléculas do cristal, com grande sobreposição dos níveis e dispersão dos níveis energéticos.

Apresentado um resumo do resultados do empilhamento de pares (adenina-timina) e da molécula isolada seguindo a geometria da dupla hélice do ADN. A banda de valência no cristal anidro mostrou-se mais larga em alguns dos resultados baseados no empilhamento das moléculas de timina: Taniguchi e Kawai [14], 244 meV (45 meV) para a sequência Poly(dA)·Poly(dT) seguindo a geometria do ADN-A (ADN-B); Szeres *et al.* [15], 110-120 meV. Nos trabalhos de Ladik *et al.* [16] é que o valor foi compatível com o do cristal, 470 meV, e foi inferior ao valor encontrado por Bogar e Ladik [13], 520 meV. Adicionalmente, para a banda de condução, a situação é similar e a dispersão da energia no empilhamento assume valores distintos em relação ao cristal: 0,120 eV [16], 0,29 meV [13] e 0,56–1,0 eV [15].

A densidade de estados parciais projetadas sobre cada elemento químico do cristal anidro da timina é mostrada na Fig. 5.4. As bandas de valência e condução são originárias de orbitais do tipo 2p dos elementos químicos carbono e oxigênio, onde o primeiro contribui de forma mais significativa na condução e o segundo, na valência. Ratificando o comentário do parágrafo anterior, na banda de valência, até -9 eV, existe um faixa de estados praticamente contínua onde há contribuições de todos os átomos e orbitais. Abaixo de -13 eV, as contribuições são predominantes do tipo 2s para os átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio, havendo também participação de orbitais 2p do carbono. A banda de condução é dominada pelos estados p do carbono e, a partir de 5 eV, estados 2s do hidrogênio.

Na Fig. 5.5 são expostos os níveis de energia próximos do *gap* de energia considerando direções especiais na zona de Brillouin levando-se em conta características da molécula no espaço real, como as ligações de hidrogênio e a direção de empilhamento das bases. Neste caso da timina, existem quatro ligações de hidrogênio não-equivalentes N(1)–H(10)···O(1) e N(3)–H(11)···O(1). A direção normal ao plano molecular também foi considerada, (10 $\bar{1}$). Explicitando o caminho percorrido: na valência, B(-0,5; 0; 0) → M(-0,329; 0,175;

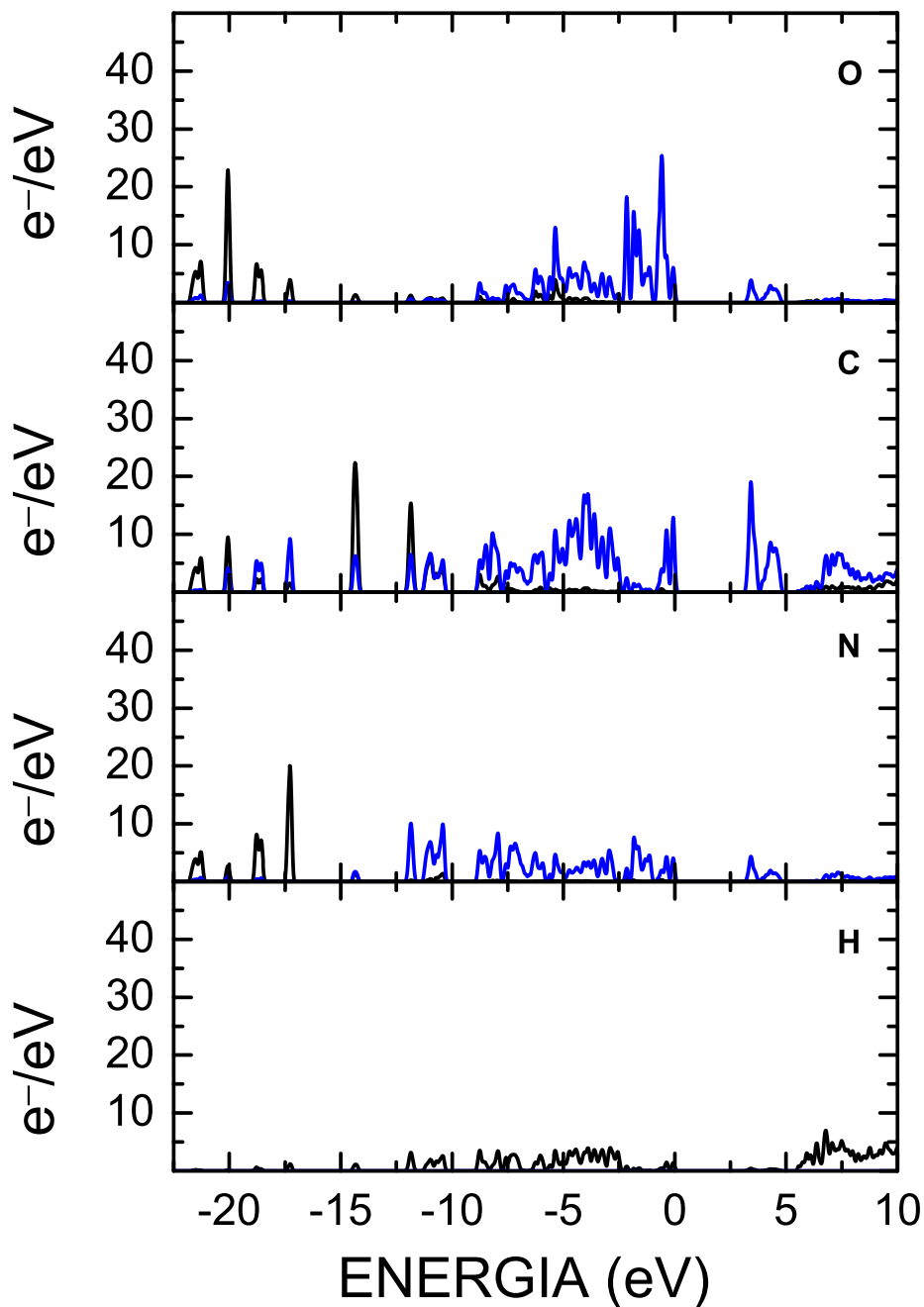


Figura 5.4: Densidade de estados parcial projetada sobre as espécies atômicas constituintes da molécula no cristal anidro da timina: oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio.

0,050) \rightarrow N(-0,339; -0,179; 0,066) \rightarrow B(-0,5; 0; 0) \rightarrow Q(-0,677; 0; 0,177); e na condução, α (-0,3; 0; 0,3) \rightarrow M'(-0,129; 0,175; 0,350) \rightarrow N'(-0,139; -0,179; 0,366) \rightarrow α (-0,3; 0; 0,3) \rightarrow Q'(-0,477; 0; 0,477).

A absorção óptica do cristal anidro da timina, considerando diferentes polarizações da radiação incidente, é mostrada na Fig. 5.6. Os três primeiros picos localizados em

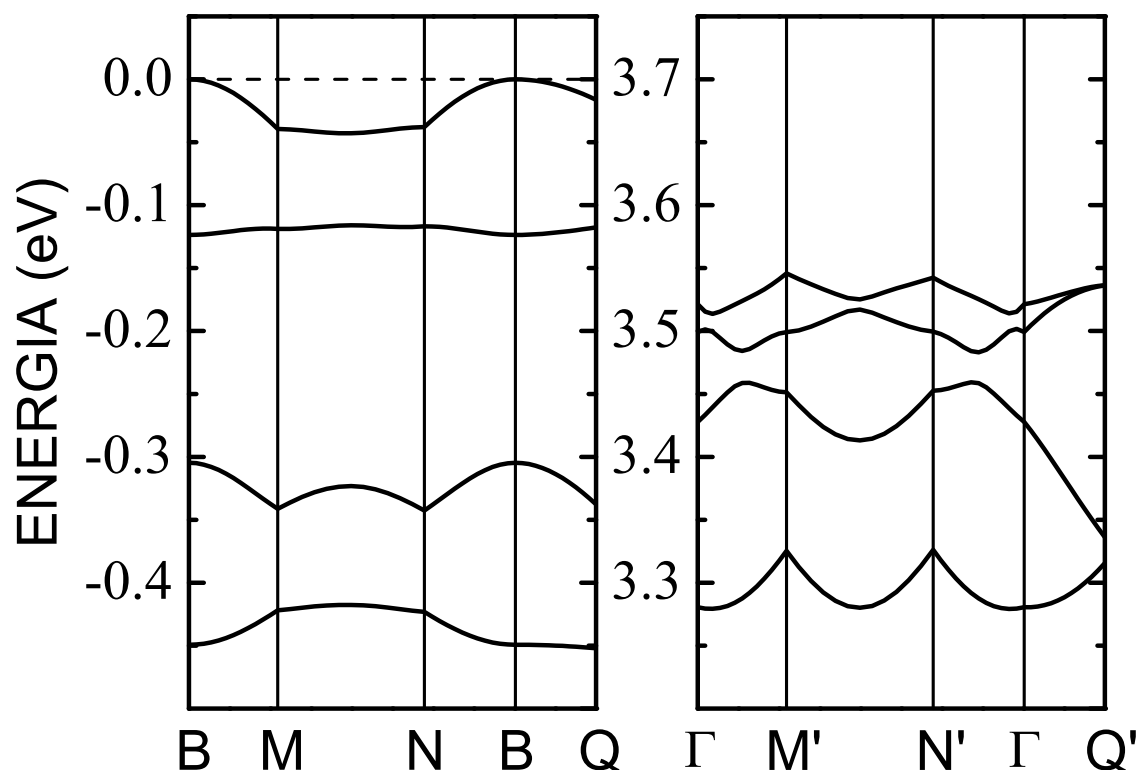


Figura 5.5: Estruturas de bandas do cristal anidro da timina mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia ao longo das direções das ligações de hidrogênio.

3,50, 3,76 e 4,02 eV estão associados às transições da banda de valência para a banda de condução, onde esses valores correspondem as diferenças entre os picos das bandas de condução e valência, sendo exclusivamente do tipo $\pi - \pi$. É interessante observar que, embora a forma do espectro de absorção seja diferente, a localização dos picos é similar aos resultados teóricos da adenina (seu par complementar na estrutura do ADN): 3,34, 3,71 e 4,18 eV. A absorção é mais intensa para o plano de polarização (010) até $\approx 4,5$ eV, depois desse valor a polarização (111) mostra uma absorção mais intensa até 7,5 eV e, a partir daí, os espectros são similares para as duas. A direção normal ao plano molecular ($10\bar{1}$) é a que tem menor absorção no intervalo de energia mostrado. Além disso, os espectros para as radiações polarizadas ao longo das ligações se sobrepõem (fenômeno já observado para a guanina e adenina), apresentando um comportamento similar à situação de uma amostra policristalina.

A função dielétrica do cristal anidro da timina é mostrada na Fig. 5.7, onde também foram consideradas as mesmas simulações de polarização da radiação incidente em relação às características geométricas da estrutura cristalina e molecular. A fim de facilitar a

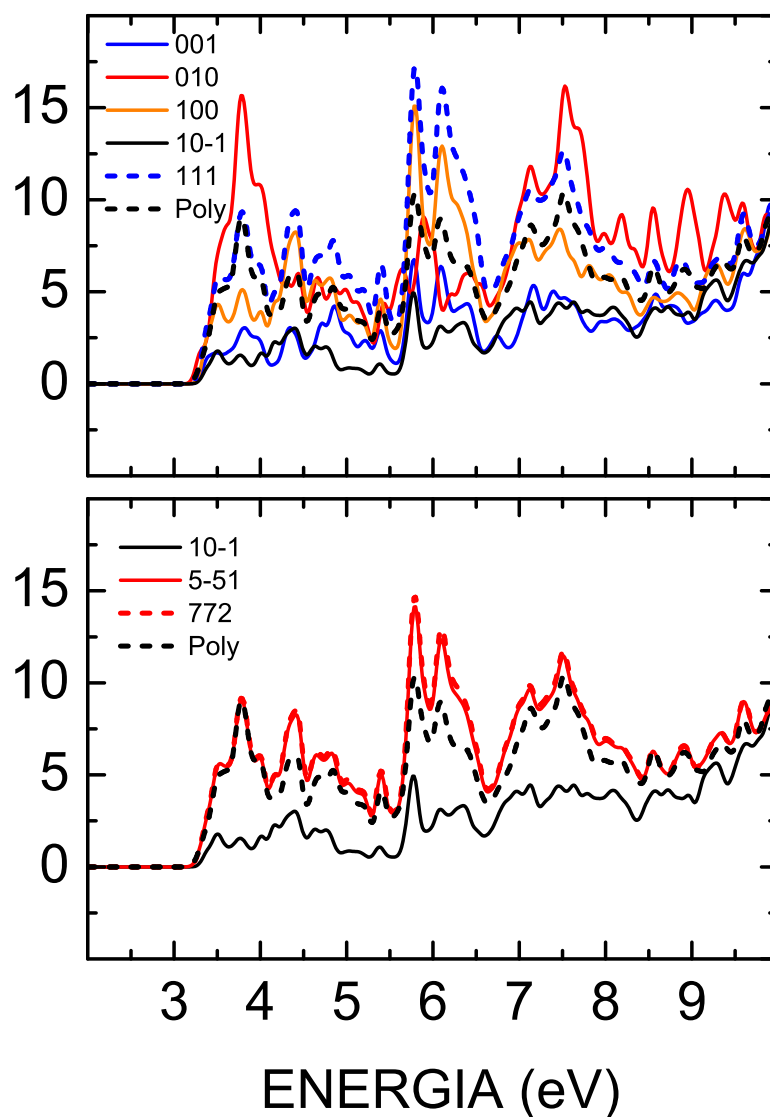


Figura 5.6: Absorção óptica para o cristal anidro da timina considerando diferentes polarizações da radiação incidente. Na legenda, a direção $(10\bar{1})$ corresponde à direção normal ao plano molecular; $(5\bar{5}1)$ e (772) correspondem às direções pertencentes ao plano ao longo das ligações de hidrogênio $N(1)-H(10)\cdots O(1)$ e $N(3)-H(11)\cdots O(1)$; e, Poly, significa uma amostra policristalina representando uma “média” de todas as direções.

análise, o espectro de energia foi dividido em três regiões: I, de 0 a 2,0 eV; II, de 2,0 a 5,0 eV; e III, de 5,0 a 8,0 eV.

Na região I, é notável a anisotropia do cristal com o ϵ_1 assumindo valores próximo

de $2\varepsilon_0$ para as radiações incidentes polarizadas nas direções (001) e $(10\bar{1})$, e valores em torno $3,7\varepsilon_0$ nas direções (010) e (111). Os valores de ε_1 para a radiação incidente polarizada normalmente ao plano molecular [direção $(10\bar{1})$] são praticamente constantes, sem a presença de picos proeminentes ao longo de todo o espectro mostrado, onde um comportamento similar é notado também para a polarização (001). Os picos mais proeminentes estão presentes na região II para a polarização (010) localizados em 3,3, 3,4 e 3,7 eV com valores de $9,0$, $10,9$ e $6,38\varepsilon_0$, respectivamente. Ainda na região II, somente um mínimo profundo é observado em 3,8 eV, com valor de $-2,84\varepsilon_0$. Na região III, o comportamento da função dielétrica assume um caráter mais complexo, porém ainda é observado um pico em 5,7 eV com valor de $6,0\varepsilon_0$ para as polarizações (100) e (111). Esse mesmo pico permanece quando são consideradas as direções ao longo das ligações de hidrogênio, porém com um valor um pouco inferior, $5,2\varepsilon_0$.

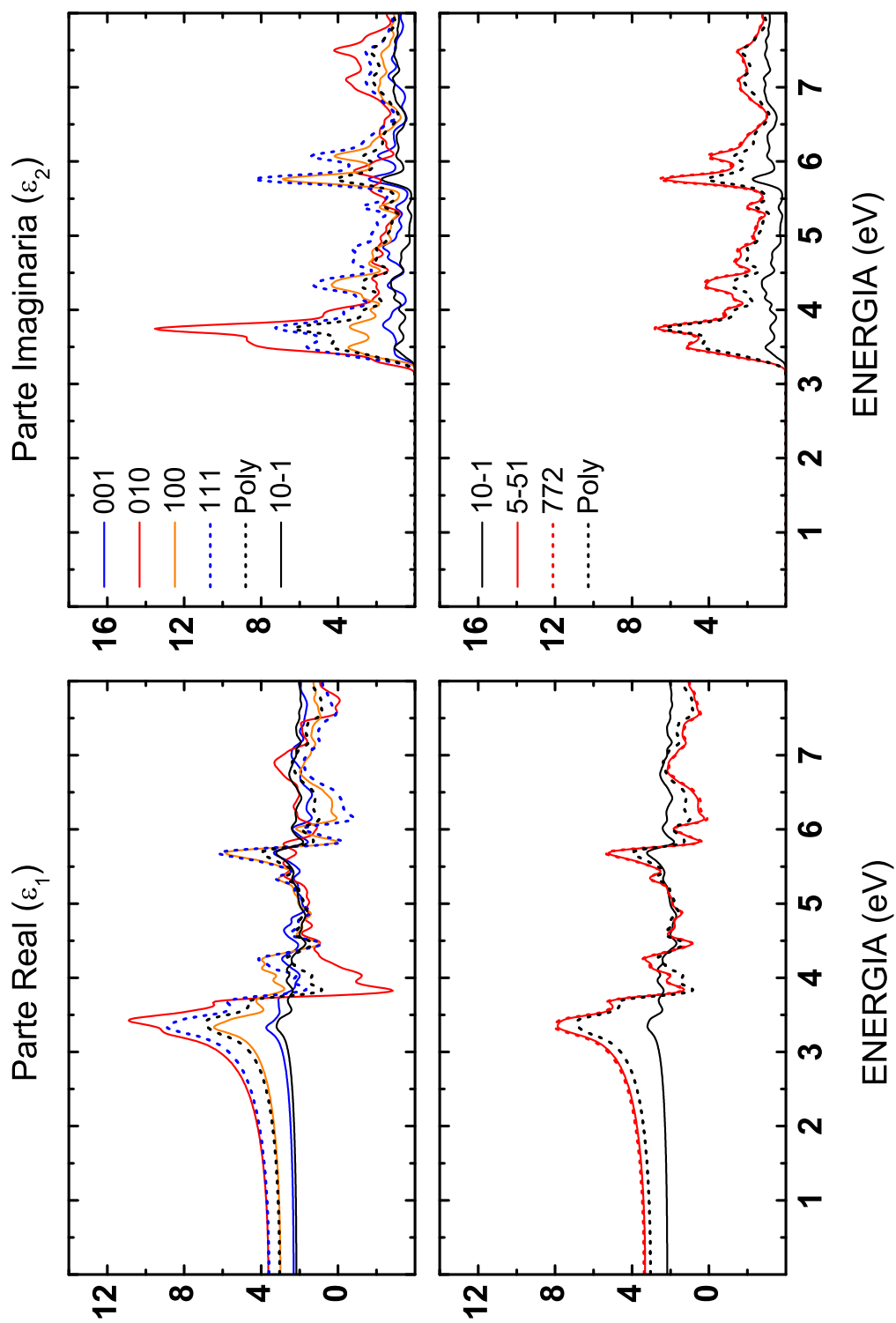


Figura 5.7: Função dielétrica complexa, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, do cristal anidro da timina. A descrição é dada na Fig. 5.6

5.2 Sumário do Capítulo

Suscintamente, neste capítulo foram realizados cálculos DFT a partir dos dados experimentais do cristal anidro da citosina, usando a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação. Ondas planas foram utilizadas na expansão dos estados eletrônicos, onde pseudopotenciais ultramacios e de norma conservada foram adotados na descrição da interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons na determinação das propriedades estruturais ($E_{cut} = 610$ eV) e optoeletrônicas ($E_{cut} = 770$ eV), respectivamente. As ligações químicas covalentes apresentaram variações de até 0,049 Å em relação aos dados experimentais, porém, devido a ausência dos comprimentos das ligações covalentes envolvendo os átomos de hidrogênio, não foi possível fazer a comparação entre os dados teóricos e experimentais. A partir da estrutura de bandas, o *gap* de energia foi estimado em 3,22 eV, resultado de uma transição indireta $\alpha(-0,3 \ 0 \ 0,3) \rightarrow B$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono (condução) e oxigênio (valência). No cristal anidro da timina, os átomos de nitrogênio contribuem timidamente nos estados de fronteira. Em relação à dispersão dos estados eletrônicos de fronteira, foi observada que a dispersão é maior na direção paralela ao plano molecular do que na direção normal. Essa observação o torna diferente de todos os outros cristais das bases, já que os demais apresentaram comportamento oposto nesse sentido. Por fim, foi observada uma forte anisotropia nas propriedades ópticas — absorção e função dielétrica — especialmente quando consideradas as polarizações (010) e (10 $\bar{1}$), sendo esta última a direção normal ao plano molecular.

Referências

- [1] NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4a. ed. New York, NY, USA: W. H. Freeman, 2004.
- [2] GARRETT, R. H.; GRISHAM, C. M. *Biochemistry*. 2a. ed. Philadelphia, USA: Saunders College Publishing, 1999.
- [3] FAN, J. C. et al. Systematic theoretical investigations on the tautomers of thymine in gas phase and solution. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, v. 939, n. 1-3, p. 106–111, 2010.
- [4] YEKELER, H.; OZBAKIR, D. Concerning the solvent effect in the tautomerism of uracil, 5-fluorouracil, and thymine by density-functional theory and ab initio calculations. *Journal of Molecular Modeling*, v. 7, n. 4, p. 103–111, 2001.
- [5] PIACENZA, M.; GRIMME, S. Systematic quantum chemical study of DNA-base tautomers. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 83–98, 2004.
- [6] REJNEK, J. et al. Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution. Part 4. Uracil and thymine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 9, p. 2006–2017, 2005.
- [7] TSUCHIYA, Y. et al. KETO-ENOL TAUTOMER OF URACIL AND THYMINE. *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 7, p. 1760–1765, 1988.
- [8] MORSY, M. A.; AL-SOMALI, A. M.; SUWAIYAN, A. Fluorescence of thymine tautomers at room temperature in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 50, p. 11205–11210, 1999.
- [9] GU, J. D. et al. To stack or not to stack: Performance of a new density functional for the uracil and thymine dimers. *Chemical Physics Letters*, v. 459, n. 1-6, p. 164–166, 2008.
- [10] MOURIK, T. van. Comment on 'To stack or not to stack: Performance of a new density functional for the uracil and thymine dimers' Chem. Phys. Lett. 459 (2008) 164. *Chemical Physics Letters*, v. 473, n. 1-3, p. 206–208, 2009.
- [11] GU, J. D. et al. Reply to 'Comment on 'To stack or not to stack: Performance of a new density functional for the uracil and thymine dimers' Chem. Phys. Lett. 459 (2008) 164 '. *Chemical Physics Letters*, v. 473, n. 1-3, p. 209–210, 2009.
- [12] SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J.; HOBZA, P. Nature of nucleic acid-base stacking: Nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 13, p. 5590–5596, 1996.

- [13] BOGAR, F.; LADIK, J. Correlation corrected energy bands of nucleotide base stacks. *Chemical Physics*, v. 237, n. 3, p. 273–283, 1998.
- [14] TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. Electronic structures of A- and B-type DNA crystals. *Physical Review E*, v. 70, n. 1, p. 011913, 2004.
- [15] SZEKERES, Z.; BOGAR, F.; LADIK, J. B3LYP, BLYP and PBE DFT band structures of the nucleotide base stacks. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 102, n. 4, p. 422–426, 2005.
- [16] LADIK, J.; BENDE, A.; BOGAR, F. The electronic structure of the four nucleotide bases in DNA, of their stacks, and of their homopolynucleotides in the absence and presence of water. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 105101, 2008.
- [17] SILAGHI, S. D. et al. Dielectric functions of DNA base films from near-infrared to ultra-violet. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, v. 242, n. 15, p. 3047–3052, 2005.
- [18] MACNAUGHTON, J.; MOEWES, A.; KURMAEV, E. Z. Electronic structure of the nucleobases. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 16, p. 7749–7757, 2005.
- [19] OZEKI, K.; SAKABE, N.; TANAKA, J. Crystal Structure of Thymine. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B 25, p. 1038–1045, 1969.
- [20] PORTALONE, G. et al. The effect of hydrogen bonding on the structures of uracil and some methyl derivatives studied by experiment and theory. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 53, n. 1, p. 57–68, 1999.
- [21] PREUSS, M. et al. Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 112–122, 2004.
- [22] CLOWNEY, L. et al. Geometric parameters in nucleic acids: Nitrogenous bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 3, p. 509–518, 1996.
- [23] SHUKLA, M. K.; MISHRA, P. C. A gas phase ab initio excited state geometry optimization study of thymine, cytosine and uracil. *Chemical Physics*, v. 240, n. 3, p. 319–329, 1999.
- [24] FLEIG, T.; KNECHT, S.; HATTIG, C. Quantum-chemical investigation of the structures and electronic spectra of the nucleic acid bases at the coupled cluster CC2 level. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 25, p. 5482–5491, 2007.

6 Conclusões Gerais & Perspectivas

Neste tese, foram realizados cálculos DFT a partir dos dados experimentais dos cristais anidros das bases do ADN (guanina, adenina, citosina e timina), usando a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação. Ondas planas foram utilizadas na expansão dos estados eletrônicos, onde pseudopotenciais ultramacios e norma conservada foram adotados na descrição da interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons na determinação das propriedades estruturais ($E_{cut} = 610$ eV) e optoeletrônicas ($E_{cut} = 770$ eV), respectivamente.

Os *gaps* de energia desses cristais foram estimados a partir de medidas de absorção ópticas. Os *gaps* obtidos por meios de cálculos LDA mostram valores menores do que as medidas experimentais, como esperado, e os valores estimados a partir da absorção óptica mostradas aqui são, em geral, menores do que os dados experimentais disponíveis na literatura (exceto a guanina). A ordem crescente dos *gaps* de energia teóricos (LDA) é $G < A < C < T$, enquanto a sequência experimental não é consensual: a sequência obtida nesta tese (a partir de medidas de absorção óptica) é $A < G < C < T$, em contraste com as medidas espectroscópicas de raios-X que obtiveram a ordem $G < C < A < T$ nos valores dos *gaps* de energia. Para os elétrons e buracos se movendo ao longo de determinadas ligações de hidrogênio (paralelas ao plano molecular do cristal de uma dada base), as massas efetivas são geralmente elevadas, exceção feita à timina. Entretanto, quando os mesmos elétrons se movem ao longo do eixo do empilhamento $\pi - \pi$, as massas efetivas ficam entre os 4,0 e 6,3 vezes a massa do elétron livre (m_0), sugerindo que as bases nucleotídicas empilhadas comportam-se como um **semicondutor de *gap* largo** para os elétrons. O transporte de buracos perpendicular ao plano molecular também é favorecido pelo empilhamento das bases, exceto a timina.

Guanina: As ligações químicas covalentes apresentaram variações de até 0,02 Å em relação aos dados experimentais, exceto para aquelas envolvendo átomos de hidrogênio,

que apresentaram variações de 0,202 Å. No entanto, essa diferença exagerada nos comprimentos das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio não foi observada quando comparada com os dados teóricos obtidos para o cristal hidratado da guanina. A partir da estrutura de bandas, é estimado o *gap* de energia de 2,68 eV, resultado de uma transição direta $B \rightarrow B$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono e nitrogênio. Além disso, a dispersão dos estados eletrônicos de fronteira é maior na direção normal ao plano molecular do que na direção paralela ao longo de uma ligação de hidrogênio. Por fim, foi observada uma forte anisotropia nas propriedades ópticas — absorção e função dielétrica — especialmente quando consideradas as polarizações (010) e (102), sendo esta última a direção normal ao plano molecular.

Adenina: Os comprimentos das ligações covalentes apresentaram variações de até -0,033 Å em relação aos dados experimentais, exceto para aquelas envolvendo átomos de hidrogênio, que apresentaram variações de 0,239 Å. Por outro lado, considerando a molécula isolada, a ligação N(9)–H(9) sofre uma aumento de apenas 1,39%, representando uma diferença de 0,014 Å em relação a dados produzidos por métodos *ab initio* mais sofisticados (MP2). A partir da estrutura de bandas, é estimado o *gap* de energia indireto de 2,83 eV, resultado da $z \rightarrow \Gamma$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono e nitrogênio, onde o primeiro domina na banda de condução e segundo, na valência. Além disso, a dispersão dos estados eletrônicos de fronteira é praticamente nula ao longo das direções pertencentes ao plano molecular ao longo das ligações de hidrogênio, enquanto na direção normal, é observado um forte encurvamento das bandas de energia. Em relação às propriedades ópticas de absorção e da função dielétrica foi observada uma forte anisotropia, especialmente quando consideradas as polarizações (010) e (10 $\bar{1}$), sendo a primeira ao longo de uma ligação de hidrogênio e a última, a direção normal ao plano molecular.

Citosina: Variações de até 0,019 Å 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 0,18 Å. Essa diferença exagerada nos comprimentos das ligações covalentes dos átomos de hidrogênio também foi observada nos resultados teóricos obtidos para o cristais anidro da guanina e adenina. A partir da estrutura de bandas, o *gap* de energia foi estimado em 3,30 eV, resultado de uma transição direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono (condução) e nitrogênio (valência). Os átomos de oxigênio contribuem mais significativamente para a

banda de energia imediatamente inferior à 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. No entanto, diferentemente dos outros cristais (guanina e adenina), as curvaturas destes estados se mostraram equiparáveis. 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.

Timina: As ligações químicas covalentes apresentaram variações de até 0,049 Å em relação aos dados experimentais, porém, devido a ausência dos comprimentos das ligações covalentes envolvendo os átomos de hidrogênio, não foi possível fazer a comparação entre os dados teóricos e experimentais. A partir da estrutura de bandas, o *gap* de energia foi estimado em 3,22 eV, resultado de uma transição indireta $\alpha(-0,3 \ 0 \ 0,3) \rightarrow B$ entre as bandas de valência e condução, onde ambas tem características 2p oriundas predominantemente dos átomos de carbono (condução) e oxigênio (valência). No cristal anidro da timina, os átomos de nitrogênio contribuem timidamente nos estados de fronteira. Em relação à dispersão dos estados eletrônicos de fronteira, foi observada que a dispersão é maior na direção paralela ao plano molecular do que na direção normal. Essa observação o torna diferente de todos os outros cristais das bases, já que os demais apresentaram comportamento oposto nesse sentido. Finalmente, foi observada uma forte anisotropia nas propriedades ópticas — absorção e função dielétrica — especialmente quando consideradas as polarizações (010) e (10 $\bar{1}$), sendo esta última a direção normal ao plano molecular.

Perspectivas

Esta tese gerou, além dos resultados apresentados, perspectivas diversas:

- *Uracila:* Estender a sequência de cálculos realizadas para as bases do ADN também para a uracila, ou seja, a determinar da otimização de geometria e as propriedades opto-eletrônicas, de modo que todas os cristais anidro das bases nucleotídicas tenham suas propriedades básicas conhecidas teoricamente, gerando a expectativa de que experimentos sejam realizados para que os dados teóricos e experimentais sejam confrontados;
- *Propriedades Vibracionais do Cristais:* Uma outra vertente de interesse é o estudo dos modos normais desses cristais, identificando aqueles que são ativos para medidas

Raman e/ou IR. Na verdade, alguns cálculos preliminares já foram realizados, porém ainda não foi realizada o assinalamento dos modos e nem os espectros Raman/IR foram determinados;

- *Hidratação dos Cristais*: Investigar a hidratação dos cristais das bases nucleotídicas e identificar os efeitos das moléculas de água. Todos os cristais apresentam as duas formas, anidro e hidratado;
- *pH*: Estudar os efeitos do pH nas moléculas das bases nucleotídicas sobre as propriedades vibracionais e ópticas das moléculas. É possível que a acidez/basicidade do solvente modifiquem a estrutura da molécula através da tautomerização da mesma.
- *Adsorção das Bases em Substratos*: Investigar como as moléculas das bases nucleotídicas interagem com superfícies metálicas e semicondutoras, assim como também serão investigados outros materiais de interesse nanotecnológico (*e.g.*, nanotubos de carbono e grafeno).
- *Dopagem*: Utilização de diferentes elementos químicos na dopagem destes cristais, iniciando com o fósforo (por este estar presente na molécula do ADN) a fim de entender o seu papel na modificação da estrutura eletrônica dos cristais.
- *Transporte no Eletrônico nos Cristais*: Implementação de um modelo de transporte eletrônico baseado na fórmula de Kubo para a condutividade, em que considera tanto o transporte coerente (utilizando as bandas de energia) quanto o transporte incoerente (“hopping” ativado termicamente)

ANEXO A – Metodologia Computacional

As principais referências bibliográficas sobre a teoria utilizada nos cálculos desta tese e também como fonte para este breve anexo são [1, 2, 3, 4, 5, 6]

A.1 O Hamiltoniano Geral

Sistemas em nível atômico e molecular são regidos pelos princípios e leis da mecânica quântica, cuja equação fundamental é a equação de Schrodinger. Entretanto, a solução para ela ocorre de forma exata apenas para sistemas extremamente simples, e.g. em uma partícula sujeita a um potencial conhecido. Assim, sistemas com mais elétrons que átomos hidrogenóides ou o átomo de hélio não apresentam solução analítica exata. Métodos aproximados e soluções numéricas são as saídas inevitáveis para resolver os problemas mais complexos, e o fazem, em geral, de maneira satisfatória.

Dado o Hamiltoniano para sistemas multi-eletrônicos, a equação de Schrödinger não-relativística dependente do tempo será:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}_i\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \quad (\text{A.1})$$

onde, de forma a simplificar a notação, definimos , em que as coordenadas de spin da i -ésima partícula estão inseridas no conjunto de coordenadas denotada por $\Psi(\{\vec{r}_i\}; t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t)$. Um hamiltoniano adequado para sistemas multi-eletrônicos e multi-nucleares pode ser escrito no sistema de unidades atômicas, em que $\hbar = m_e = e = 4\pi/\varepsilon_0 = 1$, da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{A.2})$$

onde usamos as letras minúsculas para variáveis relativas aos elétrons e as maiúsculas, para os núcleos. De forma a buscar correlações eletrônicas descritas satisfatoriamente, as interações coulombianas elétron-elétron são os termos de muitos corpos em que reside boa parte das aproximações hoje utilizadas. Para um sistema atômico, podemos separar esse hamiltoniano em duas partes: uma, levando em consideração a parte eletrônica e a outra, a nuclear. Se levarmos em conta que a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, então o único termo suficientemente pequeno da Eq. A.2 para $M_I \rightarrow \infty$, e que pode ser considerado como uma perturbação, é o termo de energia cinética. Assim,

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (\text{A.3})$$

onde,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (\text{A.4})$$

A interpretação física dessa aproximação, conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, é de que ao menor movimento nuclear, os elétrons instantaneamente se rearranjam de forma a recuperar a estrutura eletrônica para a nova configuração nuclear. Por outro lado, as variações sentidas pelos núcleos devido o movimento eletrônico podem ser negligenciadas, de modo que podemos considerar os núcleos “fixos” e desacoplar o movimento eletrônico do nuclear. Dessa forma, resolve-se a equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico, dada uma configuração nuclear, e se obtém um potencial efetivo, que seria utilizado no cálculo do movimento nuclear, de maneira iterativa.

Em geral, sistemas quânticos ordinários se apresentam em estados estacionários, de forma que a função de onda pode ser separada em duas partes, uma dependente das coordenadas; e a outra, do tempo:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}; t) = \phi(\{\vec{r}_i\})e^{-i(E/\hbar)t}$$

De acordo com o princípio variacional, a energia do sistema é um mínimo variacional para a classe de funções $|\phi\rangle$ escolhida, assim $E = E[\phi]$, que é o limite superior para a energia exata. Assim, para qualquer estado dinâmico, onde E_0 é a energia do estado fundamental teremos:

$$E[\phi] \geq E_0 \quad (\text{A.5})$$

em que a energia do sistema será dada pelo valor esperado do Hamiltoniano,

$$E[\phi] \equiv \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{A.6})$$

e que o princípio variacional leva à equação de auto-valor, que é a equação de Schrödinger independente do tempo dada na notação de Dirac

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{A.7})$$

Dada a impossibilidade de se resolver analiticamente e de forma exata sistemas multi-elétrônicos, e.g. moleculares, recorre-se constantemente a aproximações. Para o nosso objetivo, a primeira aproximação geralmente usada para resolver a equação de Schrödinger baseia-se na ideia de que a densidade eletrônica espacial dos átomos é muito baixa, ou seja, o raio atômico é compreendido em sua maior parte por regiões sem ocupação eletrônica, de forma que esse fato é utilizado para justificar a aproximação e considerar as partículas independentemente. Essa aproximação prevê que a função de onda do sistema de N elétrons pode ser descrita como um produto de N funções de um elétron, construídas de forma que o princípio de exclusão de Pauli seja satisfeito, o que ocorre pela construção de uma função de onda totalmente anti-simétrica nas coordenadas eletrônicas $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, devido ao spin. Essas aproximações podem ser classificadas, basicamente, em não-interagentes (Hartree) e Hartree-Fock, que se diferenciam pelo fato de a segunda levar em consideração explicitamente termos da interação coulombiana elétron-elétron na energia, enquanto que o primeiro faz a correção a partir de um potencial efetivo.

A.2 Hartree-Fock

Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda anti-simétrica é escrita como um determinante formado por funções de estado de uma partícula, e.g. orbital molecular e spin (chamada aqui de spin-orbital molecular), que minimiza a energia total para o hamiltoniano (Eq. A.2), usando o método variacional. A principal consideração feita para o Método de Hartree-Fock restrito, se deve ao fato de que o número de elétrons é par e a camada orbital molecular é “fechada”. Nos casos em que não há interação spin-órbita, o determinante função de onda Φ pode ser escrito como o determinante de Slater:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.8})$$

em que $\phi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ são funções dos orbitais dependente de spin, onde cada partícula é um produto da função da posição $\psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)$ e da função da variável de spin $\xi_i(\sigma_j)$.

$$\xi_i(\sigma_j) = \begin{cases} \alpha(j) & \uparrow \\ \beta(j) & \downarrow \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Dado o operador anti-simetrizador \hat{A} , a função de onda Φ pode ser escrita como

$$\Phi = (N!)^{1/2} \hat{A} \{ \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_N^{(N)} \} \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P} \quad (\text{A.11})$$

onde o índice inferior se refere ao estado eletrônico e o superior à partícula em questão. \hat{P} é o operador permutação e $\lambda_P = (-1)^{\epsilon_P}$, com ϵ_P o número de permutações de \hat{P} . A energia do sistema é dada por

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \int \Phi^* H \Phi d\tau \equiv E[\Phi]$$

onde o operador hamiltoniano é dado pela Eq. (A.4). A equação acima resulta em:

$$E = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.12})$$

onde h_i é a parte do hamiltoniano eletrônico relativo à energia cinética e à interação elétron-núcleo. Os termos J_{ij} e K_{ij} são termos de muitos corpos relacionados com a interação elétron-elétron e são dados por:

$$J_{ij} = \int \int \phi_i^{*\mu} \phi_j^{*v} \phi_i^\mu \phi_j^{v} \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \quad (\text{A.13})$$

$$K_{ij} = \int \int \phi_i^{*\mu} \phi_j^{*\nu} \phi_j^\mu \phi_i^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \quad (\text{A.14})$$

em que ϕ_i^j representa a função de spin-orbital molecular para o estado eletrônico i do elétron μ . A Eq. (A.13) representa a interação coulombiana entre as densidades $|\phi_i|^2$ e $|\phi_j|^2$, enquanto que o termo K_{ij} não tem análogo clássico, e é conhecido como energia de troca, devido ao desacordo entre os estados eletrônicos da mesma partícula, ou seja temos o produto $\phi_i^{*\mu} \phi_j^{*\mu}$. Podemos definir um operador de Coulomb \hat{J}_i e um operador de Troca \hat{K}_i dados por:

$$\hat{J}_i^\mu \phi^\mu = \left(\int \frac{\phi_i^{*\nu} \phi_i^{*\nu}}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^\nu \right) \phi^\mu \quad (\text{A.15})$$

$$\hat{K}_i^\mu \phi^\mu = \left(\int \frac{\phi_i^{*\nu} \phi^\nu}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^\nu \right) \phi_i^\mu \quad (\text{A.16})$$

onde

$$J_{ij} = \int \phi_i^{*\mu} \hat{J}_j^\mu \phi_i^\mu d\vartheta^{\mu\nu}$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^{*\mu} \hat{K}_j^\mu \phi_i^\mu d\vartheta^{\mu\nu}$$

Se definirmos o operador de interação eletrônica total \hat{G} e o operador de Fock \hat{F} por

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G}$$

$$\hat{G} = \sum_i \left(2\hat{J}_i - \hat{K}_i \right)$$

teremos que a equação a ser resolvida passa a ser

$$\hat{F}\phi_i = \sum_j \phi_j \epsilon_{ji} \quad (\text{A.17})$$

ou em notação matricial

$$\hat{F}\bar{\phi} = \bar{\phi}\bar{\epsilon} \quad (\text{A.18})$$

notemos que a equação acima deve ser resolvida de maneira auto-consistente, uma vez que o operador de Fock definido em termos dos operadores de Coulomb e de Troca (Eqs. (A.13) e (A.14)) depende da própria função de onda que se está buscando saber. A Eq. (A.18), também mostra que o problema de N elétrons se transformou em N problemas de um elétron. Embora tenhamos descrito apenas para o método de Hartree-Fock restrito, podemos ter uma ideia de como o método se desenvolve para os casos não-restritos, que é uma generalização do primeiro. A principal consideração que fizemos no caso restrito, foi devido ao fato de o número de elétrons ser par e a camada orbital molecular ser “fechada”, assim a permutação de linhas ou colunas no determinante de Slater considerado (Eq. (A.10)) gera o mesmo resultado. No caso não-restrito devemos buscar uma formulação em que a classe de funções de onda Φ é formada por monodeterminantes sem que haja qualquer relação entre as partes espaciais dos spin-orbitais e as funções de spin α e β , de forma que permutações nas linhas ou colunas desses determinantes levem a diferentes resultados. O principal problema das aproximações do tipo Hartree-Fock é devido à consideração inicial de que os elétrons são não-interagentes dada pela independência das funções de estado spin-orbitais de cada elemento. Dessa forma, em princípio, a energia de Hartree-Fock (EHF) diferencia-se da energia exata (Exata), pela ausência da correlação eletrônica (E_{corr}), assim

$$E_{exata} = E_{HF} + E_{corr}$$

A.3 Teoria do Funcional da Densidade

Na seção anterior descrevemos o método de Hartree-Fock restrito para resolução de sistemas multi-eletrônicos a partir da equação de Schrödinger (Eq. (A.7)). O método consistia, basicamente, em resolver um problema de N partículas em N problemas de uma partícula, resultando em $4N$ equações a ser resolvidas, onde $3N$ se referiam às variáveis espaciais e N , à variável de spin, para o caso não-restrito. Resolver o problema por esse método consiste, portanto, em tarefa árdua, onde o acréscimo no número de partículas (elétrons) o torna praticamente proibitivo quando esse número é “grande” o suficiente, embora os avanços tecnológicos no poder computacional tenha permitido que o método de Hartree-Fock seja utilizado em sistemas com até centenas de átomos.

Nessa seção, mostraremos uma outra maneira de resolver o problema multi-eletrônico, chamado de Teoria do Funcional da Densidade (DFT, na sigla em inglês de *Density Functional Theory*), que tem como objeto fundamental a densidade eletrônica $\rho(r)$. Basicamente, o método consiste em dada uma configuração nuclear encontrar a densidade eletrônica que minimiza a energia do sistema. Dessa forma, em vez de resolvermos um problema de N elétrons utilizando-se de $3N$ coordenadas espaciais e portanto obtendo $3N$ equações, resolvemos a densidade eletrônica com dependência em 3 coordenadas espaciais! Dessa forma, a teoria do funcional da densidade é atualmente o método escolhido para o estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas em ciência dos materiais, pois fornece a possibilidade de que sistemas relativamente grandes (com 100 átomos ou mais) sejam abordados em detrimento de outros métodos de primeiros princípios, além de fazê-lo em um grau de precisão que pode ser alcançado para diversos sistemas de maneira sistemática.

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn publicaram o artigo intitulado “Inhomogeneous Electron Gas” [7] que lançou os alicerces da DFT e fez com que Walter Kohn fosse agraciado com o Prêmio Nobel de Química de 1998 [8]. Nesse trabalho, foi apresentado dois teoremas que são os alicerces para o desenvolvimento da DFT.

Teorema A.1 *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Demonstração: A demonstração desse teorema é baseada na indução por absurdo. Imaginemos dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ que levem à mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Assim, sejam ψ e ψ' os estados fundamentais para sistema sem não-degenerados caracterizados pelos hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' , que apresentam a forma geral: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (onde \hat{U} e \hat{V} são as energias de interação elétron-elétron e potencial, respectivamente) relacionados com os potenciais externos acima citados.

Então, pelo princípio variacional (Eq. A.5), temos que para o sistema caracterizado pelo potencial externo $v(\mathbf{r})$, a energia do sistema será dada por $E_0 = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \rangle$. Se buscarmos o mínimo de energia para a classe de funções ψ' , teremos:

$$E[\psi'] \geq E_0$$

onde a igualdade só será satisfeita caso ψ' seja a função de onda do estado fundamental, o que contraria a nossa hipótese. Repetindo o procedimento que levou à equação acima para o sistema caracterizado pelo potencial externo $v'(\mathbf{r})$, teremos que a energia do estado

fundamental para a classe de funções ψ resultará na seguinte desigualdade:

$$E'[\psi] \geq E'_0$$

assim, para $\hat{H} = \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}'$ chegaremos a seguinte conclusão:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (\text{A.19})$$

de maneira análoga, teremos

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{A.20})$$

Se definirmos a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e o potencial \hat{V} , de maneira usual, tendo as formas:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad (\text{A.21})$$

e

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.22})$$

então, teremos

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

considerando,

$$v(r_i) = \int d^3r v(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

resultará em:

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_i \psi^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi \int d^3\mathbf{r}_{i+1} \dots \int d^3\mathbf{r}_N$$

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.23})$$

Substituindo Eq. (A.23) de maneira sistemática nas Eqs. (A.19) e (A.20), chegaremos aos seguintes resultados:

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

e

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

já que por hipótese, nós consideramos ambos potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$. Somando as duas últimas equações, chegaremos à conclusão que:

$$E + E' < E' + E \quad (\text{A.24})$$

que é o absurdo que havíamos previsto que ocorreria, de acordo com a nossa hipótese inicial, devido ao fato que $\psi \neq \psi'$. Assim, esse teorema revela que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda em questão.

■

De forma geral, podemos escrever a Eq. (A.21) na forma de um operador

$$\rho \equiv \sum_i |\psi_i\rangle \rho_{ii} \langle \psi_i| \quad (\text{A.25})$$

onde ρ_{ii} é um “peso” que caracteriza a densidade dado pela medida de um observável O , definido a partir do operador \hat{O} , tal que a média, ou o valor esperado, desse operador para funções de onda normalizadas, será:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i \rho_{ii} \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_i \rangle$$

recorrendo à relação de fechamento $\sum_{b'} |b'\rangle \langle b'|$, teremos:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O} \rangle &= \sum_i \rho_{ii} \sum_{b''} \sum_{b'} \langle \psi_i | b' \rangle \langle b' | \hat{O} | b'' \rangle \langle b'' | \psi_i \rangle \\
\langle \hat{O} \rangle &= \sum_{b''} \sum_{b'} \left[\sum_i \langle b'' | \psi_i \rangle \rho_{ii} \langle \psi_i | b' \rangle \right] \langle b' | \hat{O} | b'' \rangle \\
\langle \hat{O} \rangle &= \sum_{b''} \sum_{b'} \langle b'' | \hat{\rho} | b' \rangle \langle b' | \hat{O} | b'' \rangle \\
\langle \hat{O} \rangle &= \sum_{b''} \langle b'' | \hat{\rho} \hat{O} | b'' \rangle \rightarrow \langle \hat{O} \rangle = Tr(\hat{\rho} \hat{O})
\end{aligned} \tag{A.26}$$

em que $Tr(\hat{\rho} \hat{O})$ é o traço da matriz formada pelo operador densidade $\hat{\rho}$ aplicado no operador \hat{O} , relativo ao observável O . Dessa forma, teremos que $O = O[\rho(\mathbf{r})]$, que é uma das grandes vantagens em se elaborar um formalismo baseado na densidade, pois a medida do observável é um funcional da densidade.

Teorema A.2 *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \tag{A.27}$$

Demonstração: A prova desse teorema é razoavelmente simples e está ancorada no princípio variacional. De acordo com a Eq. (A.26), temos que a energia é um funcional da densidade, uma vez que E é o valor esperado do operador hamiltoniano \hat{H} , onde $E = E[\rho] = Tr(\hat{\rho} \hat{H})$. Pelo princípio variacional (Eq. (A.5), temos para o estado fundamental que

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \tag{A.28}$$

onde a igualdade é satisfeita quando $\rho = \rho_0$ que leva a $\psi = \psi_0$, em que ρ_0 e ψ_0 são a densidade exata e a função de onda do estado fundamental, reciprocamente.

■

Os teoremas acima apresentados constituem o arcabouço fundamental para a DFT, uma vez que eles estabelecem: primeiro, a energia é um funcional da densidade, cujo mínimo de energia do estado fundamental é dado quando a densidade $\rho(\mathbf{r})$ equivale à

exata; segundo, o potencial externo $v(\mathbf{r})$ é funcional único da densidade eletrônica $\rho\mathbf{r}$, ou seja, o potencial externo em questão determina a densidade. Assim, para um sistema multi-atômico, a solução eletrônica — de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer — será dada considerando um potencial “externo” gerado pela configuração nuclear. Portanto, se unirmos os dois teoremas, temos que dada a relação única entre esse potencial “externo” e a densidade $\rho(\mathbf{r})$, que deve ser a densidade exata, conseqüentemente, encontraremos a energia mínima do sistema, ou seja a densidade eletrônica para um dado arranjo nuclear que gera um mínimo de energia será a densidade exata. O grande problema da DFT consiste justamente no fato de que não se sabe como construir ab initio a dependência do funcional da energia com a densidade $\rho\mathbf{r}$ exata, portanto recorreremos a métodos aproximados a saber os mais importantes: Aproximação Local da Densidade (LDA, do inglês *Local Density Approximation*); e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*).

Para resolver o problema de encontrar a densidade para o sistema de muitos elétrons interagentes, em 1965, Kohn e Sham [9] demonstraram que existe uma equivalência entre as densidades eletrônicas do sistema real e de um sistema modelo de elétrons não-interagentes submetidos ao potencial efetivo, V_{ef} . Dessa forma, obtém-se a densidade eletrônica desse sistema não-interagente e a correlacionamos com o sistema real. A densidade pode ser expressa em termos dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$ para um elétron, que são conhecidos com os orbitais de Kohn-Sham (KS),

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{A.29})$$

em que a soma é realizada para todos os N elétrons. Como não sabemos a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn apresentado acima (Eq. A.28), a energia será

$$E^{DFT} = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.30})$$

Além de expressarmos o funcional da energia em termos da densidade (Eq. (A.30)), podemos fazê-lo em termos dos orbitais de um elétron, devido á Eq. (A.29):

$$E^{DFT} = \min_{\psi_i(r)} E^{KS} \left[\{ \psi_i(r) \}, \{ \vec{R}_N \} \right] \quad (\text{A.31})$$

em que E^{KS} pode ser escrito como

$$E^{KS} = \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{r}) d^3r + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{A.32})$$

em que $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contém as energias de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Esse termo não é universal, dependendo portanto do sistema em questão, e sua forma funcional exata não é conhecida. Reescrevamos a Eq. (A.32), considerando o funcional de energia da seguinte forma:

$$E^{DFT} = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{A.33})$$

e usemos o princípio variacional, tomando a variação de $E[\rho(\mathbf{r})]$, com o vínculo da conservação da carga total do sistema

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$$

De acordo com nossa proposição Eq. (A.30), de que a energia deve ser um mínimo e tomando o vínculo acima, teremos:

$$\delta \left(E^{DFT}[\rho] - \lambda \left[\int \rho(r) d^3r - N \right] \right) = 0 \quad (\text{A.34})$$

que resulta em

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \frac{\delta V(r)}{\delta\rho} + V(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \lambda \right\} d^3r$$

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V(r) + v_{xc} - \lambda \right\} d^3r \quad (\text{A.35})$$

para o funcional dado por Eq. (A.33). $v_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca-correlação, dado por

$$v_{ex}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (\text{A.36})$$

Para uma variação arbitrária da densidade dada por Eq. (A.29), a solução da Eq.

(A.35) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula submetida ao potencial efetivo de Kohn-Sham (v^{KS}):

$$h^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \rightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{A.37})$$

ou

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{A.38})$$

Vemos das Eqs. (A.37) e (A.38) que v^{KS} depende da densidade ρ e esta, por sua vez, depende do potencial v^{KS} , devido à definição da densidade dada pela Eq. (A.29). Dessa forma, a solução da equação de Kohn-Sham se apresenta como um esquema autoconsistente, que pode ser resumido pelo fluxograma mostrado na Fig. ?? . Além dessa autoconsistência, temos que v_{KS} depende do potencial de troca-correlação v_{xc} (Eq. (A.36)). Todos os termos da Eq. (A.38) podem ser calculados de forma exata, exceto $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ obtido a partir de Eq. (A.36) para o qual a DFT não fornece uma forma explícita, demonstrando apenas que existe uma expressão universal para a energia de troca-correlação E_{xc}

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d^3r \quad (\text{A.39})$$

e é para a determinação desse termo que entram os métodos aproximados que serão discutidos a seguir: LDA e GGA.

Para obtermos o valor da energia total do sistema em função dos autovalores ε_i , faremos uso das equações de KS (A.37), de forma que multiplicando à esquerda da Eq. (A.38) por ψ_i^* , integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, teremos para função de onda normalizada ($\int \psi_i^*\psi_i d^3r = 1$):

$$\sum_i^N \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r' + V(\vec{r}) + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r})d^3r = \sum_i^N \int \varepsilon_i\psi_i^*\psi_i(\vec{r})d^3r \quad (\text{A.40})$$

que resulta em

$$T_0[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + \int v_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d^3r = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (\text{A.41})$$

Se compararmos a equação acima com o funcional de energia semelhante à Eq. (A.30):

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + T_0[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d^3r \quad (\text{A.42})$$

obteremos que a energia escrita em função dos autovalores ε_i será dada por:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + \int \rho(\vec{r})\{\varepsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}[\rho]\}d^3r \quad (\text{A.43})$$

A.3.1 Aproximação da Densidade Local

A base da LDA está em considerar a energia de troca-correlação E_{xc} para um sistema de densidade $\rho(\vec{r})$ como sendo a energia de troca-correlação para um gás de elétrons uniforme com a mesma densidade, que é conhecida de forma precisa. Ainda, ela supõe que a densidade $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades de \vec{r} , ou seja, a energia de troca-correlação de um elétron em um dado ponto depende da densidade eletrônica nesse ponto, em vez de depender da densidade eletrônica em todos os pontos do espaço. Dessa forma, a energia de troca-correlação será escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]d^3r \quad (\text{A.44})$$

e o potencial v_{xc}

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{d}{d\rho(\vec{r})} (\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{A.45})$$

Uma das sugestões para o cálculo da E_{xc} , é separar os termos de troca (que para o caso do gás homogêneo pode ser obtido facilmente) e de correlação, e assim teremos

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\{\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]\}d^3r \quad (\text{A.46})$$

Uma extensão da LDA para casos não restritos ou para sistemas de camadas abertas (ou seja, sistemas em que a configuração eletrônica apresenta elétrons não-emparelhados) leva à Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA, do inglês *Local Spin-Density Approximation*). Para incluir esse efeito, consideraremos a função do spin $\xi(\sigma)$, que pode ser escrita como de forma semelhante à Eq. (A.9). Assim, a Eq. (A.44) fica:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] d^3r \quad (\text{A.47})$$

em que uma correção análoga a Eq. (A.46) pode ser feita. Ainda, pode-se usar a distribuição de densidade de spin para descrever onde elétrons $\alpha(\uparrow)$ e $\beta(\downarrow)$ estão localizados em um dado sistema, ou seja, calcular a diferença $\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})$. Assim, em um sistema em que todos os elétrons estão emparelhados, a densidade de spin é zero em todos os pontos no espaço, enquanto que qualquer sistema que contenha elétrons desemparelhados irá mostrar regiões de densidade de spin não nulas. A integral da densidade de spin em todo o espaço

$$\int [\rho_\alpha - \rho_\beta] d^3r$$

fornece o número total de elétrons desemparelhados (por exemplo, zero para o estado singleto, um para o dubleto, dois para o tripleto, e assim por diante).

A.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Em sistemas que apresentam inomogeneidades significativas na densidade eletrônica ρ , métodos baseados na aproximação local da densidade (LDA e LSDA) não oferecem a precisão desejada (como ocorre para a maior parte das aplicações na química e na biologia), levando a erros de forma não sistemática, por exemplo, no comprimento e nas energias de ligação. Um avanço no sentido de resolver essas pendências que a LDA deixa consiste em introduzir a dependência com o gradiente da densidade $\rho(\vec{r})$ na expressão do funcional dado pela Eq. (A.44). Para um sistema de camada aberta, esse funcional pode ser genericamente escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d^3r \quad (\text{A.48})$$

Também no formalismo da GGA, o funcional E_{xc}^{GGA} é geralmente dividido em duas

partes, uma contendo os termos do funcional de troca E_x^{GGA} e a outra, do funcional de correlação E_c^{GGA} . No artigo de Filippi *et. al.* [10] é feita uma comparação entre funcionais de densidade exatos e aproximados para um modelo que pode ser resolvido exatamente, usando alguns dos funcionais mais utilizados.

Existem também os chamados funcionais híbridos, que são formados a partir de uma mistura de uma fração do termo de troca de Hartree-Fock no funcional de troca da DFT, a partir de dados experimentais para sistemas moleculares conhecidos, contendo parâmetros ajustáveis. O uso desses funcionais faz com que alguns autores questionem a DFT como sendo uma teoria de primeiros princípios ou *ab initio*. Para referência, podemos citar alguns dos funcionais mais conhecidos:

- **PBE** - baseado nos trabalhos de Perdew, Burke e Erzenhof [11, 12];
- **BLYP** - combinação do termo de troca desenvolvido por Becke [13] com o de correlação, por Lee-Yang-Parr [14];
- **BP86** - combinação do termo de troca de Becke [13] e o de correlação dado por Perdew [15];
- **B3LYP** - termo de troca exato desenvolvido por Becke [16];
- **PW91** - aproximação do gradiente generalizado desenvolvido por Perdew-Wang [17].

Embora o uso da GGA melhore consideravelmente a descrição de ligações (principalmente ligações de hidrogênio) quando comparado com a LDA sem que haja um aumento proibitivo do custo computacional, a descrição de ligações fracas (e.g. interações de van der Waals) permanece problemática.

A.4 Conjuntos de Bases

Nas seções anteriores, mostramos que os métodos aproximativos para solução do problema de um sistema multi-eletrônico e multi-nuclear levam a equações que são resolvidas de forma autoconsistente, Eqs. (A.17), (A.18), (A.37), (A.38) e Fig. ???. Uma lacuna, entretanto, ficou aberta até aqui, pois o processo autoconsistente reside também no fato de que os operadores (no caso do Hartree-Fock) e dos funcionais (no caso da DFT) apresentam dependência com a função de onda, de forma que a situação é de que para

construirmos esses operadores e funcionais para encontrarmos a função de onda, precisamos conhecê-la de antemão. A autoconsistência também serve, então, para otimizarmos a função de onda na medida em que se minimiza a energia, ou a densidade, no caso da DFT.

Em geral, supõe-se que a função de onda para um dado sistema apresente alguma simetria que possa facilitar os cálculos, de acordo com a simetria do próprio sistema. É desejável, principalmente, que se possa escolher a função de onda com parâmetros que sejam ajustáveis durante a autoconsistência. De acordo com cada metodologia, existem, por exemplo para a DFT, duas formas de se estimar a função de onda: (i) *Orbitais Numéricos*, em que se calcula previamente as funções de onda para os orbitais atômicos e os utiliza para construir os orbitais moleculares, e.g. construção da densidade a partir dos orbitais em Eq. (A.29); (ii) *Conjuntos de Bases*, em que as funções de onda $\psi_i(\vec{r})$ (ou os orbitais de Kohn-Sham) são expandidas em um conjunto de base $\phi_{ij}(\vec{r})$,

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_j \phi_{ij}(\vec{r}) \quad (\text{A.49})$$

A expansão acima deve ser, em princípio, realizada até o infinito, mas ela é sempre truncada, de forma que apenas um conjunto limitado de funções de base é usado. Uma das funções mais utilizadas em expansões desse tipo, são funções gaussianas, de forma que a expansão (A.49) será dada por:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_j e^{-\alpha_j r^2} \quad (\text{A.50})$$

A precisão do cálculo dada pela expansão para um determinado conjunto de base, e.g. a base gaussiana (A.50) depende do número de funções que são usadas para representar cada momentum angular atômico e do “espalhamento” da função gaussiana, dado pelo valor do expoente α (valores grandes/pequenos de α resultam em funções compactas/difusas). Várias notações são utilizadas para especificar um conjunto particular funções atômicas gaussianas, tais como o conjunto de base de valência dividida de Pople (e.g., 3-21G, 6-31G ou 6-311++G(2d;2p)) ou os conjuntos de base *N-zeta valência polarizada consistente-correlacionada* de Dunning (N = duplo, triplo, etc., e.g., cc-pVDZ, cc-pVTZ) dentre outros.

Outra forma de se determinar os orbitais de KS, está no conjunto de base obtido com a expansão em ondas planas (OP) para sistemas periódicos (cristais),

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G^{G_{\max}} G e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}, \quad (\text{A.51})$$

onde Ω é o volume da célula e G é o *momentum* de ondas. Conjuntos de bases de OP são denotadas por um valor de energia E_{cut} relacionado com o máximo valor de G da expansão (A.51).

As ondas planas, diferentemente das funções gaussianas, não são centralizadas nos átomos, mas se estendem por todo o espaço. De maneira a reduzir o grande número de ondas planas necessárias para encontrar uma descrição confiável dos orbitais de KS, os efeitos dos elétrons de caroço são usualmente descritos em termos de pseudopotenciais [18, 19, 20]. Com o uso de pseudopotenciais, as funções de onda são analisadas de forma diferente, em que os átomos são descritos por elétrons de valência ligados a um núcleo iônico e nesse formalismo é considerado que as propriedades de moléculas e sólidos são calculadas partindo do princípio que os núcleos iônicos não estão envolvidos em ligações químicas e não se modificam com mudanças estruturais.

De forma a contornar o fato de que o conjunto de base aumenta consideravelmente quando todos os elétrons são tratados explicitamente, a aproximação por pseudopotenciais substitui os elétrons de caroço e o potencial Coulombiano forte por um pseudopotencial fraco que atua em um conjunto de pseudo-funções de onda, e que podem ser representados por um número baixo de coeficientes de Fourier. Na realidade, pseudopotenciais são construídos de forma a reproduzir com alta fidelidade as propriedades de espalhamento do potencial iônico completo. De forma geral, os pseudopotenciais podem ser descritos na forma:

$$V_{NL} = \sum |lm\rangle V_l |lm\rangle \quad (\text{A.52})$$

onde $|lm\rangle$ são os harmônicos esféricos e V_l é o pseudopotencial para o momento angular l . Pseudopotenciais são usualmente classificados quanto à dureza, relacionado com o número de componentes de Fourier que são necessários para descrevê-los, de forma que quanto menor for esse número mais “macio” é considerado o pseudopotencial. De forma geral, espera-se que esse tipo de aproximação reproduzam a densidade de cargas associada com ligações químicas exatamente e, para isso é necessário que as funções de onda tanto pseudo quanto para todos os elétrons sejam idênticas a partir de um raio de corte (relacionado com o “tamanho” do núcleo iônico). Para isso é necessário que as integrais de amplitude quadrada das duas funções sejam as mesmas, ou seja, a norma da pseudo

função de onda seja conservada. Na linha contrária a essa abordagem, Vanderbilt [50] sugeriu um formalismo em que a condição de conservação da norma seja relaxada de forma a se obter pseudopotenciais bem mais macios. Nesse esquema, as pseudo funções de onda são permitidas de serem as mais macias possíveis, resultando em uma diminuição dramática nas energias de corte necessárias. Essas são basicamente as duas abordagens de pseudopotenciais que foram utilizadas nessa tese.

A precisão da DFT não depende, em princípio, do tipo de conjunto de base utilizado (gaussiana, ondas planas, ou qualquer outra), uma vez que a expansão é suficientemente completa para descrever as propriedades relevantes do sistema sob investigação.

Referências

- [1] SCHIFF, L. I. *Quantum Mechanics*. York, USA: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1949.
- [2] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *MODERN QUANTUM CHEMISTRY - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York, USA: DOVER PUBLICATIONS, INC., 1996. RepublicaÃ§Ã£o da 1a Ed., rev. New York: McGraw-Hill, 1989.
- [3] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
- [4] HELGAKER, T.; JØRGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular Electronic Structure Theory*. Chichester: John Wiley & Sons LTD, 2002.
- [5] MARTIN, R. M. *Electronic Structure - Basic Theory and Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [6] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim: Wiley - VCH, 2002.
- [7] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. 864B, 1964.
- [8] KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.
- [9] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. 1133A, 1965.
- [10] FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J.; TAUT, M. COMPARISON OF EXACT AND APPROXIMATE DENSITY FUNCTIONALS FOR AN EXACTLY SOLUBLE MODEL. *Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 2, p. 1290–1296, 1994.
- [11] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865, 1996.
- [12] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996). *Physical Review Letters*, v. 78, n. 7, p. 1396–1396, 1997.
- [13] BECKE, A. D. DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS OF MOLECULAR-BOND ENERGIES. *Journal of Chemical Physics*, v. 84, n. 8, p. 4524–4529, 1986.
- [14] LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

- [15] PERDEW, J. P. DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATION FOR THE CORRELATION-ENERGY OF THE INHOMOGENEOUS ELECTRON-GAS. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.
- [16] BECKE, A. D. A NEW MIXING OF HARTREE-FOCK AND LOCAL DENSITY-FUNCTIONAL THEORIES. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- [17] PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671, 1992.
- [18] PICKETT, W. E. PSEUDOPOTENTIAL METHODS IN CONDENSED MATTER APPLICATIONS. *Computer Physics Reports*, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989.
- [19] VANDERBILT, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990.
- [20] HAMANN, D. R.; SCHLUTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.

ANEXO B – Publicações

Sobre o tema desenvolvido nesta tese, foi submetido o seguinte trabalho para a revista *Journal of Chemical Physics*:

- MAIA JR., F. F.; FREIRE, V. N.; CAETANO, E. W. S.; Azevedo, D. L.; Sales, F. A. M.; ALBUQUERQUE, E. L. Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors.

Além deste, durante o curso de doutorado, publicamos os seguintes trabalhos pertencentes a outras linhas de pesquisas:

1. SANTOS, S. G.; SANTANA, J. V.; MAIA JR., F. F.; LEMOS, V.; FREIRE, V. N.; CAETANO, E. W. S.; CAVADA, B. S.; ALBUQUERQUE, E. L. Adsorption of Ascorbic Acid on the C-60 Fullerene. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 45, p. 14267–14272, 2008.
2. MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; COSTA, J. A. P. da; FREIRE, V. N. Band structure anisotropy effects on the ultrafast electron transport in 4H-SiC. *Solid State Communications*, v. 145, n. 7-8, p. 397–400, 2008.
3. CAETANO, E. W. S.; MAIA JR., F. F.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L.; MEDEIROS, S. K. Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si core-double-shell nanoparticles: Tuning light emission from infrared to ultraviolet. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 2, 2007.
4. MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; COSTA, J. A. P. da; FREIRE, V. N. High lattice temperature effects on the ultrafast electron transport in 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 5, 2007.
5. MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N. First-principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO₃ Vaterite. *Chemical Physics Letters*, v. 435, n. 1-3, p. 59–64, 2007.

6. MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N. Electronic and optical properties of CaCO₃ calcite, and excitons in Si@ CaCO₃ and CaCO₃@ SiO₂ core-shell quantum dots. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 40, n. 18, p. 5747–5752, 2007.
7. MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA JR., F. F.; SOUSA, J. S. de; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N. CaO first-principles electronic properties and MOS device simulation. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 40, n. 6, p. 1655–1658, 2007.
8. MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N. Structural, electronic, and optical properties of CaCO₃ aragonite. *Chemical Physics Letters*, v. 430, n. 4-6, p. 293–296, 2006.
9. MEDEIROS, S. K.; ALBUQUERQUE, E. L.; MAIA JR., F. F.; CAETANO, E. W. S.; FARIAS, G. A.; FREIRE, V. N.; CAVADA, B. S.; PESSATI, M. L.; PESSATI, T. L. P. Structural and optical properties of CaO. *Microelectronics Journal*, v. 36, n. 11, p. 1058–1061, 2005.

Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors

F. F. Maia Jr.

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA,

Campus Angicos, 59515-000 Angicos, RN, Brazil

V. N. Freire

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,

Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

E. W. S. Caetano*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza, CE, Brazil

D. L. Azevedo, F. A. M. Sales, and E. L. Albuquerque

Departamento de Biofísica e Farmacologia, UFRN, 59072-970 Natal, RN, Brazil

(Dated: November 22, 2010)

We present the structural, electronic and optical properties of anhydrous crystals of DNA nucleobases (guanine, adenine, cytosine and thymine) found after DFT (Density Functional Theory) calculations within the local density approximation (LDA), as well as experimental measurements of optical absorption for powders of these crystals. Guanine and cytosine (adenine and thymine) are predicted from the DFT simulations to be direct (indirect) band gap semiconductors, with experimentally estimated band gaps of 3.7 eV and 3.8 eV (3.5 eV and 4.0 eV), respectively. Calculations of the electronic effective masses at the band extremes suggest that these crystals behave like wide gap semiconductors for electrons moving along the nucleobases stacking direction, while the calculated electronic dielectric functions parallel and perpendicular to the stacking planes exhibit a high degree of anisotropy for all ACrs, except cytosine. The stacking of identical DNA bases in anhydrous crystals is directly responsible for their semiconductor character. On the other hand, the stacking of dissimilar DNA bases should not change radically the charge transport character of a hypothetical crystal formed from them. Such a reasoning can be extending to the stacking of several distinct nucleobases in any arrangement, which confers a semiconductor character to DNA strands.

* ewcaetano@gmail.com

I. INTRODUCTION

Guanine (G), adenine (A), cytosine (C), and thymine (T) nucleotide bases are the essential building blocks of DNA (deoxyribonucleic acid), which contains the genetic information used to build living cells. DNA strands are also promising candidates to fabricate molecular nanodevices, since they are stable polymers easy to replicate. Almost ten years after the elucidation of the helical DNA structure in the landmark work of Watson and Crick [1], where the coupling of nucleobases through hydrogen bonds and van der Waals forces has a fundamental role, Eley and Spivey [2] argued that $\pi - \pi$ interactions between stacked base pairs in double-stranded DNA could provide a pathway for rapid, one-dimensional charge separation. This early suggestion of the possibility of using DNA as a nanoscale conductor drove considerable research efforts, unfortunately without arriving to a definitive conclusion. As resumed by Gervasio *et al.* [3], recent experiments have provided contradictory results, with works suggesting that DNA is a highly conducting wire [4], a proximity induced superconductor [5], a semiconductor [6] or even an insulator [7, 8]. Notwithstanding that, it is believed that wet DNA is a charge carrier when its length is shorter than $\simeq 20 \text{ \AA}$ [8], while DNA helices longer than $\simeq 40 \text{ \AA}$ or in dry conditions are generally found to be insulator or wide gap semiconductors [9].

London dispersion forces originated from electron correlation in π stacking [10–17] and hydrogen bonding [18–20] of DNA nucleobases affect the structural, electronic, optical, and transport properties of DNA strands and derived nanostructures, being determinant to obtain the features required for technological applications. The DNA nucleobases were mainly studied in vacuum [10–20] and aqueous environments [13, 21–24], with few works being published on their crystals, some focusing on the structural, electronic, and transport properties of guanine hydrated crystals [25, 26] and another investigating the dielectric function of anhydrous DNA films [27]. Recently, a new generation of exchange-correlation functionals within the density functional theory (DFT) approach has been employed to provide an improved description of hydrogen bonding and van der Waals interactions in π -stacked DNA systems [28–31].

In vacuum, MP2/6-31G* *ab initio* calculations predict that the most stable stacked pair of DNA nucleobases is the G . . . G dimer, while the least stable is the T . . . T dimer [10], a result which was obtained considering a vertical separation between bases of $3.3 - 3.4 \text{ \AA}$ and which agrees with the $3.3 - 3.5 \text{ \AA}$ value observed in crystals of DNA constituents [32] and in high-resolved oligonucleotide crystals [33]. The orientational dependence of the stacking energy is dominated by twist and rise contributions [10, 14]. DFT calculations for guanine dimers in a supercell revealed that dimers connected by hydrogen bonds have dispersionless bands, which is not good for electronic transport, while stacked dimers have dispersive bands originated from $\pi - \pi$ interactions (dispersive bands create channels for charge migration) [11]. Band

transport may also be partially responsible for the charge mobility in nucleotide aggregates characterized by a large base-base superposition. This mechanism is probably complemented by a hopping mechanism connecting spatially different regions where such base superposition occurs [11]. The *ab initio* Hartree-Fock crystal orbital method with a basis of atomic orbitals was employed by Ladik *et al* [13] to study the electronic structure of stackings made from the four DNA nucleobases. For the valence bands, thymine and guanine (adenine and cytosine) stackings exhibited the widest (narrowest) band widths, favoring (unfavoring) the band transport of holes. For the conduction bands the picture is somewhat different, with the band widths of guanine and cytosine (adenine and thymine) stackings being the largest (smallest), aiding (opposing) the band transport of electrons. The DFT estimated energy gap of stacked guanine nucleobases is 7.20 eV, larger than the gap of stacked adenine nucleobases (6.87 eV), but smaller than the gaps for cytosine and thymine (both equal to 7.41 eV) [13].

Sugar-phosphate chains, water structures and counterions contribute to enhance DNA structural stability, and promote the formation of energy levels inside the energy gap of stacked nucleobases which strongly affect DNA electronic, optical, and charge transport properties [13, 21–24]. DFT calculations within the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation energy using the BLYP functional were performed for A-type DNA with 11 base pairs and B-type DNA with 10 base pairs [34]. The geometries of the A- and B-DNA crystals used in these computations were estimated through classical molecular mechanics/molecular dynamics. The electronic band structures of A-DNA showed valence (conduction) band widths of 0.081 eV for the Poly(dG)·Poly(dC) configuration and 0.244 eV for Poly(dA)·Poly(dT) (0.771 eV for Poly(dG)·Poly(dC) and 0.779 eV for Poly(dA)·Poly(dT)) [34]. In the case of B-type DNA with 10 base pairs, the widths of the valence and conduction bands were estimated as 0.045 eV (0.421 eV) and 0.120 eV (0.143 eV), respectively, for Poly(dA)·Poly(dT) (Poly(dG)·Poly(dC)) strands. The calculated energy gaps were 1.249 eV (A-Poly(dA)·Poly(dT)), 0.824 eV (A-Poly(dG)·Poly(dC)), 2.743 eV (B-Poly(dA)·Poly(dT)), and 1.448 eV (B-Poly(dG)·Poly(dC)) [34]. On the other hand, other first principles studies suggest that significant charge transport in van der Waals bonded layered guanine monohydrated crystals is possible along the stacking direction [25, 26] due to a dispersive band energy along the $\pi - \pi$ stacking axis with predicted valence band width of 0.83 eV and a direct gap of 2.73 eV, much smaller than the 3.90 eV HOMO-LUMO energy gap of the gas-phase guanine molecule. Finally, spectroscopic ellipsometry measurements were performed using synchrotron radiation to obtain the dielectric functions of G, A, C, T films grown on hydrogen terminated Si(111) surfaces under ultra-high vacuum conditions. Guanine and adenine films exhibited strong optical anisotropy, with the ordinary (\perp [111]) component of the dielectric function being larger compared to the extraordinary (\parallel [111]) component, while cytosine and thymine

dielectric functions were shown to be isotropic [27].

Although the crystal structures of anhydrous thymine [35, 36] and cytosine [37, 38] were determined several years ago, it is remarkable that the crystal structures of anhydrous guanine and adenine were not obtained until recently due to the lack of good quality crystals [39, 40]. In this work, we use the published crystallographic data for anhydrous DNA nucleobase crystals (ACrs): guanine, adenine, cytosine and thymine, to carry out, using DFT computations, a comparative study of their structural, electronic, and optical properties, obtaining for the first time the effective masses of electrons and holes along directions parallel and perpendicular to the π -stacking planes. In fact, considering that the carrier effective masses could be very useful to model the carrier transport in DNA-based films and nanostructures, it is surprising to note the absence in the literature of any estimates on their values for crystals of DNA nucleobases. Our computations also allowed us to predict the nature of the energy band gaps of the four DNA nucleobase ACrs (if they are direct or indirect). Experimental measurements of optical absorption for each ACr were also performed and allowed us to obtain estimates of their band gaps, showing that they resemble wide gap semiconductors. Finally, the dielectric function of each crystal was obtained for different polarization planes of incident radiation and compared with available experimental data.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

Anhydrous guanine crystals are monoclinic with space group $P2_1/c$ [39], four $C_5H_5N_5O$ molecules per unit cell, and molecular stacking along (102) planes. The anhydrous adenine crystals, on the other hand, are monoclinic with eight $C_5H_5N_5$ molecules per unit cell, space group $P2_1/c$ [40] and $(10-1)$ stacking planes. The anhydrous cytosine crystals are orthorhombic with four $C_4H_5N_3O$ formulae in each unit cell, space group $P2_12_12_1$ [37, 38], and two intercalated stacking planes which are symmetrically equivalent: (201) and (-201) . Finally, anhydrous thymine crystals have four $C_5H_6N_6O_2$ molecules in each unit cell, being monoclinic with space group $P2_1/c$ [35, 36] and (-101) stacking planes. Guanine and adenine molecules appear twisted along the stacking direction, cytosine molecules are slided and the thymine molecules are slided and shifted, as shown in the top part of Fig. 1. The orientation of the stacked bases in these crystals has an important role on their physical properties [14].

The computational simulations of the present work were performed using the CASTEP code [41, 42], which is based in the DFT approach [43, 44]. The LDA exchange-correlation potential developed by Ceperley and Alder [45] and parametrized by Perdew and Zunger [46] was adopted as well. With respect to our choice of functional, a note of caution must be made: in anhydrous DNA bases crystals, van der Waals interactions along the molecular stacking

axis and hydrogen bonding between molecules in the same stacking plane are relevant to explain their structural features, and it is well known that pure DFT methods are unable to give a good description of dispersive forces [28–31]. Besides, the LDA approximation is not the best option to provide an accurate account of hydrogen bonds. However, some DFT studies of layered crystals such as graphite as well as guanine hydrated crystals [25, 47, 48] have shown that the local density approximation (LDA) gives reasonable values for atomic distances, notwithstanding the limitations of this functional. This and the relatively low cost of LDA computations have motivated us to adopt LDA instead of more sophisticated (and computationally expensive) means.

Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials were used to describe the core electronic states of each atomic species [49], and the Kohn-Sham orbitals were evaluated using a plane wave basis set with a converged energy cutoff of 610 eV. Each unit cell was relaxed to attain a total energy minimum allowing for lattice parameter and atomic position adjustments. Convergence thresholds selected for all geometry optimizations were: total energy variation smaller than 0.10×10^{-4} eV/atom, maximum force per atom smaller than 0.03 eV/Å, maximum displacement smaller than 0.001 Å, and maximum stress component smaller than 0.05 GPa. A two steps convergence tolerance window was employed, and the optimization method used the BFGS minimizer [50]. The basis set quality was kept fixed throughout unit cell volume changes. The self-consistent field steps have taken into account tolerances of 0.1×10^{-5} eV/atom for total energy and 0.4979×10^{-6} eV for the electronic eigenenergies. From the valence band (VB) and conduction band (CB) curves at their critical points (maxima for VB and minima for CB) we have estimated the effective masses for electrons and holes for the anhydrous DNA bases crystals as follows: first, we take a band curve starting at some extremum in reciprocal space along a \mathbf{k} direction of interest, and perform a parabolic fitting of this curve, which allows the determination of the corresponding effective mass through the relation $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. For the band structure computations, paths formed from a set of high symmetry points in the first Brillouin zone were chosen, as shown in Fig. 2. However, we present here only the band structures near the valence band maxima.

Nucleobase powders (guanine 98% (G11950), adenine 99% (A8626), cytosine 99% (C3506), thymine 99% (T0376)) were purchased from sigma-Aldrich and used with no further purification and mixed with KBr to form pellets. Experimental measurements of the UV absorption spectra for the anhydrous crystals were carried out on these pellets using a Varian Cary 5000 UV-visible NIR spectrophotometer, equipped with solid sample holders. The absorption spectrum of the samples was recorded in the wavelength range between 200 and 800 nm (50000 - 12500 cm^{-1}). The optical absorption measurements were accomplished by transmittance and the background removal was accomplished by comparison with the absorption spectrum of a KBr pellet. Baseline corrections were made when necessary.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Geometry optimization

From the LDA-DFT calculations, we have obtained the following formation energies for the anhydrous DNA base crystals: -60.5 kcal/mol for guanine, -42.8 kcal/mol for adenine, -47.6 kcal/mol for cytosine and -39.4 kcal/mol for thymine, which suggests that the stability of these crystals obeys the sequence $G > C > A > T$. This must be put in contrast with the result of Šponer *et al.* [10, 12] for guanine, adenine, cytosine and uracil stacked dimers, which predicts a G . . . G dimer as the most stable stacked DNA base pair in vacuum. Moreover, stacked adenine dimers have slightly larger binding energy in comparison with stacked cytosine dimers [12], while our results point that anhydrous cytosine crystals rank in second place of stability in comparison with the other crystals of DNA nucleobases (references [10, 12] have not dealt with thymine).

The calculated lattice parameters of the ACrs are shown in Table I together with experimental data. In order to perform an analysis of these results, we define here the relative difference between theory (LDA) and experiment (Exp) for a given parameter X , $\Delta(\text{LDA-Exp}) = 100 \times (X_{\text{LDA}} - X_{\text{Exp}}) / (X_{\text{Exp}})$. It is usual for LDA computations to predict lattice parameters smaller (in comparison with Exp) by about 5% for organic crystals [51], and the figures presented in this work follow this trend. The guanine crystal has the smaller values for $\Delta(\text{LDA-Exp})$, with LDA lattice parameters being at worst 2.9% smaller (for the a length) than the measured value. In the case of adenine, $\Delta(\text{LDA-Exp})$ is more pronounced for the c length, which has a computed value $\Delta(\text{LDA-Exp})$ of approximately -6.5%. For cytosine, the most pronounced difference between LDA and experiment is approximately -5.5% along c , while thymine presents the worst figures, with $\Delta(\text{LDA-Exp})$ of -16.9% for the a parameter (a result due to the LDA overestimation of the interaction energy between thymine molecules along a direction where van der Waals forces are dominant). Also for thymine, one observe that the c parameter predicted by the LDA computations is about 2.5% larger than the experimental value, in contrast with the typical overbind trend observed for this exchange-correlation functional.

The β angle for guanine, adenine and thymine (cytosine is orthorhombic) exhibit $\Delta(\text{LDA-Exp})$ variations of 0.5%, -0.7%, and -7.6%, respectively (again, the worst figures are for thymine), while the unit cell volume V has $\Delta(\text{LDA-Exp})$ of -7.3% for guanine, -12% for adenine, -11% for cytosine and -14% for thymine. The distance between stacking planes d for each crystal has $\Delta(\text{LDA-Exp})$ of -2.3% for guanine, -6.3% for adenine and thymine (both have practically the same value of d), and -6.4% for cytosine. The calculated d values are in general smaller than the 3.29-3.30 Å interplanar

spacing between stacked G, A, C, T dimers of < 100 nm thick films grown on hydrogen terminated Si(111) surfaces under ultra-high vacuum conditions [27] and the 3.15 \AA in LDA and 3.64 \AA in GGA calculated intermolecular plane spacings of monohydrated guanine crystals [25], whose experimental value is 3.30 \AA [52]. Furthermore, they are practically in the range defined by the average interplanar distance of 2.56 \AA and 3.38 \AA in A- and B-type DNA, respectively [34]. Thus, the role of interplanar base coupling in anhydrous crystals of DNA bases on their physical properties is as relevant as in the case of stacked DNA bases, non-relaxed thick nanofilms of DNA bases, and *A,B*-DNA strands.

B. Band structures

In the middle of Fig.3 one can see a set of closeups of the ACrs electronic band structures near their valence band extremes. Two directions in reciprocal space were chosen to plot these closeups: parallel (\parallel) and perpendicular (\perp) to the plane define by a nucleobase in an unit cell. The parallel directions were selected to be along some specific hydrogen bonds: N7-H...O6 for guanine (atomic numbering following reference [39]), N9-H...N3 for adenine (atomic numbering of [40]), N4-H4...O2 for cytosine (atomic numbering of [37]), and N3-H...O1 for thymine (atomic numbering of [36]). Table II presents the energy gaps obtained from the LDA calculations. Guanine and cytosine have direct band gaps, a $B \rightarrow B$ transition for the G crystal, and a $\Gamma \rightarrow \Gamma$ transition for the C crystal. Adenine has its main band gap from a maximum at the valence band, very near to the Z point, to its conduction band minimum at the Γ point (not shown in Fig. 3), while thymine has its valence band maximum at the B point and conduction band minimum in a point in reciprocal space situated along the $\Gamma - -D$ direction (not shown in Fig. 3 and denoted here using the greek letter α), both crystals being indirect band gap materials. The main contributions for the uppermost valence bands for guanine, adenine and cytosine originate from N 2p orbitals, while for thymine, the electronic states at the top of the valence band are formed mainly from C 2p states. All nucleobases have the bottom of the conduction band formed mainly from C 2p states, with small contributions from H 1s orbitals.

Table II presents the LDA band gaps for the nucleobase crystals, together with the results of three sets of experimental results. It is necessary to remember that, as Kohn-Sham eigenvalues do not give correct excitation energies [53, 54], DFT exchange-correlation functionals predict band gaps very different from experimental values. The LDA exchange-correlation functional tends to underestimate the main gap of semiconductors and insulators by about 40%. However, some papers suggest that a rigid shift in the LDA conduction bands is just enough to provide a reasonable agreement with the more sophisticated quasi-particle GW approximation [53, 55–57]. Thus, we believe that our band

gap analysis is meaningful, specially regarding the shape of band curves (and effective masses). The ACrs ordered by increasing band gap, according with the LDA calculations, are $G < A < C < T$, ranging from 2.68 eV (guanine) to 3.32 eV (thymine). Thymine and cytosine have very close band gaps, with a difference of only 20 meV.

X-ray absorption and soft X-ray emission spectroscopy of the DNA nucleobases powders were performed by MacNaughton *et al.* [58], being obtained a HOMO-LUMO energy gap of 2.6 eV for guanine, 3.6 eV for cytosine, 4.7 eV for adenine, and 5.2 eV for thymine, leading to a $G < C < A < T$ ordering of increasing band gaps for the ACrs, which agrees with the LDA calculations for the lowest and highest band gap crystals, guanine and thymine, respectively, but with a change of order for cytosine and adenine. On the other hand, a survey of experimental measurements of DNA nucleobase films performed by Silaghi *et al.* [27] points to an energy gap of guanine in the 4.31-4.59 eV range, cytosine in the 4.40-4.70 eV range, adenine in the 4.45-4.63 eV range, and thymine in the 4.5-4.8 eV range. As the energy ranges obtained for these films are overlapped, it is not possible to present a list of crystals ordered by band gaps.

The absorption spectra of the anhydrous nucleobase crystal powders obtained in this work are shown in Fig. 4. One can see that all ACrs present two broad maxima in the energy range between about 4 and 6 eV, with sharpest onset for guanine and thymine, both predicted to be direct band gap crystals from the LDA calculations, while adenine and cytosine have smoother absorption onsets, which suggest indirect band gaps (in agreement with the LDA results). In order to estimate the energy gaps from absorption experiments, one must perform a linear fitting of the square (square root) of the absorption coefficient near the absorption onset for direct (indirect) band gap materials [59]. The values obtained from this interpolation (also shown in Table II) are, in increasing order: 3.5 eV for adenine, 3.7 eV for guanine, 3.8 eV for cytosine, and 4.0 eV for thymine ($A < G < C < T$). Comparing this result with the LDA computations, we see a reversal in the ordering of guanine and adenine. All experimental and theoretical data, however, are consistent in pointing that thymine is the largest band gap ACr. LDA gaps are always smaller than the optical absorption estimates (as expected), by 1 eV, at most, for guanine. We must note the gap value of [58] for guanine is slightly smaller than the LDA prediction, and much smaller than the values from optical absorption and the energy range proposed by Silaghi *et al.* [27].

Tight-binding transport models depend on the interaction of adjacent orbitals and the resulting band dispersion. In this approach, the description of band transport along DNA nucleobase stackings must take into account the bandwidth of the valence and conduction bands near the respective band extremes [25]. Figure 3 presents, at its bottom part, the valence (ΔV) and conduction (ΔC) bandwidths, calculated for the uppermost and lowermost overlapping valence

and conduction bands, respectively. Nevertheless, an adequate description of the charge transport, even for organic crystals, can be also given through the effective mass approximation [60]. Indeed, there is a relationship between effective mass (m) and bandwidth (ΔE): the larger the first, smaller the later (effective mass is inversely proportional to band curvature and, therefore, to band dispersion). Starting from the conduction band minimum along a direction parallel to the plain of each nucleobase, we have calculated the smallest electron effective mass for thymine (3.8 units of the free electron mass, m_0) and the largest for adenine ($> 40m_0$). All in all, it seems that the hopping of electrons along hydrogen bonds is very small for anhydrous crystals of guanine, adenine and cytosine. In the perpendicular direction (along the π -stacking axis), however, all nucleobase crystals exhibit electron effective masses in the range 4.0–6.3 m_0 , signaling the possibility of semiconducting electronic transport in stacked nucleobases (for comparison, doped SrTiO₃ can achieve electronic effective masses as high as 7.7 m_0 [61]). Hole transport along the parallel direction involves very large effective masses for guanine, adenine and cytosine, while thymine has the smallest hole mass for hopping across hydrogen bonds: 6.9 m_0 . For the perpendicular effective mass, this situation is reversed, with guanine, adenine and cytosine exhibiting hole effective masses in the 3.5-4.0 m_0 range while thymine has an effective mass of 15 m_0 . In general, one can presume from the results here presented that stacked nucleobases in anhydrous crystals (and possibly for linear chains) behave like wide gap semiconductors for electrons moving along the stacking direction, while the hole transport is somewhat limited in stackings involving thymine nucleobases.

The stacking of identical DNA bases in anhydrous crystals is directly responsible for their semiconductor character. On the other hand, the stacking of dissimilar DNA bases will not change radically the charge transport character of a hypothetical crystal formed from them. By extending this reasoning to three, four, etc. stacking of any arrangement of DNA bases, we can conclude that it is mainly the stacking of DNA bases that confers a semiconductor character to DNA strands, a remarkable result. Deviations from the semiconductor character can be assigned to the influence of sugar-phosphate chains, water structures as well as counterions [9]. A direct band gap of 2.73 eV was obtained for monohydrated guanine crystals through LDA first-principles calculations [25, 26], a little higher than the direct band gap of 2.68 eV we have obtained for anhydrous guanine crystals. In this case, we can not suggest yet that water molecules contribute to increase the energy gap because details on the calculations procedures and figures, as well as the different softwares employed by us and Ortman *et al.* [25, 26] can change easily the estimated value of the band gap of monohydrated guanine crystals. However, our study points that a sound picture of the role of water can be achieved by comparing the structural, electronic and optical properties of monohydrated and anhydrous crystals of DNA nucleobases through the same computational methodology, a work already being undertaken by the authors.

IV. DIELECTRIC FUNCTION

Figure 5 depicts the complex dielectric function for the ACrs for incident light with distinct polarizations, the real part (ϵ_1) being calculated from the imaginary part (ϵ_2) via the Kramers-Kronig relationship [62, 63]. The work of Lebègue *et al.* [64] suggests that LDA dielectric functions, in comparison with more sophisticated methods, differ mainly by a scaling factor plus some energy shift. For guanine, there is a very pronounced anisotropy for both ϵ_1 and ϵ_2 along the polarization planes 010 (parallel to the plane of a guanine molecule), 102 (perpendicular), and $1\bar{2}\bar{8}$ (which contains the N7-H...O6 hydrogen bond). For adenine, the dielectric function components for light polarized along the parallel (010) and perpendicular ($10\bar{1}$) molecular planes are very anisotropic as well, with the perpendicular components exhibiting very small variation as the energy increases (thus, optical absorption for light polarized along the $10\bar{1}$ plane must be very small). The cytosine crystal dielectric function components, on the other hand, are practically the same for light polarized along the parallel (911, containing the N4-H...O2 hydrogen bond) and perpendicular ($20\bar{1}$) molecular planes. Finally, the thymine crystals show a pronounced anisotropy for the dielectric function components when one compares the cases where the incident light is polarized parallel (010) and perpendicular (101) to the molecular plane, and parallel to the $5\bar{5}2$ plane (which contains the N3-H...O1 hydrogen bond).

V. CONCLUSIONS

In summary, we have performed DFT calculations to obtain optimized geometries for the anhydrous crystals of the four DNA nucleobases, guanine (G), adenine (A), cytosine (C) and thymine (T) using the local density approximation (LDA) for the exchange-correlation functional, and have estimated the band gaps of these crystals from optical absorption measurements. The LDA optimized crystals have lattice parameters smaller than experimental values, with the smallest (b parameter, -1.7%) and largest (a parameter, $\approx -17\%$, resulting from the LDA overestimation of the interaction along a direction where van der Waals forces are preponderant) differences observed for the thymine crystal. The distance between molecular planes d is 2.3% smaller than experiment for guanine and 6.4% smaller for cytosine. The difference between experimental data and the optimized unit cell volumes increases in this order: G < C < A < T. This same ordering is followed by the formation energies of the crystals, suggesting that guanine is the most stable structure, while thymine is the less stable. Analysis of the electronic band structures of the ACrs revealed that guanine and cytosine are direct band gap materials, while adenine and cytosine have indirect band gaps.

LDA figures for the energy gaps are smaller than experimental values, as expected, and the gaps estimated from the optical absorption measurements presented in this work are in general smaller than experimental data available in the literature (except for guanine). The LDA ordering of increasing band gaps is $G < A < C < T$, while the ordering obtained from the optical absorption measurements is $A < G < C < T$. Band dispersions, which are crucial to model the electronic transport using the tight-binding approach, are related with the effective masses, which were also calculated in this work. For electrons and holes moving along selected hydrogen bonds (parallel to the molecular plane of a given nucleobase), effective masses are in general large, exception made to thymine. When the same electrons move along the π -stacking axis, however, effective masses stay between 4.0 and 6.3 free electron masses (m_0), which suggests that stackings of nucleobases behave like wide gap semiconductors for electrons. The transport of holes is also favored for nucleobase stackings without thymine. Finally, the complex dielectric function was calculated for each ACr, and a very pronounced anisotropy was observed for polarized incident light in the cases of guanine, adenine, and thymine, but not for cytosine.

Acknowledgements

E.L.A. and V.N.F. are senior researchers from the Brazilian National Research Council (CNPq), and would like to acknowledge the financial support received during the development of this work from the Brazilian Research Agencies CAPES-PROCAD and Rede Nanobiotec, CNPq-INCT-Nano(Bio)Simes project 573925/2008-9, and FAPERN-CNPq (Pronex). E.W.S.C. received financial support from CNPq projects 304338/2007-9 and 482051/2007-8.

-
- [1] J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature (London)* **171**, 964 (1953).
 - [2] D. D. Eley, D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 411 (1962).
 - [3] F. L. Gervasio, A. Laio, M. Parrinello, M. Boero, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 158103 (2005).
 - [4] R. Holmlim, P. Dandliker, and J. Barton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2714 (1997).
 - [5] A. Y. Kasumov *et al.*, *Science* **291**, 280 (2001).
 - [6] D. Porath, A. Bezryadin, S. deVries, and C. Dekker, *Nature (London)* **403**, 635 (2000).
 - [7] P. J. de Pablo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4992 (2000).
 - [8] C. Gomez-Navarro *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 8484 (2002).
 - [9] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. .P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 195 (2004).
 - [10] J. Šponer, J. Leszczyński, P. Hobza, *J. Phys. Chem.* **100**, 5590 (1996).
 - [11] R. Di Felice, A. Calzolari, E. Molinari, A. Garbesi, *Phys. Rev. B* **65**, 045104 (2001).

- [12] J. Šponer, K. E. Riley, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2595 (2008).
- [13] J. Ladik, A. Bendem F. Bogár, *J. Chem. Phys.* **128**, 105101 (2008).
- [14] Z. Czyżnikowska, *J. Mol. Struct.* **895**, 161 (2009).
- [15] A. Calzolari, R. Di Felice, E. Molinari, *Sol. Stat. Commun.* **131**, 557 (2004).
- [16] A. Robertazzi, J. A. Platts, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3992 (2006).
- [17] V. R. Cooper, T. Thonhauser, A. Puzder, E. Schröder, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1304 (2008).
- [18] C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snidjers, E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4117 (2000).
- [19] A. Sadowska-Aleksiejew, J. Rak, A. A. Voityuk, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 546 (2006).
- [20] Y. Mo, *J. Mol. Model.* **12**, 665 (2006).
- [21] F. L. Gervasio, P. Carloni, M. Parinello, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 108102 (2002).
- [22] A. Hübsch, R.G.Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 178102 (2005).
- [23] R.N. Barnett, C.L. Cleveland, U. Landman, E. Boone, S. Kanvah, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3225 (2003).
- [24] M. Kabeláč, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 903 (2007).
- [25] F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1540 (2008).
- [26] F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, *J. Phys. Chem. B* **113**, 7367 (2009).
- [27] S. D. Silaghi, M. Friedrich, C. Cobet, N. Esser, W. Braun, D. R. T. Zahn, *phys. stat. sol. (b)* **242**, 3047 (2005).
- [28] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2701 (2005).
- [29] T. Van Der Wijst, C. F. Guerra, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 415 (2006).
- [30] V. R. Cooper, T. Tronhauser, D. C. Langreth, *J. Chem. Phys.* **128**, 204102 (2008).
- [31] P. L. Silvestrelli, *J. Phys. Chem. A* **113**, 5224 (2009).
- [32] C. E. Bugg, J. M. Thomas, M. Sundaralingam, S. T. Rao, *Biopolymers* **10**, 175 (1971).
- [33] J. Šponer, J. Kypr, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **11**, 277 (1993).
- [34] M. Taniguchi, T. Kawai, *Phys. Rev. E* **70**, 011913 (2004).
- [35] K. Ozeki, N. Sakabe, J. Tanaka, *Acta Crystallogr. B* **25**, 1038 (1969).
- [36] G. Portalone, L. Bencivenni, M. Colapietro, A. Pieretti, F. Ramondo, *Acta Chem. Scand.* **53**, 57 (1999).
- [37] R. J. McClure, B. M. Craven, *Acta Crystallogr. B* **29**, 1234 (1973).
- [38] D. L. Barker, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **17**, 1581 (1964).
- [39] K. Guille, W. Clegg, *Acta Cryst.* **C62**, o515 (2006).
- [40] S. Mahapatra, S. K. Nayak, S. J. Prathapa, T. N. Guru Row, *Crys. Growth Design* **8**, 1223 (2008).
- [41] M.C. Payne, M. P. Peter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [42] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys: Cond. Matter* **14**,

2717 (2002).

- [43] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [44] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [45] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [46] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [47] F. Ortmann, W.G. Schmidt, F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. **95**, 186101 (2005).
- [48] F. Ortmann, F. Bechstedt, W.G. Schmidt, Phys. Rev. B **73**, 205101 (2006).
- [49] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [50] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, M. L. Cohen, J. Comput. Phys. **131**, 233 (1997).
- [51] K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **69**, 075211 (2004).
- [52] U. Thewalt, C.E. Bugg, R.E. Marsh, Acta Crystallogr. B **27**, 2358 (1971).
- [53] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, Phys. Rev. B **37** (1988) 10159.
- [54] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1884.
- [55] Z. H. Levine, D. C. Allan, Phys. Rev. B **43** (1991) 4187.
- [56] U. Schönberger, F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **52** (1995) 8788.
- [57] S. Q. Wang, H. Q. Ye, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) L197.
- [58] J. MacNaughton, A. Moewes, E. Z. Kurmaev, J. Phys. Chem B **109**, 7749 (2005).
- [59] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press (2001).
- [60] K. Hummer, C. Ambrosh-Draxl, Phys. Rev. B **72**, 205205 (2005).
- [61] W. Wunderlich, H. Ohta, K. Koumoto, Physica B **404**, 2202 (2009).
- [62] H. A. Kramers, Atti del Congresso Internazionale dei Fisici **2**, 545 (Zanichelli, Bologna, 1927).
- [63] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12** (1926) 547.
- [64] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, Phys. Rev. B **72** (2005) 085103.

TABLE I. Calculated lattice parameters a , b , c , β angle, unit cell volume V , and distance between successive stacked molecular planes d for the guanine, adenine, cytosine, and thymine anhydrous crystals. The experimental values are indicated between parentheses and were obtained from: guanine, ref. [39]; adenine, ref. [40], cytosine, refs. [37, 38], and thymine, refs. [35, 36].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)	V (Å ³)	d (Å)
G	3.45 (3.55)	9.46 (9.69)	16.03 (16.35)	96.23 (95.75)	519.01 (560.08)	2.53 (2.59)
A	7.66 (7.89)	21.52 (22.24)	6.97 (7.45)	112.44 (113.19)	1057.86 (1201.57)	2.99 (3.19)
C	12.60 (13.04)	9.24 (9.50)	3.60 (3.81)	-	419.01 (472.42)	3.21 (3.43)
T	10.70 (12.87)	6.71 (6.83)	6.87 (6.70)	97.00 (105.00)	489.88 (568.88)	2.99 (3.19)

TABLE II. Anhydrous crystals of DNA nucleobases: LDA and experimental energy gaps E_g with corresponding valence band \rightarrow conduction band transition assigned, and effective masses of electrons and holes along directions parallel and perpendicular to the stacking planes (in units of the free electron mass m_0).

	E_g	E_g	Transition (LDA)	m_e		m_h	
	(LDA, eV)	(Exp, eV)		\parallel	\perp	\parallel	\perp
		3.7 ^a					
G	2.68	2.6 ^b	B \rightarrow B	11.5	4.0	9.2	4.0
		4.3-4.6 ^c					
		3.5 ^a					
A	2.83	4.7 ^b	\approx Z \rightarrow Γ	> 40	5.4	> 40	3.8
		4.5-4.6 ^c					
		3.8 ^a					
C	3.30	3.6 ^b	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	> 20	5.8	12	3.5
		4.4-4.7 ^c					
		4.0 ^a					
T	3.32	5.2 ^b	B \rightarrow α	3.8	6.3	6.9	15
		4.5-4.8 ^c					

^a This Work.

^b Reference [58]

^c Reference [27]

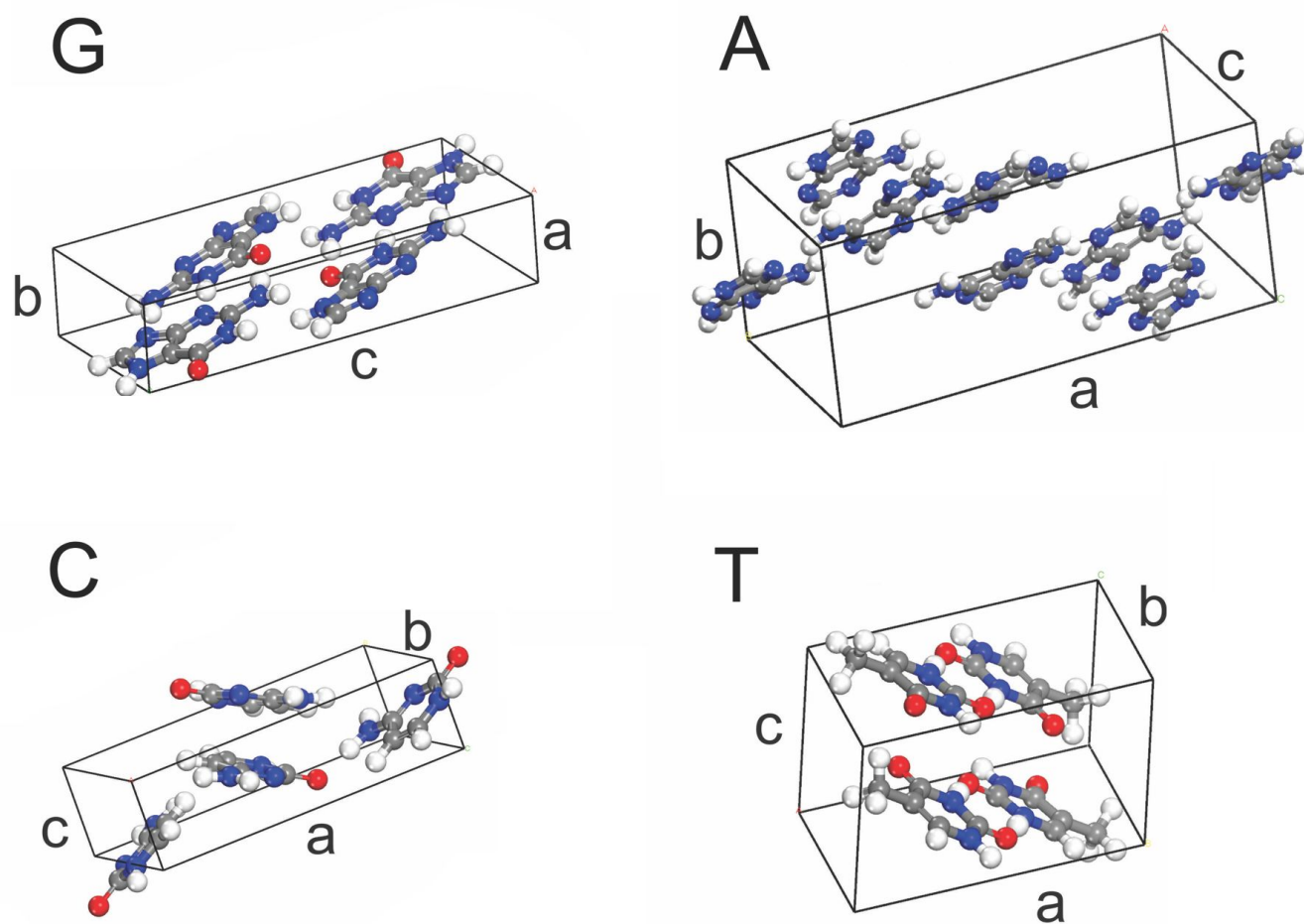


FIG. 1. Unit cells of the guanine, adenine, cytosine, and thymine anhydrous crystals.

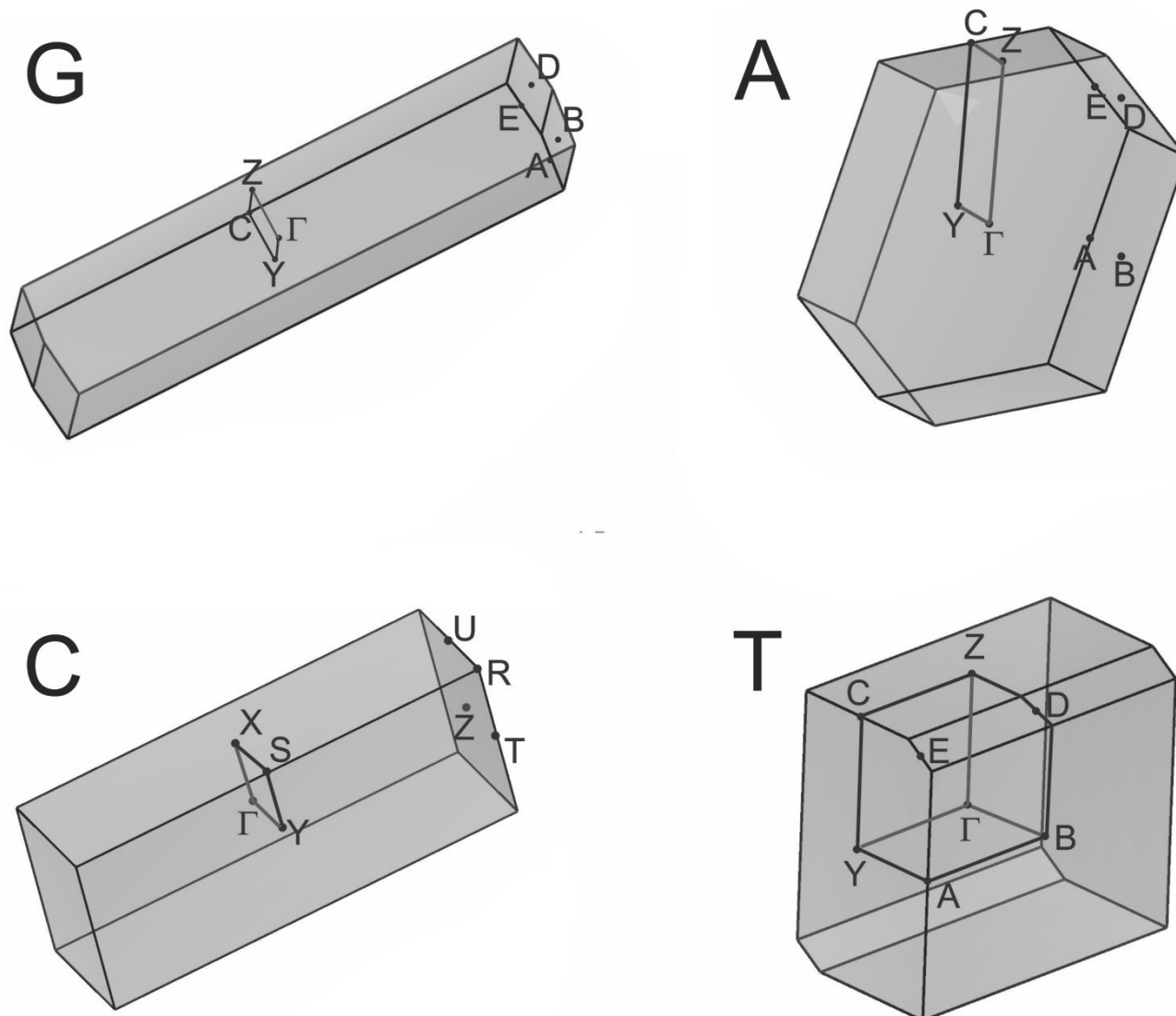


FIG. 2. First Brillouin zones of guanine, adenine, cytosine, and thymine crystals. High-symmetry points are shown.

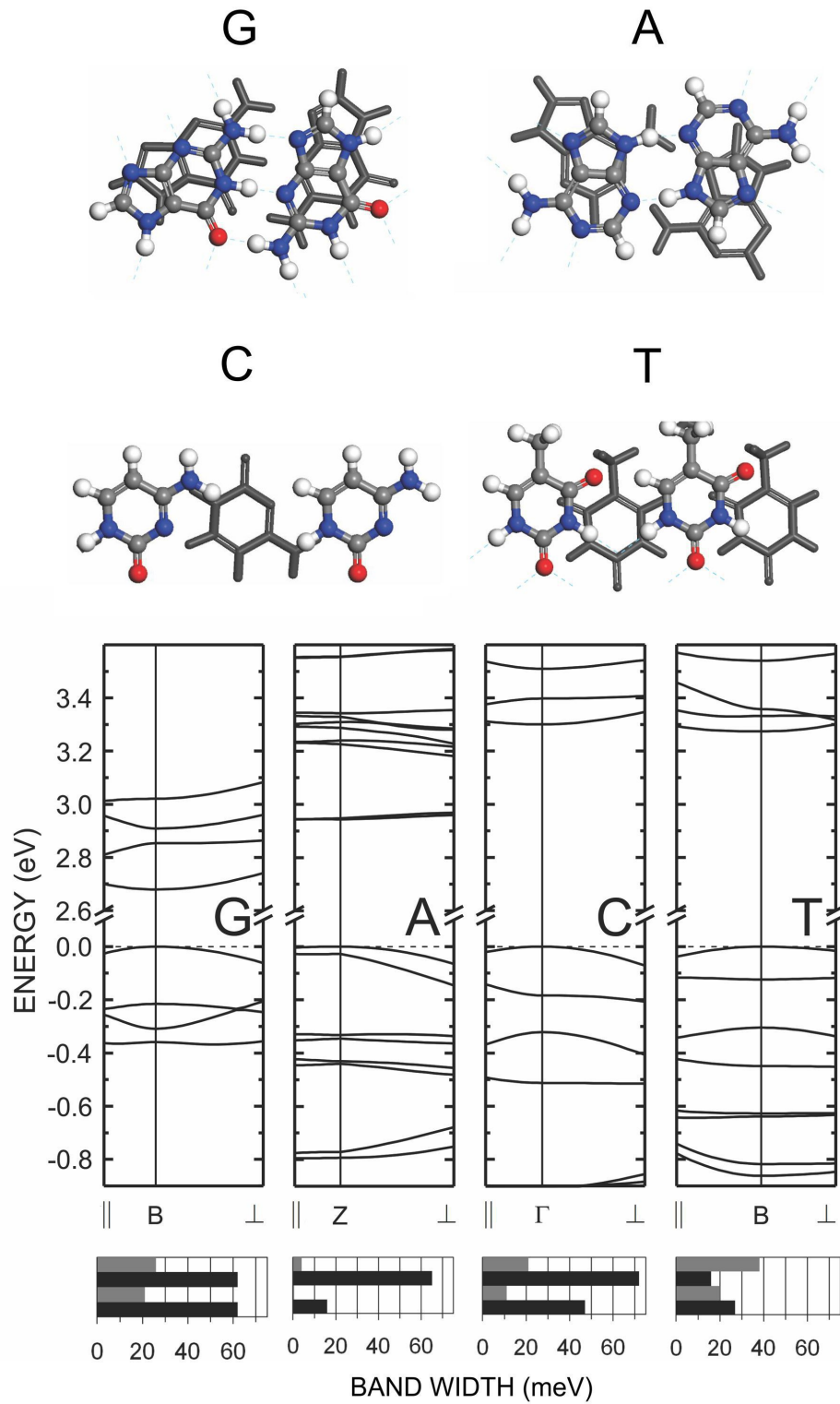


FIG. 3. Top: Viewing stacked layers in the anhydrous crystals of DNA nucleobases: G (guanine), A (adenine), C (cytosine), and T (thymine). Middle: close-up of the G, A, C, and T band structures at the corresponding valence band maxima along directions parallel and perpendicular to the stacking planes. Bottom: G, A, C, and T valence (ΔV) and conduction (ΔC) bandwidths. In gray (black), bandwidths along the parallel (perpendicular) direction. The top two bars indicate ΔV and the two bottom bars indicate ΔC .

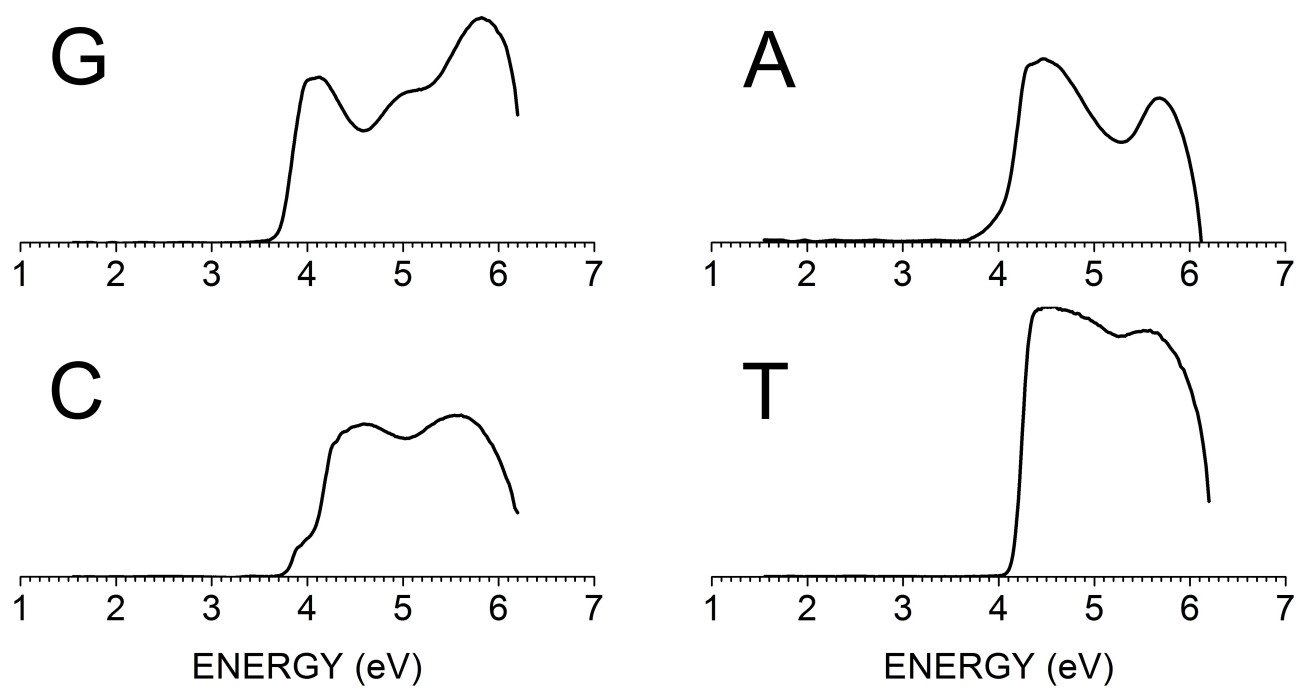


FIG. 4. Measured optical absorption spectra of the nucleobase anhydrous crystals (in arbitrary units): guanine (G), adenine (A), cytosine (C) and thymine (C).

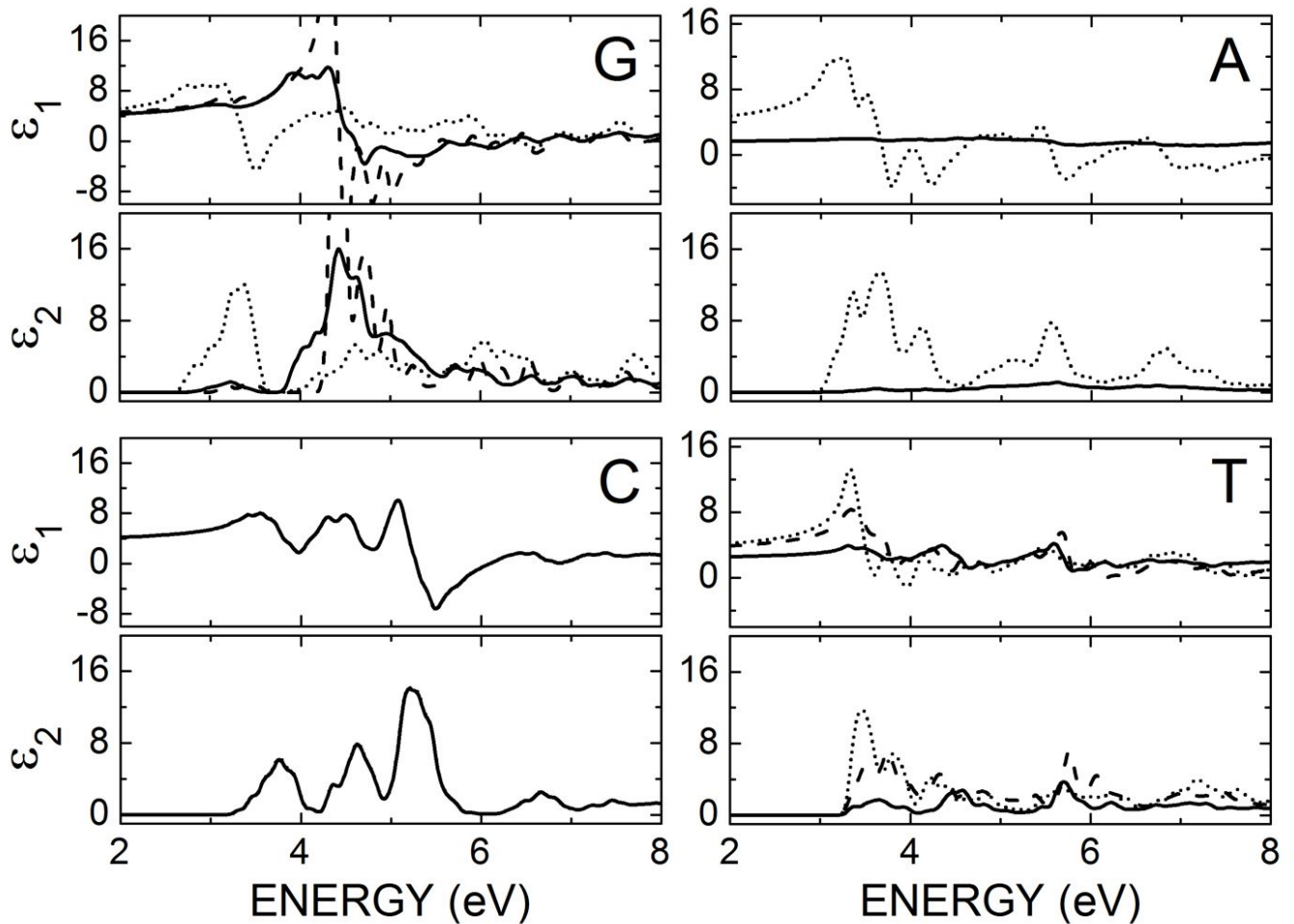


FIG. 5. Complex dielectric function, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, of the anhydrous crystals of DNA bases. Solid lines: incident light with polarization plane perpendicular to the molecular plane of a single nucleobase in each ACr unit cell; dotted lines: incident light with polarization plane parallel to the nucleobase plane. Dashed lines correspond to light polarization along the $1\bar{2}\bar{8}$ plane for guanine (which contains the N7-H...O6 hydrogen bond) and along the $5\bar{5}2$ plane for thymine (containing the N3-H...O1 hydrogen bond).

Adsorption of Ascorbic Acid on the C₆₀ Fullerene

S. G. Santos, J. V. Santana, F. F. Maia, Jr., V. Lemos, and V. N. Freire

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici Caixa Postal 6030, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

E. W. S. Caetano*

Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Av. 13 de Maio, 2081 Benfica, 60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil

B. S. Cavada

Departamento de Bioquímica, Laboratório de Bioquímica Molecular, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

E. L. Albuquerque

Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-900 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

Received: June 01, 2008; Revised Manuscript Received: August 15, 2008

Adsorption of ascorbic acid (AsA) on C₆₀ is investigated using classical molecular mechanics and density functional theory (DFT). Classical annealing was performed to explore the space of molecular configurations of ascorbic acid adsorbed on C₆₀, searching for optimal geometries. From the structure with the smallest total energy, 10 initial configurations were prepared by applying rotations of 90° about three orthogonal axes. Each one of these configurations was optimized using DFT (for both LDA and GGA exchange–correlation functionals), and an estimate of their total and adsorption energies was found. Different configurations have minimal adsorption energies (defined here as the total energy of the adsorbate minus the total energy of the separate molecules) from −0.54 to −0.10 eV, with distinct optimal distances between the AsA and C₆₀ centers of mass. According to a Hirshfeld population analysis, AsA is, in general, an acceptor of electrons from C₆₀. Our results demonstrate the feasibility of noncovalent functionalization of C₆₀ with AsA and provide minimal energy values for the several different configurations investigated. These results should be considered in reactions as a possible way to prevent against the oxidative damage and toxicity of C₆₀. The beneficial effects of using AsA–C₆₀ includes its action when administered together with levodopa, against the neurotoxicity generated by levodopa isolated, which opens new strategies for the Parkinson's disease treatment.

I. Introduction

Following the buckminsterfullerene C₆₀ discovery,^{1,2} it was soon acknowledged that its poor solubility in polar solvents (which has implications in the formation of aggregates in aqueous solutions) is detrimental for biological applications. To circumvent this difficulty, several routes to attach chemical groups to C₆₀ have been proposed,^{3,4} leading to a wide variety of derivatives with distinct physical and chemical properties. Numerous experiments have established prospective applications for C₆₀ derivatives in many fields such as enzymatic inhibition, anti-HIV activity, neuroprotection, antibacterial, DNA cleavage, and photodynamic therapy.⁵ Photodynamic therapy with fullerenes either pristine or functionalized with various solubilizing groups was recently reviewed, outlining the viability of several applications.⁶ It is the functional group that makes the fullerene-derivatized soluble and therefore able to interact with biological systems.

The functionalization of fullerenes is achieved through covalent bonding or physical interaction of foreign species. It

has been demonstrated that the covalent bonding of amino acids, hydroxyl and carboxyl groups, and so forth through the replacement of some of the C=C double bonds improves the C₆₀ ability to interact with the biological environment.⁷ An alternative nondestructive method for solubilization is based on noncovalent binding, as observed for carbon nanotube solubilization in organic compounds for which the weaker binding ability is described in terms of van der Waals interactions.⁸ Although many prospective applications for fullerene-soluble complexes exist, their cytotoxicity effects on living cells should be brought into balance.

As the cytotoxicity is a sensitive function of surface derivatization,^{9–11} the existence of a wide range of biologically compatible solvents improves the versatility of functionalization, thereby minimizing cytotoxicity effects. In this aspect, ascorbic acid (AsA) is timely; with the chemical formula C₆H₈O₆, whose L-enantiomer is popularly known as vitamin C, it is an organic acid with antioxidant properties. In addition, it has an essential role as an enzymatic cofactor for the synthesis of biologically important molecules such as collagen, carnithine, catecholamine, myelin, and neuroendocrine peptides.^{12,13} AsA is absolutely essential for human existence,¹⁴ but it is not synthesized by

* To whom correspondence should be addressed.

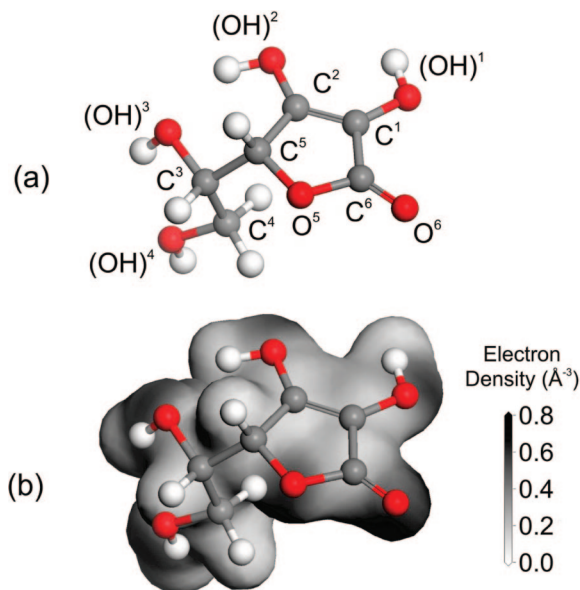


Figure 1. (a) Ascorbic acid ($C_6H_8O_6$) molecule with atom labels used in this work; (b) electron density projected onto an electrostatic potential isosurface.

human cells. It has been shown that the combination of this antioxidant with C_{60} completely prevents the oxidative damage and resultant toxicity of nano- C_{60} (sparingly underivatized fullerene colloids).¹⁵ Moreover the C_{60} –ascorbic acid complex was found to protect cultured chromaffin cells against levodopa toxicity,¹⁶ thus suggesting the beneficial use of AsA– C_{60} , associating it with levodopa, as an efficient treatment of Parkinson's disease.¹⁶ It is also believed that AsA– C_{60} should be more effective in preventing oxidative damage than C_{60} alone, both being potent antioxidants. Consequently, focus on a detailed picture of the AsA bonding to C_{60} is of fundamental importance for biological applications of AsA -functionalized C_{60} . Whether AsA can bind covalently or not to C_{60} has yet to be demonstrated, prior to considering water effects.

The purpose of this work is to give a complete description of ascorbic acid interaction with buckminsterfullerene, including the effect of different spatial orientations of AsA relative to the C_{60} molecule. With the help of classical molecular dynamics, the best molecular geometry corresponding to the strongest binding of AsA adsorbed on C_{60} was found. Molecular dynamics simulations are the most indicated computer program for systems involving a large number of atoms. The alternative ab initio methods in such cases require much more computational time, making the task impossible in several cases. Therefore, for reasons of computational economy, we ran our first-principles simulations using the classically optimized geometries. Quantum ab initio density functional theory (DFT) simulations, in both the local density and generalized gradient approximations, LDA¹⁷ and GGA,¹⁸ respectively, were carried out to estimate the AsA– C_{60} binding energy. Afterward, the electron transfer between the AsA and C_{60} molecules was calculated to assess the noncovalent nature of their interaction.¹⁹

II. Computational Details and Classical Calculations Results

As depicted in Figure 1a, the ascorbic acid molecule is relatively small, with four –OH and two –CO groups that confer its antioxidant characteristics. Nine stable AsA structures were found experimentally in AsA crystals at low temperature,²⁰ while full optimizations for 36 AsA conformers have been

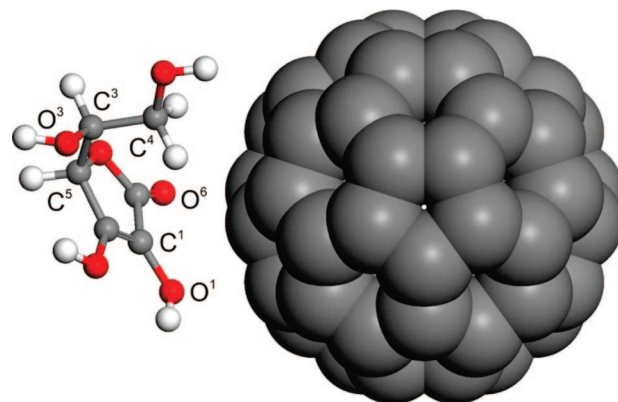


Figure 2. Atomic configuration with the lowest total energy for the AsA molecule adsorbed on C_{60} obtained after classical annealing and geometry optimization. O¹, O⁶, C¹, and C⁴ are the non-hydrogen atoms with the smallest distances relative to the C_{60} center of mass. O³, C³, and C⁵ are the farthest ones.

reported through ab initio calculations using different theory levels and basis sets, RHF/6-31G, RHF/6-31G(d,p), RHF/6-311+G(d,p), and MP2/6-31(d,p).²¹ The conformations of protonated and deprotonated AsA, as well as that of oxidized AsA, were studied recently.^{22,23} Figure 1b shows the calculated electron density projection onto an electrostatic potential iso surface of a possible conformation of isolated AsA. As expected, oxygen atoms present the highest electron density (darker regions) due to their stronger electronegativity in comparison with carbon and hydrogen.

In order to find the best geometry for the AsA– C_{60} adsorption, a classical annealing simulation was carried out using the Forcite Plus code. The Universal force field was adopted to perform this simulation. The cutoff radius was chosen to be 18.5 Å. We carried out the annealing as follows; a total of 100 annealing cycles was simulated with an initial (midcycle) temperature of 200 K (300 K) and 50 heating ramps per cycle, with 100 dynamic steps per ramp. Using the NVT ensemble, we performed the molecular dynamics with a time step of 1 fs and a Nosé thermostat. After each cycle, the smallest energy configuration was optimized. Only the atoms of the AsA molecule were allowed to move during the calculations, the C_{60} atomic positions being kept fixed.

The best geometry that we found after the annealing/geometry optimization procedure is shown in Figure 2. The non-hydrogen atoms belonging to the AsA molecule closest to the C_{60} center of mass are O¹ (6.37 Å), C⁴ (6.74 Å), C¹ (6.80 Å), and O⁶ (6.85 Å). The two hydrogen atoms bound to the C⁴ atom have the smallest distances to the C_{60} center of mass, 6.13 and 6.31 Å, followed by H⁴ (6.41 Å) and H¹ (6.58 Å). On the other hand, the O³, C⁵, C³, and O⁵ are the farthest ones, with distances of 8.77, 8.17, 8.08, and 7.88 Å, respectively. To obtain the distance between a given atom and the approximately spherical surface of C_{60} , we should subtract 3.56 Å (the distance between any carbon atom belonging to the simulated C_{60} and the molecular center of mass).

Using the configuration of Figure 2, namely, $\Gamma_{(0,0,0)}$, we have built a set of inputs for a quantum first-principles geometry optimization. These inputs were generated by rotating the classically optimized $\Gamma_{(0,0,0)}$ AsA molecule about three arbitrary orthogonal axes (labeled x , y , and z), passing through its center of mass, and keeping the C_{60} atoms fixed. Only rotations of 90° about each axis were allowed. For example, the configuration obtained by rotating the molecule by 90° around the x axis was labeled $\Gamma_{(90,0,0)}$. Only 10 inputs were chosen through

this method, $\Gamma_{(0,0,0)}$, $\Gamma_{(90,0,0)}$, $\Gamma_{(180,0,0)}$, $\Gamma_{(270,0,0)}$, $\Gamma_{(0,90,0)}$, $\Gamma_{(0,180,0)}$, $\Gamma_{(0,270,0)}$, $\Gamma_{(0,0,90)}$, $\Gamma_{(0,0,180)}$, and $\Gamma_{(0,0,270)}$. We have considered these as a representative sampling of the space of initial configurations to investigate the trends of AsA adsorption on C₆₀ using the quantum ab initio approach.

All quantum calculations were carried out using the DMOL3 code²⁴ in the density functional theory (DFT) framework. Core and valence electrons were considered explicitly, and a double numerical basis set (DNP) was chosen to expand the electronic eigenstates with an orbital cutoff radius of 3.7 Å. The exchange–correlation potential was considered in both the local density and generalized gradient approximations, LDA and GGA, respectively. The LDA exchange–correlation functional is the one parametrized by Perdew and Wang;¹⁷ in the GGA approach, the Perdew–Burke–Ernzerhof¹⁸ exchange–correlation functional was adopted. To study the interaction between AsA and C₆₀, we let the geometry of the isolated AsA molecule relax up to a total energy minimum to be attained.

III. Features of the Adsorption

The results of the first-principles optimizations are shown in Figures 3 and 4 and are also available as .mol files for download; see Supporting Information available at <http://www.placesite-here.com>. On the left side of each figure, it is possible to check the final molecular geometries obtained after the LDA simulations. GGA results have qualitatively the same general features of the LDA approach, differing only by the interatomic and intermolecular distances, tending to underestimate the strength of covalent and noncovalent bonds, leading to larger lengths in comparison to LDA. In order to give a more quantitative view of the optimized geometries, we have plotted a distance profile for each conformation of AsA adsorbed on C₆₀. The plots take into account only the non-hydrogen atoms (carbon and oxygen) of the AsA molecule, displaying their distances to the C₆₀ center of mass and revealing the most relevant details of the atomic geometries of each AsA adsorbate. The distance between a given atom (A) and the C₆₀ center of mass (CM) is denoted by $d(A-CM)$, and the distance between the AsA and C₆₀ CMs is $d(CM-CM)$.

The total energy for all AsA–C₆₀ configurations is presented in Table 1. The structure optimized from the geometry with minimal total energy after the classical annealing, $\Gamma_{(0,0,0)}$, has the smallest total energy also in both LDA and GGA first-principles calculations (for simplicity, we will use here the same Γ indexes to label structures from both classical and quantum results). The other geometries, however, have total energies very close to the $\Gamma_{(0,0,0)}$ case, being larger in comparison by 0.74 eV (0.49 eV) at most for $\Gamma_{(0,270,0)}$ if the LDA (GGA) exchange–correlation functional is used. LDA total energies for the other Γ adsorbates relative to $\Gamma_{(0,0,0)}$ show a variation larger than that observed for the GGA ones, from 0.42 to 0.74 eV (in contrast, GGA results vary from 0.42 to 0.49 eV). It is known that for various systems, like hydrogen-bonded complexes, some of van der Waals type and others with strong dipole–dipole character, using the local density approximation leads to better results in comparison to the GGA approximation. In these types of systems, introducing a dependence on the electron density derivatives leads to worse interaction energies.²⁵ In fact, it was shown that the LDA approach describes well the distance between the layers of graphite,^{26,27} rare-gas atoms adsorbed on graphite surfaces,^{28,29} the intermolecular distance in a face-centered cubic crystal of C₆₀,^{30,31} and the intermolecular interaction potentials of the methane dimer.³² It is reasonable, we believe, to assume that DFT-LDA calculations can describe nonbonding interactions

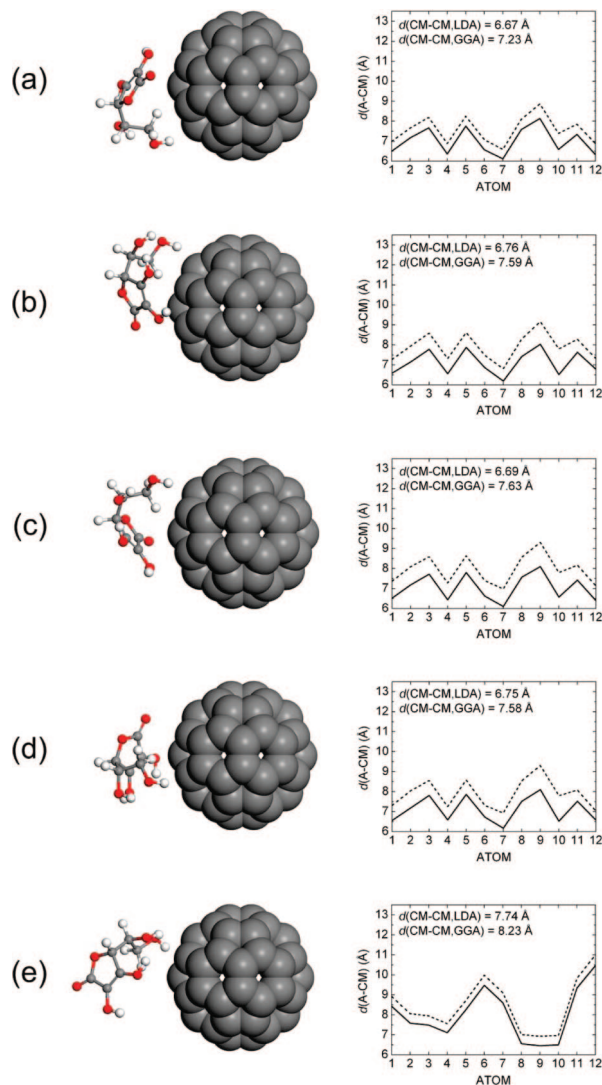


Figure 3. Left: LDA-optimized geometries obtained from the $\Gamma_{(0,0,0)}$ (a), $\Gamma_{(90,0,0)}$ (b), $\Gamma_{(180,0,0)}$ (c), $\Gamma_{(270,0,0)}$ (d), and $\Gamma_{(0,90,0)}$ (e) initial configurations. Right: Atomic distances $d(A-CM)$ to the C₆₀ center of mass (CM) for each geometry obtained in the LDA (solid lines) and GGA (dashed lines) approximations. Atoms 1–6 (7–12) correspond to C¹–C⁶ (O¹–O⁶). The $d(CM-CM)$ is the distance between the AsA and C₆₀ CMs.

in carbon systems such as AsA–C₆₀ as well. Thus, the focus of our attention was mainly directed to the computationally less expensive LDA results, using the GGA data only to check for structural differences between the geometries predicted from both methods. In systems with strong charge-transfer effects (not the system studied in this work, as our population analysis indicates), however, the introduction of contributions from electron density derivatives in the exchange–correlation functional improves the accuracy.

The lowest-energy geometry, $\Gamma_{(0,0,0)}$, for both LDA and GGA calculations is qualitatively similar to the original classically optimized geometry, with the same pattern of atomic distances from the C₆₀ center of mass, C¹, C⁴, O¹, and O⁶ being the nearest, and C³, C⁵, O³, and O⁵ being the farthest atoms (see Figure 3a). As stated before, the GGA data follow very closely the LDA curves in general, with the most pronounced difference observed for the $\Gamma_{(0,0,90)}$ (Figure 4c) followed by the $\Gamma_{(0,270,0)}$ (Figure 4b) structure. The second lowest LDA total energy conformation, $\Gamma_{(0,0,180)}$ (Figure 4d), has C³, C⁵, O³, and O⁵ closest to the C₆₀ center of mass and C¹, C⁴, O¹, and O⁶ as the

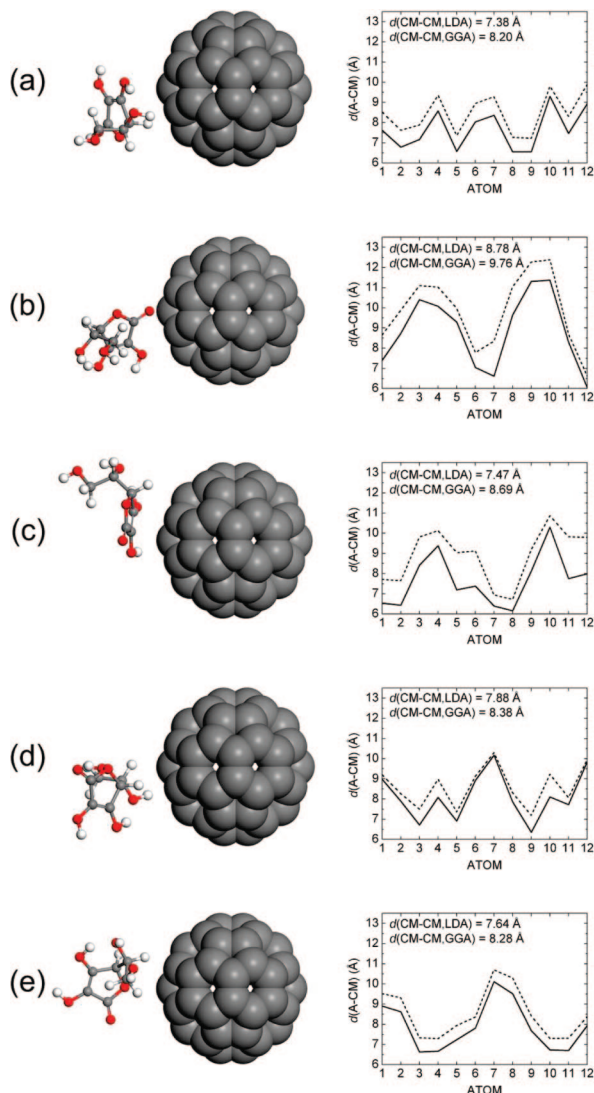


Figure 4. Left: LDA-optimized geometries obtained from the $\Gamma_{(0,180,0)}$ (a), $\Gamma_{(0,270,0)}$ (b), $\Gamma_{(0,0,90)}$ (c), $\Gamma_{(0,0,180)}$ (d), and $\Gamma_{(0,0,270)}$ (e) initial configurations. Right: Atomic distances $d(\text{A}-\text{CM})$ to the C_{60} center of mass for each geometry obtained in the LDA (solid lines) and GGA (dashed lines) approximations. Atoms 1–6 (7–12) correspond to C^1-C^6 (O^1-O^6). The $d(\text{CM}-\text{CM})$ is the distance between the AsA and C_{60} CMs.

TABLE 1: Total Energy of the AsA– C_{60} Adsorbates Optimized Using the LDA and GGA Exchange–Correlation Functionals^a

starting geometry	total energy (eV)	
	LDA	GGA
$\Gamma_{(0,0,0)}$	–80145.7	–80746.3
	total energy relative to the $\Gamma_{(0,0,0)}$ (eV)	
	LDA	GGA
$\Gamma_{(90,0,0)}$	+0.52	+0.44
$\Gamma_{(180,0,0)}$	+0.45	+0.44
$\Gamma_{(270,0,0)}$	+0.52	+0.43
$\Gamma_{(0,90,0)}$	+0.70	+0.45
$\Gamma_{(0,180,0)}$	+0.88	+0.48
$\Gamma_{(0,270,0)}$	+0.74	+0.49
$\Gamma_{(0,0,90)}$	+0.67	+0.44
$\Gamma_{(0,0,180)}$	+0.42	+0.48
$\Gamma_{(0,0,270)}$	+0.72	+0.42

^a The respective initial geometries, as obtained from classical annealing, are indicated.

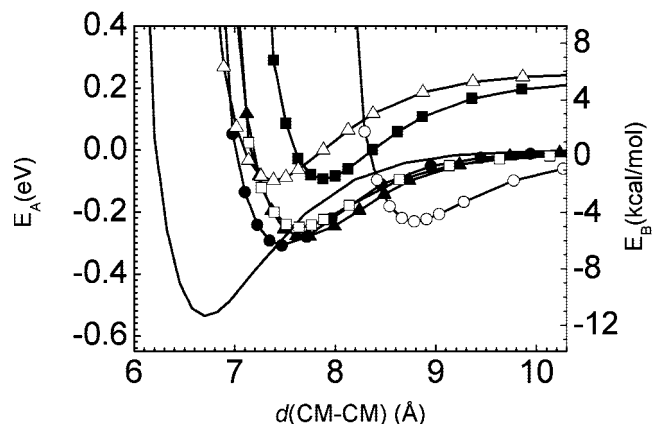


Figure 5. LDA adsorption energy of AsA on C_{60} as a function of $d(\text{CM}-\text{CM})$ for the geometries optimized from $\Gamma_{(0,0,0)}$ (solid line only), $\Gamma_{(0,0,180)}$ (solid squares), $\Gamma_{(0,0,90)}$ (solid circles), $\Gamma_{(0,90,0)}$ (solid triangles), $\Gamma_{(0,0,270)}$ (open squares), $\Gamma_{(0,270,0)}$ (open circles), $\Gamma_{(0,180,0)}$ (open triangles).

outermost. The $d(\text{CM}-\text{CM})$ is maximum for the $\Gamma_{(0,270,0)}$ configuration, 8.78 (LDA) and 9.76 Å (GGA). The smallest values of $d(\text{CM}-\text{CM})$, on the other hand, are observed for $\Gamma_{(0,0,0)}$; 6.67 (LDA) and 7.23 Å GGA. It can be seen that $\Gamma_{(0,0,0)}$, $\Gamma_{(90,0,0)}$, $\Gamma_{(180,0,0)}$, and $\Gamma_{(270,0,0)}$ resemble one another very closely (Figure 3a–d). For the other Γ geometries, no similarities were found.

Looking now to the strength of the AsA– C_{60} interaction, we define the adsorption energy E_A as

$$E_A = E(\text{AsA} + \text{C}_{60}) - E(\text{C}_{60}) - E(\text{AsA}) \quad (1)$$

where $E(\text{C}_{60})$ is the total energy for the isolated C_{60} , $E(\text{AsA})$ is the total energy of the AsA molecule, and $E(\text{AsA} + \text{C}_{60})$ is the total energy for the AsA– C_{60} geometry. The basis set superposition error was neglected by us due to the high quality of the basis set chosen.³³ The LDA adsorption energy for each optimized structure was investigated by translating the AsA atoms (with no change of molecular geometry) along lines parallel to the axis formed by joining the AsA and C_{60} CMs, thus changing $d(\text{CM}-\text{CM})$. The LDA adsorption energies are presented in Figure 5. Some caution must be exerted in analyzing E_A for each case due to the trend of overbinding observed in the local density approximation of the exchange–correlation functional. One can see that the $\Gamma_{(0,0,0)}$ geometry, again, has the smaller minimum at –0.54 eV in comparison with the other Γ structures, corresponding to the strongest binding. The results for the $\Gamma_{(90,0,0)}$, $\Gamma_{(180,0,0)}$, and $\Gamma_{(270,0,0)}$ are not shown in the figure due to their structural similarity with $\Gamma_{(0,0,0)}$. The second lowest value of E_A is observed for the $\Gamma_{(0,0,90)}$ structure, –0.31 eV, followed by $\Gamma_{(90,0,0)}$ (–0.28 eV), $\Gamma_{(0,90,0)}$ (–0.25 eV), $\Gamma_{(0,0,180)}$ (–0.23 eV), $\Gamma_{(0,180,0)}$ (–0.10 eV), and $\Gamma_{(0,270,0)}$ (–0.10 eV). It can be noted that E_A does not have the same ordered minimal energy configuration as that observed for the total energy, $E(\Gamma_{(0,0,0)}) < E(\Gamma_{(0,270,0)}) < E(\Gamma_{(0,0,270)}) < E(\Gamma_{(0,0,90)}) < E(\Gamma_{(0,90,0)}) < E(\Gamma_{(0,0,180)}) < E(\Gamma_{(0,180,0)})$.

Finally, the charge transfer between the AsA and C_{60} molecules was estimated by using the traditional Mulliken population analysis (MPA),³⁴ as well as the Hirshfeld population analysis (HPA)³⁵ and an electrostatic fitting of electric charges.³⁶ The first method has some problems attributed mainly to the arbitrary division of the overlap population. In cases where the electron transfer tends to zero, Fukui function indices obtained using MPA are unpredictable.³⁷ Hirshfeld charge assignment,

TABLE 2: AsA Population Analysis from LDA Data for Each Adsorption Configuration

starting geometry	AsA electric charge (e)		
	Mulliken	Hirshfeld	ESP
$\Gamma_{(0,0,0)}$	0.0050	-0.1070	-0.3410
$\Gamma_{(90,0,0)}$	0.0230	-0.1072	-0.3510
$\Gamma_{(180,0,0)}$	0.0020	-0.1125	-0.3610
$\Gamma_{(270,0,0)}$	0.0240	-0.1160	-0.3600
$\Gamma_{(0,90,0)}$	-0.0010	-0.1009	-0.2690
$\Gamma_{(0,180,0)}$	0.0440	-0.0724	-0.3100
$\Gamma_{(0,270,0)}$	0.0350	0.0551	-0.2010
$\Gamma_{(0,0,90)}$	0.0280	-0.0188	-0.2230
$\Gamma_{(0,0,180)}$	0.0440	-0.0885	-0.2770
$\Gamma_{(0,0,270)}$	0.0030	-0.0594	-0.2860

on the other hand, has been the object of interest in the last years due to its accuracy in comparison with other schemes. It was shown that HPA leads to nonnegative condensed Fukui function indices that are more realistic.^{38,39} It was also established that charges obtained from HPA predict more reliably trends of reactivity within a molecule in comparison to MPA,³⁴ natural bond orbital (NBO) analysis,⁴⁰⁻⁴³ and methods based on the molecular electrostatic potential.⁴⁴ The stockholder character of HPA is the main cause of its advantages over other population analysis schemes.⁴⁵ Finally, it was also demonstrated that HPA has minimum loss of information when atoms are joined to form a molecule.⁴⁶⁻⁵⁰ The intramolecular reactivity sequence of some chosen alkali halides was recently studied using HPA by Roy,⁵¹ who has shown that the descriptors of local reactivity evaluated through this method correctly reproduce the strongest electrophilic center in all systems studied. Thus, in analyzing our results, we will pay more attention to the charges calculated through the Hirshfeld scheme, followed by ESP and MPA.

The population analysis for each AsA adsorbate is shown in Table 2. Hirshfeld charges are, in general, negative, except for the $\Gamma_{(0,270,0)}$ case, which has a slight positive charge (0.0551 e). The lowest-energy geometry $\Gamma_{(0,0,0)}$ is negatively charged with -0.1070 e. The largest amount of electron transfer is observed for the $\Gamma_{(270,0,0)}$ (-0.1160 e), followed by $\Gamma_{(180,0,0)}$ (-0.1125 e) and $\Gamma_{(90,0,0)}$ (-0.1072 e). All of these structures are qualitatively very similar to $\Gamma_{(0,0,0)}$, as was pointed out before. The other configurations have smaller electron transfers, probably due to the larger distance to the C₆₀ molecule in comparison to that for the $\Gamma_{(0,0,0)}$ -like structures. ESP population analyses have the same trend, being negative for all Γ geometries and with more intense charge transfers than that predicted through HPA. Mulliken charges, on the other side, are very small and positive, in general. The largest electron transfer is observed for $\Gamma_{(0,0,180)}$ (0.0440 e) and $\Gamma_{(0,180,0)}$ (0.0440 e). The trend of increasing charge with the increase of the AsA adsorbate proximity toward C₆₀ is not perceived in MPA. Only the $\Gamma_{(0,90,0)}$ has a negative (and very small) electron transfer of -0.0010 e.

IV. Concluding Remarks

Many molecules noncovalently bound to carbon fullerenes and nanotubes have simple electric charge distributions, with a negative and/or a positive center, as in the case of amino acids, for example. In this case, the adsorption energy as a function of intermolecular distance has a single minimum related to a unique spatial configuration of the adsorbed molecule on the carbon nanostructure, and it is straightforward to calculate the binding energy. This is not the case of AsA, which has four -OH groups plus two oxygen atoms in a ring, all of them

contributing to the AsA-C₆₀ noncovalent bonding in several ways. In this system, the classical annealing simulation of a single AsA molecule interacting with C₆₀ was found by us to be a very suitable method to obtain different initial geometries for studying AsA adsorption. This strategy could also predict the equilibrium structures for other complexes or molecules of interest with several negative and/or positive charged centers.

In this work, 10 lowest total energy geometries of AsA adsorbed on C₆₀ were probed, the main structural features and charge transfer for each adsorbate being also determined. The lowest-energy configuration, $\Gamma_{(0,0,0)}$, corresponds to a geometry where two carbon atoms (denoted by C¹ and C⁴) and two oxygen atoms (O¹ and O⁶) are nearest to the C₆₀ surface. This geometry results in a distance of 6.67 Å (7.23 Å) between the molecules' CMs according to the LDA (GGA) computations. The other optimized geometries have total energies very close to the value obtained for $\Gamma_{(0,0,0)}$, being larger by an average value of approximately 0.65 eV (0.45 eV) in the LDA (GGA). The adsorption energy (E_A) varies from -0.54 to -0.10 eV in the LDA data, and the sequence of configurations with increasing adsorption energy does not follow the corresponding sequence for increasing total energy. The adsorbate with the strongest interaction is also the closest to C₆₀. Adsorption energy as a function of the distance between the molecules CMs was plotted, showing characteristic curves of binding with a single minimum. Electron transfer was calculated using three different approaches, Mulliken, Hirshfeld, and ESP population analysis. The Hirshfeld scheme shows that the AsA molecule tends to be negatively charged (about -0.1 e for the lowest total energy adsorbates) for all configurations, except $\Gamma_{(0,270,0)}$. ESP charges are always negative and larger in magnitude, with an average value of approximately -0.3 e. There is a correlation between the distance between the molecules' CMs and the electron transfer for both methodologies, but no such correlation was observed when using Mulliken analysis, which also predicts very small and positive charges for all adsorbates.

A shortcoming of this work is that the calculations were performed only in vacuum. Water effects would probably decrease the strength of the AsA-C₆₀ noncovalent interaction, and therefore, it is not certain that in the biological aqueous medium AsA should bind to C₆₀. A previous fullerene functionalization with NH₂, amide, or amine groups^{52,53} could probably increase the binding energy of AsA with these decorated fullerenes. The demonstration of noncovalent AsA-functionalized C₆₀ in biological media suggests that the administration of this complex should be more effective to prevent the oxidative damage and toxicity of C₆₀.¹⁵ As a consequence, it is possible that the AsA-C₆₀ associated with levodopa reduces the neurotoxicity generated by isolated levodopa.¹⁶ In the latter case, new strategies for Parkinson's disease treatment by combining the clinical use of levodopa and potent antioxidants, that is, noncovalent AsA-functionalized C₆₀, should be envisaged. The results of this work come opportunely to stimulate further research in this direction, such as the development of chemical procedures for AsA-C₆₀ noncovalent functionalization and the assessment of its oxidative damage and toxicity.

Acknowledgment. V.N.F. and B.S.C. are senior CNPq researchers and received financial support from CNPq-Rede NanoBioestruturas, Project N. 555183/2005-0. E.W.S.C. received financial support from CNPq-Process Number 304338/2007-9 and CNPq-Process Number 482051/2007-8. S.G.S. and F.F.M.J. were sponsored by a graduate fellowship from CNPq and CAPES, respectively. V.N.F. would like to acknowledge

Prof. D. Galvao, from UNICAMP, for the using of the DMOL3 and Forcite Plus codes.

References and Notes

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (2) Kroto, H. W. C₆₀: Buckminsterfullerene, The Celestial Sphere that Fell to Earth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111–129.
- (3) Wudl, F. The Chemical Properties of Buckminsterfullerene (C₆₀) and the Birth and Infancy of Fullerenoids. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161.
- (4) Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*; Thieme: Stuttgart, Germany, 1994.
- (5) Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 913–923.
- (6) Mroz, P.; Tegos, G. P.; Gali, H.; Wharton, T.; Sarna, T.; Hamblin, M. R. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 1139.
- (7) Colvin, V. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *10*, 1166.
- (8) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637.
- (9) Isakovic, A.; Markovic, Z.; Todorovic-Markovic, B.; Nikolic, N.; Vranjes-Djuric, S.; Mirkovic, M.; Dramicanin, M.; Harhaji, L.; Raicevic, N.; Nikolic, Z.; Trajkovic, V. *Toxicol. Sci.* **2006**, *91*, 173.
- (10) Sayes, C. M.; Fortner, J. D.; Guo, W.; Lyon, D.; Boyd, A. M.; Ausman, K. D.; Tao, Y. J.; Sitharaman, B.; Wilson, L. J.; Hughes, J. B.; West, J. L.; Colvin, V. L. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1881.
- (11) Tang, Y. J.; Ashcroft, J. M.; Chen, D.; Min, G.; Kim, C.-H.; Murkhejee, B.; Larabell, C.; Keasling, J. D.; Chen, F. F. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 754.
- (12) Woods, J. R., Jr.; Plessinger, M. A.; Miller, R. K. *Am. J. Obstet. Gynecol.* **2001**, *185*, 5.
- (13) Castro, M.; Caprile, T.; Astuya, A.; Millan, C.; Reinicke, K.; Vera, J. C.; Vasquez, O.; Aguayo, L. G.; Nualart, F. *J. Neurochem.* **2001**, *78*, 815.
- (14) Gershoff, S. N. *Nutr. Rev.* **1993**, *51*, 313.
- (15) Sayes, C. M.; Gobin, A. M.; Ausman, K. D.; Mendez, J.; West, J. L.; Colvin, V. L. *Biomaterials* **2005**, *26*, 7587.
- (16) Corona-Morales, A. A.; Castell, A.; Escobar, A.; Drucker-Colin, R.; Zhang, L. *J. Neurosci. Res.* **2002**, *71*, 121.
- (17) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (18) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (19) Wu, X.; Vargas, M. C.; Nayak, S.; Lotrich, V.; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8748.
- (20) Milanese, M.; Bianchi, R.; Ugliengo, P.; Roetti, C.; Viterbo, D. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1997**, *419*, 139.
- (21) Mora, M. A.; Melendez, F. J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1998**, *454*, 175.
- (22) Juhasz, J. R.; Pisterzi, L. F.; Gasparro, D. M.; Almeida, D. R. P.; Csizmadia, I. G. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *401*, 666–667.
- (23) Kónya, V. V.; Meszaros, P. G.; Viskolcz, B.; Csizmadia, I. G. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *397*, 666–667.
- (24) (a) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508. (b) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7786.
- (25) Dulak, M.; Wesolowski, T. A. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 631.
- (26) Furthmuller, J.; Hafner, J.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 15606.
- (27) Zhao, J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 195.
- (28) Chen, X. R.; Oshiyama, A.; Okada, S. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 033408.
- (29) Chen, X. R.; Oshiyama, A.; Okada, S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 528.
- (30) Saito, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2637.
- (31) Ruedtmuller, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1754.
- (32) Chen, X.-R.; Bai, Y.-L.; Zhu, J.; Yang, X.-D. *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 034701.
- (33) Inada, Y.; Orita, H. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 225.
- (34) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- (35) Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- (36) Singh, C. U.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129.
- (37) Roy, R. K.; Hirao, K.; Krishnamurty, S.; Pal, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2901.
- (38) Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8236.
- (39) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
- (40) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- (41) Rives, A. B.; Weinhold, F. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1980**, *14*, 201.
- (42) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- (43) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- (44) Bonaccorsi, R.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 5270.
- (45) Roy, R. K.; Hirao, K.; Pal, S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1372.
- (46) Parr, R. G.; Nalewajski, R. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 8879.
- (47) Nalewajski, R. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1710.
- (48) Ayers, P. W. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10886.
- (49) Ayers, P. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 1959.
- (50) Ayers, P. W.; Morisson, R. C.; Roy, R. K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8731.
- (51) Roy, R. K. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10428.
- (52) Zanella, I.; Lemos, V.; Filho, J. M.; Guerini, S. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2008**, *5*, 1.
- (53) Ramanathan, T.; Fisher, F. T.; Ruoff, R. S.; Brinson, L. C. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1290–1295.

JP8048263

Band structure anisotropy effects on the ultrafast electron transport in 4H-SiC

F.F. Maia Jr., E.W.S. Caetano, J.A.P. da Costa*, V.N. Freire

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

Received 9 March 2007; received in revised form 19 August 2007; accepted 13 November 2007 by B. Jusserand
Available online 17 November 2007

Abstract

We study band structure anisotropy effects on the electron transport transient in 4H-SiC subjected to electric fields parallel and perpendicular to the c -axis direction. Coupled Boltzmann-like energy–momentum balance transport equations are solved numerically within a single equivalent isotropic valley picture in the momentum and energy relaxation time approximation. The electron drift velocity is shown to be higher in the direction parallel to the c -axis than that perpendicular to it, due to the electron effective mass being larger in the former direction. The ultrafast transport regime develops on a subpicosecond scale ($\lesssim 0.2$ ps) in both directions, during which an overshoot in the electron drift velocity is observed at 300 K for sufficiently high enough electric fields (> 60 kV/cm).

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PACS: 72.20.Ht; 72.20.i; 73.40.Lq

Keywords: A. Semiconductors; D. Electronic transport

The silicon carbide polytype 4H-SiC is a potential candidate for applications in high-speed devices [1], high temperature power switching, and high-frequency power generation [2]. It has the advantage of having an electron mobility almost two times larger and a much smaller band structure anisotropy than the polytype 6H-SiC, as well as a band energy gap and breakdown field higher than that of the 3C-SiC polytype. The modelling of 4H-SiC-based field effect transistors has highlighted effects of nonstationary carrier transport on high-frequency domain operation [1], but without considering the band structure anisotropy. Electronic effective masses differ significantly for orientations parallel and perpendicular to the c -axis [3], with 4H-SiC having an anisotropy ratio (the ratio between the parallel and perpendicular electron mobilities) of 0.8 [4,5]. Effects of band structure anisotropy on the steady-state electron transport in 4H-SiC have been studied through Monte Carlo simulations [3,6,7] and hydrodynamic balance equations [8]. The calculated electron drift velocity for steady-state transport parallel to the c -axis was shown to be higher than

that in the perpendicular direction and, for electric fields of the same intensity, has a stronger negative differential resistivity. This is due to the fact that the electron effective mass is smaller ($0.29m_0$) in the direction parallel to the c -axis than in the perpendicular direction ($0.42m_0$) [9]. m_0 is the free space electron mass.

Due to the trend of reducing the size of transport channels in silicon carbide devices to submicron scales, in particular for high-speed/high-field switching applications, nonstationary physical conditions will often be imposed upon carrier transport mechanisms in silicon carbide polytypes, leading to transients in the carrier drift velocity and in the mean energy occurring mainly at the beginning, for example, of the source–drain length. High-field transport transient of electrons in 6H- and 3C-SiC during the subpicosecond regime has been modeled within parabolic and nonparabolic band schemes, taking into account high lattice temperature effects [10,11]. The transient regime was predicted to be shorter than 0.2 ps, having an overshoot in the electron drift velocity for sufficiently high (> 300 kV/cm) electric fields. This effect is more pronounced when band nonparabolicity is considered. An increase in the lattice temperature ΔT was shown to reduce the electron

* Corresponding author. Tel.: +55 84 30860803; fax: +55 85 33669903.
E-mail address: alzamir@fisica.ufc.br (J.A.P. da Costa).

drift velocity, and was even able to eliminate the overshoot effect in the electron drift velocity in 4H- and 3C-SiC, when $\Delta T \sim 400$ K, depending on the applied electric field strength. Recently, high lattice temperature effects on the ultrafast electron transport parallel to the c -axis direction in 4H-SiC has been studied [12]. It was demonstrated that the ultrafast transport regime follows a subpicosecond scale ($\lesssim 0.5$ ps), during which an overshoot in the electron drift velocity occurs for high electric fields ($\gtrsim 60$ kV/cm), depending on the lattice temperature. When the electric field strength is sufficient, an increase in the lattice temperature cannot eliminate the electron drift overshoot effect, although it can reduce it considerably due to the stronger electron–phonon scattering, while at the same time shifting the overshoot peak of the electron drift velocity to earlier times. However, band structure anisotropy effects on the electron transport transient properties in 4H-SiC have not been investigated.

The purpose of this work is to present results on how the band structure anisotropy in 4H-SiC changes the electron transport during the ultrafast transient regime. A partially compensated n-type material with $N_A = 10^{16}$ cm $^{-3}$ and $N_D = 6 \times 10^{16}$ cm $^{-3}$ is assumed in the calculations, and numerical solutions were obtained considering electric fields applied in directions parallel and perpendicular to the c -axis; $m_{e\parallel c} = 0.29m_0$ and $m_{e\perp c} = 0.42m_0$ [9]; the band nonparabolicity factor is 0.323 eV $^{-1}$; the other 4H-SiC parameters are taken from Ref. [6]. All the calculations were performed for a lattice temperature of 300 K. The evolution of the mean electron drift velocity $v(t)$ and mean energy $\epsilon(t)$ towards the steady state is studied by solving numerically the following coupled Boltzmann-like energy–momentum balance transport equations, within the single equivalent valley picture of Tsukioka, Vasileska, and Ferry [13], and considering the momentum (τ_p) and energy (τ_ϵ) relaxation time approximation:

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{qE}{m_c} - \frac{v(t)}{\tau_p(\epsilon)}; \quad (1)$$

$$\frac{d\epsilon(t)}{dt} = qv(t)E - \frac{\epsilon(t) - \epsilon_L}{\tau_\epsilon(\epsilon)}, \quad (2)$$

where $\epsilon_L = 3k_B T_L/2$ is the average electron thermal energy at the lattice temperature T_L ; $\tau_p(\epsilon)$ and $\tau_\epsilon(\epsilon)$ are the momentum and energy relaxation times, respectively; k_B is the Boltzmann constant, q is the electric charge of the electron, and m_c is the electron effective mass in the band. The relaxation times τ_p and τ_ϵ are estimated taking full advantage of the stationary state data of Quan, Weng, and Cui [8], *i.e.* acoustic deformation potential scattering, polar-optical phonon scattering, and ionized impurity processes are taken into account. However, nonpolar optical phonon, alloy and impact ionization scattering, and band-to-band tunneling are not considered [7], which is a drawback of our work. These mechanisms seem to contribute strongly to the existence of a negative differential resistance (NDR) in 4H-SiC for electric fields higher than 3 kV/cm [7]. However, the recent transport measurements of Ardaravičius et al. [14] in 4H-SiC at 293 K indicate the absence of NDR for electric fields up to 280 kV/cm.

The momentum and energy relaxation time strategy follows the scheme originally proposed by Shur [15], Rolland et al. [16], Carnev et al. [17], and Nougier et al. [18]. This approach was used by Alencar et al. [19] to investigate the high-field transport transient of minority carriers in p-GaAs, and by Caetano et al. [20] to study high magnetic field effects on the terahertz mobility of hot electrons in n-type InSb. Recently, Foutz et al. [21] compared transient electron transport results in wurtzite GaN, InN, and AlN calculated using Monte Carlo simulations and using the energy–momentum balance approach, finding a quite reasonable overall agreement. The great advantage of the approach used in this work is that it requires a shorter computation time when compared with the full Monte Carlo method. It is important to remark that a possible way of taking into account nonpolar optical phonon, alloy and impact ionization scattering, as well as band-to-band tunneling indirectly, in order to study their influence on the 4H-SiC transient transport regime, is to use the steady state $v \times E$ and $\epsilon \times E$ obtained by Hjelm et al. [7] for the calculation of the momentum and energy relaxation times to be used in the coupled Boltzmann-like energy–momentum balance transport equations.

Fig. 1 presents the ultrafast transient behavior of the electron drift velocity $v(t)$ in the parallel (solid lines) and perpendicular (dashed lines) directions with respect to the c -axis in 4H-SiC subjected to electric field intensities of (a) 66 kV/cm, (b) 360 kV/cm, (c) 660 kV/cm, and (d) 960 kV/cm. For a given electric field, $v_{e\parallel c}(t)$ is always higher than $v_{e\perp c}(t)$ at any instant in time t , due to the fact that $m_{e\parallel c} < m_{e\perp c}$. For electric field intensities smaller than 100 kV/cm, the transient regime of the electron drift is longer than 0.2 ps; however, when electric field strength increases, the ultrafast electron drift velocity transient becomes faster, arriving in less than 0.08 ps for electric fields stronger than 660 kV/cm. The onset of the drift velocity overshoot effect is weakly dependent on the band structure anisotropy, as can be observed in Fig. 1(a): a weaker electric field is necessary for the overshoot effect to occur in the direction parallel to the c -axis than that perpendicular to it. From Fig. 1(b)–(d), the overshoot effect is slightly stronger and occurs earlier in the direction parallel to the c -axis than in the perpendicular direction. The electric field dependence of the instant $t_{\text{peak}, v_{e\parallel c}}$ ($t_{\text{peak}, v_{e\perp c}}$) at which the peak of the electron velocity $v_{\text{max}, e\parallel c}$ ($v_{\text{max}, e\perp c}$) occurs is plotted in Fig. 2, showing that $t_{\text{peak}, v_{e\parallel c}} < t_{\text{peak}, v_{e\perp c}}$ for a given electric field. The difference between them becomes smaller when the electric field strength increases.

The evolution towards the steady state of the energy of the electron accelerated in the parallel (solid lines) and perpendicular (dashed lines) directions with respect 4H-SiC c -axis is depicted in Fig. 3. The transient regime of the electron energy is always shorter and reaches higher-steady state values in the former direction than in the latter, due to the fact that the overall electron scattering mechanisms are weaker in the parallel than in the perpendicular direction. In a similar way to that which occurs in the case of the transient regime of the electron drift velocity, the transient regime of the electron energy is longer than 0.2 ps for electric field intensities smaller

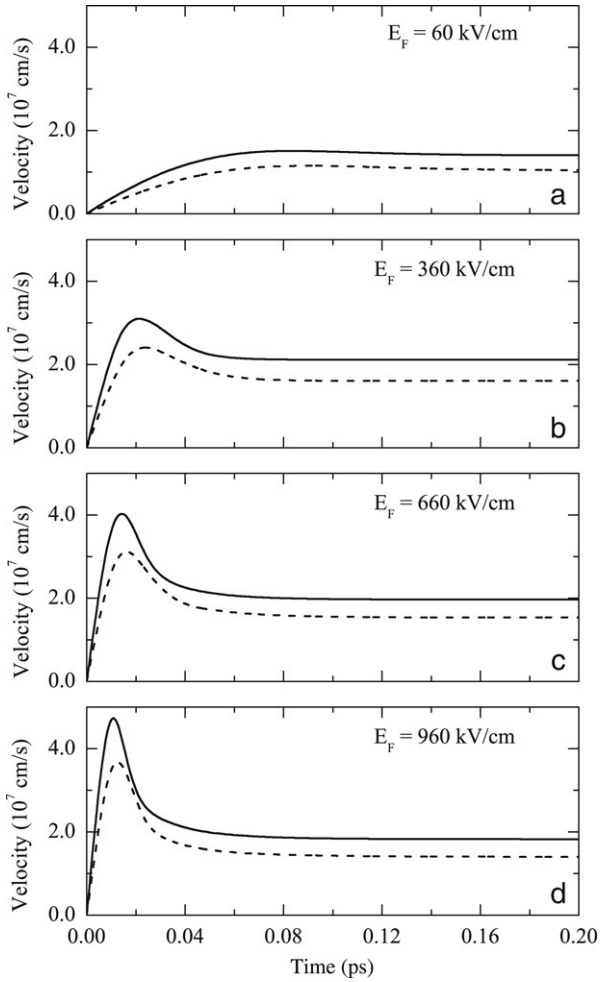


Fig. 1. Time evolution of the electron drift velocity in 4H-SiC at 300 K for electric fields applied in the directions parallel (solid line) and perpendicular (dashed line) to the c -axis with intensities: (a) 60 kV/cm; (b) 360 kV/cm; (c) 660 kV/cm; and (d) 960 kV/cm.

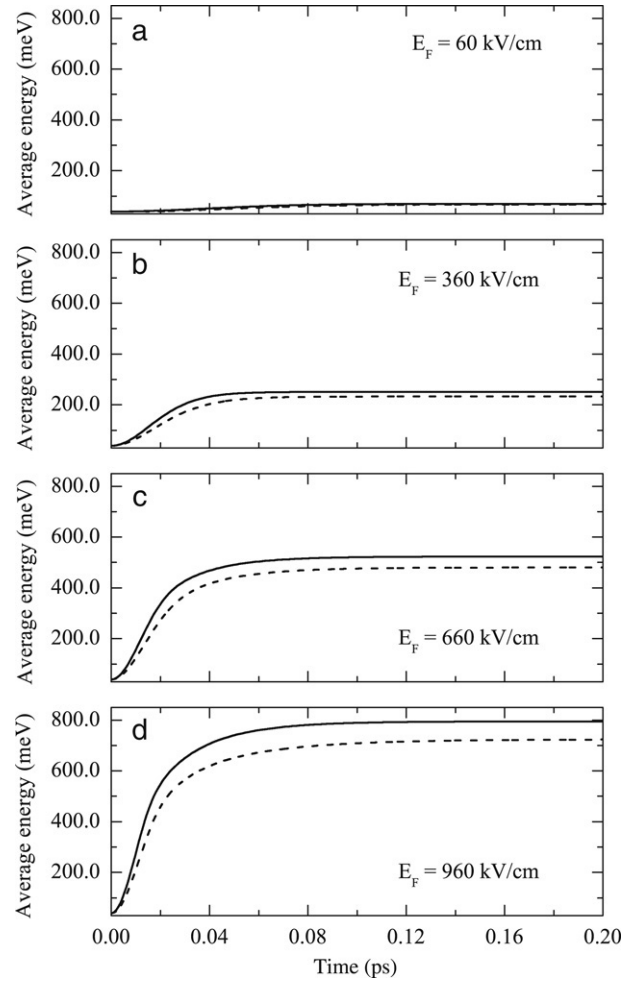


Fig. 3. Time evolution of the electron energy in 4H-SiC at 300 K for electric fields applied in the directions parallel (solid line) and perpendicular (dashed line) to the c -axis with intensities: (a) 60 kV/cm; (b) 360 kV/cm; (c) 660 kV/cm; and (d) 960 kV/cm.

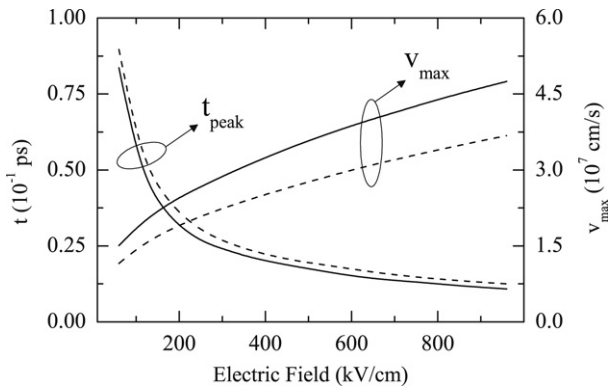


Fig. 2. Electric field behavior of the time in which the electron drift velocity overshoot peak occurs in 4H-SiC at 300 K for electric fields applied in the directions parallel (solid line) and perpendicular (dashed line) to the c -axis for $t_{peak, v_{e||c}}$ and $t_{peak, v_{e\perp c}}$, respectively.

than 100 kV/cm; however, when the electric field strength increases, the ultrafast electron energy transient becomes faster, arriving in less than 0.12 ps for electric fields stronger than 660 kV/cm.

In conclusion, results concerning band structure anisotropy effects on the ultrafast transient properties of electrons in 4H-SiC subjected to electric fields in the directions parallel and perpendicular to the c -axis have been presented. The anisotropy was shown to be able to change the characteristics of the overshoot effect in the electron drift velocity (the strength and instant at which the velocity peak occurs) and to alter the transient regime of the electron energy. Although the theoretical scheme used to describe the electron transport transient regime in 4H-SiC is recognized as very effective computationally, it has the drawback of not taking into account detailed characteristics of the band structure, like mixing and crossing points [7]. A possibility of indirectly taking these scattering mechanisms into account, in order to study their influence on the 4H-SiC transient transport regime, is to use the steady state $v \times E$ and $\epsilon \times E$ calculated by Hjelm et al. [7] to determine the momentum and energy relaxation times. However, improved measurements of the 4H-SiC band structure have not yet been performed, which is a limiting factor for taking into account the detailed band structure in transport calculations. The theoretical methods used at present for band structure calculations also

have their own problems if a detailed description is sought (the problems related to the calculation of the valence band are well known, for example). Despite the drawbacks of the theoretical approach used in this work, it should stimulate state-of-the-art transport calculations based on detailed experimental band structure results in order to confirm the band structure anisotropy effects on the ultrafast electron transport in 4H-SiC presented here. With regard to measurements of the 4H-SiC transient transport properties, this difficult task has not yet been accomplished. However, optical-based techniques have been used recently to measure velocity-field characteristics and transient velocity overshoot in III-nitrides [22–25], overcoming the difficulties of classical transport measurement methods, and show promise for probing transport properties in silicon carbide polytypes.

Acknowledgements

FFM received a fellowship from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará during the development of this research. The authors acknowledge the financial support provided by CNPq through the grant from CNPq-Rede NanoBioestruturas (No 555183/2005-0). VNF and JAPC are CNPq Research Fellows.

References

- [1] F. Schwierz, M. Kittler, H. Förster, D. Schipanski, *Diamond Related Mater.* 6 (1997) 1512.
- [2] R.R. Siergiej, R.C. Clarke, S. Sriram, A.K. Agarwal, R.J. Bojko, A.W. Morse, V. Balakrishna, M.F. MacMillan, A.A. Burk Jr., C.D. Brandt, *Mat. Sci. Eng. B* 61–62 (1999) 9.
- [3] R.P. Joshi, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5518.
- [4] W.J. Schaffer, G.H. Negley, K.G. Irvine, J.W. Palmour, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 339 (1994) 595.
- [5] M. Schadt, *G. Pensl, Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3120.
- [6] H.-E. Nilsson, U. Sannemo, C.S. Petersson, *Appl. Phys. Lett.* 80 (1996) 3365.
- [7] M. Hjelm, H.-E. Nilsson, A. Martinez, K.F. Brennan, E. Bellotti, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1 and references therein.
- [8] H.J. Quan, X.M. Weng, H.L. Cui, *Phys. Status Solidi (b)* 219 (2000) 339.
- [9] N.T. Son, W. Cheng, O. Kordina, A.O. Konstantinov, B. Monemar, E. Janzen, D. Hofman, D. Volm, M. Drechsler, B.K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* 78 (1995) 5518.
- [10] E.F. Bezerra, E.W.S. Caetano, V.N. Freire, E.F. da Silva Jr., J.A.P. da Costa, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 1007.
- [11] E.W.S. Caetano, E.F. Bezerra, V.N. Freire, J.A.P. da Costa, E.F. da Silva Jr., *Solid State Commun.* 113 (2000) 539.
- [12] F.F. Maia Jr., V.N. Freire, J.A.P. da Costa, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 053710.
- [13] K. Tsukioka, D. Vasileska, D.K. Ferry, *Physica B* 185 (1993) 466.
- [14] L. Ardaravičius, A. Matulionis, O. Kiprijanovic, J. Liberis, H.-Y. Cha, L.F. Eastman, M.G. Spencer, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 022107.
- [15] M. Shur, *Electron. Lett.* 12 (1976) 615.
- [16] P.A. Roland, E. Constant, G. Salmer, R. Fauquembergue, *Electron. Lett.* 15 (1979) 373.
- [17] B. Carne, A. Cappy, A. Kaszynski, E. Constant, G. Salmer, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 784.
- [18] J.P. Nougier, J.C. Vaissiere, D. Gasquet, J. Zimmermann, E. Constant, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 825.
- [19] A.M. Alencar, F.A.S. Nobre, A.J.C. Sampaio, V.N. Freire, A.J. Costa Sampaio, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 825.
- [20] E.W.S. Caetano, E.A. Mendes, V.N. Freire, J.A.P. da Costa, X.M. Weng, X.L. Lei, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 11872.
- [21] B.E. Foutz, S.K. O'Leary, M.S. Shur, L.F. Eastman, *J. Appl. Phys.* 85 (1998) 7727.
- [22] M. Wraback, H. Shen, J.C. Carrano, T. Li, J.C. Campbell, M.J. Schurman, I.T. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1155.
- [23] M. Wraback, H. Shen, J.C. Carrano, C.J. Collins, J.C. Campbell, R.D. Dupuis, M.J. Schurman, I.T. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1303.
- [24] R. Collazo, R. Schlessler, A. Roskowsky, R.F. Davis, Z. Sitar, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5865.
- [25] R. Collazo, R. Schlessler, Z. Sitar, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5189.

Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si core–double-shell nanoparticles: Tuning light emission from infrared to ultraviolet

E. W. S. Caetano^{a)}

Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, 60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil

F. F. Maia, Jr. and V. N. Freire

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza, Ceará Brazil

E. L. Albuquerque and S. K. Medeiros

Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-900, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

(Received 2 May 2007; accepted 20 May 2007; published online 23 July 2007)

Confinement features of excitons in Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si spherical nanoparticles (NPs) with a core–double-shell structure are studied in this work. In order to compute carrier and exciton ground-state energies, we estimate electron and hole effective masses in CaCO₃ calcite using first-principles calculations. A comparison is made between the recombination energies and oscillator strengths of excitons in SiO₂ and CaCO₃ NPs as a function of diameter and barrier (middle shell) thicknesses. The recombination energy spans the energy range of the visible spectrum by changing the barrier width. The excitonic oscillator strength is orders of magnitude larger for Si-CaCO₃-Si NPs in comparison to Si-SiO₂-Si NPs. The results allow us to suggest that Si-CaCO₃-Si nanoparticles emitting light in any wavelength between the infrared and ultraviolet can be fabricated, and are more efficient than SiO₂-based ones. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2756057]

I. INTRODUCTION

For a long time silicon has been kept away from optoelectronic applications due to its indirect band gap, which drastically decreases light emission efficiency. This situation changed, however, when light emission and optical devices based on nanostructured porous silicon^{1–3} and silicon quantum dots^{4–11} were achieved. Binding electrons and holes inside these structures greatly increases the probability of radiative recombination. Light emission from silicon was experimentally obtained in a range covering infrared to blue light (in the case of smaller wavelengths, the emission is assigned to defects and impurities), the fabrication being common of Si quantum dots in a matrix of SiO₂ using available complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) technology. Photons emitted by Si dots in this SiO₂ substrate have energies that do not increase as the size of the dots decreases due to the appearance of localized levels inside the gap created by the double bounds between oxygen and silicon atoms in the matrix.^{12,13}

Quantum-dot quantum wells (QDQWs) are nanoheterostructures, with a quantum-well region embedded in the quantum dot. Reports on quantum-dot quantum-well nanoparticles indicate that they exhibit higher quantum efficiencies of photoluminescence (PL) and absorption in the visible to infrared wavelength range than single-material-based nanoparticles, due to the tighter quantum confinement effect of the carriers.^{14,15} Therefore, QDQW nanoparticles can be

used in many applications involving optical devices,¹⁶ such as photodetectors and photovoltaic cells. Kim *et al.*¹⁷ measured the optoelectronic characteristics of CdTe/HgTe/CdTe QDQW nanoparticles synthesized by the colloidal method and observed strong exciton bands in absorption and PL spectra taken for the CdTe/HgTe/CdTe QDQW nanoparticles. In comparison with CdTe and HgTe nanoparticles, the energy difference between the exciton absorption and PL bands is larger. Braun *et al.*¹⁸ prepared multilayer quantum-well structures in semiconductor quantum dots by precipitation of HgS, CdS, HgS, and again CdS, obtaining a nanostructure with two HgS quantum wells separated by a double layer of CdS. ZnS/CdS QDQWs were grown also,^{19,20} and some theoretical works have explored the use of tight-binding methods,^{21,22} effective mass approximation, and $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ multiband methods^{23–28} to describe the quantum confinement of carriers and excitons in QDQWs.

On the other hand, calcium carbonate (CaCO₃) is a cheap material with a wide range of applications as a mineral filler to improve the mechanical performance of polymers,²⁹ in the manufacturing of polarizers, beam splitter elements, laser shutters, and other optical units, as well as an additive to lubricating oil.³⁰ CaCO₃@SiO₂ core-shell nanoparticles were created considering a surface precipitation procedure using cubic calcite as seeds on which a silica layer was grown.³¹ There is a lot of interest in core-shell nanoparticles due to their potential applications in various branches of science and technology. In the field of drug delivery, for instance, it was proposed as a method to use calcium carbonate nanoparticles to incorporate hydrophilic drugs and bioactive

^{a)}Electronic mail: ewcaetano@gmail.com

proteins.³² CaCO₃ was also reported to be useful as an intranasal carrier of insulin and hydrophilic compounds, because of its easy production and slow biodegradability.³³ To the knowledge of the authors, however, there is up to now in the scientific literature no study of the carrier confinement properties of CaCO₃ nanoparticles and how they affect light emission. It is also unknown how the replacement of a SiO₂ barrier by a CaCO₃ barrier will change the confinement features of their core-double-shell NPs. In order to partially fill up this research gap, we present here theoretical results on excitons inside Si-CaCO₃-Si and Si-SiO₂-Si core-double-shell spherical nanoparticles, as well as some suggestions on how to use CaCO₃ in nanostructures to achieve a more efficient light emission in the infrared-ultraviolet range.

II. THEORETICAL MODELING

A. *Ab initio* calculations and CaCO₃ effective masses

Due to the lack of experimental and theoretical data on the effective masses of electrons and holes in CaCO₃ calcite, we first obtained its electronic band structure through *ab initio* calculations using the CASTEP code,³⁴ which implements the density functional theory (DFT) formalism.^{35,36} Electronic valence states for calcite were computed using both the local density approximation (LDA, Perdew-Zunger exchange term and Ceperley-Alder parametrization^{37,38}) and the generalized gradient approximation (GGA, Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional³⁹) disregarding relativistic effects. Volume and atomic internal coordinates were optimized for a calcite CaCO₃ unit cell using a set of ultrasoft pseudopotentials,⁴⁰ a plane-wave basis set with energy cutoff of 500 eV, and a Monkhorst-Pack integration scheme with a 6×6×6 sampling of the first Brillouin zone.⁴¹ The total energy/atom convergence tolerance for the self-consistent field was 5×10⁻⁶ eV/atom. The same energy/atom threshold was adopted to reach geometry optimization, together with maximal tolerances for ionic forces, stress components, and ionic displacements of, respectively, 0.01 eV/Å, 0.02 GPa, and 0.5×10⁻³ Å. The cutoff energy chosen for the electronic properties calculations was also 500 eV. The valence electronic configurations are 3s²3p⁶4s² (calcium), 2s²2p² (carbon), and 2s²2p² (oxygen). More details on the geometry optimization results, as well as calculated optoelectronic properties for calcite, should be published elsewhere.

Both LDA and GGA results suggest that calcite is an indirect wide-gap insulator, with valence band maximum at *D* and a conduction band minimum along the $\Gamma \rightarrow Z$ direction very close to the doubly degenerate conduction bands with local minimum at *Z* (see Fig. 1). The energy gaps are $E_g^{\text{LDA}}(D \rightarrow Z) = 4.95$ eV and $E_g^{\text{CGA}}(D \rightarrow Z) = 5.07$ eV, a result to be compared with the experimental value 6.0±0.35 eV (Ref. 42) (error of 15.7%), and are in good agreement with previous theoretical results.^{43,44} The carrier effective masses of calcite for the main valence and conduction band extrema [including the existence of a degeneracy at *Z* in the case of electrons, $m_e^{I(II)}(Z \rightarrow \Gamma)$ and $m_e^{I(II)}(Z \rightarrow D)$, with I and II representing the degenerate states in the conduction band] are given in Table I. It can be noted that there is a very pro-

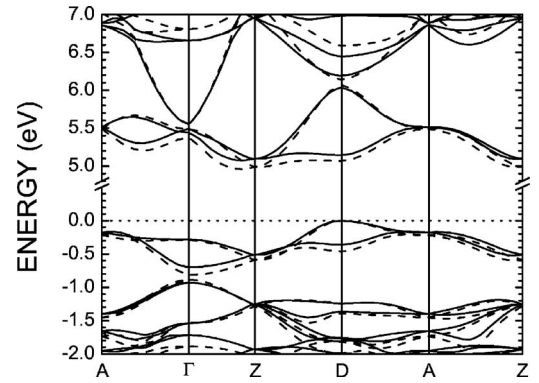


FIG. 1. Electronic band structure calculated for CaCO₃ calcite: GGA (solid line) and LDA (dashed line) results.

nounced anisotropy in the bands and that the LDA and GGA estimates of the carriers effective masses are for the most part close. We have adopted the GGA effective mass estimates to calculate the quantum confinement of electrons and holes inside the Si-CaCO₃-Si nanoparticles. Due to the electronic degenerate bands at *Z*, we have chosen the “heavy” electron mass I along the $Z \rightarrow \Gamma$ direction. Since experimental results on the carriers effective masses of calcite are still lacking, a direct evaluation of our theoretical estimates is not possible, but they can stimulate experimental investigations.

B. Quantum confinement and exciton energy

In this work we consider the effective-mass Hamiltonian for each confined carrier given by

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \left(\frac{1}{m_i^*(r_i)} \nabla \psi_i(\mathbf{r}_i) \right) + V_i(r_i) \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (1)$$

where $i=e,h$ denotes the type of carrier (electron or hole). $m_i^*(r_i)$ is the position-dependent effective mass. As the nanoparticles are spherically symmetric, m_i^* depends only on the radial coordinate r_i . This effective mass is estimated for each material by averaging effective masses along different directions. For Si and SiO₂, electron and heavy-hole effective masses were taken from Ref. 42. $V_i(r_i)$ is the nanoparticle confinement potential, also spherically symmetric, obtained according to

TABLE I. Carrier effective masses of CaCO₃ calcite along different symmetry directions. All masses are relative to the free electron mass m_0 . The index I indicates the “heavy” electron state in the conduction band along the $Z \rightarrow \Gamma$ direction and II the “light” state.

	$m_e^{I(II)}(Z \rightarrow \Gamma)$	$m_e^{I(II)}(Z \rightarrow D)$	$m_e(D \rightarrow A)$
LDA	2.4 (1.6)	1.3 (3.0)	28.5
	30 (1.8)	1.4 (3.3)	10.4
	$m_h(D \rightarrow Z)$	$m_h(D \rightarrow A)$	
LDA	1.4	3.6	
GGA	1.5	4.2	

$$V_i(r_i) = \begin{cases} V_{\text{core}}^i & \text{if } r_i \leq (R - \sigma)/2, \\ V_{\text{middle shell}}^i & \text{if } (R - \sigma)/2 < r_i \leq (R + \sigma)/2, \\ V_{\text{outer shell}}^i & \text{if } (R + \sigma)/2 < r_i \leq R, \\ \infty & \text{if } r_i > R. \end{cases} \quad (2)$$

R is the nanoparticle radius, while σ is the thickness of the middle shell. We have chosen the confinement potential in such a way that the core radius is equal to the outer-shell thickness. In the case of the Si- X -Si ($X=\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$) spherical NPs we study here, $V_{\text{core}}^i = V_{\text{outer shell}}^i < V_{\text{middle shell}}^i$, and we have two wells of Si separated by a barrier (middle shell) made of SiO_2 or CaCO_3 and thickness given by σ . We considered, for each carrier, that $V_{\text{core}}^i = V_{\text{outer shell}}^i = 0$. On the other hand, $V_{\text{middle shell}}^i$ is given by

$$V_{\text{middle shell}}^e = Q_e^{X/\text{Si}}(E_g^X - E_g^{\text{Si}}),$$

$$V_{\text{middle shell}}^h = (1 - Q_e^{X/\text{Si}})(E_g^X - E_g^{\text{Si}}), \quad (3)$$

where $E_g^{\text{Si}} = 1.12$ eV is the band gap of bulk silicon⁴⁵ and E_g^X is the band gap for the X material (SiO_2 or CaCO_3). Here we adopt $E_g^{\text{SiO}_2} = 9.0$ eV (Ref. 45) and $E_g^{\text{CaCO}_3} = 6.0$ eV.⁴² $Q_e^{X/\text{Si}}$ is the conduction band offset for the X/Si heterojunction. There are no experimental data on the valence and conduction band alignment in CaCO_3/Si interfaces. Notwithstanding, it was possible to estimate the conduction band offsets through the differences of electron affinities between these materials.^{46,47} In the case of a CaCO_3/Si heterojunction, $Q_e^{\text{CaCO}_3/\text{Si}} = 0.59$. For the SiO_2/Si heterojunction, we have $Q_e^{\text{SiO}_2/\text{Si}} = 0.38$.

To evaluate the $1s$ exciton binding energy, we calculated the Coulomb interaction energy to first approximation, which can be written as

$$E_B = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int \int dr_e dr_h r_e^2 r_h^2 \frac{|\psi_e(r_e)|^2 |\psi_h(r_h)|^2}{\max(r_e, r_h)}. \quad (4)$$

The $\psi_i(r_i)$ which appears in this integral is the ground-state wave function for the i th carrier obtained by diagonalizing the one-carrier Hamiltonian. E_B is an estimate of the $1s$ exciton binding energy. ϵ is the relative dielectric constant of the nanoparticle. We obtain ϵ by averaging the dielectric functions of the Si and X materials using a volume-based weighting:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{Si}} V_{\text{Si}} + \epsilon_X V_X}{V_{\text{Si}} + V_X}, \quad (5)$$

where V_{Si} and V_X are, respectively, the volumes of Si and X in the nanoparticle. The CaCO_3 dielectric constant relative to the vacuum is 8.19. To perform the confinement computations we have adopted the dielectric parameters recommended in Ref. 45 for silicon and amorphous silicon oxide, $\epsilon_{\text{Si}} = 11.9$ and $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$. Diagonalization of Schrödinger equation for each carrier was performed using the classical finite-differences scheme, with a meshing of at least 10 000 points to achieve convergence in the ground-state eigenenergy with a threshold of 0.001 meV. The exciton total energy is given by $E_{\text{exc}} = E_g^{\text{Si}} + E_e + E_h + E_B$, where E_e and E_h are, respectively, the electron and hole ground-state energies.

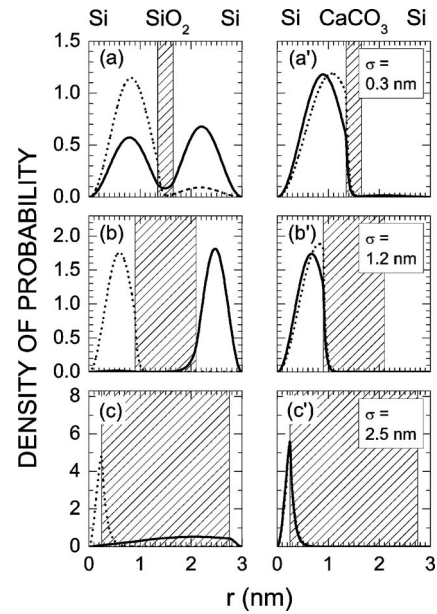


FIG. 2. Electron (solid line) and hole (dotted line) ground-state densities of probability for Si- SiO_2 -Si [plots at left, (a), (b), (c)] and Si- CaCO_3 -Si [plots at right, (a'), (b'), (c')] nanoparticles of radius $R=3$ nm. The barrier (middle shell, shaded) thickness varies from 0.3 nm to 2.5 nm. Plots in the same row have the same barrier thickness.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Carrier confinement

The nanoparticles we study here have a single quantum barrier placed where usually QDQW nanoparticles have a single quantum well and two quantum wells where the quantum barriers are commonly located.^{23–28} The SiO_2 (CaCO_3) barrier height is 2.99 eV (2.87 eV) for the electron and 4.89 eV (2.00 eV) for the hole. So the electron potential energy profile is practically the same for both Si- SiO_2 -Si and Si- CaCO_3 NPs, while the hole potential energy barrier is highest if the barrier is made of SiO_2 . In presenting the following results, we must take some caution with data involving scales smaller than 2 nm due to the well-known limits of the effective mass approximation. However, as effective mass theory predictions were validated in many circumstances beyond the theory's domain of applicability, we take them into account in our discussions.

Figure 2 shows the ground-state density of probability for the electron and the hole in Si- SiO_2 -Si and Si- CaCO_3 NPs with the same radius of 3 nm. In Si- SiO_2 NPs, the density of probability for the electron when the barrier (middle-shell) thickness is $\sigma=0.3$ nm [Fig. 2(a)] has two peaks, one at the NP core and the other one at the outer shell, the latter being more pronounced. On the other hand, the density of probability for the hole has a peak at the core which is much higher than the peak at the outer shell. The probability of finding the electron or the hole at the barrier is very small. When the SiO_2 barrier thickness increases to 1.2 nm [Fig. 2(b)], the smaller peaks of probability practically disappear, and the electron becomes located mainly at the outer shell while the hole stays for the most part of time at the core, leading to an electron-hole separation which contributes to decrease the odds for the carriers to recombine. When the

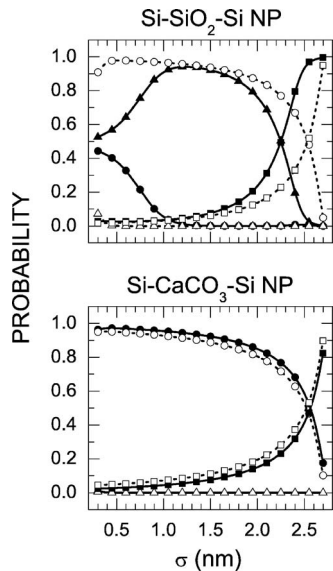


FIG. 3. Solid lines: probability of finding the electron in the ground state at the NP core (solid circles), at the barrier (solid squares), and at the outer shell (solid triangles). Dashed lines: probability of finding the hole in the ground state at the NP core (open circles), at the barrier (open squares), and at the outer shell (open triangles).

SiO₂ barrier is 2.5 nm [Fig. 2(c)], with Si core and outer-shell radii of 0.25 nm, the hole is squeezed at the core and its density of probability curve penetrates approximately 0.3 nm inside the middle shell. The electron density of probability, on the other hand, spreads out across the SiO₂ barrier.

In the case of a Si-CaCO₃-Si NP, independently of the barrier thickness, as Figs. 2(a'), 2(b'), and 2(c') show, the electron and hole densities of probability are always peaked at the core, which means that the probability of carrier recombination is larger in comparison with the Si-SiO₂-Si NP. The reason which explains the discrepancy between the carrier confinement for nanoparticles as the barrier material is altered (from SiO₂ to CaCO₃) can be tracked down to the differences between the effective mass profiles along r . In the case of a single electron in the Si-SiO₂-Si NP, effective masses vary (in units of the fundamental charge) from 0.43 (Si core) to 0.3 (SiO₂ barrier) to 0.43 (Si outer shell) again, while for the Si-CaCO₃-Si NP the electron effective mass profile is 0.43 (Si core)–2.2 (CaCO₃) barrier–0.43 (Si outer shell). In a Si-CaCO₃-Si NP, therefore, the electron effective mass at the barrier is much larger than the electron effective mass at the core and outer shell, while in a Si-SiO₂-Si NP the electron mass at the barrier is the smallest. The hole effective mass profile, on the other side, has the same qualitative behavior for both Si-SiO₂-Si (hole mass profile 0.33–1.0–0.33) and Si-CaCO₃-Si (hole mass profile 0.33–2.84–0.33) NPs, with the hole mass larger at the barrier in comparison to the masses at the core and at the outer shell. This is what explains the same qualitative behavior observed for the hole density of probability, always peaked at the core even if we switch from a SiO₂ to a CaCO₃ barrier.

Figure 3 presents the probabilities of finding electrons and holes at the core, barrier and outer shell. Curves for the hole are similar when we compare SiO₂ and CaCO₃ barriers, but the curves related to the probability of finding the elec-

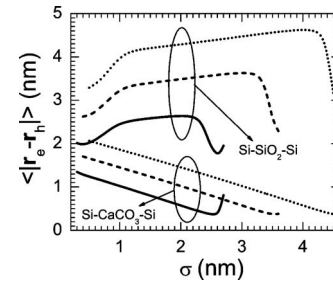


FIG. 4. Mean value of the electron-hole distance for different values of R for both Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si nanoparticles. Solid lines: $R=3$ nm. Dashed lines: $R=4$ nm. Dotted lines: $R=5$ nm.

tron in different regions are remarkably distinct as we change the barrier material. In the CaCO₃ case, electron probabilities follow closely the curves for the hole ones, and the probability of finding the electron at the core equals the probability of finding the electron at the barrier when the barrier thickness is 2.5 nm. Nevertheless, for a SiO₂ barrier the probability of finding the electron at the outer shell is initially higher than the probability of finding the electron at the core, the first increasing to a maximum at $\sigma=1.2$ nm, the second decreasing to practically zero for $\sigma>1.3$ nm. For $\sigma>1.9$ nm, the probability of finding the electron at the outer shell decreases sharply, and its curve crosses the curve of the probability of finding the electron at the barrier when $\sigma\approx 2.25$ nm.

Using the ground-state wave functions, it is possible to calculate the root-mean-square distance between the electron and the hole both confined in the nanoparticle. As can be seen in Fig. 4, for $R=3, 4, 5$ nm the Si-SiO₂-Si nanoparticles have larger distances between the carriers, varying from 1.7 nm to almost 5 nm, in comparison to Si-CaCO₃-Si NPs. The curves obtained for different values of R are qualitatively similar, initially with a sharp increase as σ is augmented, then increasing in a linear fashion, and, finally, when the core radius+outer shell thickness is close to 0.5 nm, decreasing sharply (this is due in most part to the spreading of the electron wave function across the barrier as the core and outer-shell regions become smaller). The electron-hole distance for Si-CaCO₃-Si practically decreases linearly as σ increases, increasing sharply only for $\sigma>2.6$ nm and $R=3$ nm. These electron-hole distance curves are useful, as we will see, to interpret the figure of the exciton binding energy as a function of σ .

B. Exciton confinement

Figure 5 depicts the nanoparticles exciton binding energy (top) and exciton total energy (bottom). In the case of Si-SiO₂-Si NPs, the binding energy is comprised in the 36–210 meV range for the values of R studied in our work. The E_B curves can be related to the root-mean-square ones presented in Fig. 4, because the exciton binding energy is proportional to the inverse of the distance between the electron and the hole. Indeed, the E_B plots follow closely the behavior of the mean distance plots. The Si-CaCO₃-Si nanoparticle exhibits larger values for the exciton binding energy, in the 80–610 meV range, due to the smaller mean distance between the confined carriers or, which turns to be equivalent,

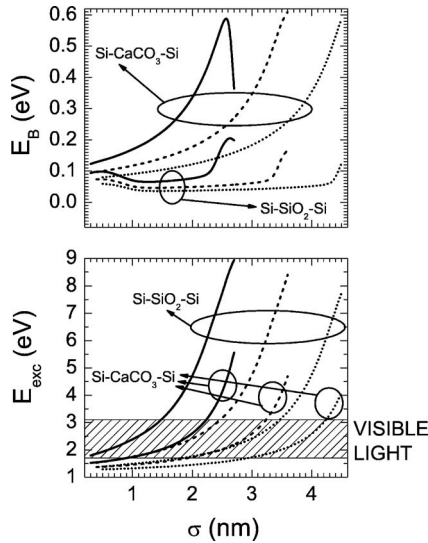


FIG. 5. Exciton binding (top) and total (bottom) energies for Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si nanoparticles. Solid lines: $R=3$ nm. Dashed lines: $R=4$ nm. Dotted lines: $R=5$ nm.

to the much larger overlap between their wave functions. For the sake of comparison, Feng *et al.*⁴⁸ obtained ≈ 80 eV for the exciton binding energy in a Si nanoparticle with $R=3$ nm. We note also that larger values of the binding energy tend to increase the probability of electron-hole recombination.

The exciton total energy, shown at the bottom of Fig. 5, is in general larger for Si-SiO₂-Si nanoparticles in comparison to Si-CaCO₃-Si ones for the same values of R and σ . In the case of a $R=3$ nm nanoparticle, the SiO₂ barrier increases the total energy from 1.8 eV ($\sigma=0.3$ nm) to 8.9 eV ($\sigma=2.7$ nm), covering the energy range corresponding to the visible, and deep into the ultraviolet spectrum. With $R=3$ nm, on the other side, the Si-CaCO₃-Si nanoparticle exhibits E_{exc} varying from 1.5 eV ($\sigma=0.3$ nm) to 5.6 eV ($\sigma=2.7$ nm), covering the whole visible spectrum, part of the infrared, and part of the ultraviolet (notwithstanding the smaller maximum energy in comparison to its Si-SiO₂-Si counterpart). This raises the question of whether or not it is possible to use these nanoparticles for optoelectronic applications. Indeed, to explore this possibility we present, in Fig. 6, the relative excitonic oscillator strength, defined by

$$f^* = \frac{|\langle \psi_e | \psi_h \rangle|^2}{E_{\text{exc}}}, \quad (6)$$

where $|\psi_e\rangle$ and $|\psi_h\rangle$ are, respectively, the electron and hole ground-state wave functions. In the case of Si-SiO₂-Si NPs, f^* decreases abruptly as σ increases, being very close to zero for $\sigma > 1.3$ nm. For Si-CaCO₃-Si NPs, however, f^* decreases much more smoothly and its minimum value is 0.17. The value of $f^*(\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2)$ for a CaCO₃ barrier in comparison to a SiO₂ barrier is shown at the bottom of Fig. 6. For the smallest radius ($R=3$ nm), $f^*(\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2)$ increases from ≈ 1 for $\sigma=0.3$ nm to 4400 for $\sigma=1.9$ nm, decreasing for larger values of σ . Changing R to 5 nm, we have a maximum $f^*(\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2) \approx 5 \times 10^9$ for $\sigma=3.7$ nm. For the energy range 1.8–3.5 eV (visible spectrum),

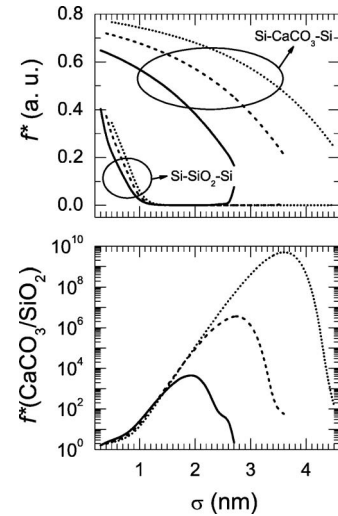


FIG. 6. Top: exciton oscillator strength in Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si nanoparticles. Bottom: ratio between the oscillator strengths of nanoparticles with CaCO₃ and SiO₂ barriers. Solid lines: $R=3$ nm. Dashed lines: $R=4$ nm. Dotted lines: $R=5$ nm.

$f^*(\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2)$ for a 5 nm radius varies from 35 000 to $\approx 5 \times 10^9$, indicating that 5-nm Si-CaCO₃-Si NPs are much more efficient for light emission (and absorption) in the visible and near ultraviolet than 5-nm Si-SiO₂-Si ones. This should be compared with theoretical and experimental calculations for Si NPs,⁴⁸ emitting in the visible only for $R < 1.6$ nm. We note that the relative oscillator strength defined in Eq. (6) is not the full excitonic oscillator strength because it lacks a term which depends on the specific materials used to build the NP. Notwithstanding, we believe that this relative oscillator strength allows us to assess the probability of electron-hole recombination in the studied systems, especially if we keep in mind the huge values assumed by $f^*(\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2)$. The emission wavelength in Si-CaCO₃-Si NPs could be controlled, in theory, by varying the CaCO₃ barrier thickness, leading to potential applications in the fields of optoelectronics and biological labeling (in the latter case, overcoming biocompatibility problems due to the biologically inert nature of the nanoparticle components).

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, quantum confinement features of carriers and excitons in Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si core-double-shell nanoparticles were calculated. First-principles computations were performed to estimate effective masses and energy band gaps for CaCO₃ calcite within the LDA and GGA. There is a discrepancy between the electron confinement features for nanoparticles as we switch from one barrier material to another (from SiO₂ to CaCO₃): the electron in Si-SiO₂-Si tends to stay in the outer shell while the hole is more easily located inside the core; in Si-CaCO₃-Si NPs, electrons and holes both stay mainly in the core with strong overlap. The electron-hole spatial separation in Si-SiO₂-Si NPs drastically decreases the relative oscillator strength. Such a difference in the electronic confinement observed for distinct barrier materials is caused by the different effective mass profiles along r when SiO₂ and CaCO₃ are used. It was

also shown that the exciton recombination energy in Si-SiO₂-Si and Si-CaCO₃-Si NPs can be controlled by changing the barrier thickness and covers the energy range from the infrared to the ultraviolet. Our calculations indicate that both kinds of NPs should emit and absorb visible light by tuning the barrier thickness, but with the CaCO₃ barrier nanoparticle optically more effective than the SiO₂ barrier one. Hence, we suggest the use of Si-CaCO₃-Si NPs to obtain light emission in an energy range covering the entire visible spectrum, with possible applications in optoelectronics and biological labeling.

ACKNOWLEDGMENTS

V.N.F. and E.L.A. would like to acknowledge the financial support received during the development of this work from the Brazilian National Research Council (CNPq), Projects Nos. CT-ENERG 504801/2004-0 and CNPq-Rede NanoBioestruturas 555183/2005-0. S.K.M. was sponsored by the Brazilian National Research Council (CNPq) at the Physics Department of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte and F.F.M.J. by CAPES at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará.

- ¹L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- ²A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature* **353**, 335 (1991).
- ³K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta, and P. M. Fauchet, *Nature* **384**, 338 (1996).
- ⁴S. A. Ding, M. Ikeda, M. Fukuda, S. Miyazaki, and M. Hirose, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3881 (1998).
- ⁵K. Kim, *Phys. Rev. B* **57**, 13072 (1998).
- ⁶L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- ⁷N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, and S.-J. Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001).
- ⁸K. S. Cho, N.-M. Park, T.-Y. Kim, K.-H. Kim, G. Y. Sung, and J. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071909 (2005).
- ⁹L.-Y. Chen, W.-H. Chen, and F. C.-N. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193506 (2005).
- ¹⁰J. H. Kim, K. A. Jeon, and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.* **98**, 014303 (2005).
- ¹¹L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, C. Y. Ng, and S. Fung, *Phys. Rev. B* **72**, 125419 (2005).
- ¹²M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- ¹³A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Crossman, and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097401 (2002).
- ¹⁴L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, and X. Huang, *Superlattices Microstruct.* **29**, 67 (2001).
- ¹⁵M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. Eychmuller, H. Weller, and A. L. Rogach, *Mater. Sci. Eng. B* **69–70**, 355 (2000).
- ¹⁶V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354 (1994).
- ¹⁷D.-W. Kim, K. Cho, H. Kim, B. Park, M. Y. Sung, and S. Kim, *Solid State Commun.* **140**, 215 (2006).
- ¹⁸M. Braun, C. Burda, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5548 (2001).
- ¹⁹C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, and T. Gacoin, *Thin Solid Films* **336**, 213 (1998).
- ²⁰R. Little, M. El-Sayed, G. Bryant, and S. Burke, *J. Chem. Phys.* **114**, 1813 (2001).
- ²¹G. W. Bryant and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **67**, 205320 (2003).
- ²²J. Perez-Conde and A. K. Bhattacharjee, *Physica E (Amsterdam)* **17**, 77 (2003).
- ²³D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, and H. Weller, *Phys. Rev. B* **49**, 17072 (1994).
- ²⁴G. W. Bryant, *Phys. Rev. B* **52**, R16997 (1995).
- ²⁵W. Jaskólski and G. W. Bryant, *Phys. Rev. B* **57**, R4237 (1998).
- ²⁶K. Chang and J.-B. Xia, *Phys. Rev. B* **57**, 9780 (1998).
- ²⁷T. Stirner, *J. Chem. Phys.* **117**, 6715 (2002).
- ²⁸T. Stirner, *J. Chem. Phys.* **117**, 6715 (2002).
- ²⁹S. Miao, *Appl. Surf. Sci.* **220**, 298 (2003).
- ³⁰R. Bandyopadhyaya, R. Kumar, and K. S. Gandhi, *Langmuir* **17**, 1015 (2001).
- ³¹S. Zhang and X. Li, *Powder Technol.* **141**, 75 (2004).
- ³²Y. Ueno, H. Futagawa, Y. Takagi, A. Ueno, and Y. Mizushima, *J. Control. Release* **103**, 93 (2005).
- ³³S. Haruta, T. Hanafusa, H. Fukase, and H. Miyajima, *Diabetes Technol. Therapeutics* **5**, 1 (2003).
- ³⁴M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- ³⁵P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- ³⁶W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- ³⁷J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- ³⁸D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- ³⁹J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ⁴⁰D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- ⁴¹H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- ⁴²D. R. Baer and D. L. Blanchard, *Appl. Surf. Sci.* **72**, 295 (1993).
- ⁴³A. S. Foster, A. Y. Gal, J. M. Airaksinen, O. H. Pakarinen, Y. J. Lee, J. D. Gale, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **68**, 195420 (2003).
- ⁴⁴A. J. Skinner, J. P. Lafeminai, and H. J. F. Jansen, *Am. Mineral.* **79**, 205 (1994).
- ⁴⁵S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981).
- ⁴⁶R. L. Anderson, *Solid-State Electron.* **5**, 341 (1962).
- ⁴⁷J. A. Van Vechten, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1240 (1985).
- ⁴⁸D. H. Feng, Z. Z. Xu, T. Q. Jia, X. X. Li, and S. Q. Gong, *Phys. Rev. B* **68**, 035334 (2003).

High lattice temperature effects on the ultrafast electron transport in 4H-SiC

F. F. Maia, Jr., E. W. S. Caetano, J. A. P. da Costa,^{a)} and V. N. Freire

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, Fortaleza, Ceará 60455-900, Brazil

(Received 8 March 2007; accepted 29 June 2007; published online 14 September 2007)

High lattice temperature effects on the electron transport transient in the 4H-SiC *c*-parallel direction are studied within a single equivalent isotropic valley picture in the momentum and energy relaxation time approximation. The ultrafast transport regime occurs in a subpicosecond scale (<0.2 ps), during which an overshoot in the electron drift velocity starts to be evident for high electric fields (≥ 60 kV/cm), depending on the lattice temperature. An increase of the electric field strength shifts the overshoot peak of the electron drift velocity to an earlier time. For a strong enough electric field, a higher lattice temperature cannot eliminate the electron drift overshoot effect, but can reduce it considerably due to a stronger electron-phonon scattering. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2769334]

I. INTRODUCTION

The ongoing development of SiC-based devices for applications in high-frequency and high-power domains¹⁻³ is driving efforts for an improved understanding of the high field transport properties of several silicon carbide polytypes, as 3C-SiC (cubic symmetry), 4H- and 6H-SiC (hexagonal symmetry), the most studied. Although 4H-SiC has a complex band structure with anisotropic carrier effective masses, its electron mobility is almost two times larger, and its anisotropy ratio is six times smaller than that of 6H-SiC. 4H-SiC has also a band gap and breakdown field higher than 3C-SiC, which considerably favors its use for technological applications. Despite the advantage of 4H-SiC for use in devices operating in high-temperature environments and the present trends toward device downscaling, most of the developed theoretical investigations have focused on its steady state transport properties at room temperature,⁴ with considerable attention to details of the 4H-SiC band structure. However, recent measurements on *n*-type 4H-SiC samples have demonstrated changes of more than one order of magnitude in the Hall mobility within 33–900 K the temperature range.⁵ On the other hand, simulations of high-frequency 4H-SiC metal-semiconductor field-effect transistors (MESFETs) are pointing to the existence of nonstationary transport in submicron channels oriented parallel to the *c* axis,⁶ with a six times increase of the electron temperature in the source-drain distance.

In a pioneering work, Joshi⁷ performed Monte Carlo calculations on the steady state temperature- and field-dependent electron mobilities, drift velocities, and diffusion coefficients in 4H-SiC within the single equivalent isotropic valley picture of Tsukioka *et al.*⁸ For electric fields of ~ 10 kV/cm, they obtained an order of magnitude decrease (from $\sim 10 \times 10^7$ to $\sim 0.1 \times 10^7$ cm/s) in the electron drift velocity for a variation in the sample temperature from

77 to 600 K; for stronger electric fields of $\sim 10^3$ kV/cm, they obtained only a 20% decrease in the electron drift velocity for the same temperature variation. Quan *et al.*⁹ have investigated anisotropy effects on the electron transport in 4H-SiC at lattice temperatures of 300, 673, and 1073 K within a hydrodynamic model. They obtained an order of magnitude decrease in the electron drift velocity and a 50% magnitude increase of the electron temperature for an electric field intensity of 10 kV/cm; for stronger electric fields ($\sim 10^3$ kV/cm), they obtained only a 20% decrease in the electron drift velocity for the same temperature variation, in agreement with the results of Joshi.⁷ Nilsson *et al.*¹⁰ performed Monte Carlo simulations of electron transport in 4H-SiC using a two-band model with multiple minima, including band bending at the Brillouin zone boundaries. They have obtained a lower saturation velocity in the *c*-axis direction (peak velocity of 1.8×10^7 cm/s) than in perpendicular directions (peak velocity of 2.1×10^7 cm/s), the former being 33% smaller than that predicted by Joshi.⁷ Nilsson *et al.*¹⁰ estimated energy relaxation time constants of the orders of 0.02 and 0.03 ps in the parallel and perpendicular *c*-axis directions, respectively.

Seeking to contribute to a better understanding of the 4H-SiC transport properties in the submicron scale, a theoretical investigation of the ultrafast electron transport in 4H-SiC along the *c*-axis direction at lattice temperatures of 300, 673, and 1073 K is undertaken in this work. The calculations are performed by solving Boltzmann-like energy-momentum balance equations for the electron drift velocity and mean energy in the momentum (τ_p) and energy (τ_e) relaxation time approximation, within the single equivalent isotropic valley picture of Tsukioka *et al.*⁸

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The transport equations are solved numerically following the scheme originally proposed by Shur,¹¹ and adopted by several authors.¹²⁻¹⁶ Recently, Foutz *et al.*¹⁷ compared transient electron transport results in wurtzite GaN, InN, and

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: alzamir@fisica.ufc.br and alzamir_dacosta@yahoo.com

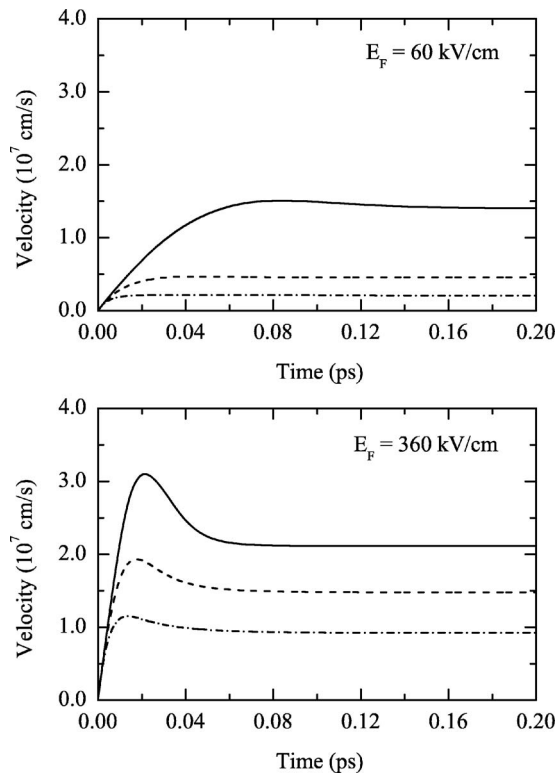


FIG. 1. Time evolution of the electron drift velocity in 4H-SiC at 300 K (solid line), 673 K (dashed line), and 1073 K (dotted dashed line). The electric fields applied in the c -parallel direction are 60 kV/cm (top) and 360 kV/cm (bottom).

AlN using a Monte Carlo calculation with the Boltzmann-like energy-momentum balance approach, finding a quite reasonable overall agreement. The great advantage is that the solution strategy used here requires a shorter computation time in comparison with the full Monte Carlo method. A partially compensated n -type material with $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $N_D = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ is assumed in the calculations. The stationary state data of Quan *et al.*⁹ are fully considered to obtain the momentum and energy relaxation times at 300, 673, and 1073 K, i.e., acoustic deformation potential scattering, polar-optical phonon scattering, ionized impurity processes are taken into account. From cyclotron resonance measurements,¹⁸ the 4H-SiC electron effective mass in the c -axis direction is $m_{\parallel} = 0.29m_0$, where m_0 is the free electron mass; the band nonparabolicity factor is 0.323 eV^{-1} ; the other 4H-SiC parameters are taken from Ref. 10.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The transient transport regime in 4H-SiC follows in a subpicosecond scale ($< 0.2 \text{ ps}$), during which an overshoot in the electron drift velocity parallel to the c axis is found for high enough electric fields, depending on the lattice temperature. It is of the same order of the ultrafast transient regime ($< 0.2 \text{ ps}$) of electrons in 3C-SiC submitted to high electric fields applied in the $\langle 111 \rangle$ direction.¹⁹ As a matter of fact, Fig. 1(a) shows that 60 kV/cm is the electric field intensity for a weak electron velocity overshoot to occur when the lattice temperature is 300 K; at lattice temperatures of 673 and 1073 K, the same electric field strength does not produce

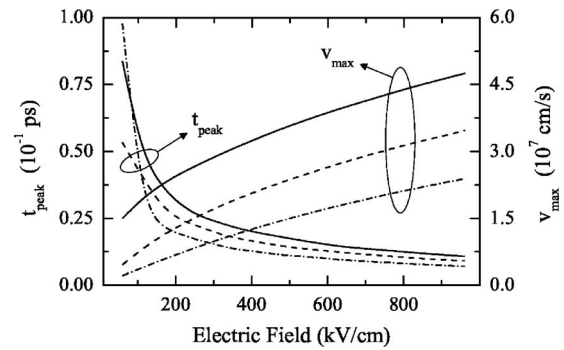


FIG. 2. Dependence on the electric field of the time t_{peak} in which the electron drift velocity overshoot peak occurs in 4H-SiC at 300 K (solid line), 673 K (dashed line), and 1073 K (dotted dashed line). Also depicted is the value v_{max} of the electron drift velocity at t_{peak} . The electric field was applied in the c -parallel direction.

an overshoot effect, i.e., the electron drift velocity increases monotonously toward the steady state. When the electric field intensity is higher, an increase in the lattice temperature is not enough to eliminate the electron drift velocity overshoot effect in the c -parallel direction of 4H-SiC, although it is able to reduce it considerably due to the stronger electron-phonon scattering, while at the same time shifts the overshoot peak of the electron drift velocity to an earlier time. Figure 1(b) shows that this is the case for a 360 kV/cm electric field strength, e.g., lattice temperatures of 300, 673, and 1073 K give rise to decreasing peak/steady state velocity ratios of 1.5, 1.3, and 1.2, respectively.

An important aspect resulting from the lattice temperature increase is the variation of the time t_{peak} at which the electron drift velocity reaches its maximum value v_{max} . It is clearly shown in Fig. 1(b) that an increase in the lattice temperature shifts the electron drift velocity peak toward earlier times, i.e., t_{peak} becomes smaller. In the case of a 360 kV/cm electric field strength, a $\sim 400 \text{ K}$ increase in the lattice temperature reduces t_{peak} by $\sim 0.01 \text{ ps}$. The dependence of t_{peak} and v_{max} on the electric field strength in the 50–1000 kV/cm range is depicted in Fig. 2. While t_{peak} becomes smaller for higher electric fields, v_{max} increases. However, both v_{max} and t_{peak} decrease for higher lattice temperatures, which is in agreement with the temperature-dependent weakening of the velocity overshoot effect. One can see that the observed t_{peak} shift due to an increase of 50 kV/cm in the applied electric field strength is equivalent to that due to a 400 K increase in the lattice temperature.

The evolution of the average electron energy toward the steady state in 4H-SiC subjected to 60 and 360 kV/cm electric fields applied in the c -axis direction is presented in Figs. 3(a) and 3(b), respectively, for three lattice temperatures. In the weaker electric field case, the electron energy increases very slowly, even after $\sim 0.1 \text{ ps}$; when the electric field is stronger, the electron energy increases faster, giving rise to a steady state around $\sim 0.05 \text{ ps}$. Finally, the growth rate of the electron energy is larger when the lattice temperature is small, which is due to the fact that more energy is transferred by the electric field (and at a faster rate) to warm the electrons when the lattice temperature is smaller.

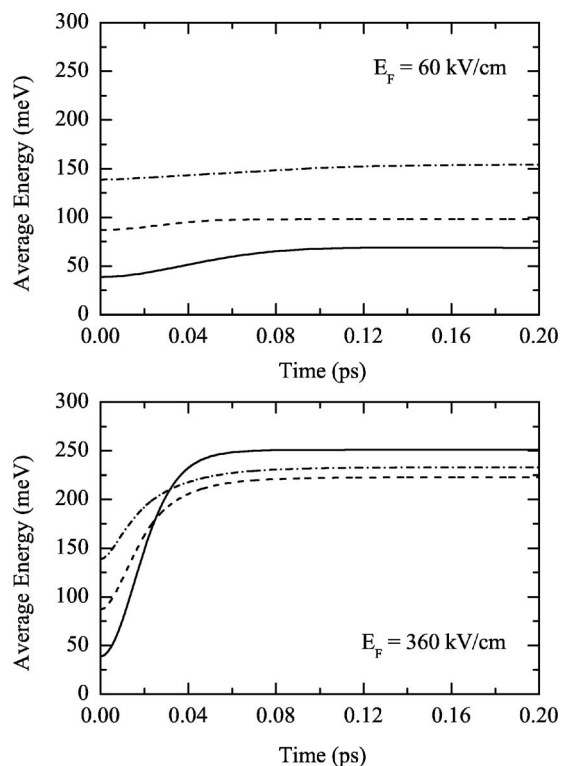


FIG. 3. Time evolution of the electron energy in $4H\text{-SiC}$ at 300 K (solid line), 673 K (dashed line), and 1073 K (dotted-dashed line). The electric fields applied in the c -parallel direction are 60 kV/cm (top) and 360 kV/cm (bottom).

IV. CONCLUSIONS

The results obtained in this work point to a considerable decrease in the performance of submicron $4H\text{-SiC}$ -based devices when operating at higher temperatures. This is due not only to the overall decrease of the electron drift velocity when the lattice temperature is higher but also due to the weakening of the electron drift velocity overshoot effect. Consequently, the mean electron drift velocity in the device channels will be smaller when the lattice temperature increases. Although the theoretical scheme used to describe the electron transport transient regime in $4H\text{-SiC}$ is recognized as very effective computationally, it has the drawback of disregarding detailed characteristics of the band structure, such as mixing and crossing points.⁴ However, improved measurements of the $4H\text{-SiC}$ band structure have not been performed yet, which is a limiting factor for a detailed band structure picture to be considered in transport calculations. The theoretical methods used nowadays for band structure calculations have also their own problems since they underestimate the energy gap and predict inaccurate carrier effective masses for several materials, for example, Refs. 20–23. Despite the drawbacks of the approach used in this work, it should stimulate state of the art transport calculations based on detailed band structure to confirm the high lattice temperature effects on the ultrafast electron transport in $4H\text{-SiC}$

presented here. Concerning measurements of the $4H\text{-SiC}$ transient transport properties, this difficult task was not accomplished yet. However, optical-based techniques were used recently to measure velocity-field characteristics and transient drift velocity overshoot in III-nitrides,^{24–27} overcoming difficulties of classical transport measurements methods. They are very promising for probe transport properties in silicon carbide polytypes.

ACKNOWLEDGMENTS

One of the authors (F.F.M.J.) received a fellowship from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará during the development of this research. The authors acknowledge financial support provided by CNPq through the grant from CNPq-Rede NanoBioestruturas (No. 555183/2005-0). Two of the authors (V.N.F. and J.A.P.C.) are CNPq Research Fellows.

- ¹R. R. Siergiej *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, B **61–62**, 9 (1999).
- ²A. Q. Huang and B. Zhang, *Solid-State Electron.* **44**, 325 (2000).
- ³A. P. Zhang *et al.*, *Solid-State Electron.* **47**, 821 (2003).
- ⁴M. Hjelm, H.-E. Nilsson, A. Martinez, K. F. Brennan, and E. Bellotti, *J. Appl. Phys.* **93**, 1 (2003), and references therein.
- ⁵J. Pernbot, W. Zawadzki, S. Contreras, J. L. Robert., E. Neyret, and L. Di Cioccio, *J. Appl. Phys.* **90**, 1869 (2001).
- ⁶K. Bertilsson, H.-E. Nilsson, M. Hjelm, C. S. Petersson, P. Käckell, and C. Persson, *Solid-State Electron.* **45**, 645 (2001).
- ⁷R. P. Joshi, *J. Appl. Phys.* **78**, 5518 (1995).
- ⁸K. Tsukioka, D. Vasileska, and D. K. Ferry, *Physica B* **185**, 466 (1993).
- ⁹H. J. Quan, X. M. Weng, and H. L. Cui, *Phys. Status Solidi B* **219**, 339 (2000).
- ¹⁰H.-E. Nilsson, U. Sannemo, and C. S. Petersson, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3365 (1996).
- ¹¹M. Shur, *Electron. Lett.* **12**, 615 (1976).
- ¹²J. P. Nougier, J. C. Vaissiere, D. Gasquet, J. Zimmermann, and E. Constant, *J. Appl. Phys.* **52**, 825 (1981).
- ¹³A. M. Alencar, F. A. S. Nobre, A. J. C. Sampaio, V. N. Freire, and A. J. Costa Sampaio, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 825 (1991).
- ¹⁴E. A. Mendes, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, and J. A. P. da Costa, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1879 (1997).
- ¹⁵E. W. S. Caetano, E. A. Mendes, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, X. M. Weng, and X. L. Lei, *Phys. Rev. B* **57**, 11872 (1998).
- ¹⁶T. F. Vasconcelos, F. F. Maia, Jr., E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, and E. F. da Silva, Jr., *J. Cryst. Growth* **246**, 320 (2002).
- ¹⁷B. E. Foutz, S. K. O'Leary, M. S. Shur, L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **85**, 7727 (1998).
- ¹⁸N. T. Son *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 5518 (1995).
- ¹⁹E. W. S. Caetano, E. F. Bezerra, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, and E. F. da Silva, Jr., *Solid State Commun.* **113**, 539 (2000).
- ²⁰P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **50**, 10761 (1994).
- ²¹C. Persson and U. Lindefelt, *J. Appl. Phys.* **82**, 5496 (1997).
- ²²M. Hjelm, H.-E. Nilsson, P. Käckell, C. Persson, U. Sannemo, and C. S. Petersso, *Phys. Scr.*, T **79**, 42 (1999).
- ²³S. Zh. Karazhanov and L. C. Lew Yan Voon, *Semiconductors* **39**, 161 (2005).
- ²⁴M. Wraback, H. Shen, J. C. Carrano, T. Li, J. C. Campbell, M. J. Schurman, and I. T. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1155 (2000).
- ²⁵M. Wraback, H. Shen, J. C. Carrano, C. J. Collins, J. C. Campbell, R. D. Dupuis, M. J. Schurman, and I. T. Ferguson, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1303 (2001).
- ²⁶R. Collazo, R. Schlessler, A. Roskowski, R. F. Davis, and Z. Sitar, *J. Appl. Phys.* **88**, 5865 (2000).
- ²⁷R. Collazo, R. Schlessler, and Z. Sitar, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5189 (2002).

First-principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO₃ Vaterite

S.K. Medeiros^a, E.L. Albuquerque^a, F.F. Maia Jr.^b, E.W.S. Caetano^b, V.N. Freire^{b,*}

^a Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

Received 29 July 2006; in final form 13 December 2006

Available online 20 December 2006

Abstract

First-principles calculations are performed within the density functional theory (DFT) for the CaCO₃ vaterite polymorph considering exchange-correlation potentials in the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). The crystal structure of vaterite is considered to be orthorhombic, although there is considerable debate in the literature about a possible hexagonal cell with disordered carbon and oxygen atoms. After convergence, the calculated orthorhombic lattice parameters are demonstrated to be in good agreement with experimental results. The direct energy gap for vaterite is preview to be wide and estimated in LDA and GGA to be $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.68$ eV and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV, but should underestimate the actual value yet to be measured. The optical absorption intensity is previewed to be relevant for energies larger than 6.2 eV.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcium carbonate (CaCO₃) has three polymorphs: calcite, aragonite, and vaterite. Calcite is thermodynamically the most stable form at room temperature and pressure, with promising industrial (plastic, rubbers, papers, paints etc.), implants, and bio-optoelectronics applications. Aragonite is metastable, transforming to calcite at 300–400 °C in biogenic samples, and at 660–751 °C as fast transformation in natural (abiogenic) crystals. Together with a low amount (1–5% by weight) of a organic matrix formed by proteins, glycoproteins and chitin, aragonite constitutes the nacreous inner portion of mollusk shells, having an important role in geochemistry and biomineralization. Vaterite is the least stable CaCO₃ form, and consequently was not studied thoroughly. It was argued that vaterite is rare and undergoes recrystallization owing to its instability [1]. However, it was demonstrated by Malkaj and Dalas [2] that the presence of aspartic acid in supersaturated CaCO₃ solutions stabilizes the growth of vaterite

polymorph crystals. Vaterite thin films were also prepared by Xu et al. [3] and Ajikumar et al. [4] by different methods. Theoretical calculations on the structural and electronic properties of the CaCO₃ calcite were performed by Skinner et al. [5] and Medeiros (a) et al. [6], and of the CaCO₃ aragonite by Medeiros (b) et al. [7]. No first-principles calculations were undertaken for the CaCO₃ vaterite polymorph yet.

Calcite and aragonite occurs in a rhombohedral and orthorhombic structure, respectively (see Refs. in [5–7]). However, in the case of vaterite there are two crystalline structure proposed in the literature. Meyer [8] was the first to determine the vaterite crystalline structure by X-ray, reporting an orthorhombic cell with the dimensions $a = 4.13$ Å, $b = 7.15$ Å, $c = 8.48$ Å, space group Pnma, and the following structure: Ca in (4a), with $x = 0.0$, $y = 0.0$, $z = 0.0$; C in (4c) with $x = 0.67$, $y = 1/4$, $z = 0.157$; O(1) in (4c) with $x = 0.67$, $y = 1/4$, $z = 0.471$; O(2) in (8d) with $x = 0.67$, $y = 0.118$, $z = 0.0$. In 1960, Meyer [9] proposed an orthorhombic cell for vaterite, but with space group Pbnm due to the considerable disorder of the carbonate molecules, which leads to partial occupancies of different carbonate sites. However, Kamhi [10]

* Corresponding author. Fax: +55 85 3366 9450.

E-mail address: valder@fisica.ufc.br (V.N. Freire).

found a hexagonal cell with dimensions $a = 4.13 \text{ \AA}$, $c = 8.49 \text{ \AA}$, space group $P6_3/mmc$, and the following structure: Ca in (2a) with $x = 0.0$, $y = 0.0$, $z = 0.0$; C in (6h) with $x = 0.29$, $y = 2x$, $z = 1/4 - 1/3$; O(1) in (6h) with $x = 0.12$, $y = 2x$, $z = 1/4 - 1/3$; O(2) in (12k) with $x = 0.38$, $y = 2x$, $z = 0.12 - 1/3$. In this case, two carbon atoms are randomly distributed over six positions and six oxygen atoms over eighteen positions. Meyer [11] and Lippmann [12] also proposed a hexagonal unit cell for vaterite, with carbonate groups disposed along planes parallel to the c -axis (in calcite and aragonite, on the other hand, the carbonate planes are perpendicular to the c -axis), but with distinct space group and carbonate site symmetries.

Meyer's 1969 structure [11] is fairly consistent with Kamhi's 1963 proposal [10] in its unit-cell dimensions, but not in its atomic positions, especially in the site symmetry of the carbonate ion. The average Meyer's 1969 structure [11] agrees in general with Kamhi's 1963 structure [10], but the CO_3 group has to be centered around (j) of the space group $P6_3/mmc$, with an occupancy of one sixth only. Details of this hexagonal structure ($a = 7.148 \text{ \AA}$, $c = 16.949 \text{ \AA}$) are: Ca with $x = 0.0$, $y = 0.0$, $z = 0.0$; C with $x = 0.3134$, $y = 0.3806$, $z = 1/8$; O(1) with $x = 0.2911$, $y = 0.5255$, $z = 1/8$; O(2) with $x = 0.3245$, $y = 0.3081$, $z = 0.0548$. Note, however, that the oxygen atoms form distorted cubes around the calcium atoms, and for a more exact treatment one has to consider the deformations of the primitive hexagonal partial lattice array of calcium atoms also. It is evident that such structure (specially the partial occupancy) is difficult to simulate, and may justify the use of an orthorhombic model for the vaterite structure. Further, there is considerable difference in the arrangement of CO_3^{2-} ions in the lattices since not conclusive experiments suggest that in vaterite they are aligned perpendicular to the ab plane, while in calcite and aragonite they are aligned parallel [9,10,13]. Together with the different types of the lattice structures, the arrangement of CO_3^{2-} ions can give rise to singular electronic characteristics for each calcium carbonate polymorph.

De Leeuw [14] reported results of atomistic simulations to investigate the effect of molecular adsorption of water on the low-index surfaces of calcite, aragonite, and vaterite. These simulations were performed using the orthorhombic cell (space group $Pbnm$) proposed by Meyer [9] in 1960 due to the considerable disorder of the carbonate molecules in vaterite which leads to partial occupancies of different carbonate sites. However, Gabrielli et al. [15] determined the Raman spectrum of vaterite prepared by electrochemical scaling in carbonically pure water. Further analysis using group theory revealed that only one of the previous crystallographic determinations outlined above, the one proposed by Meyer [11], with carbonate anions in a C_s site of the D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$) group, is consistent with the Raman measurements. Recently, high resolution synchrotron radiation diffraction (HRSRD) was employed to analyze calcium carbonate samples grown in the presence of mono-L-glutamic (GLU) and mono-L-aspartic (ASP) acid [16]. The

main phases of CaCO_3 produced in this way were calcite and vaterite, with some structural variability in both phases leading to varying unit cell parameters. The HRSRD measurements [16] showed that the structure of vaterite is different from hexagonal structures reported in the literature, but very close to the orthorhombic structure initially proposed by Meyer [9], with a remarkable presence of stacking faults.

In this work we present structural, electronic, and optical absorption properties for the calcium carbonate vaterite polymorph, by the first time to the knowledge of the authors. The quantum chemical first-principle calculations were performed within the density functional theory (DFT) framework, with the exchange-correlation potential considered in both the local density and generalized gradient approximations, LDA and GGA, respectively, the former for the sake of comparison. The LDA exchange-correlation energy is obtained by adding the Perdew–Zunger [17] exchange term to the Ceperley–Alder [18] correlation energy; in the GGA approach, the Perdew–Burke–Ernzerhof [19] exchange and correlation terms were taken into account. Despite the controversial aspects outlined before in the introduction on the actual structure of CaCO_3 vaterite, we consider here an orthorhombic model for its structure, without considering the random distribution of carbon and oxygen atoms over all the potential sites.

2. First-principles structural results

The computer calculations were performed with the CASTEP code, [20] using a plane-wave basis and ultrasoft Vanderbilt pseudopotentials [21]. For the pseudopotentials, the valence electron configurations were $\text{Ca-}3s^23p^64s^2$, $\text{C-}2s^22p^2$, and $\text{O-}2s^22p^4$. The Monkhorst-Pack scheme for integration in the Brillouin zone with a $6 \times 4 \times 3$ grid was adopted [22,23]. We have used the orthorhombic cell as given by Meyer [9] for the initialization, without considering the random distribution of carbon and oxygen atoms over all the potential sites. Geometry optimization was carried out using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shannon algorithm [24] enabling to obtain the unit cell parameters (lattice parameters, unit cell angles, internal atomic coordinates). Table 1 presents the starting and the final (both LDA and GGA) optimized internal coordinates for the orthorhombic CaCO_3 vaterite. We adopted a 500 eV energy cutoff for the plane-wave basis set, and a tolerance of 5×10^{-7} eV/atom for the self-consistent field calculations. In order to find the lowest energy structure of vaterite, we observed the following convergence thresholds for geometry optimization: total energy variation smaller than 5.0×10^{-6} eV/atom in three successive self-consistent steps, 0.01 eV/Å for maximum force, 0.02 GPa for maximum pressure, and 5×10^{-4} Å for maximum displacement. After the optimization, the electronic and optical properties were calculated. The density of states (DOS) was computed by means of a scheme developed by Ackland [25], while the partial density of states

Table 1
The starting [9] and the final (both LDA and GGA) optimized internal coordinates for the orthorhombic CaCO₃ vaterite

x/a	y/a	z/a	Occupancy
<i>LDA</i>			
0.000	0.000	0.000	Ca
0.028	0.631	0.250	C
0.233	0.532	0.250	O(1)
-0.098	0.680	0.117	O(2)
<i>GGA</i>			
0.000	0.000	0.000	Ca
0.022	0.636	0.250	C
0.273	0.545	0.250	O(1)
-0.102	0.682	0.117	O(2)
<i>Experimental</i>			
0.000	0.000	0.000	Ca
0.157	0.670	0.250	C
0.471	0.670	0.250	O(1)
0.000	0.670	0.118	O(2)

(PDOS) calculation was based on a Mulliken population analysis with the relative contribution of each atom [26,27]. To obtain the carriers effective masses, parabolic fittings to the $E(\vec{k})$ curves along the main high-symmetry directions were performed, and the effective mass m for each band was found by using the relation $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. After reaching the geometry convergence, the final average pressure obtained was 0.0043 GPa, and the symmetrized stress tensor components (also in GPa) were $\epsilon_{xx} = 0.009661$, $\epsilon_{yy} = -0.002981$, $\epsilon_{zz} = -0.019662$ (hydrostatic stress).

The primitive vaterite orthorhombic unit cell contains 20 atoms (four CaCO₃ molecules) [10,13], space group Pbnm [9,28], consisting of alternating (111) planes of Ca atoms and carbonate groups. Experimental results [9,10] indicate that the plane defined by the carbonate ions are perpendicular to the ab plane (differently from the parallel alignment in calcite), as shown at the left of Fig. 1. However, in the optimized unit cell obtained from the calculations, the plane defined by carbonate ions is inclined by

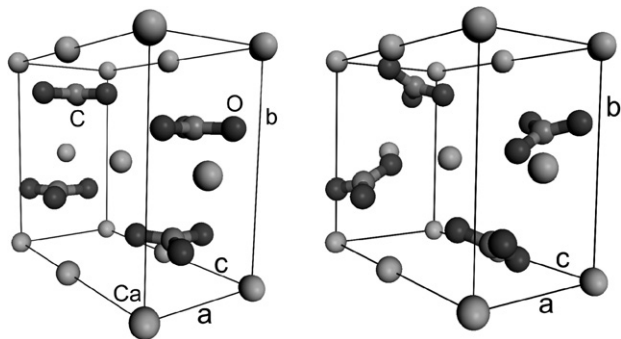


Fig. 1. The primitive vaterite orthorhombic unit cell showing the perpendicular arrangement of the carbonate ions to the ab plane according experimental data (left), and the primitive vaterite orthorhombic unit cell after geometry optimization by DFT-GGA (right).

Table 2
Lattice parameters of the vaterite unit cell after geometry optimization within the DFT-LDA and DFT-GGA approaches

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LDA	4.341	6.432	8.424
GGA	4.531	6.640	8.477
Experimental	4.130	7.150	8.480

The experimental data is from Meyer [9].

67° with respect to the ac plane, as presented in the right of Fig. 1. The same result was obtained when we replaced the pseudopotentials by norm-conserved pseudopotentials [29,30]. Varying the basis set energy cutoff from 380 eV to 500 eV (ultrasoft pseudopotentials) and from 600 eV to 660 eV (norm-conserved pseudopotentials) did not change this picture.

As we have seen above, the crystalline structure of vaterite is debated [9,10,13]. This was clearly highlighted by Behrens et al. [13] in his work about the Raman-spectra of vateritic calcium carbonate. Consequently, our result indicates that improved X-ray diffraction data for highly pure vaterite is still necessary to allow for a definitive conclusion whether the plane defined by carbonate ions is parallel or inclined with respect to the ac plane. The structural parameters of vaterite we obtained are presented in Table 1, together with the experimental values of Meyer [9]. A good agreement with the experimental data is obtained in general, with LDA and GGA approaches overestimating the lattice parameter a , probably due to the inclination of the plane defined by carbonate ions in respect to the ac plane. The lattice parameters b and c are underestimated by LDA as usual in this approximation. The GGA results, which are often expected to be larger than the experimental ones, are smaller in our calculations. Table 2 shows that the LDA and GGA calculated lattice parameters of the vaterite unit cell after geometry optimization are in good agreement with experimental data.

3. Electronic and optical properties

The band structure and partial density of states for CaCO₃ vaterite is depicted in Fig. 2, covering a wide range of energy levels, from -4.0 eV to 8.0 eV. Levels below 0 eV correspond to valence electronic states, while the levels above are associated to conduction states. The valence bands have mainly O-2p state contributions. Above 6.0 eV, the conduction bands are mainly due to Ca-3d and C-2p orbitals contributions. Both LDA and GGA suggest that vaterite is a wide direct gap insulator, with the conduction band minimum and valence band maximum occurring at the Γ point, with $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.68$ eV and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV. However, both the LDA and GGA values we have calculated must be recognized as estimates, being about 20–30% smaller (we guess) than the actual vaterite energy gap, to be measured yet. We hope that our work will stimulate new experiments in this direction.

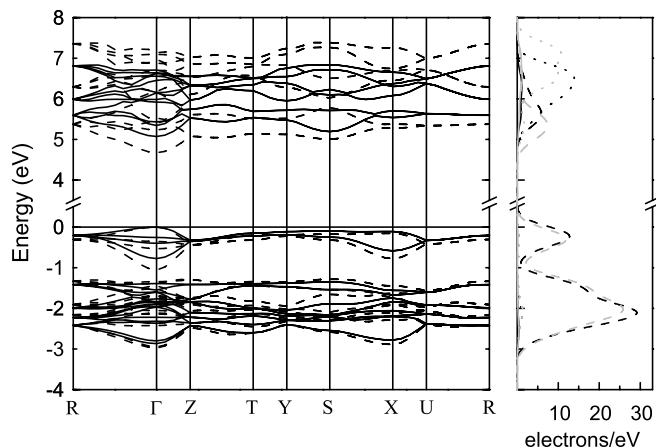


Fig. 2. Electronic band structure of CaCO_3 vaterite calculated within DFT-LDA (dashed lines) and DFT-GGA (solid lines) frameworks. The partial density states for vaterite showing contributions of s (solid), p (dashed), and d (points) orbitals is shown in the right side of the figure, with DFT-LDA (gray lines) and DFT-GGA (black lines).

A better estimate of the energy gap can be obtained through an improved description of electronic correlation effects beyond GGA, which is however very numerically demanding and beyond our present computational resources.

For the sake of comparison with other CaCO_3 crystalline structures, we mention here a theoretical study on the structure and bonding of calcite performed by Skinner et al. [5]. They have obtained an indirect energy gap $E_{G(\text{D} \rightarrow \text{Z})} = 4.4 \pm 0.35$ eV for calcite, which is well below the experimental value 6.0 ± 0.35 eV as measured by reflection electron energy-loss spectroscopy [31]. Recently, the present authors performed ab initio calculations within the density functional theory (DFT) for the CaCO_3 calcite polymorph [6], taking into account the exchange correlation potential in the generalized gradient approximation (GGA), obtaining an indirect energy gap $E_{G(\text{F} \rightarrow \text{Z})}^{\text{GGA}} = 5.059$ eV in considerably better agreement with the experimental value than the obtained by Skinner et al. [5]. We have also performed LDA and GGA calculations for the CaCO_3 aragonite polymorph, [7] and both have predicted very close indirect [$E_{G(\text{X} \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.00$ eV and $E_{G(\text{X} \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.29$ eV] and direct [$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.01$ eV and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.27$ eV] energy gaps, preventing a definitive conclusion on the aragonite band gap character. A comparison between the main energy band gaps of all three crystals, calcite, aragonite and vaterite, is shown in Table 3. For both calcite and aragonite, the conduction and valence bands were shown to be very flat and anisotropic at high symmetry points, leading to heavy carriers effective masses with a significant directional dependence.

While it was not possible to conclude whether aragonite is a direct or indirect gap oxide by the LDA and GGA results, this is not the case for vaterite since the possible indirect gap [$E_{G(\Gamma \rightarrow \text{S})}^{\text{LDA}} = 5.00$ eV and $E_{G(\Gamma \rightarrow \text{S})}^{\text{GGA}} = 5.19$ eV] is considerably higher than the direct gap in the Γ point. Electron and hole effective masses in CaCO_3 vaterite were

Table 3
Energy band gaps for the three CaCO_3 crystalline structures

Crystal	Energy gaps	
Calcite	$E_{G(\text{D} \rightarrow \text{Z})} = 4.4 \pm 0.35$ eV [5]	
	Experimental = 6.0 ± 0.35 eV [31]	
	$E_{G(\text{F} \rightarrow \text{Z})} = 5.06$ eV [6]	
Aragonite [7]	$E_{G(\text{X} \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4$ eV	$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.01$ eV
	$E_{G(\text{X} \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.29$ eV	$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.27$ eV
Vaterite (this work)	$E_{G(\Gamma \rightarrow \text{S})}^{\text{LDA}} = 5$ eV	$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.68$ eV
	$E_{G(\Gamma \rightarrow \text{S})}^{\text{GGA}} = 5.19$ eV	$E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV

obtained by selecting, in the valence band, the lines formed from the Γ point: $\Gamma \rightarrow \text{Z}$, $\Gamma \rightarrow \text{R}$. Other directions were not taken into account due to the flatness of the corresponding curves. At the conduction band, the chosen lines for effective mass calculations start from the Γ and S points: $\Gamma \rightarrow \text{Z}$, $\Gamma \rightarrow \text{R}$, $\text{S} \rightarrow \text{X}$, $\text{S} \rightarrow \text{Y}$. In Table 4 we see the effective mass values given in terms of the free electron mass, m_0 . Electron and hole effective mass reveal very little anisotropy for the selected directions, except for $m_{h(\Gamma \rightarrow \text{R})}$. Considering the band curves neglected due to excessive band flatness, we must conclude that vaterite is anisotropic for carrier transport. The largest value of $m_{h(\Gamma \rightarrow \text{R})}$ is probably due to the strong ionic bonding of electrons along this direction. We note also that the LDA and GGA estimates of the carriers effective masses are very close. Considering the lack of experimental results on the carriers effective mass of vaterite, a direct evaluation of our theoretical estimates is not possible, but they can stimulate experimental investigation.

The optical absorption of CaCO_3 vaterite for polarized incident radiation and a polycrystalline sample was also calculated. Polarization vectors are denoted using the crystal axis directions. A 100 polarization direction, for instance, indicates that the incident light has its polarization aligned to the crystal axis a . Five polarization planes were taken into account, as well as the absorption for a polycrystalline sample. In Fig. 3 the results obtained using the GGA exchange-correlation functional are depicted. The absorption intensity is very weak for energies smaller than 6.0 eV (but above the direct band gap). This is due to the selection rule that forbids $p \rightarrow p$ first order dipole transitions. For energies larger than 6.0 eV, we witness the onset of a new absorption regime ruled by $p \rightarrow d$ transitions. It is possible then, to distinguish two absorption regimes in this figure. First, for energies below 6.0 eV, the onset of absorption starting from 5.0 eV is dominated by

Table 4
Electron and hole effective mass of vaterite

	$m_{e(\Gamma \rightarrow \text{Z})}$	$m_{e(\Gamma \rightarrow \text{R})}$	$m_{e(\text{S} \rightarrow \text{X})}$	$m_{e(\text{S} \rightarrow \text{Y})}$	$m_{h(\Gamma \rightarrow \text{Z})}$	$m_{h(\Gamma \rightarrow \text{R})}$
LDA	1.20	1.68	3.28	4.35	1.11	4.33
GGA	1.08	1.77	1.70	1.95	1.35	4.54

They are given in term of the free electron mass m_0 .

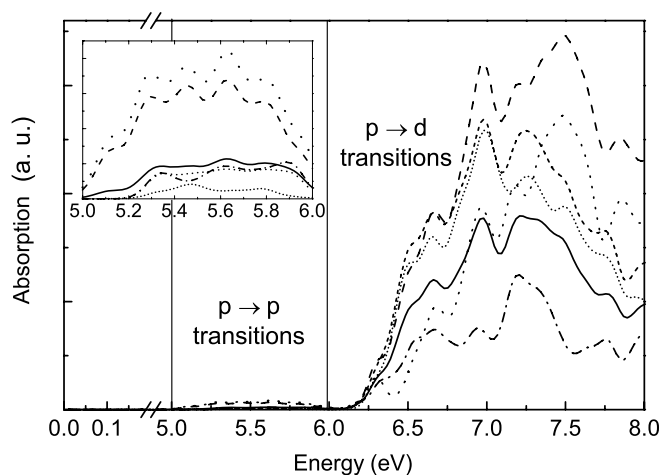


Fig. 3. Calculated optical absorption of CaCO_3 vaterite considering incident radiation polarized in the directions 101 (dashed), 001 (dotted), 010 (dash-dotted), 110 (short-dashed), 100 (short-dotted), and in a polycrystalline sample (solid).

transitions between mainly O-2p valence bands and mainly C-2p conduction bands. Above 6.0 eV, transitions between p-like valence states and Ca-3d related states prevail, with more pronounced peaks around 6.5 eV, 6.66 eV, 6.98 eV, 7.18 eV, 7.48 eV, and 7.85 eV for all polarizations. Absorption is stronger along the 101 and 110 polarization axis due to the strongest coupling of the electric field to the electric dipoles formed by Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions in these directions. The polycrystalline sample exhibits an absorption pattern more similar to the observed for 100 and 110 polarizations.

4. Concluding remarks

In conclusion, ab initio DFT calculations of the structural, electronic (band structure and carriers effective masses), and optical properties of CaCO_3 vaterite were performed using the LDA and GGA exchange-correlation potentials. Although the calculated lattice parameters are in good agreement with experimental results, there is a difference between experiment and calculations with respect to the spatial orientation of the plane defined by carbonate ions. Our results show that these carbonate ions are inclined by 67° with respect to the *ac* plane. We hope this discrepancy will stimulate experimental investigations to obtain more accurate diffraction data to characterize vaterite crystals. The electronic structure of vaterite reveals that the highest valence band and lowest conduction bands are formed mainly from contributions of O-2p and Ca-3d, C-2p states, respectively. The quantum chemical first-principles calculations allow us to suggest that CaCO_3 vaterite is a wide direct energy gap material, with $E_{\text{G}(\Gamma-\Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.68$ eV and $E_{\text{G}(\Gamma-\Gamma)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV. Note that both the LDA and GGA values we have calculated must be recognized as estimates, being about 20–30% smaller (we guess) than the actual vaterite energy gap, to be measured yet. We hope that our work will stimulate experimental work in this direction. Electron and hole effective masses

were also obtained, but no confirmation of their values was possible due to the lack of experimental data. The intensity of optical absorption was predicted to be more pronounced only for energies larger than 6.0 eV. We highlight the usefulness of the results presented here pointing to two applications: (i) the investigation of the optical properties of porous CaCO_3 vaterite [32,33]; and (ii) the study of confinement features of excitons in Si@CaCO_3 (vaterite) and CaCO_3 (vaterite) $@\text{SiO}_2$ spherical quantum dots (QDs) [34], and hollow calcium carbonate vaterite nanoparticles [35]. Finally, a drawback of this Letter is that we have considered that vaterite is orthorhombic, while its crystalline state is today a matter of debate. However, work is in development by the present authors to obtain by quantum chemical calculations the structural, electronic, and optical properties of vaterite considering a hexagonal structure.

Acknowledgements

The authors acknowledge the comments of the anonymous referees that have contributed strongly for the improvement of the Letter. V.N.F. and E.L.A. are senior researchers of the Brazilian National Research Council (CNPq), and would like to acknowledge the financial support received from CNPq during the development of this work through project CT-ENERG 504801/2004-0 and project CNPq-Rede NanoBioestruturas 555183/2005-0. E.W.S.C. was a visiting scientist at the Universidade Federal do Ceará. S.K.M. was sponsored by a graduate fellowship from CNPq at the Physics Department of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte, and F.F.M.J. by a graduate fellowship from CAPES at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará.

References

- [1] K.M. Wilbur, A.S.M. Saleuddin, in: K.M. Wilbur, C.M. Yonge (Eds.), *The Mollusca*, vol. 4, Academic Press Inc., New York, 1983, p. 235, and references therein.
- [2] P. Malkaj, E. Dalas, *Crystal Growth Des.* 4 (2004) 721.
- [3] X. Xu, J.T. Han, K. Cho, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1740.
- [4] P.K. Ajikumar, T. Lakshminarayanan, S. Valiyaveetil, *Crystal Growth Des.* 4 (2004) 331.
- [5] A.J. Skinner, J.P. FaFemina, H.J.F. Jansen, *Am. Mineral.* 79 (1994) 205.
- [6] S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia Jr., E.W.S. Caetano, V.N. Freire, *Chem. Phys. Lett.*, submitted for publication.
- [7] S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia Jr., E.W.S. Caetano, V.N. Freire, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 293.
- [8] H.J. Meyer, *Angew. Chem.* 71 (1959) 678.
- [9] H.J. Meyer, *Fortsch. Mineral.* 38 (1960) 186.
- [10] S.R. Kamhi, *Acta Cryst.* 16 (1963) 770.
- [11] H.J. Meyer, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 183.
- [12] F. Lippmann, *Sedimentary Carbonate Materials*, Springer, New York, 1973.
- [13] G. Behrens, L.T. Kuhn, R. Ubic, A.H. Heuer, *Spectrosc. Lett.* 28 (1995) 2953.
- [14] N.H. de Leeuw, S.C. Parker, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2914.

- [15] C. Gabrielli, R. Jaouhari, S. Joiret, G. Maurin, J. Raman Spectrosc. 31 (2000) 497.
- [16] K. Winter, The influence of experimental parameters on the structural variation of calcium carbonate grown in the presence of mono-L-glutamic and mono-L-aspartic acid, Presented in The Australian X-ray Analytical Association Inc. Technical Meeting, 24th November 2005.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [18] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [20] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Cond. Matter. 14 (2002) 2717.
- [21] J. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [23] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16 (1977) 1748.
- [24] B.G. Pfommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, J. Comput. Phys. 131 (1997) 133.
- [25] G.J. Ackland, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2233.
- [26] M.D. Segall, C.J. Pickard, R. Shah, M.C. Payne, Mol. Phys. 89 (1996) 571.
- [27] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317.
- [28] R.G. Wychoff, Crystal Structures, vol. 2, Interscience, New York, 1954.
- [29] J.S. Lin, A. Qteish, M.C. Payne, V. Heine, Phys. Rev. B 47 (1993) 4174.
- [30] S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 26 (1982) 1738.
- [31] D.R. Baer, D.L. Blanchard, Appl. Surf. Sci. 72 (1993) 295.
- [32] S.-F. Chen, S.-H. Yu, J. Jiang, F. Li, Y. Liu, Chem. Mater. 18 (2006) 115.
- [33] H. Cölfen, Curr. Opin. Coll. Interface Sci. 8 (2003) 23.
- [34] S. Zhang, X. Li, Powder Technol. 141 (2004) 75.
- [35] G. Hadiko, Y.S. Han, M. Fuji, M. Takahashi, Matter. Lett. 59 (2005) 2519.

Electronic and optical properties of CaCO_3 calcite, and excitons in Si@CaCO_3 and $\text{CaCO}_3@\text{SiO}_2$ core-shell quantum dots

S K Medeiros¹, E L Albuquerque^{1,4}, F F Maia Jr²,
E W S Caetano³ and V N Freire²

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte 59072-970
Natal-RN, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal
6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

³ Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica,
60040-531 Fortaleza, Ceará, Brazil

E-mail: eudenilson@dfe.ufrn.br

Received 6 June 2007, in final form 27 July 2007

Published 30 August 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysD/40/5747

Abstract

Density functional theory calculations of the electronic and optical properties of the CaCO_3 calcite polymorph were performed within both the local density (LDA) and generalized gradient (GGA) approximations, respectively. The carriers effective masses are estimated, and the energy gap is shown to be indirect, with $E_{G(D \rightarrow Z)}^{\text{LDA}} = 4.95$ eV and $E_{G(D \rightarrow Z)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV (for comparison, the experimental value is 6.0 ± 0.35 eV). Two optical absorption regimes are predicted, and the dielectric function does not change considerably with the light polarization. The confinement features of excitons in Si@CaCO_3 and $\text{CaCO}_3@\text{SiO}_2$ spherical core-shell quantum dots are also presented.

1. Introduction

Among the CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite and vaterite), calcite is thermodynamically the most stable form at room temperature and pressure, with promising industrial (plastic, rubbers, papers, paints, etc) [1] and implant applications [2, 3]. Besides, CaCO_3 calcite is a wide band gap insulator with rhombohedral unit cell, space group $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6) [4], dielectric constant 8.19 [5] and first-principles estimated indirect energy gap $E_{G(D \rightarrow Z)} = 4.4 \pm 0.35$ eV [6], which is well below the experimental value of 6.0 ± 0.35 eV, as measured by reflection electron energy-loss spectroscopy in surface [7]. The theoretical study on the structure and bonding of calcite was performed by Skinner *et al* [6]. They have calculated the structural and ground state electronic properties of bulk calcite using density functional theory (DFT)

[8, 9], and the full-potential linearized augmented plane wave method (FLAPW). The lattice parameters were reproduced to within 5% of their experimental equilibrium values, and the mixed ionic and covalent bonding in calcite was demonstrated. Neither the optical properties nor the carriers effective masses were calculated. Valezano *et al* [14] carried out a detailed study on the influence of the basis set size and the choice of different Hamiltonians on the *ab initio* calculated structural properties and dielectric functions using the CRYSTAL03 code. Hamiltonians within the Hartree–Fock [10] and DFT [8, 9] frameworks were chosen, with three different DFT approximate exchange–correlation (xc) functionals being taken into account, namely, LDA [11], PBE [12] and B3LYP [13]. They showed that the variation of the lattice parameters when improving the basis set quality is always smaller than 0.003 Å using the B3LYP xc functional. Considering the LDA xc functional approach, an underestimation of the lattice parameters by 0.03 Å along the crystal *a* axis and by 0.64 Å

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

along the c axis were obtained. The PBE and B3LYP xc functionals, on the other hand, overestimate the lattice parameters by 0.04 Å (a axis) and 0.3 Å (c axis), respectively.

Recently, structural, electronic and optical properties of the CaCO₃ polymorphs aragonite [15] and vaterite [16] were calculated using *ab initio* approaches. The estimated indirect ($E_{G(X \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 3.956$ eV and $E_{G(X \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.229$ eV) and direct ($E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 3.968$ eV and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.233$ eV) energy gaps for CaCO₃ aragonite were smaller than the measurement [7] and the value estimated theoretically for CaCO₃ calcite [6]. In the case of vaterite, first-principles calculations [16] suggest that CaCO₃ vaterite is a wide direct energy gap material, with $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 4.68$ eV and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV. The optical absorption intensity of CaCO₃ vaterite was predicted to be more pronounced only for energies larger than 6.0 eV. In both cases, electron and hole effective masses were also obtained, but no confirmation of their values was possible due to the lack of experimental data for the carriers effective masses in CaCO₃ aragonite and vaterite.

On the other hand, there are considerable efforts for the production and characterization of CaCO₃ micro- and nanoparticles [17–19] due to their promising applications: the former in drug delivery systems (DDS) [20–22]; the latter as biological markers [23] (for a good introduction on how quantum dots (QDs) are fabricated and applied to optoelectronics, see [24]). Sato and Ikeya [25] have demonstrated the possibility of using CaCO₃ doped with vitamin C as an absorber in the 280–315 nm range (UVB). It was suggested that the luminescence signal of CaCO₃-based drug delivery systems may present peaks in the visible region (due to the drug molecules) that superimpose with the ultraviolet luminescence from porous CaCO₃, forming a broad signal in the visible–ultraviolet region [26]. The knowledge of the CaCO₃ band energy structure is fundamental to understand light absorption and emission of CaCO₃ porous materials when tracking of these DDS is envisaged [26]. In the case of CaCO₃ nanoparticles, the quantum confinement of carriers is the root of their biological applications as optical markers, in which knowledge of physical parameters like energy band gap, band offset with another material and carriers effective masses are of paramount importance. However, as in the case of most oxide materials [27], the CaCO₃ polymorphs optical properties are poorly known, which is a drawback for the development of new applications.

The purpose of this work is to present results for the *ab initio* calculations of the electronic and optical properties of CaCO₃ calcite polymorph within the DFT formalism. Xc potentials were used within two approaches: the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA), the former for the sake of comparison. With respect to the electronic properties, our work provides a new (the second one) calculation. By using a different methodology and software, the obtained electronic data, after stabilizing the unit cell, show a quantitative improvement as compared with the work of Skinner *et al* [6], confirming the indirect band gap they reported previously, but finding the gap energy ($E_{G(D \rightarrow Z)}^{\text{LDA}} = 4.95$ eV and $E_{G(D \rightarrow Z)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV) closer to the actual experimental value of 6.0 ± 0.35 eV [7]. The carriers effective masses are obtained from the band structure, which were calculated for the first time in this work, allowing

Table 1. Lattice parameters of the calcite unit cell after geometry optimization. The experimental data are taken from de Leeuw [36], and the theoretical B3LYP values are from Valenzano *et al* [14].

	LDA	PBE	B3LYP	Experimental
a (Å)	4.957	5.03	5.037	4.990
c (Å)	16.416	17.172	17.330	17.061
V (Å ³)	349.4	376.7	380.8	367.9
$d_{\text{C-O}}$	1.287	1.289	1.287	1.294
$d_{\text{Ca-O}}$	2.311	2.380	2.390	2.354

optoelectronic calculations to be performed. The optical absorption and dielectric function of this important material are calculated and show a similar behaviour with the other CaCO₃ polymorphs. As a direct application of the results, the effective masses are used to investigate the confined excitons in Si@CaCO₃ and CaCO₃@SiO₂ spherical core-shell QDs⁵.

The outline of this paper is as follows: in section 2 we present the first-principle calculations based on two approaches: the LDA and the generalized gradient approximation (GGA). The complex dielectric function (real and imaginary parts) is discussed in section 3. Section 4 is devoted to the study of the carrier and the exciton ground state energies for Si(core)@CaCO₃(shell) and CaCO₃(core)@SiO₂(shell) spherical nanoparticles. The conclusions of this paper are summarized in section 4.

2. First-principle Calculations

We have adopted the Perdew–Zunger [11] exchange term with the Ceperley–Alder [28] parametrization in our LDA calculations. For the GGA one, the Perdew–Burke–Ernzerhof [12] exchange and correlation terms were taken into account. The computer calculations were performed with the software CASTEP [29] using a plane-wave basis and ultrasoft pseudopotentials [30]. Geometry optimization with a 500 eV energy cutoff and a total energy/atom convergence tolerance for the self-consistent field of 5×10^{-6} eV/atom was performed. The same energy/atom threshold was adopted to reach geometry optimization, together with maximal tolerances for ionic forces, stress components and ionic displacements of 0.01 eVÅ⁻¹, 0.02 GPa, and 0.5×10^{-3} Å, respectively. The cutoff energy for the electronic properties calculations was also 500 eV. The 3s², 3p⁶ and 4s²-Ca; 2s², 2p⁶-C and -O electron states were treated as valence states. The Monkhorst–Pack scheme for integration in the Brillouin zone with a $6 \times 6 \times 6$ grid was used [31, 32]. The density of states (DOS) was calculated by means of a scheme developed by Ackland [33], while the partial density of states (PDOS) calculation was based on a Mulliken population analysis [34, 35]. In order to obtain the carriers effective masses from the calcite band structure, a fit to parabolas $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_\alpha$, $\alpha = e, h$, along the main high-symmetry directions was performed. The calculations were performed using the primitive cell (rhombohedral representation) instead of the conventional unit cell (hexagonal representation). However, for the sake of comparison, the structural parameters shown in table 1 are relative to the hexagonal unit cell.

⁵ We use @ to denote that the Si–CaCO₃ and CaCO₃–SiO₂ systems are core-shell quantum dots, as opposed to the Si/CaCO₃ and CaCO₃/SiO₂ two-dimensional systems.

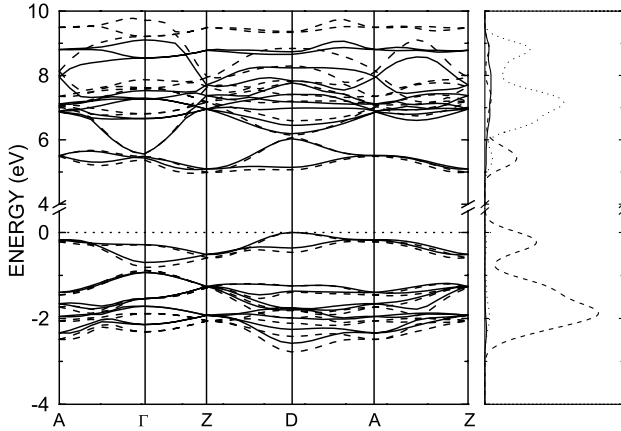


Figure 1. Electronic band structure of calcite along selected high-symmetry directions as defined by the points A(0.5, 0.0, 0.0), Γ (0.0, 0.0, 0.0), Z(0.5, 0.5, 0.5), D(0.5, 0.5, 0.0) in the first Brillouin zone, calculated within LDA (dashed lines) and GGA (solid lines) frameworks. The DFT-GGA calculated partial density states showing contributions of s (solid), p (dashed) and d (dotted) orbitals is shown in the right side of the figure.

The primitive rhombohedral unit cell of calcite contains ten atoms, consisting of alternating (1 1 1) planes of Ca atoms and carbonate groups [6]. Table 1 presents its structural parameters obtained through the geometry optimization, together with the experimental values of de Leeuw [36] and the theoretical results from Valenzano *et al* [14]. A very good agreement with the experimental data is obtained, but with the LDA approach underestimating by 1% (4%) the calcite *a*, *b* (*c*) lattice parameters due to the well known LDA overbinding effect. On the other hand, the GGA calculation overestimates the lattice parameters of calcite by 1% at most. In particular, the GGA value for the calcite *c* lattice parameter seems to be important to an improved estimate of the energy band gap, as presented below. Our GGA results are shown to perform better than the B3LYP results [14] when both are compared with the experimental data.

The electronic band structure of calcite along high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated disregarding relativistic contributions, is shown in figure 1. Both LDA and GGA suggest that calcite is an indirect wide gap insulator, with $E_{G(D \rightarrow Z)}^{LDA} = 4.95$ eV and $E_{G(D \rightarrow Z)}^{GGA} = 5.07$ eV, which is in better agreement with the experimental value 6.0 ± 0.35 eV (error of only 15.5 %) than the estimate of Skinner *et al* (4.4 ± 0.35 eV, meaning an error of 27.0 %) [6]. Note that the valence (close to the Z-point) and the conduction (at the D-point) bands extrema originating the indirect band gap are not degenerated, and that a valence band state at the D-point gives rise to the possibility of direct transitions with energy $E_{G(D \rightarrow D)}^{LDA} = 5.07$ eV and $E_{G(D \rightarrow D)}^{GGA} = 5.14$ eV, which is very close to the indirect energy gap. The DFT-GGA calculated PDOS showing contributions of s (solid), p (dashed) and d (points) orbitals are depicted in the right side of figure 1. The band gap has its origin in the HOMO-LUMO gap of the carbonate ion, with two bands just below and two bands just above the band gap, the lower one with O-2p character, while the upper ones have a C-2p character.

The carriers effective masses of calcite for both the indirect (including the degeneracy at Z in the case of electrons given

Table 2. Carriers effective masses of calcite along some symmetry directions given in terms of the free electron mass m_0 . The index I represent the first unoccupied state in the conduction band in the Z point of the Brillouin zone, while the index II means the second unoccupied state.

	$m_{e(Z \rightarrow \Gamma)}^{I(II)}$	$m_{e(Z \rightarrow D)}^{I(II)}$	$m_{e(D \rightarrow A)}$
LDA	2.4 (1.6)	1.3 (3.0)	28.5
GGA	3.0 (1.8)	1.4 (3.3)	10.4
	$m_{h(D \rightarrow Z)}$	$m_{h(D \rightarrow A)}$	
LDA	1.4	3.6	
GGA	1.5	4.2	

by $m_{e(Z \rightarrow \Gamma)}^{I(II)}$ and $m_{e(Z \rightarrow D)}^{I(II)}$, with I and II representing the first and second states in the conduction band, respectively) and the direct gaps are given in table 2. As one can see, the bands present an anisotropic character and the LDA and GGA estimation of the carriers effective masses are very close, except for the $m_{e(D \rightarrow A)}$ case. Due to the better estimation of the band gap energy, the values for the carriers effective masses obtained with GGA must be used within the effective mass approximation of the band structure as a first approach. A word of caution, however, is needed here, because *ab initio* band structure calculations do not always predict accurate carrier effective masses, as can be seen in [37–40]. Nevertheless, since experimental results on the carriers effective mass of calcite are still missing, a direct evaluation of our theoretical estimations is not possible, although we expect that these results can stimulate further experimental efforts.

3. Dielectric Function and Optical Absorption

Figure 2 depicts the GGA calculated optical properties through the real part of the dielectric function ϵ_1 (top of figure 2) and its imaginary part ϵ_2 (bottom of figure 2), with the optical absorption in the inset, for CaCO₃ calcite. We have considered the incident light polarized along different crystal directions (101, dashed; 001, dotted; 010, dash-dotted) on a polycrystalline sample. The complex dielectric function of CaCO₃ calcite is very similar for light polarized along the crystalline directions 001, 010 and 101. The curve for ϵ_1 in the case of a polycrystalline sample is negative in the energy extending from 7 to 7.6 eV, from 8.7 to 10 eV, from 10.5 to 11 eV and from 12.8 to 13.7 eV. Furthermore, ϵ_1 reaches a maximum at 6.5 eV, corresponding to a wavelength of approximately 190 nm (ultraviolet range). It is worth remembering that these energy values must be larger (and the wavelengths smaller) in experimental data due to the well-known underestimation of the energy gap in DFT. The imaginary part ϵ_2 , on the other hand, is closely related to the optical absorption, as shown in the bottom part of figure 2.

The calculated optical absorption for calcite due to incident polarized radiation is depicted as an inset in figure 2, where two absorption regimes are clearly perceived. In the first regime, for energies below 6.5 eV, the onset of absorption starting from 5.5 eV is dominated by transitions between O-2p valence bands and C-2p conduction bands. In the 6.2–6.4 eV energy range, new direct transitions appear involving states at the D-point in the valence and conduction bands. The second absorption regime is above 6.5 eV, where transitions

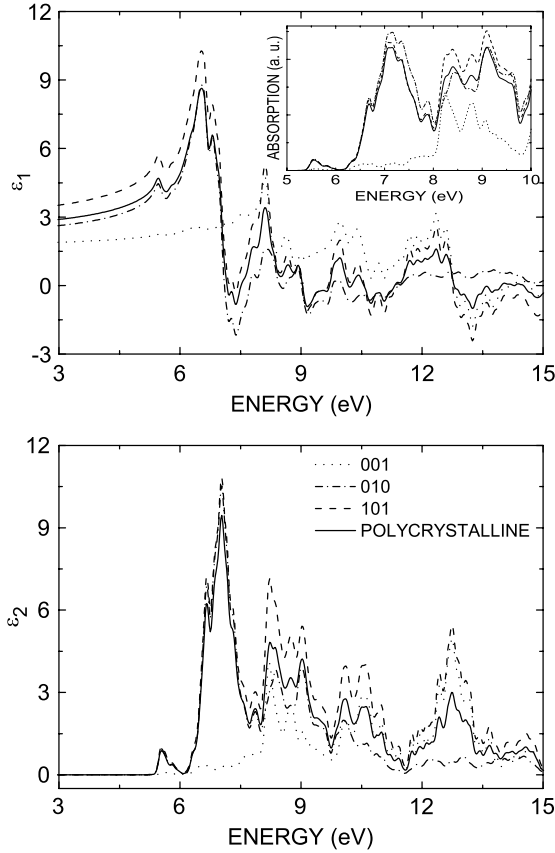


Figure 2. Real (top) and imaginary (bottom) components of the CaCO_3 calcite dielectric function considering incident radiation polarized in the directions 101 (dashed), 001 (dotted), 010 (dash-dotted) and in a polycrystalline sample (solid). The optical absorption is depicted in the inset at the top of the figure.

between p-like valence states and Ca-3d states prevail. A polycrystalline sample should exhibit an absorption pattern more similar to the observed for the 101 direction, with peaks at 5.6, 6.4, 6.7, 7.2, 7.4, 7.8, 8.3 and 8.4 eV, all related (except by the first and the second) to $p \rightarrow d$ band to band transitions.

We have performed a review of the literature concerning experimental results of the optical absorption and dielectric function of calcite using the database Web of Knowledge of the Institute of Scientific Information (ISI). Surprisingly, we found no previously published theoretical or experimental work on the optical absorption and dielectric function of calcite crystals. Consequently, we hope that our work will stimulate experimental efforts for the measurement of the optical absorption and dielectric function of calcite crystals, as well as the development of improved *ab initio* calculations whose results will be compared with those that we have obtained in this work.

4. Excitons in Si@CaCO_3 and $\text{CaCO}_3\text{@SiO}_2$ spherical core-shell nanoparticles

Aiming to investigate light emission from $\text{Si}(\text{core})\text{@CaCO}_3$ (shell) and CaCO_3 (core) @SiO_2 (shell) spherical nanoparticles, we have calculated the carrier and the exciton ground state energies for both cases.

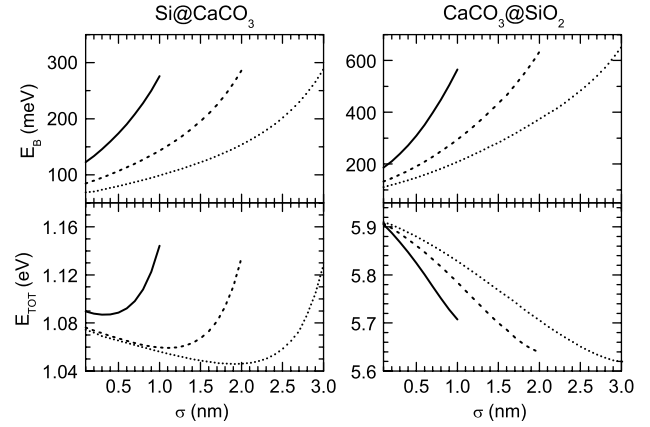


Figure 3. Ground state exciton binding energy (top) and exciton total energy or exciton recombination energy (bottom) for some nanoparticles radius R , as a function of the shell thickness σ . We show in the left the case Si@CaCO_3 , while in the right we have $\text{CaCO}_3\text{@SiO}_2$ core-shell nanoparticles. Here the solid, dashed and dotted lines correspond to $R = 2, 3$ and 4 nm.

To obtain the exciton binding energy, we adopted a two-parameter variational wavefunction ϕ in spherical coordinates given by

$$\phi = \exp\left(-\frac{r_e}{\lambda_e}\right) \exp\left(-\frac{r_h}{\lambda_h}\right). \quad (1)$$

The complete exciton wavefunction can be obtained by evaluating the product of ϕ by the confined electron and hole ground state wave functions inside the nanoparticle, calculated without taking into account the Coulomb interaction. The variational parameter λ_e (λ_h) controls how the electron (hole) wavefunction is modified along r by interacting with its hole (electron) partner. To perform the confinement computations, we have taken the Si (SiO_2) electron effective mass as $m_e = (m_L m_T)^{1/2} m_0 = 0.4315 (0.3) m_0$, where m_L and m_T are the longitudinal and transverse electron effective mass, respectively, and m_0 is the electron mass in the free space. The CaCO_3 and Si (SiO_2) dielectric constants relative to the vacuum are 8.19 and 11.70 (2.10), respectively. There is no experimental data on the valence and conduction band alignment in Si/CaCO_3 and $\text{CaCO}_3\text{/SiO}_2$ interfaces. Notwithstanding, it was possible to estimate the valence (ΔE_V) and conduction (ΔE_C) band-offsets through the differences of electronic affinities between these materials [41, 42]. In the case of a Si/CaCO_3 heterostructure, we obtained $\Delta E_V/\Delta E_C = 0.7$, while for the $\text{CaCO}_3\text{/SiO}_2$ heterojunction, we have $\Delta E_V/\Delta E_C = 3.3$. In our calculations we assume the existence of an infinite potential energy barrier in the region outside the nanoparticle. The exciton total energy is obtained according to $E_{\text{TOT}} = E_g + E_h + E_e + E_B$, where E_g is the band gap of the core material, E_e and E_h are, respectively, the electron and hole ground state confinement energies and E_B is the exciton binding energy.

Figure 3 shows the ground state exciton binding energy E_B (top) and the exciton total energy or exciton recombination energy E_{TOT} (bottom), as a function of the shell thickness σ , calculated with effective masses for electrons and heavy holes obtained within the GGA approach for CaCO_3 . We have considered the nanoparticle radius R equal to 2 nm (solid lines), 3 nm (dashed lines) and 4 nm (dotted lines), respectively. For a

given radius-shell thickness configuration, the exciton binding energy is larger for CaCO₃@SiO₂ than for Si@CaCO₃ core-shell QDs. In the case of a 2 nm CaCO₃@SiO₂ nanoparticle, the exciton binding energy varies from 190 meV ($\sigma = 0.1$ nm) to 560 meV ($\sigma = 2$ nm). When the SiO₂ shell thickness is large, the electron-hole pair is squeezed in the smaller CaCO₃ core, enhancing the Coulomb interaction. The same effect is observed for the core-shell Si@CaCO₃ nanoparticles which, for $R = 2$ nm, show a binding energy variation from 120 meV ($\sigma = 0.1$ nm) to 280 meV ($\sigma = 2$ nm). Increasing the nanoparticle size decreases the exciton binding energy, as expected from Coulomb's law.

Looking now at the bottom part of figure 3, we can see how the exciton total energy behaves as the shell thickness increases. For the CaCO₃@SiO₂ nanoparticle, E_{TOT} smoothly decreases for $R = 2, 3$ and 4 nm from the same value of about 5.9 eV ($\sigma = 0.1$ nm). This occurs because, as σ decreases, $E_h + E_e + E_B$ tends to stabilize around -100 meV for all nanoparticle sizes. On the other hand, for Si@CaCO₃ core-shell QDs a more interesting behaviour is observed. For each nanoparticle radius, the exciton total energy decreases initially from $\sigma = 0.1$ nm, reaching a minimum value which depends on the nanoparticle radius, and then starts to increase as σ increases. This is due to the quantum confinement effects on the carriers ground state energies which become stronger than the negative contribution from the exciton binding energy as the shell becomes thicker. We see also that exciton total energies corresponding to $R = 3$ nm and $R = 4$ nm almost overlap for σ between 0.1 and 1 nm.

Considering that the visible spectrum lies within the 1–6 eV recombination energies exhibited by the CaCO₃@SiO₂ and Si@CaCO₃ core-shell QDs, we point out here a very interesting proposal, namely, the possibility to build up either a nanoparticle of Si with a layer of CaCO₃ between a Si core and a SiO₂ outer shell, or a CaCO₃ core embedded in two concentric shells of Si and SiO₂. According to the results presented here, by controlling the thickness of the CaCO₃ barrier (core) and the size of the Si core (shell) we can in principle obtain recombination energies in the wavelength range varying from the infrared to the ultraviolet range, covering the whole visible spectrum. For instance, a thin layer of CaCO₃ with a Si core will generate emission in the infrared, but a small Si core with a layer of CaCO₃ with suitable thickness could lead to an exciton recombination energy with any value between 1 and 4.9 eV. As the literature does report the growth of composite nanoparticles of CaCO₃ with SiO₂ shells continuously coated and with 5 nm of thickness [43], it is reasonable, therefore, to suppose the feasibility of Si@CaCO₃@SiO₂ core-shell QDs or even Si@CaCO₃ QDs inside SiO₂ microparticles for optical and biological applications. In particular, in an aqueous medium, as the one found inside cells, the layer of SiO₂ could work as a shield against water for the CaCO₃ layer, protecting it from solvation and hydrolysis.

5. Conclusions

In conclusion, *ab initio* quantum mechanical calculations of the band structure and carriers effective masses of CaCO₃ calcite were performed. The agreement of the theoretically calculated

energy gap, $E_{G(D \rightarrow Z)}^{\text{LDA}} = 4.95$ eV and $E_{G(D \rightarrow Z)}^{\text{GGA}} = 5.07$ eV, with the experimental energy gap of 6.0 ± 0.35 eV as measured by reflection electron energy-loss spectroscopy [7], is much better in comparison with that obtained with the calculations of Skinner *et al* [6], $E_{G(D \rightarrow Z)} = 4.4 \pm 0.35$ eV. We have also presented calculations of the dielectric function and optical absorption, as well as estimated the carriers effective masses of CaCO₃ calcite in different symmetry directions. However, due to the lack of experimental results, a direct evaluation of their values was not possible. Finally, we have highlighted the usefulness of the *ab initio* results presented here, pointing out to one important optical and biological applications, the investigation of the confinement features of excitons in Si@CaCO₃ and CaCO₃@SiO₂ spherical core-shell quantum dots (QDs).

Acknowledgments

VNF and ELA are senior researchers from CNPq and would like to acknowledge the financial support received during the development of this work from the Brazilian National Research Council (CNPq), projects CT-ENERG 554889/2006-4 and CNPq-Rede NanoBioestruturas 555183/2005-0. SKM was sponsored by a graduate fellowship from the Brazilian National Research Council (CNPq) at the Physics Department of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte, and FFMJ by a graduate fellowship from CAPES at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará.

References

- [1] Dervos C T, Mergos J A and Iosifides A A 2005 *Mater. Lett.* **59** 2042
- [2] Westbroek P and Marin M F 1998 *Nature* **392** 861
- [3] Liao H, Mutvei H, Sjöström M, Hammarström L and Li J 2001 *Biomaterials* **21** 457
- [4] Wyckoff R G 1954 *Crystal Structures* vol 2 (New York: Interscience)
- [5] Roberts S 1949 *Phys. Rev.* **76** 1215
- [6] Skinner A J, FaFemina J P and Jansen H J F 1994 *Am. Mineral.* **79** 205
- [7] Baer D R and Blanchard D L 1993 *Appl. Surf. Sci.* **72** 295
- [8] Hohemberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [9] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [10] Roothaan C C 1960 *Rev. Mod. Phys.* **32** 179
- [11] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [12] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [13] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [14] Valenzano L, Torres F J, Doll K, Pascale F, Zicovich-Wilson C M and Dovesi R 2006 *Z. Phys. Chem.* **220** 893
- [15] Medeiros S K, Albuquerque E L, Maia F F Jr, Caetano E W S and Freire V N 2006 *Chem. Phys. Lett.* **430** 293
- [16] Medeiros S K, Albuquerque E L, Maia F F Jr, Caetano E W S and Freire V N 2007 *Chem. Phys. Lett.* **435** 59
- [17] Sun Q and Deng Y 2004 *J. Colloid. Interface. Sci.* **278** 376
- [18] Xiang L, Xiang Y, Wen Y and Wei F 2004 *Mater. Lett.* **58** 959
- [19] Ajikumar P K, Wong L G, Subramanyam G, Lakshminarayanan R and Valiyaveetil S 2005 *Cryst. Growth Des.* **5** 1129
- [20] Petrov A I, Volodkin D V and Sukhorukov G B 2005 *Biotechnol. Prog.* **21** 918
- [21] Volodkin D V, Larionova N I and Sukhorukov G B 2004 *Biomacromolecules* **5** 1962

- [22] Ueno Y, Futagawa H, Takagi Y, Ueno A and Mizushima Y 2005 *J. Control. Rel.* **103** 93
- [23] Liu H and Hu N 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 10464
- [24] Bryant G W and Solomon G S 2004 *Optics of Quantum Dots and Wires* (Boston, MA: Artech House)
- [25] Sato H and Ikeya M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3031
- [26] de Sousa J S, Freire V N and Albuquerque E L 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 034314
- [27] Hofmeister A M, Keppel E and Speck A K 2003 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **345** 16
- [28] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [29] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J and Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [30] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [31] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [32] Pack J D and Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [33] Ackland G J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2233
- [34] Segall M D, Pickard C J, Shah R and Payne M C 1996 *Mol. Phys.* **89** 571
- [35] Segall M D, Shah R, Pickard C J and Payne M C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [36] de Leeuw N H 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5241
- [37] Käckell P, Wenzien B and Bechstedt F 1994 *Phys. Rev.* **50** 10761
- [38] Persson X and Lindefelt U 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5496
- [39] Hjelm M, Nilsson H-E, Käckell P, Persson C, Sannemo U and Petersso C S 1999 *Phys. Scr. T* **79** 42
- [40] Karazhanov S Zh and Lew Yan Voon L C 2005 *Semiconductors* **39** 161
- [41] Anderson R L 1962 *Solid State Electron.* **5** 341
- [42] Van Vechten J A 1985 *J. Vac. Sci. Technol. B* **3** 1240
- [43] Zhang S and Li X 2004 *Powder Technology* **141** 75

CaO first-principles electronic properties and MOS device simulation

S K Medeiros¹, E L Albuquerque¹, F F Maia Jr², J S de Sousa²,
E W S Caetano² and V N Freire²

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-900 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

Received 27 November 2006, in final form 28 January 2007

Published 2 March 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysD/40/1655

Abstract

The carrier effective masses of CaO in the cubic phase are estimated by *ab initio* calculations, which are used for the simulation of Si/CaO metal–oxide–semiconductor (MOS) devices by solving Schrödinger and Poisson equations self-consistently. The possibility of using CaO as a gate dielectric material for MOS device applications is then discussed. The theoretical simulations point to the possibility of using CaO as a gate dielectric, but thin films of CaO on silicon still present roughness that precludes its actual use as a gate dielectric material.

1. Introduction

CaO is an insulating oxide with many applications in the domain of materials science [1]. Due to its wide band gap (7.1 eV) [2], high dielectric constant (11.8) [3] and ability to form solid solutions and ternary crystalline phases (with HfO₂ and ZrO₂, for example), CaO and their ternary alloys can be considered as interesting dielectric gate materials, exhibiting high mechanical and radiation resistance. Characteristics like interface stability and quality with silicon, dielectric breakdown strength, electric permittivity and compatibility with Si fabrication technology are key aspects for a material to be used as gate dielectrics in today's electronic devices industry [4]. The formation of a Ca–O–Si hetero-bridging bond favours Si–Ca–O interfacing [5], which is a fundamental point for the Si-based electronic industry. CaO has been considered a viable insulator coating in fusion first wall applications [6]. Although pure CaO cannot be regarded as a stable compound in air because of its ability to form hydroxides, or at least accommodate hydrogen as substitutional defects, [1] different methods are being considered for the preparation of CaO films on silicon [1, 7]. On the other hand, CaHfO_x and CaZrO_x are being demonstrated as attractive gate dielectrics for future generations of transistors and metal–oxide–semiconductor (MOS) devices [8–10].

Knowledge of the electronic structure (band energy gap, carriers effective masses and dielectric function, etc) of a material is fundamental for the understanding of its technological applications. There are some first-principles

calculations of the CaO electronic properties [3, 11] in which $E_{G(\Gamma \rightarrow X)}$ and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$ were estimated to be in the 2.91–14.96 eV and 5.02–9.71 eV range, respectively. Yamasaki and Fujiwara [3] have calculated the CaO band structure within the density functional theory (DFT), showing that the band gap locates between the unoccupied 4s–4p conduction bands and the unoccupied calcium 3d conduction bands. Baltache *et al* [11] performed full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of CaO, presenting a survey of results of previous works on the CaO lattice constant, bulk modulus and band gaps in different directions. However, no data concerning the carrier effective masses were published in these works and previous ones.

The purpose of this work is to present first-principles calculations on the electronic properties of the CaO cubic phase for estimating its band gap energy and carrier effective masses, the latter for the first time to the knowledge of the authors, which is fundamental for MOS device simulation. These data are used for the simulation of Si/CaO metal–oxide–semiconductor (MOS) devices by solving Schrödinger and Poisson equations self-consistently. The low frequency capacitance and the electrostatic potential drop within the oxide of both Si/CaO and Si/SiO₂ MOS devices is calculated, which allows a direct comparison of the role of CaO as gate dielectrics in comparison with the data for SiO₂. The theoretical simulations present evidence concerning the possibility of using CaO for MOS device applications. The state-of-the-art growth of CaO on silicon is briefly discussed, which points to the actual impossibility nowadays of using

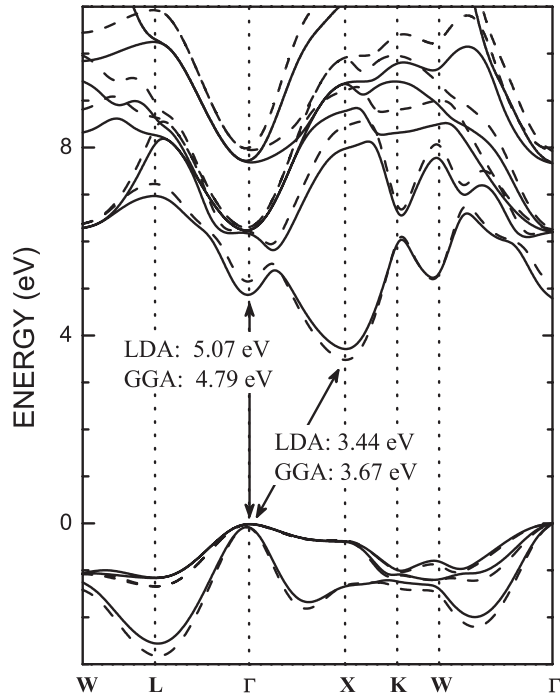


Figure 1. CaO band structure along high-symmetry axis of the cubic Brillouin zone calculated using both LDA (—) and GGA (---) approximations.

CaO as a gate material due to the level of surface rugosity and defects of CaO–Si films.

2. CaO band structure and carriers effective masses

In this work, first-principles electronic band structure calculations for cubic CaO were performed with the ABINIT code, which is based on self-consistent plane-wave expansion combined with ultrasoft pseudopotentials [12]. For the sake of comparison, many-body effects were described in the local density approximation (LDA) using the Perdew–Zunger exchange term [13] with the Ceperley–Alder parametrization [14] and in the generalized gradient approximation (GGA) within the framework of the DFT. The $3s^2$ -, $3p^6$ - and $4s^2$ -Ca; $2s^2$ - and $2p^6$ -O electron states were treated as part of the valence-band states. In the CaO cubic phase, the cations Ca and anions O are located at $(0, 0, 0)$ and $(0.5, 0.5, 0.5)$, defining a fcc unit cell. Through a total energy minimization process with a cut-off energy of 700 eV, lattice constants $a = 4.712 \text{ \AA}$ (LDA) and $a = 4.819 \text{ \AA}$ (GGA) were obtained. These values are in very good agreement with the measured value $a = 4.81 \text{ \AA}$ [15].

Figure 1 exhibits the calculated band structure of cubic CaO along the main high-symmetry directions in the Brillouin zone (BZ) for both LDA and GGA approximations (relativistic contributions were disregarded). CaO presents an indirect band gap with conduction band minimum located at the X-point. In addition, there is a secondary energy valley at the Γ -point giving rise to a direct band gap. For the indirect band gap, we obtained $E_{G(\Gamma \rightarrow X)} = 3.44 \text{ eV}$ (LDA) and $E_{G(\Gamma \rightarrow X)} = 3.67 \text{ eV}$ (GGA), while for the direct one we obtained $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)} = 5.07 \text{ eV}$ (LDA) and $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)} = 4.79 \text{ eV}$ (GGA). All theoretical values for the band gap energy are

Table 1. CaO carriers effective masses estimated from the band structure for both LDA and GGA approximations. m_0 is the free electron mass.

k -direction	LDA			GGA		
	e	hh	lh	e	hh	lh
$m_{\Gamma X}/m_0$	1.68	6.42	4.47	0.73	6.17	1.43
$m_{\Gamma K}/m_0$	0.29	1.73	1.47	0.71	1.62	0.97
$m_{\Gamma L}/m_0$	1.02	5.24	1.77	0.55	3.22	1.05

smaller than the experimental gap of 7.1 eV measured a long time ago [2], which is due to the well-known underestimation of the energy values of conduction band states in *ab initio* calculations within the density functional theory. Note that Yamasaki and Fujiwara [3] have obtained for CaO an indirect $\Gamma \rightarrow X$ energy gap of 5.2 eV within LDA and a direct energy gap of 8.2 eV within GWA. On the other hand, Baltache *et al* have obtained an indirect $\Gamma \rightarrow X$ energy gap of 3.46 eV within LDA. The CaO carriers effective masses for the main directions in the Brillouin zone are shown in table 1. They were obtained by fitting to a parabola the curves of energy versus \vec{k} along the $\Gamma - X$ and $\Gamma - \Gamma$ lines. We observe that the carriers effective masses are highly anisotropic in both conduction and valence bands and that there is a large discrepancy between the results obtained with the LDA and GGA approximations. Since experimental results on the effective masses in cubic CaO are still lacking, a direct evaluation of our theoretical estimates is not possible.

3. The CaO-based MOS device simulation

The primary requirement for a gate dielectric to be used in MOS devices is to efficiently block the charge carriers between the channel and the gate. Thus, energy barriers for both electrons and holes in the semiconductor substrate have to be high enough in order to prevent thermally stimulated injection. Unfortunately, recent results reveal that the energy gap is inversely proportional to the dielectric constant for several candidate oxides [16]. In the case of CaO, its reasonably wide band gap makes it a feasible option for this task. However, the energy barriers are not known because the Si/CaO band offset has not been measured yet. Here, we anticipate the electric characteristics of a Si/CaO MOS. In order to simulate a MOS capacitor, some CaO parameters are necessary, namely its carriers effective masses and the energy barriers at Si/CaO interfaces. The former parameters were extracted from our *ab initio* calculations (GGA results), while the latter were estimated from the difference of electron affinities ($\chi_{Si} = 4.05 \text{ eV}$ and $\chi_{CaO} = 0.7 \text{ eV}$) of both materials [17], which yield $\Delta E_{C(Si/CaO)} = 3.35 \text{ eV}$ and $\Delta E_{V(Si/CaO)} = 3.25 \text{ eV}$ for electrons and holes, respectively [18–20, 21]. We did not use our *ab initio* values for the CaO energy gap because the DFT underestimates this value. Besides, these values are nearly similar to those of the Si/SiO₂ interface, namely $\Delta E_{C(Si/SiO_2)} = 3.2 \text{ eV}$ and $\Delta E_{V(Si/SiO_2)} = 4.6 \text{ eV}$.

The devices modelled in this work are basically MOS capacitors with metallic gate, having a silicon substrate doped with p-type impurities ($N_A^- = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) and CaO as the gate dielectrics. For the sake of comparison, we also simulate Si/SiO₂ MOS devices. For a realistic simulation,

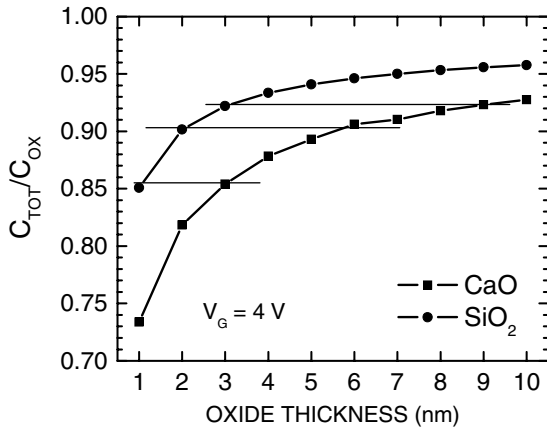


Figure 2. Dependence of the normalized low frequency capacitance (C_{TOT}/C_{OX}) on the oxide thickness (T_{OX}) for Si/CaO (■) and Si/SiO₂ (●) MOS devices under inversion bias $V_G = 4.0$ V.

self-consistent calculations of the Schrödinger and Poisson equations are employed. This method is widely used in device simulations and it is discussed elsewhere [22, 23]. As for gate leakage currents, our model relies on the WKB approximation to calculate the tunnelling probability of electrons in the channel through the gate dielectrics [23, 24].

The ratio of the total capacitance at low frequencies (C_{TOT}) and the oxide layer capacitance ($C_{OX} = \epsilon_{OX}A/T_{OX}$) is depicted in figure 2, where ϵ_{OX} is the dielectric permeability and A is the capacitor area under inversion bias for SiO₂- and CaO-based MOS devices. The CaO-based device exhibits a reasonably smaller capacitance in comparison to the SiO₂-based capacitor, which is a direct consequence of the higher CaO dielectric constant. This difference becomes larger for ultrathin oxide thicknesses. Through the relaxation time constant of a RC circuit given by $\tau = RC$, where R and C are the resistance and capacitance of a RC circuit, respectively, one concludes that the charging/discharging times are smaller for Si/CaO MOS capacitors. This indicates the possibility of higher switching speeds during device operation. By comparing devices with the same capacitance (see horizontal lines in figure 2), one can see that CaO dielectrics exhibit an equivalent oxide thickness three times smaller than SiO₂, which is confirmed by the dielectric constant ratios $\epsilon_{CaO}/\epsilon_{SiO_2} \approx 3$. Moreover, by comparing the gate leakage current through the equivalent 3 nm thick CaO layer and the 1 nm thick SiO₂ dielectrics, the current in the former case is nearly six orders of magnitude smaller for gate voltages (V_G) above 1.0 V, as shown in figure 3.

With respect to the device electrostatics, our MOS device simulations indicate that the electric field within the oxide layer is weaker for CaO layers. For a 3 nm thick oxide, this difference can be as high as 20%. Figure 4 displays the electrostatic potential drop within the oxide and substrate as function of the gate voltage. The electric field in the oxide is uniform due to the absence of charges and can be estimated by $F_{OX} = \Delta V_{OX}/T_{OX}$. As for the potential drop in the substrate, the figure shows that the band bending is higher in Si/CaO than in Si/SiO₂ MOS devices. Consequently, the amount of charge stored for inversion biases is also higher with CaO as dielectric gate material.

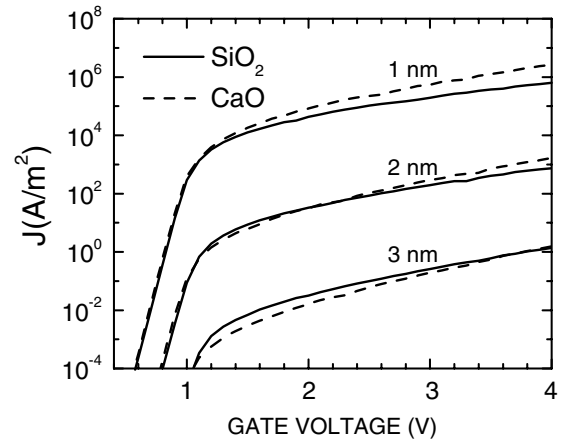


Figure 3. Comparison between the leakage current in MOS devices with SiO₂ and CaO gate dielectrics for different oxides' thicknesses.

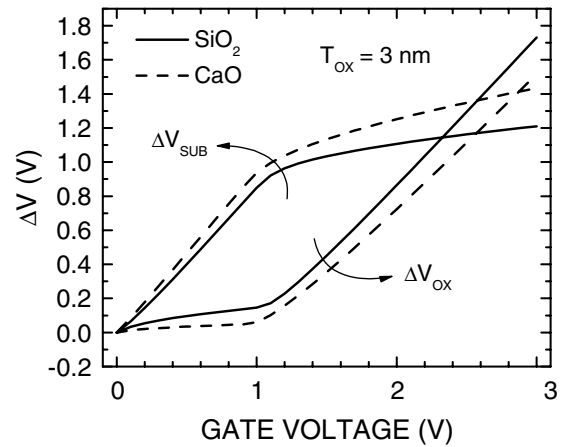


Figure 4. Electrostatic potential drop within the oxide (ΔV_{OX}) and substrate (ΔV_{SUB}) layers of Si/CaO (—) and Si/SiO₂ (- - -) MOS devices with oxide layers' thickness $T_{OX} = 3$ nm.

4. Concluding remarks

Nilsen *et al* [7] grew thin films of CaCO₃ (calcite) with the atomic layer chemical vapour deposition (ALCVD) technique, using Ca(thd)₂ (Hthds2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dione), CO₂ and ozone as precursors, which were deposited on several substrates, including Si(001). After they obtained thin films of CaO by heat treatment of the carbonate films at 670 °C in a CO₂-free atmosphere, the thermal decomposition led to a significant increase in surface roughness. Films deposited on Si(100) at 250 °C gave an annealing at 670 °C for 12 h and a dramatically altered surface with increased roughness, rms \sim 150 nm. This treatment has clearly generated a total reconstruction of the films when CaCO₃ was converted to CaO. Kukli *et al* [1] grew calcium oxide thin films by atomic layer deposition on silicon substrates in the temperature range 205–300 °C. Their unprotected hygroscopic calcium oxide films with refractive index in the range 1.75–1.80 were transformed and crystallized to Ca(OH)₂ already in the as-deposited state. Only CaO films covered with Al₂O₃ capping layers remained water-free and crystallized as the CaO phase. In order to examine the application of CaO in high permittivity dielectric layers, Kukli *et al* [1] combined CaO

with HfO₂. The crystallographic phase stabilized matched with Ca₂Hf₇O₁₆, or Ca₆Hf₉O₄₄, indicating the formation of phases with a well-defined stoichiometry. Calcium hafnate CaHfO₃ was not recognized in the films, however. The calcium hafnium oxide films on silicon substrates demonstrated appropriate capacitance voltage and current voltage behaviour characteristic of capacitor dielectrics.

To the knowledge of the authors, the reports of Nilsen *et al* [7] and Kukli *et al* [1] are the state-of-the-art of growth procedures for CaO films on silicon. According to them, it was not yet possible to achieve an electronic level quality in the CaO/Si interface. Consequently, while our theoretical simulations point to the possibility of using CaO as a gate dielectric, the actual high interface density and the structural instability of the oxide are the main drawbacks, leading to the avoidance of this application nowadays. On the other hand, the investigation of the recrystallization and dielectric behaviour of CaHfO_x and CaZrO_x films on silicon substrates are demonstrating their enhanced stability against polycrystalline growth, along with the thermodynamic stability of both CaO and HfO₂ in contact with Si, and good electrical performance, suggesting that both CaHfO_x and CaZrO_x may be an attractive gate dielectric for future generations of MOS devices [8, 10]. Although the figure of merits of our Si/CaO MOS device simulation suggest the feasibility of using CaHfO_x and CaZrO_x as gate materials, first-principles electronic properties calculations and MOS device simulation are needed for the understanding of the characteristics of future CaHfO_x/Si and CaZrO_x/Si devices.

Acknowledgments

ELA and VNF are senior researchers of the Brazilian National Research Council (CNPq) and would like to acknowledge the financial support received from CNPq during the development of this work, projects CT-ENERG 504801/2004-0 and CNPq-Rede NanoBioestruturas 555183/2005-0. J S de Sousa is indebted to the CNPq/CT-ENERG grant #504330/2003-9 for his post-doctorate position and EWSC was a visiting scientist at the Universidade Federal do Ceará. SKM was sponsored by a graduate fellowship from the CNPq at the Physics

Department of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte and FFMJ by a graduate fellowship from the CAPES at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará.

References

- [1] Kukli K, Ritala M, Sajavaara T, Hänninen T and Leskelä M 2006 *Thin Solid Films* **500** 322 and references therein
- [2] Whited R C, Flaten C J and Walker W C 1973 *Solid State Commun.* **13** 1903
- [3] Yamasaki A and Fujiwara T 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245108 and references therein
- [4] Stoneham A M 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **303** 114
- [5] Fujiwara Y, Isobe T, Senna M and Tanaka J 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9842
- [6] Natesan K, Uz M and Smith D L 2002 *J. Nucl. Mater.* **307–311** 1323
- [7] Nilsen O, Fjellvåg H and Kjekshus A 2004 *Thin Solid Films* **450** 240
- [8] Kwon Y W, Norton D P and Jellison G E Jr 2003 *Solid-State Electron.* **47** 2149
- [9] Yaginuma S, Yamaguchi J, Ikta K and Koinuma H 2005 *Thin Solid Films* **486** 218
- [10] Qiu X Y, Liu H W, Fang F, Ha M J, Liu Z G and Liu J-M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 182907
- [11] Baltachea H, Khenataa R, Sahnoun M, Driz M, Abbar B and Bouhafs B 2004 *Physica B* **344** 334 and references therein
- [12] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [13] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [14] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [15] Pichet P, Mao H K and Bell P M 1988 *J. Geophys. Res.* **93** 15279
- [16] Peacock P W and Robertson J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4712
- [17] Tsou K Y *et al* 1979 *J. Appl. Phys.* **45** 47
- [18] Robertson J and Falabretti B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 014111
- [19] Robertson J and Falabretti B 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1785
- [20] Baldwin D P, Hill E J and Field R W 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 9156
- [21] Srnec M and Zahradník R 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 283
- [22] Costa e Silva J, de Oliveira E L, de Sousa J S, Freire J A K, Freire V N and Farias G A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 243507
- [23] Rana F, Tiwari S and Buchanan D A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1104
- [24] Register L F, Rosenbaum E and Yang K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 457

Structural, electronic, and optical properties of CaCO₃ aragonite

S.K. Medeiros^a, E.L. Albuquerque^a, F.F. Maia Jr.^b, E.W.S. Caetano^b, V.N. Freire^{b,*}

^a Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

Received 31 May 2006; in final form 28 August 2006

Available online 6 September 2006

Abstract

Density functional theory *ab initio* calculations of the structural parameters, electronic structure, carriers effective masses, and optical absorption of the CaCO₃ aragonite polymorph were performed within the local density and generalized gradient approximations, local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) respectively. A good agreement between the calculated lattice parameters and experimental results was obtained. Both the LDA and GGA results for CaCO₃ aragonite exhibit very close indirect and direct energy gaps, and the computed effective masses are heavy and anisotropic. Two optical absorption regimes related to distinct electronic transitions are predicted by the calculations.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcite and aragonite are the most important calcium carbonate (CaCO₃) polymorphs, the first thermodynamically the most stable form at room temperature and atmospheric pressure, the latter being metastable. A reconstructive aragonite → calcite transformation takes place in the 300–400 °C range in biogenic samples as demonstrated by X-ray diffraction [1], and in the 660–751 °C as fast transformation in natural (abiogenic) crystals [2]. Calcite has promising industrial (plastic, rubbers, papers, paints, etc.) [3] and implant applications [4–6]. Recently, through quantum mechanical *ab initio* methods [7], values for the energy band gap of calcite were obtained, $E_{G(F\rightarrow Z)}^{LDA} = 4.956$ eV and $E_{G(F\rightarrow Z)}^{GGA} = 5.073$ eV, which compare relatively well with the experimental energy gap of 6.0 ± 0.35 eV as measured by reflection electron energy-loss spectroscopy [8], despite the well known error in energy gaps obtained using DFT. Indeed, the agreement with the experimental energy gap is much better in reference [7] than the result from DFT–LDA calculations performed by Skinner et al. [9], $E_{G(D\rightarrow Z)} = 4.4 \pm 0.35$ eV, using the linearized augmented plane-wave (LAPW) approach. Esti-

mates of the carriers effective masses of CaCO₃ calcite in different symmetry directions were also performed, allowing the investigation of the optical properties of porous CaCO₃ [10] and the study of confinement features of excitons in Si@CaCO₃ and CaCO₃@SiO₂ spherical quantum dots (QDs) [11].

The focus of this work is on CaCO₃ aragonite, which constitutes – together with a low amount of a organic matrix – the nacreous inner portion of mollusk shells. Nacre is a fascinating biogenic composite material, with fracture toughness estimated to be 1000 times than that of aragonite minerals, which is due to the organized microarchitecture of aragonite tablets about 15 μm in diameter and 0.5 μm in height, stacked together in the vertical direction through an organic glue, like a ‘brick and mortar’ arrangement [12]. Although the aragonite structure was determined 82 years ago by Bragg [13], there is no theoretical study concerning its structural and electronic properties to the knowledge of the authors, the former as a guide for a future study of aspartic and glutamic acid residues inclusions in aragonite, and the later necessary for a basic understanding of the white fluorescence properties of scallop shells fired at 100–500 °C [14]. As in the case of most oxide materials [15] as well as calcite, the CaCO₃ aragonite optical properties are poorly known, which is a

* Corresponding author. Fax: +55 85 3366 9450.

E-mail address: valder@fisica.ufc.br (V.N. Freire).

drawback for the development of optical applications. The purpose of this work is to present results on quantum mechanical *ab initio* calculations performed for the CaCO₃ aragonite polymorph within the density functional theory (DFT) formalism.

2. First-principles structural results

The literature reports a single study on CaCO₃ crystals employing DFT calculations within the LDA [9] and GGA frameworks [16]. Prencipe et al. [16] have obtained the vibrational spectrum of calcite employing a localized basis set of Gaussian-type functions and the B3LYP hybrid exchange-correlation functional, which mixes LDA and GGA terms. The calculated frequencies were compared with available infrared and Raman data, with the observed mean absolute error smaller than 12 cm⁻¹. This is a satisfactory agreement with experimental data, revealing that first principles simulations can fairly reproduce the vibrational spectra of minerals. However, Prencipe et al. [16] have not studied the electronic and optical properties of calcite, which were pioneered by Skinner et al. [9] within the DFT–LDA approach, as mentioned before.

In this work, calculations of the structural parameters, electronic structure, carriers effective masses, and optical absorption of the CaCO₃ aragonite polymorph are performed. Exchange-correlation potentials were used within two approaches: the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA), the former for the sake of comparison. In the LDA calculations, the Perdew–Zunger [17] exchange term with the Ceperley–Alder [18] parametrization was adopted; in the GGA, the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [19] exchange and correlation terms were taken into account. The computer calculations were performed with the software CASTEP [20] using a plane-wave basis and ultrasoft pseudopotentials [21] with the following valence electronic configurations: calcium 3s²3p⁶4s², carbon 2s²2p⁴, and oxygen 2s²2p⁶. Relativistic effects were not taken into account. Geometry optimization was achieved considering the following limits: 380 eV for the plane-wave energy cutoff, 5 × 10⁻⁶ eV/atom for the total energy convergence tolerance, 10⁻² eV/Å maximal ionic force, 5 × 10⁻⁴ Å maximal ionic displacement, and stress components below 2 × 10⁻² GPa. The Monkhorst–Pack scheme for integration in the Brillouin zone with a 3 × 4 × 5 grid was used [22,23]. Effective masses were calculated according the definition presented by Wolfe et al. [24].

To check the accuracy of the calculations, we have increased the energy cutoff from 380 eV to 500 eV, and the Monkhorst–Pack meshing from 3 × 4 × 5 to 3 × 4 × 6, using also the GGA Perdew–Wang (PW91) exchange-correlation functional [25]. The total energy of the unit cell changed from -9917.6 eV in the GGA–PBE (cutoff energy of 380 eV) to -9917.9 eV (cutoff energy of 500 eV), corresponding to a variation of 15 MeV/atom. The difference in the lattice parameters observed between PBE and

PW91 (with identical reciprocal space meshing) for the same plane-wave energy cutoff of 380 eV was Δ/(PW91–PBE) = 0.15 Å, 0.25 Å, and 0.10 Å for the *a*, *b* and *c* lattice constants, respectively. The GGA–PW91 functional, therefore, shows stronger underbinding than the GGA–PBE one for the studied material. The density of states (DOS) was calculated by means of a scheme developed by Ackland [26], while the partial density of states (PDOS) calculation was based on a Mulliken population analysis [27,28].

According X-ray data, CaCO₃ aragonite has orthorhombic unit cell with 4 molecules (20 atoms), space group Pmcn (*D*_{2h}¹⁶) [29] and four inequivalent Ca²⁺ sites of point symmetry *m* (*C*_s) [30], as shown in Fig. 1. Its structural parameters obtained through geometry optimization, together with the experimental values of Balmain et al. [1], are presented in Table 1. A good agreement with the experimental data is obtained, but with the LDA approach underestimating the aragonite *a*, *b*, and *c* lattice parameters, which is due to the well known LDA overbinding effect. On the other hand, the GGA calculation overestimates the lattice parameter *c* of aragonite. Such overestimation is frequently observed in carbonates, and it is probably caused by the lack of some correlation effects not included in the GGA correlation functional. It is also observed that the agreement with experimental data is better in some directions, which is particularly true for directions contained in the CO₃ plane [16].

In order to better evaluate differences between theory and experiment, we look at the distance between carbon and calcium atoms. The nearest carbon neighborhood of a given calcium atom is 2.97 Å apart in the GGA approach, in comparison to 2.94 Å as obtained from experimental

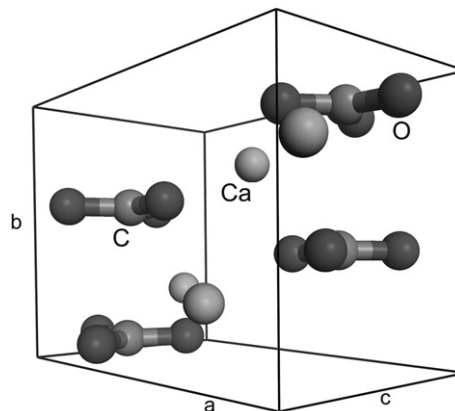


Fig. 1. Orthorhombic CaCO₃ aragonite unit cell.

Table 1
Lattice parameters and volume of the aragonite unit cell after geometry optimization in LDA and GGA

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
LDA	7.850	5.523	4.893	212.14
GGA	8.032	5.790	5.015	233.22
Exp.	7.969	5.743	4.962	227.08

The experimental data are from Balmain [1].

data. The farthest carbon neighborhood of a given calcium atom inside the same unit cell is 6.63 Å apart according to the theoretical calculations, and 6.57 Å apart according experimental data [1]. On the other hand, the C–O bond lengths are: $l(\text{C–O}_1) = 1.282$ Å (theoretical GGA–PBE with $E_{\text{cut}} = 380$ eV) and 1.296 (experimental); $l(\text{C–O}_2) = 1.292$ Å (theoretical GGA–PBE with $E_{\text{cut}} = 380$ eV) and 1.305 (experimental); $l(\text{C–O}_3) = 1.292$ Å (theoretical GGA–PBE with $E_{\text{cut}} = 380$ eV) and 1.305 (experimental). The GGA calculation, therefore, predicts a larger distance between the calcium atoms and CO_3 groups, and a smaller size for the CO_3 group in comparison with X-ray measurements [1]. Considering the ionic character of the aragonite crystal, the larger Ca– CO_3 distances in GGA–PBE calculations are a sign indicating that the exchange–correlation functional used underestimates the ionic interaction strength.

3. Electronic and optical properties

Fig. 2 shows the CaCO_3 aragonite band structure comprising only the top of the valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB), together with the partial density of states (PDOS). The four upper valence bands range from -1 eV to 0 eV (from -1.2 eV to 0 eV) according to GGA (LDA) calculations. Valence band states between -3 eV and 0 eV originate mainly from O–2p states. For the GGA functional, the valence band has its maximum at the X point, but with a very close extreme at the Γ point, only 38 MeV below. The maximum at Γ is non-degenerated, while the maximum at X corresponds to a couple of bands with same energy (indeed, all valence and conduction bands are doubly degenerated at X, even for LDA results). The same occurs in the calculated LDA bands, with the main maximum at X (double degenerated band), and the secondary one at Γ (124 MeV below). Such small energy differences in both levels of calculations preclude any definitive conclusion whether the CaCO_3 aragonite band gap is direct or indirect.

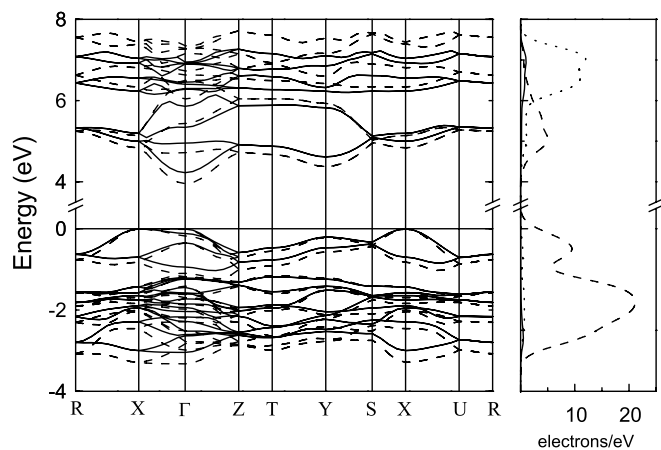


Fig. 2. Electronic band structure of aragonite calculated within LDA (dashed lines) and GGA (solid lines) frameworks. The partial density of states for aragonite showing contributions of s (solid), p (dashed), and d (points) orbitals is in the right side.

The conduction band minimum is situated at Γ for both LDA and GGA calculations. The GGA minimum, however, exhibits the largest energy, 4.23 eV (as the maximum of valence band was chosen to have zero energy, this value is equivalent to the indirect band gap corresponding to the $X \rightarrow \Gamma$ transition), while the LDA indirect band gap is 3.956 eV. A secondary conduction band minimum appears at the Y point with energy of 4.61 eV (4.38 eV) in the GGA (LDA) approach. The conduction band is mainly of p-character (mixed contributions from C–2p and O–2p orbitals) for energies between 4 eV and 6 eV. Above 6 eV and up to 8 eV, however, the energy bands originate from unoccupied Ca–3d levels.

Effective masses calculated within LDA and GGA are presented in Table 2. The hole masses are larger along $X \rightarrow S$, which is due to the difficulty in sustaining a collective displacement of electrons parallel to planes formed by Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions. The calculated hole and electron effective masses were larger for the GGA approach in comparison to LDA. Electron masses along $\Gamma \rightarrow Z$ are $1.08m_0$ (LDA) and $1.21m_0$ (GGA), within the same range (1.01 – $1.48m_0$) of masses calculated for holes. m_0 is the free space electron mass.

The optical absorption of CaCO_3 aragonite considering polarized incident radiation and a polycrystalline sample was also calculated. Polarization vectors are denoted by their alignment to the crystal axis directions. In Fig. 3 the results obtained using the GGA functional are presented. The absorption intensity is not very pronounced for energies above the direct band gap (but smaller than 6.0 eV),

Table 2
Carriers effective masses of aragonite along some symmetry directions

	$m_{e(\Gamma \rightarrow Z)}$	$m_{h(\Gamma \rightarrow Z)}$	$m_{h(X \rightarrow S)}$	$m_{h(X \rightarrow U)}$
LDA	1.08	1.01	1.29	1.07
GGA	1.21	1.18	1.48	1.28

All of them are given in term of the free electron mass m_0 .

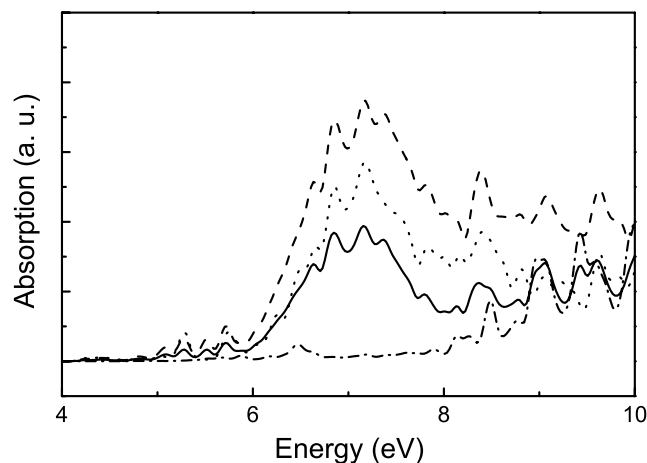


Fig. 3. Calculated optical absorption of CaCO_3 aragonite with incident radiation polarized in the directions 101 (dashed), 001 (dotted), 010 (dash-dotted), and in a polycrystalline sample (solid).

except for a few peaks around 4.72 eV, 5.02 eV, 5.39 eV, and 5.68 eV. This is due to the selection rule that forbids $p \rightarrow p$ dipole transitions (as we said before, the VB top and CB bottom are formed from oxygen and carbon p states). The small peaks are due to transitions involving p -like states in VB and states in CB with a small contribution from Ca-3d states mixed with a dominating O-2p character. For energies larger than 6.0 eV, we witness the onset of a new absorption regime ruled by $p \rightarrow d$ transitions, with more pronounced peaks around 7.13 eV, 7.29 eV, and 7.52 eV for all polarizations. Indeed, if we look along b , we see that the flat CO_3^{2-} groups are perpendicular to this axis, which implies in a small polarizability and, consequently, a smaller optical response to an oscillating electric field.

4. Conclusions

Ab initio DFT calculations of the band structure and carriers effective masses of CaCO_3 aragonite were performed within the LDA and GGA description of the exchange correlation potential. The estimated indirect [$E_{\text{G}(X \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 3.956$ eV and $E_{\text{G}(X \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.229$ eV] and direct [$E_{\text{G}(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{LDA}} = 3.968$ eV and $E_{\text{G}(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{\text{GGA}} = 4.233$ eV] energy gaps are very close and considerably smaller than that estimated theoretically for CaCO_3 calcite (the actual experimental energy gap of calcite is 6.0 ± 0.35 eV as measured by reflection electron energy-loss spectroscopy [8]). This result allow to suggest that if the luminescence of scallop shells is due to band-to-band recombination in CaCO_3 , their thermal treatment in the 300–400 °C range will contribute to blueshift or enhance the higher energy part of their spectra due to the aragonite \rightarrow calcite transformation.

Estimates of the carriers effective masses of CaCO_3 aragonite show that hole masses are larger along $X \rightarrow S$. Unfortunately, there are no experimental results published on the effective masses for aragonite to allow comparison with the theoretical estimated results obtained in this work. The intensity of optical absorption was predicted to be not very pronounced for energies ranging from 4.6 eV to 6.0 eV. For energies larger than 6.0 eV, a new absorption regime ruled by $p \rightarrow d$ transitions arises, with more pronounced peaks for all polarizations. Finally, we highlight the usefulness of the results presented here pointing their use in two applications: the investigation of the optical properties of porous CaCO_3 aragonite; and the study of confinement features of excitons in $\text{Si}@\text{CaCO}_3$ aragonite and $\text{CaCO}_3(\text{aragonite})@\text{SiO}_2$ spherical quantum dots (QDs).

Acknowledgements

We thank the anonymous referee for its valuable suggestions. V.N.F. and E.L.A. are senior researchers of the Bra-

zilian National Research Council (CNPq), and would like to acknowledge the financial support received from CNPq during the development of this work, projects CT-ENERG 504801/2004-0 and CNPq-Rede NanoBioestruturas 555183/2005-0. E.W.S.C. was a visiting scientist at the Universidade Federal do Ceará. S.K.M. was sponsored by a graduate fellowship from CNPq at the Physics Department of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte, and F.F.M.J. by a graduate fellowship from CAPES at the Physics Department of the Universidade Federal do Ceará.

References

- [1] J. Balmain, B. Hannover, E. Lopez, J. Biomed. Mater. Res. 48 (1999) 749.
- [2] G.T. Faust, Am. Miner. 35 (1950) 207.
- [3] C.T. Dervos, J.A. Mergos, A.A. Iosifides, Mater. Lett. 59 (2005) 2042.
- [4] P. Westbroek, F. Marin, Nature 392 (1998) 861.
- [5] H. Liao, H. Mutvei, M. Sjöström, L. Hammarström, J. Li, Biomaterials 21 (2001) 457.
- [6] G. Atlan, O. Delattre, S. Berland, A. LeFaou, G. Nabias, D. Cot, E. Lopez, Biomaterials 20 (1999) 1017.
- [7] S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia Jr., E.W.S. Caetano, V.N. Freire, Solid State Chem., submitted for publication.
- [8] D.R. Baer, D.L. Blanchard, Appl. Surf. Sci. 72 (1993) 295.
- [9] A.J. Skinner, J.P. FaFemina, H.J.F. Jansen, Am. Mineral. 79 (1994) 205.
- [10] J.S. de Sousa, V.N. Freire, E.L. Albuquerque, J. Appl. Phys. 100 (2006) 034314.
- [11] E.W.S. Caetano, F.F. Maia Jr., V.N. Freire, E.L. Albuquerque, S.K. Medeiros, Solid State Commun., submitted for publication.
- [12] B. Prokoy, A.N. Fitch, P.L. Lee, J.P. Quintana, E.N. Caspi, E. Zolotoyabko, J. Struct. Biol. 153 (2006) 145.
- [13] W.L. Bragg, Proc. R. Soc. A 105 (1924) 16.
- [14] I. Shimon, T. Takamura, M. Nishino, J. Ceram. Soc. Jpn. 112 (2004) 184.
- [15] A.M. Hofmeister, E. Keppel, A.K. Speck, Mon. Not. R. Astron. Soc. 345 (2003) 16.
- [16] M. Prencepe, F. Pascale, C.M. Zicowich-wilson, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, Phys. Chem. Miner. 31 (2004) 559.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [18] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [20] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Cond. Matt. 14 (2002) 2717.
- [21] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [23] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16 (1977) 1748.
- [24] C.M. Wolfe, N. Holonyak Jr., G.E. Stillman, Physical Properties of Semiconductors, Prentice Hall, New Jersey, 1989, p. 65.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [26] G.J. Ackland, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2233.
- [27] M.D. Segall, C.J. Pickard, R. Shah, M.C. Payne, Mol. Phys. 89 (1996) 571.
- [28] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317.
- [29] R.G. Wychoff Crystal Structures, vol. 2, Interscience, New York, 1954.
- [30] E.N. Caspi, B. Pokroy, P.L. Lee, J.P. Quintana, E. Zolotoyabko, Acta Cryst. B 61 (2005) 12, and references therein.

Structural and optical properties of CaO

S.K. Medeiros^{a,*}, E.L. Albuquerque^a, F.F. Maia Jr.^b, E.W.S. Caetano^b, G.A. Farias^b,
V.N. Freire^b, B.S. Cavada^c, M.L. Pessati^d, T.L.P. Pessati^d

^aDepartamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Caixa Postal 1641, 59072-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

^cDepartamento de Bioquímica, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

^dCentro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, Espírito Santo, Brazil

Available online 27 June 2005

Abstract

CaO is a wide band gap material yet unexplored for optoelectronics, but which was recently proposed as a candidate for spintronics applications. In the present work we report the results of an ab initio electronic band structure calculation of cubic CaO using both the local-density and the generalized gradient approximations. We performed the structural CaO crystal optimization, and calculated its optical properties, which are compared with the available experimental data and with other theoretical results for the cubic CaO structure.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Wide band gap; Dielectric function; Optical properties

1. Introduction

Metal oxides are a class of materials with applications in the catalysis and microelectronic domains. Nowadays particular attention is being focused in ZnO due to its potential use in ultraviolet light-emitting diodes and laser diodes, which is related to its large direct band gap (3.37 eV) and exciton binding energy (60 meV), and lower-power thresholds for optical pumping at room temperature [1,2]. This suggests that it is interesting to investigate the properties of other metal oxides for optoelectronic applications. Particularly, CaO is considered as a prototype oxide from the theoretical point of view, having a wide bandgap (7.1 eV) [3] and a high dielectric constant (11.8). Furthermore, 3.125% Ca vacancies in CaO local density approximation band structure calculations predicted a half-metallic ferromagnetic ground state, indicating that CaO could play an important role in the modern field of spintronics [4]. Kenmochi et al. [5] have pointed out a new class of diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. CaO crystallizes in the close-packed ‘rocksalt’ structure

(*Fm3m*), and is a ionic material, with some degree of covalency in their bondings. Finally, CaO is present in significant amount in the lower mantle of the Earth, therefore being a cheap material which is also of geophysical interest.

In the 1980s, Kaneko and co-workers [6,7] suggested that CaO was an indirect-band-gap material with the lowest gap at the X point. Later, theoretical studies based on the density functional theory (DFT) within the local-density approximation (LDA), the so-called exact exchange (EXX) potential, Hartree–Fock (HF), and tight-binding linear muffin-tin-orbital approximations showed inconclusive results, suggesting that CaO is either a direct- or an indirect-band gap material, depending on the level of calculation [8–13]. It is well known that band-structure calculations based on the LDA method underestimate both the band gap and the valence-band width, due to its incomplete cancellation of the self-interaction.

In this paper, we present our initial results on the ab initio calculations in cubic CaO using DFT within LDA (local density approximation) and GGA (generalized gradient approximation) frameworks for the sake of comparison. We optimize the crystal structure, obtaining its band structure, charge density, density of states, and optical properties. The cation Ca and the anion O atoms define a fcc cell, with positions at (0,0,0) and (0.5,0.5,0.5), respectively. The basis set plane wave was used with an energy cut-off of 700 eV

* Corresponding author.

E-mail address: subenia@fisica.ufc.br (S.K. Medeiros).

for geometry optimization, and an energy cut-off of 380 eV for band structure and optical properties calculations (after the geometrical optimization). The difference in the energy cut-off is due to the high computational cost needed for the calculations of electronic properties.

This paper is organized as follows. In Section 2, we describe the numerical approach used in this work. The simulation results are introduced and discussed in Section 3. A brief summary is presented in Section 4.

2. Numerical scheme

Geometrical optimization and band structure calculations were performed using the ABINIT code [14] within the scope of the density functional theory (DFT) [15,16], with two different Hamiltonians representing the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). More precisely, the LDA results were obtained using the Perdew-Zunger [17] exchange term with the Ceperley-Alder parameterization [18] and the GGA results taking into account the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange and correlation terms [19]. The ABINIT code use pseudopotentials and a plane wave basis. The valence electrons considered were $3s^2 3p^6 4s^2$ and $2s^2 2p^6$ for the Ca and O atoms, respectively, in the ultrasoft pseudopotential type [20]. We have used the Monkhorst-Pack scheme [21, 22] for the integration in the Brillouin zone with a $9 \times 9 \times 9$ grid.

3. Simulation results

Geometry optimized cells for the cubic close-packed ‘rocksalt’ structure ($Fm\bar{3}m$) with lattice constants 4.712 and 4.819 Å obtained by DFT-LDA and DFT-GGA calculations, respectively, are presented in Fig. 1(a) and (b). The results for the lattice constants are in good agreement with the experimental value 4.81 Å [23]. From the DFT-LDA calculation, we have obtained an asymmetrical and high charge density around the central oxygen atom, which is due to the fact that the correlation effects and the strong Coulomb potential of the Ca atoms are not taken into

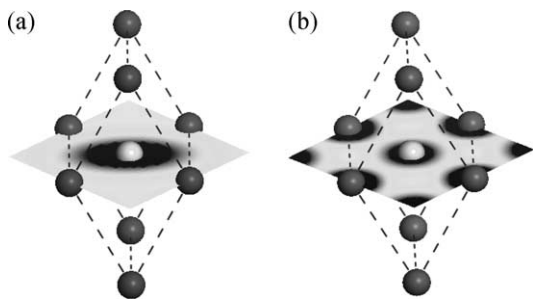


Fig. 1. Optimized cell and charge density calculated in the LDA (a), and in the GGA (b) approaches.

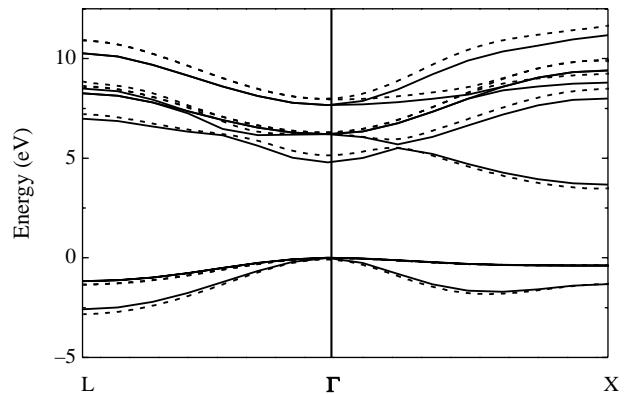


Fig. 2. CaO electronic band structures calculated within LDA (dashed lines) and GGA (solid lines) methods.

account in this approach. On the other hand, a symmetrical charge density is obtained from the GGA approach, suggesting a better description of the system in this level of calculation.

As it is already known, the distinct semi-empirical and first principles methods allows different values of the CaO bandgap energy [1,5–9]. In addition, neither from theoretical nor from experimental point of view there is no consensus about the nature of the bandgap energy, i.e., if it is either direct or indirect. The calculated electronic band structures are shown in Fig. 2. The highest symmetric points presented in this figure are $L=(1/2,1/2,1/2)$, $\Gamma=(0,0,0)$, and $X=(1,0,0)$. We have obtained an indirect Γ - X bandgap energy (the lowest one), and a direct bandgap energy at the symmetry point Γ . The valence bands are anisotropic, while the conduction bands are quite symmetrical. The bandgap energy E_g calculated from the LDA method is in a good agreement with those obtained from first principle calculations [24,25]. However, such results are not in agreement with the experimental value 7.1 eV, and this is due to the correlation effects which were not taken into account. We tried to correct the discrepancy in the value of the bandgap energy by using the GGA method. However, the results we have obtained (see Fig. 2) continue to underestimate the gap energy, and this is due to the strong polarization of the charge density within the compound [24]. From this scenario, it is clear that a study considering other energy functional is necessary for the elucidation on the electronic properties of the CaO, as for example, the exact exchange (EXX) approach.

Significant differences between the LDA and GGA calculations can be observed. The indirect Γ - X (direct at Γ) bandgap energy obtained with the former approach is smaller (bigger) than with the latter. As a matter of fact, the value of the indirect bandgap energy obtained from the GGA calculation is $E_{G(\Gamma-X)}=3.67$ eV, while the value obtained from the LDA calculation is $E_{G(\Gamma-X)}=3.44$ eV. We can also observe a smaller curvature of the lowest conduction band, obtained by LDA, than those obtained by GGA. The band gap separates the occupied states in

Table 1
CaO absorptivity and reflectivity data calculated within LDA and GGA approaches

Absorption	LDA	6.06; 6.93; 8.99; 10.35; 15.94; 19.33; 27.48
	GGA	6.58; 8.60; 9.83; 15.28; 18.57; 27.70
Reflectivity	LDA	4.33; 5.83; 8.89; 10.61; 12.15; 15.91; 19.27; 30.61; 31.70
	GGA	5.29; 6.42; 8.51; 10.10; 11.40; 15.25; 18.60; 30.35; 31.45
	Exp.	6.8, 10, 11.4, 12.1, 16.9

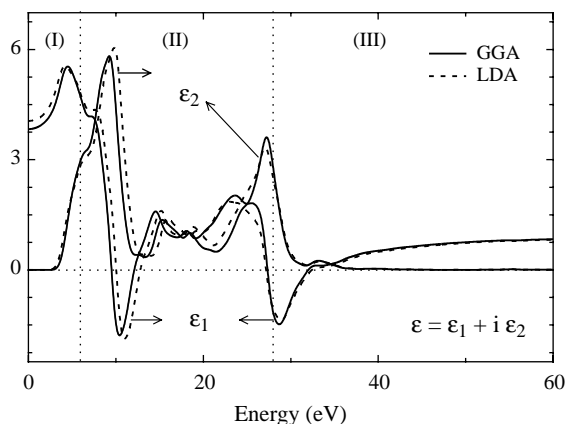


Fig. 3. Real and imaginary parts of the CaO dielectric function calculated within LDA (dashed lines) and GGA (solid lines).

the oxygen 2p valence band from the unoccupied states in the calcium 3d conduction band. The width of the valence band obtained through the GGA method is 0.27 eV, sharper than the one calculated through the LDA method, which is 2.86 eV.

Experimentally, the values of the bandgap energy are usually estimated from optical spectra (either absorption or reflection). In Table 1, we present the data commonly used to estimate the value of the bandgap energy of the CaO. The bandgap energy is taken to be the energy of the lowest-energy absorptivity or reflectivity peak plus the exciton binding energy. The LDA as well as the GGA exchange terms underestimate the peak positions of the absorptivity and of the reflectivity; however, the GGA exchange terms give a better comparison with the experimental results.

The results for the real and imaginary parts of the dielectric function are depicted in Fig. 3. There are three distinct energy regions: (I) from 0 to 6 eV; (II) from 6 to 28 eV, and the last region (III) for energy greater than 28 eV. In region (I), we observe that the imaginary part presents no difference between the values obtained from LDA and from the GGA method, while the real part obtained from the LDA is slightly larger than the real part obtained from the GGA. In region (II), the peak position of the real and the imaginary part of the dielectric function calculated through the GGA method are shifted -0.6 eV with respect to the position of the peak obtained through

the LDA method. No difference in the values of the dielectric function is observed in region (III). The imaginary part is in good agreement with the measurements in the energy range 6.6–7.2 eV performed by Whited and Walker [26], on single CaO crystals at room temperature.

4. Summary

We have performed ab initio calculations structural and optical properties related with the of CaO within the LDA and GGA approach. The latter was not able to improve considerably the estimate of the gap energy as compared with the experimental data. However, we have obtained a good estimative for the general trends of the absorption, reflectivity, and dielectric constant. The results allow for an evaluation of the carriers effective masses (not presented here) and other parameters useful for optical and transport simulations of optoelectronic devices. Intense ultraviolet photoluminescence in ZnO-SiO₂ composites [27] and synthesis and characterization of Ca-based at SiO₂ core-shell nanoparticles [28] points out to the possibility of exciton confinement effects in nanostructured CaO/SiO₂ systems.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support provided by CNPq-CT-Energy, CNPq, CNPq-NanoSemiMat (Brazilian Agencies).

References

- [1] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3270.
- [2] K.-K. Kim, N. Koguchi, Y.-W. Ok, T.-E. Seong, S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3810.
- [3] R.C. Whited, C.J. Flaten, W.C. Walker, Solid State Commun. 13 (1973) 1903.
- [4] I.S. Elfimov, S. Yunoki, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 216403.
- [5] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 43 (2004) L934.
- [6] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth 86 (1988) 72.
- [7] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Phys. Soc. Jpn 52 (1983) 4385.
- [8] R.O. Jones, O. Gunarson, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
- [9] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz, Phys. Rev. B 43 (1991) 9228.
- [10] T. Kotani, Phys. Rev. B 50 (1994) 14816.
- [11] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B 52 (1995) 4.
- [12] V.A. Sashin, H.E. Dorsett, M.A. Bolorizadeh, M.J. Ford, J. Chem. Phys. 113 (2000) 8175.
- [13] A. Yamasaki, T. Fujiwara, Phys. Rev. B 66 (2002) 245108.
- [14] For information on ABINIT, see <http://www.abinit.org>
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [18] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

- [20] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [22] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [23] P. Pichet, H.K. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 15279.
- [24] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B* 344 (2004) 334.
- [25] R.C. Whited, C.J. Flaten, W.C. Walker, *Solid State Commun.* 13 (1973) 1903.
- [26] R.C. Whited, W.C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 1428.
- [27] Z.P. Fu, B.F. Yang, L. Li, W.W. Doong, C. Jia, W. Wu, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 2867.
- [28] S. Zhang, X. Li, *Powder Technol.* 141 (2004) 75.