

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

VALBER DA SILVA GOMES

**Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e
vibracionais do cristal anidro da uracila**

Mossoró

(2014)

VALBER DA SILVA GOMES

**Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e
vibracionais do cristal anidro da uracila**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Física como parte dos requisitos
para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa
Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Franciné Maia Júnior

Mossoró
(2014)

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Gomes, Valber da Silva.

Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal anidro da uracila. / Valber da Silva Gomes. – Mossoró, RN, 2014.

117 f.

Orientador(a): Prof. Dr. José Alzimir Pereira da Costa

Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Física.

1. Uracila - Dissertação. 2. Otimização. 3. RNA. I. Costa, José Alzimir Pereira da. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/ BC

CDD 530

VALBER DA SILVA GOMES

**Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e
vibracionais do cristal anidro da uracila**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Física como parte dos requisitos
para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Orientador

UERN

Prof. Dr. Thomas Dumellow

Examinador interno

UERN

Prof. Dr. Roner Ferreira da Costa

Examinador externo

UFERSA

Dedico este trabalho a todos aqueles que contribuíram para sua realização.

AGRADECIMENTOS

Dedico meus sinceros agradecimentos:

- A Deus, em primeiro lugar, por ter me dado saúde, força e determinação para perseverar nessa longa e difícil caminhada;
- A toda a minha família, especialmente meus pais, Evaldo e Liduina, que sempre estiveram ao meu lado e sempre batalharam muito para que este momento ocorresse;
- A minha namorada e futura esposa, Ana Ryquelle, pela paciência, carinho e compreensão demonstrados durante o tempo em que estive dedicado ao mestrado;
- Ao Professor Dr. José Alzimir Pereira da Costa pela orientação dada durante o desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Professor Dr. Francisco Franciné Maia Júnior pela orientação e apoio demonstrado para o desenvolvimento e conclusão desta dissertação;
- À todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UERN, em especial Prof. Dr. Nilson Sena, Prof. Dr. Vamberto Dias e Tiago Martins;
- Ao Professor Dr. Valder Nogueira Freire, da Universidade Federal do Ceará, por ter me encorajado a trilhar o caminho acadêmico;
- A todos os meus amigos do curso de mestrado, em especial Diego Rodrigues, Diego Alves, Daniel Carneiro, Dayvid Miranda e Rafael Nunes.

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

São Francisco de Assis

RESUMO

A base nitrogenada uracila (U) juntamente com as demais bases nucleotídicas, guanina (G), adenina (A) e citosina (C) constituem os blocos essenciais da molécula do ácido ribonucléico, RNA, que é responsável pelo transporte da informação genética nas células dos seres vivos. Filamentos do RNA são promissores candidatos para a fabricação de nanodispositivos na indústria eletrônica e fotônica, visto que seus cristais têm características semicondutoras bastante atrativas na área da eletrônica orgânica. Aqui são apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal anidro da uracila obtidas após a realização de cálculos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (DFT do inglês *Density Functional Theory*). Os cálculos teóricos da presente dissertação foram desenvolvidos usando o pacote CASTEP que utiliza ondas planas para expandir as funções de onda eletrônicas do sistema cristalino. Na descrição do potencial de troca e correlação foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado com correção de dispersão (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). O estudo de convergência realizado após a conclusão dos cálculos mostram que os resultados estruturais obtidos apresentam uma boa concordância com as medidas experimentais quando usamos para a expansão em ondas planas uma energia de corte no valor de 830 eV. Com relação aos resultados obtidos para as propriedades eletrônicas do cristal anidro da uracila, foi verificado no presente trabalho a existência de um *gap* principal de energia indireto estimado em 3.45 eV o que caracteriza o cristal como um semicondutor de *gap* largo. Por fim, foram calculados os espectros IR e Raman o que tornou possível identificar os modos normais de vibração ativos que mais influenciam na formação dos picos característicos das assinaturas vibracionais do cristal da uracila.

Palavras chaves: Uracila, Otimização, RNA, DFT, GGA.

ABSTRACT

The nitrogenous base uracil (U) together with the other nucleotide bases, guanine (G), adenine (A) and cytosine (C) are essential building blocks of the molecule of ribonucleic acid, RNA, which is responsible for the transport of genetic information into cells of living beings. Strands of RNA are promising candidates for the fabrication of nanodevices in electronics and photonics industry, since their crystals have very attractive semiconductor characteristics in the area of organic electronics. Here we present the structural, electronic and vibrational properties of the anhydrous crystal of uracil obtained after performing computational calculations based on density functional theory (DFT). The theoretical calculations of this dissertation were developed using the CASTEP package that uses plane waves to expand the electronic wave functions of the crystal system. In the description of the exchange-correlation potential of the approach of the generalized gradient (GGA) with corrected dispersion was used. The convergence study conducted after the completion of the calculations show that the structural results obtained show a good agreement with the experimental measurements when used for the expansion of plane waves in an energy cutoff value of 830 eV. Regarding the results obtained for the electronic properties of the anhydrous crystal of uracil was observed in the present work the existence of a major indirect energy gap estimated at 3.45 eV which characterizes the crystal as a wide band gap semiconductor. Finally, the IR and Raman spectra which made it possible to identify the normal modes of vibration assets that influence the formation of the characteristic peaks of the vibrational signatures of crystal uracil were calculated.

Keywords: Uracil, optimization, RNA, DFT, GGA.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comprimentos das ligações atômicas presentes na célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com cálculos realizados com os funcionais LDA e GGA e os valores de medidas experimentais.....	85
Tabela 2 - Comparação entre os resultados obtidos para os comprimentos das ligações presentes na molécula da uracila.....	86
Tabela 3 - Comprimento das ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio numa mesma molécula, comprimento das ligações com hidrogênios compartilhados entre duas moléculas e o valor do ângulo formado entre as estruturas N - H ···O.....	87
Tabela 4 - Alguns ângulos moleculares formados nas ligações atômicas da célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com cálculos feitos com os funcionais LDA e GGA e também os valores experimentais.....	88
Tabela 4.1 - Demais ângulos moleculares formados nas ligações atômicas da célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com cálculos feitos com os funcionais LDA e GGA e também os valores experimentais.....	89
Tabela 5 - Parâmetros de rede a , b e c , ângulo β e o volume V da célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com os funcionais LDA e GGA e as medidas experimentais.....	90
Tabela 6 - Modos normais de vibração do cristal anidro da uracila.....	99
Tabela 6.1 - Demais modos normais de vibração do cristal anidro da uracila.....	100
Tabela 6.2 - Terceira parte dos modos normais de vibração do cristal anidro da uracila.....	101

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Diagrama ilustrando os tipos de ácidos nucleicos, suas respectivas diferenças e funções e a composição de cada tipo (1). 17
- Figura 2: Comparação estrutural ilustrando as principais diferenças entre as moléculas de RNA e DNA. Note que a DNA possui uma forma de dupla hélice enquanto que o RNA possui uma forma de fita simples. Figura retirada da referência (2). 19
- Figura 3: Bases nitrogenadas presentes no DNA e RNA. Adenina e guanina, bases purínicas, (acima) e timina, citosina e uracila, bases pirimidínicas, (abaixo). Figura retirada da referência (3). 20
- Figura 4: Estrutura do cristal anidro da timina ao longo do eixo *a* (esquerda). Célula unitária do cristal da timina com quatro moléculas (direita). Figuras retiradas das referências (4) e (5). 21
- Figura 5: Estrutura do cristal anidro da citosina ao longo do eixo *c*. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio (esquerda). Célula unitária do cristal de citosina (direita). Figuras retiradas das referências (6) e (4). 22
- Figura 6: Estrutura do cristal anidro da guanina (esquerda). Célula unitária o cristal de guanina sólida. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio (direita). Figuras retiradas das referências (7) e (8). 23
- Figura 7: Cristal anidro da adenina com as interações intermoleculares ao longo do eixo *c* de simetria (esquerda). Visão tridimensional da célula unitária do cristal da adenina (direita). Figuras retiradas das referências (4) e (9). 24
- Figura 8: Estrutura molecular da uracila com a devida identificação de seus átomos constituintes. 25
- Figura 9: Estruturas usadas por Parry. (a) A estrutura inicial em que cada átomo de oxigênio faz uma ligação de hidrogênio com um átomo de nitrogênio. (b) A estrutura corrigida em que um átomo de oxigênio faz duas ligações de hidrogênio com átomos de nitrogênio. Figura retirada da referência (10). 26
- Figura 10: Projeção ortográfica da molécula da uracila sobre (001). A legenda na parte superior direita contém a identificação dos átomos da estrutura. Figura retirada e adaptada da referência (11). 27
- Figura 11: (a) Esquema para a obtenção de uma monocamada de Langmuir-Blodgett numa interface ar-água. (b) Filmes X, Y e Z obtidos de acordo com o substrato e moléculas usadas para a fabricação do filme. Figura retirada e modificada da referência (12). 28

Figura 12: Para dispositivos do tipo MIM preparados em diferentes condições, temos (a) Frequência dependente da capacitância e (b) Frequência dependente da $\tan\delta$ e a estrutura molecular do PAI. Figura retirada e modificada da referência (13).....	29
Figura 13: Efeitos de voltagem aplicada a frequência dependente (a) da capacitância e (b) da perda para o capacitor MIS-5%3S. Figura retirada e modificada da referência (13).....	30
Figura 14: Reação de hidrogenação da uracila e as correspondentes, experimental e teórica, entalpias de hidrogenação. Figura retirada e adaptada da (14).....	31
Figura 15: Tautômero mais estável da uracila com o vetor momento de dipolo. Os átomos são identificados pelas cores: branco (hidrogênios), cinza (carbonos), azul (nitrogênios) e vermelho (oxigênios). Figura retirada adaptada da referência (15).....	32
Figura 16: Nanofios de silício passivados com hidrogênios. O silício são os átomos cinza e os hidrogênios são os átomos azul. Esquerda: Vista em corte transversal. Direita: Vista superior do nanofio. Figura retirada da referência (16).....	33
Figura 17: Vista superior e lateral da configuração de equilíbrio da uracila interagindo com um nanofio de silício. Notamos. Figura retirada e modificada da referência (16).....	34
Figura 18: Modelos estudados nas formas isoladas. A letra X representa os átomos de hidrogênios que serão substituídos por uma molécula de uracila na ligação com os átomos de carbono Ca ou Cz. Já, Y representa o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio N1 da uracila. Figura retirada e adaptada da referência (17).	35
Figura 19: Modelo para o comportamento de adsorção da 5BrU sobre o filme Au (111). Figura retirada da referência (18).	37
Figura 20: Modelo para o comportamento de adsorção do halógeno 5CIU sobre o filme Au (111). Figura retirada da referência (18).	37
Figura 21: Estruturas esquemáticas dos isômeros de dez dímeros da uracila. Os momentos de dipolo para os monômeros e para os dímeros estão indicados pelos vetores pontilhados e contínuos respectivamente. Figura retirada da referência (19).....	39
Figura 22: Determinação teórica de uma constante de equilíbrio de rede. O valor da constante é determinado pelo mínimo na curva. Ilustração retirada da referência (20).....	43
Figura 23: Esquema representativo da rotina para se calcular a densidade exata do estado fundamental ρ_0	58
Figura 24: Representação dos potenciais e suas respectivas funções de onda. Note que a pseudofunção de onda não tem “nós” e se comporta de modo mais suave do que a função de onda de valência. Figura retirada da referência (20).	64

Figura 25: Esquema de construção de um pseudopotencial iônico para um átomo. Figura retirada e adaptada da referência (20).....	65
Figura 26: Processo computacional para o cálculo da energia total de um sólido usando diagonalização de matrizes. Figura retirada e adaptada da referência (20).....	70
Figura 27: Diagrama ilustrando a ocupação dos níveis de energia permitidos em um isolante, metal e dois semicondutores. Figura retirada e adaptada da referência (21).....	71
Figura 28: (a) Gráfico da energia em função do número de onda k para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do número de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante a . Figura retirada e adaptada da referência (21).	72
Figura 29: (a) Variação da energia potencial para um elétron de condução no campo dos íons de uma rede unidimensional. (b) Densidade de probabilidade para $ \psi(\pm) ^2$ e uma onda progressiva formada a partir dos módulos quadrados das respectivas ondas. Figura retirada e modificada da referência (21).....	74
Figura 30: Ilustração esquemática da largura de uma banda proibida e das bandas de condução e de valência.	75
Figura 31: Rede unidimensional de $N + 1$ átomos, com $N = 10$, com condições de contorno periódicas. Nos modos normais, os deslocamentos longitudinais e transversais das partículas são da forma $u_s \propto \sin(ska)$. Os deslocamentos são nulos em $s = 0$ e $s = 10$. Figura retirada e adaptada da referência (21).....	76
Figura 32: A condição de contorno $\sin Ka = 0$ para $s = 10$ pode ser satisfeita tomando $k = \pi/10a, \dots, 9\pi/10a$, onde $10a$ é comprimento L da linha. A figura foi desenhada no espaço recíproco, logo os pontos não são partículas e sim os valores permitidos para K . Essa quantização de K não vem da mecânica quântica, mas é consequência das condições de contorno do sistema. Figura retirada e adaptada da referência (21).....	76
Figura 33: Sistema de N partículas situadas sobre uma circunferência e acopladas por molas elásticas. Em um modo normal, o deslocamento u do átomo s é da forma $\sin(ska)$ ou $\cos(sKa)$, que são modos independentes. Da periodicidade do sistema, a condição de contorno é $u_{N+1} = u_s$ para qualquer valor de s , o que significa que NKa deve ser múltiplo inteiro de 2π . Figura retirada da referência (21).....	78
Figura 34: Valores permitidos no espaço recíproco do vetor de onda K para uma rede quadrada de constante de rede a , com condições de contorno periódicas aplicadas a um quadrado de lado $10a$	79
Figura 35: Gráfico da convergência da energia durante o processo de otimização geométrica para se obter a estrutura de menor energia da célula unitária da uracila.	81

Figura 38: Estrutura de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do <i>gap</i> de energia. O <i>gap</i> principal é destacado pela seta azul enquanto os demais <i>gaps</i> secundários são indicados pelas setas vermelhas (superior). Estrutura de bandas completas mostrando os estados mais profundos (inferior).	96
Figura 39: Densidade de estados eletrônicos para cada átomo presente na molécula da uracila onde as linhas pretas representam os estados do tipo <i>s</i> e as linhas vermelhas representam os estados do tipo <i>p</i>	98
Figura 40: Espectro infravermelho (IR) com os picos de vibração que representam as assinaturas vibracionais para os modos normais de vibração do cristal anidro da uracila. Os principais picos estão identificados com os modos que mais contribuem para a sua formação.	101
Figura 41: Espectro RAMAN com os picos de vibração que representam as assinaturas vibracionais para os modos normais de vibração do cristal anidro da uracila. Os principais picos estão identificados com os modos que mais contribuem para a sua formação.	107

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Cristalização das bases nucleotídicas	19
1.2 Cristais orgânicos e a eletrônica	27
1.3 Estado da arte	31
1.4 Escopo.....	40
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	42
2.1 Teoria do Funcional da Densidade	49
2.1.1 Funcionais (LDA / GGA)	59
2.2 Ondas Planas	61
2.3 Pseudopotencial	63
2.3.1 Pseudopotencial de Norma-Conservada.....	67
2.3.2 Pseudopotencial Ultra-Macio	69
2.4 Campo Autoconsistente	69
2.5 Estrutura de bandas e densidade de estados.....	70
2.5.1 Estrutura de bandas.....	70
2.5.2 Densidade de estados.....	76
2.6 Otimização de Geometria	80
2.7 Propriedades Vibracionais	82
3. METODOLOGIA DO TRABALHO.....	83
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
4.1 Propriedades estruturais	85
4.2 Propriedades eletrônicas	94
4.3 Propriedades vibracionais	99
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	108
5.1 Conclusões	108
5.2 Perspectivas futuras	111
BIBLIOGRAFIA	112

1. INTRODUÇÃO

Nos organismos vivos, reações moleculares regulam muitas funções vitais do corpo. Muitas dessas reações ocorrem entre moléculas grandes e complexas chamadas de biomoléculas que são compostos químicos sintetizados por seres vivos e que participam ativamente da estrutura e do funcionamento da matéria viva. Em sua maioria são compostos orgânicos, cujas massas contêm cerca de 97,5% de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (C, H, O e N), tendo o carbono como principal elemento, já que ele é capaz de formar quatro ligações. São exemplos de biomoléculas as vitaminas, carboidratos, lipídios, proteínas e ácidos nucleicos. Algumas dessas estruturas são formadas por unidades menores. Os ácidos nucleicos, por exemplo, são formados pelos nucleotídeos, os quais são compostos por outras unidades ainda mais fundamentais, no caso, um ácido fosfórico, uma pentose (açúcar) e uma base nitrogenada. As bases nitrogenadas são divididas em bases purínicas (anel duplo) e bases pirimidínicas (anel simples). Todas essas subunidades unem-se para formar os ácidos nucleicos, biomoléculas que contêm a informação genética e que existem em duas formas: o DNA (ácido desoxirribonucleico) e o RNA (ácido ribonucleico). Com relação às bases nitrogenadas, a molécula de DNA leva em sua composição a adenina e guanina (bases purínicas) e timina e citosina (bases pirimidínicas), enquanto que a molécula de RNA se diferencia pela presença da uracila (base pirimidínica) ao invés da timina. Já a pentose ocorre em duas formas: a desoxirribose presente no DNA e a ribose presente no RNA.

O DNA (do inglês: *deoxyribonucleid acid*), é a molécula que contém as instruções genéticas que coordenam o desenvolvimento e funcionamento de todos os seres vivos (1). Seu estudo começou em 1869, com o jovem médico suíço Friedrich Miescher que após completar a sua formação em medicina, mudou-se para Tübingen, na Alemanha, para trabalhar no laboratório de bioquímica Hoppe-Seyler com o objetivo de estudar histoquímica. Escolhendo leucócitos como material de pesquisa, Miescher primeiramente investigou as proteínas observadas nessas células. No entanto, durante seus experimentos, notou uma substância com propriedades inesperadas que não correspondiam as de proteínas. Miescher obteve a primeira purificação bruta de DNA. Ele analisou as propriedades e composição desta substância enigmática e mostrou que elas diferiam fundamentalmente de proteínas. Devido a sua ocorrência no núcleo celular, Miescher nomeou a nova substância de “*nuclein*”, termo ainda hoje preservado no nome inglês *deoxyribonucleid acid* (2).

Mais tarde, em 1953, a caracterização estrutural do DNA foi decifrada por James Watson and Francis Crick em um trabalho pioneiro publicado em um artigo no jornal “*Nature*” em 25 de abril de 1953, intitulado “*Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid*”, [(2), (3)]. Meio século mais tarde, em 2003, mais precisamente no mês de abril, foi anunciado à comunidade científica e ao mundo que o seqüenciamento da molécula de DNA humano foi completamente finalizado. Esse trabalho, conhecido como Projeto Genoma Humano (PGH) teve início em 1990 e consumiu um orçamento de US\$ 3 bilhões de dólares durante os seus 13 anos de duração. Por meio o PGF foi possível determinar o arranjo sequencial das bases do DNA o que determina as instruções específicas para cada ser vivo [(4), (5)].

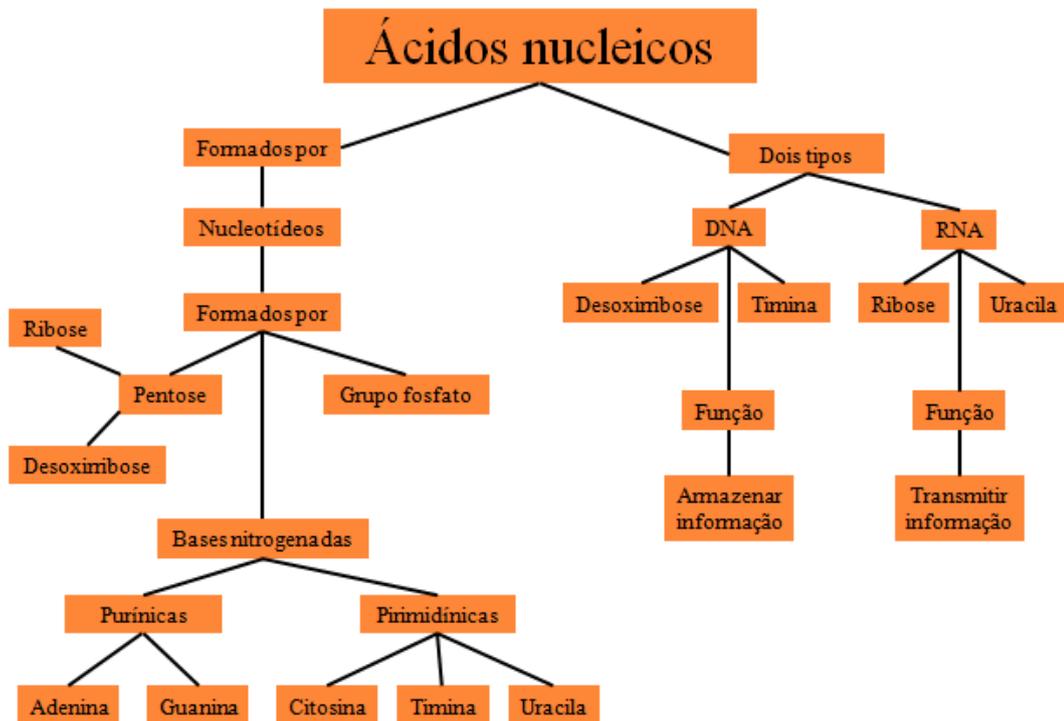


Figura 1: Diagrama ilustrando os tipos de ácidos nucleicos, suas respectivas diferenças e funções e a composição de cada tipo (94).

Já o RNA (do inglês: *ribonucleid acid*) foi descoberto em 1890, presente em levedura, um tipo de fermento. Nas células, ele é responsável pela síntese de proteínas e sua composição é semelhante a do DNA deferindo por uma uracila no lugar da timina e pela ribose ao invés da desoxirribose [(6), (7)]. Ele é formado por uma cadeia simples de nucleotídeos diferentemente da molécula de DNA que possui um formato helicoidal de dupla

hélice. Mesmo tendo uma estrutura em cadeia simples, o filamento de RNA possui a habilidade de se dobrar de modo que parte de suas próprias bases se pareiam umas com as outras. Esse pareamento intramolecular é um fator importante na forma do RNA, pois, dessa forma, sua molécula se torna capaz de assumir uma grande variedade de formas moleculares complexas, mais especificamente, formas secundárias e terciárias o que o habilita a uma ampla gama de funções celulares (7).

Em meados de 1950, o RNA era considerado uma molécula misteriosa sem estrutura tridimensional conhecida e com poucas evidências de suas funções biológicas. Porém, em 1956 houve um clareamento na obscuridade que rodeava esta molécula, houve a descoberta de uma dupla-hélice de RNA e o fenômeno da hibridização de ácidos nucleicos. Um ano depois, em 1957, outra conformação do RNA na forma de uma tripla-hélice foi identificada pelos pesquisadores Alexander Rich, Gary Felsenfeld, e David Davies [(8), (9)]. Houve também em 1960 a descoberta de uma hélice híbrida de DNA - RNA que abriu as portas para o entendimento do fenômeno de transferência de informação biológica. Diferentemente da molécula de DNA que possui a função de armazenar a informação genética, a principal função do ARN é transportar a informação genética numa rotina que pode ser exemplificada como, DNA → RNA → proteína, que segundo Nicholas K. Conrad ainda é o dogma central da biologia molecular (7).

Hoje é conhecido que o RNA mesmo sendo constituído apenas de um filamento de nucleotídeos, ele pode ser encontrado apresentando algumas variações em sua conformação estrutural sendo que cada uma possui uma função específica. Essas conformações são classificadas em RNA ribossômico, RNA mensageiro e RNA transportador e embora possuam diferenças estruturais e funções distintas, é conhecido que ambos possuem os mesmos constituintes básicos (10), inclusive a uracila, objeto de estudo dessa dissertação. Uma comparação entre as estruturas das moléculas de RNA e DNA pode ser visualizada na figura 2. É possível notar a forma de dupla hélice da estrutura do DNA e a forma de fita simples da estrutura do RNA bem como a organização das bases nucleotídicas em ambas as estruturas. No DNA, as bases estão dispostas em pares enquanto que no RNA as bases nucleotídicas estão, em princípio, sem qualquer forma ligação diretamente entre elas. Notamos ainda a base nucleotídica que é encontrada apenas na molécula do RNA e que é uma das principais diferenças entre as moléculas dos dois tipos de ácidos nucléicos, a uracila, a qual se encontra destacada na figura a seguir.

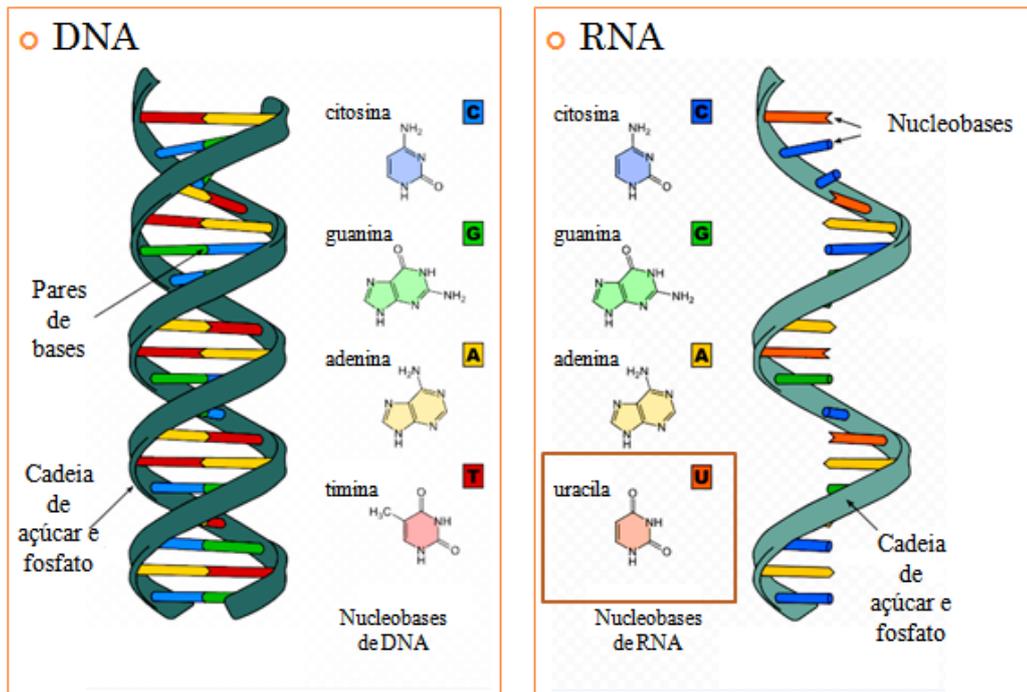


Figura 2: Comparação estrutural ilustrando as principais diferenças entre as moléculas de RNA e DNA. Note que a DNA possui uma forma de dupla hélice enquanto que o RNA possui uma forma de fita simples. Figura retirada da referência (10).

1.1 Cristalização das bases nucleotídicas

Visando um meio de compreender as propriedades da molécula do RNA e do DNA, numerosos estudos foram realizados focalizando exclusivamente nas nucleobases presentes nas mesmas, sendo consideradas situações no vácuo [(11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20)] e em meios aquosos [(14), (21), (22), (23), (24)]. Porém poucos trabalhos foram desenvolvidos e publicados sobre seus cristais e com relação a estudos direcionados aos mesmos, destacam-se alguns trabalhos que tiveram como alvo as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte dos cristais hidratados da guanina [(25), (26)] e outro que explora as funções dielétricas de filmes finos das bases nucleotídicas (27). É possível que este intervalo seja devido ao fato de que apenas na segunda metade da década de 2000 foram obtidos os cristais anidros da guanina (28) e adenina (29), embora os cristais anidros da citosina [(30), (31)], timina [(32), (33)] e uracila (34) já fossem conhecidos desde

a década de 1950. Um rápido resumo sobre a história da cristalização das bases nucleotídicas será mostrado a seguir contando a evolução no crescimento e das medidas experimentais.

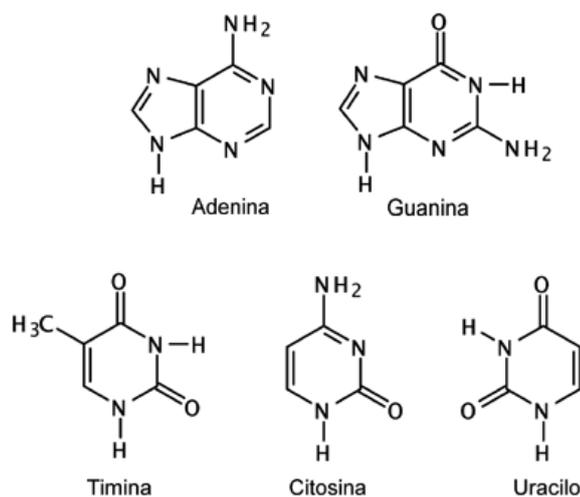


Figura 3: Bases nitrogenadas presentes no DNA e RNA. Adenina e guanina, bases purínicas, (acima) e timina, citosina e uracila, bases pirimidínicas, (abaixo). Figura retirada da referência (92).

Pouco tempo após a grande façanha da obtenção da estrutura tridimensional do DNA, começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre os cristais das bases nucleotídicas. A timina, presente apenas na molécula do DNA foi obtida em 1956, três anos após o trabalho de Watson e Crick (3). O mérito foi dos pesquisadores Furberg e Hordvik (35), eles cresceram dois cristais da timina distintos morfologicamente (“tipo-agulha” e paralelepípedo) obtidos a partir da evaporação lenta de soluções com água ou álcool. Apesar de dois tipos de cristais terem sido relatados pelos autores, ambos foram classificados como tendo o mesmo tipo de rede cristalina monoclinica com grupo espacial $P21/c$ e apresentando os parâmetros de rede, $a = 12,87 \text{ \AA}$, $b = 6,83 \text{ \AA}$, $c = 6,72 \text{ \AA}$ e $\beta = 105^\circ$. Alguns anos mais tarde, em 1961, Gerdil (36) reproduziu o procedimento de crescimento de cristais de timina de Furberg e Hordvik (35), obtendo também as duas formas morfológicas, porém ele esclareceu que o primeiro tipo tratava-se de um cristal anidro enquanto que o segundo, de um cristal monohidratado. Os resultados obtidos por Gerdil para o cristal mono-hidratado da timina mostraram o mesmo grupo espacial $P21/c$, porém com parâmetros de rede bem diferentes: $a = 6,077 \text{ \AA}$, $b = 27,862 \text{ \AA}$, $c = 3,816 \text{ \AA}$ e $\beta = 94^\circ 19'$ (36). Em 1969, Ozeki *et al.* (32) reproduziram as medidas para o cristal anidro, encontrando os mesmos valores que foram obtidos por Furberg e Hordvik (35),

com exceção do valor para o parâmetro c que teve um valor ligeiramente menor, 6,70 Å. No fim da década de 1990, Portalone *et al.* (33) cresceram cristais anidros de timina por evaporação lenta de solução de álcool e efetuaram novas medidas de raios-X (radiação Mo-K α , $\lambda = 0,71069$ Å), obtendo novos valores para os parâmetros de rede: $a = 12,889$ Å, $b = 6,852$ Å, $c = 6,784$ Å e $\beta = 104,92^\circ$. É importante destacar que o cristal anidro de timina forma planos moleculares com direção normal próxima de $(10\bar{1})$, onde as moléculas pertencentes ao mesmo plano são estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio entre si.

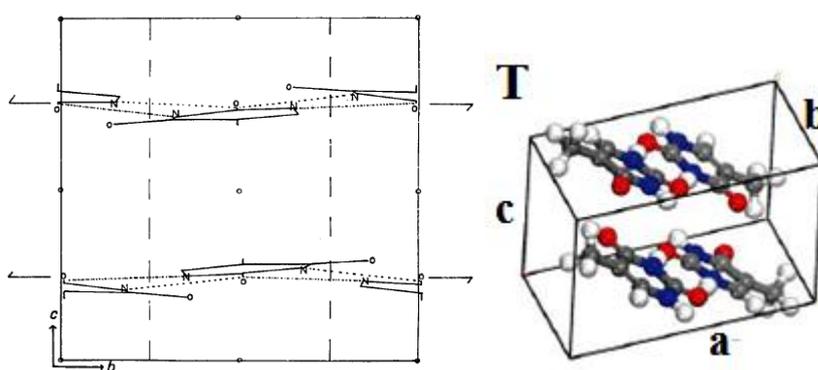


Figura 4: Estrutura do cristal anidro da timina ao longo do eixo a (esquerda). Célula unitária do cristal da timina com quatro moléculas (direita). Figuras retiradas das referências (89) e (93).

Em relação à citosina, molécula presente tanto no DNA e como no RNA, os pesquisadores Jeffrey e Kinoshita, em 1963, foram os primeiros a determinar a estrutura cristalina da citosina monohidratada. Eles encontraram uma rede cristalina monoclinica com grupo espacial $P21/c$ e com parâmetros de rede $a = 7,801$ Å, $b = 9,844$ Å, $c = 7,683$ Å e $\beta = 99^\circ42'$ (37). Os autores usaram a mesma técnica de crescimento utilizada nos cristais de timina, ou seja, evaporação lenta de solução aquosa. No crescimento de cristais anidros, foi usada uma solução saturada de metanol (37), em que os cristais encontrados foram do “tipo-agulha” e alongados na direção de c (31). Já em 1964, Barker e Marsh determinaram a estrutura do cristal anidro da citosina, encontrando uma significativa diferença estrutural, ou seja, a rede cristalina ortorrômbica ($a = 13,041$ Å, $b = 9,494$ Å e $c = 3,815$ Å) com grupo espacial $P2_12_12_1$ ao em vez de monoclinica com grupo espacial $P21/c$, como no cristal hidratado.

No caso da timina, citado anteriormente, tanto o cristal anidro como o monohidratado apresentam a mesma rede cristalina monoclnica e grupo espacial $P21/c$. Outra diferença marcante na citosina, consistiu no fato de que o cristal anidro de citosina no apresenta planos moleculares, exibindo uma estrutura “herringbone” de faixas, onde as molculas interagem por meio de ligaes de hidrogênio tanto no caso intra-faixa como inter-faixa. Um pouco mais tarde, em 1973, McClure e Craven (30) efetuaram medidas de raios-X (radiao Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sobre os cristais de citosina, anidro e hidratado, obtendo os valores seguintes: $a = 13,044 \text{ \AA}$, $b = 9,496 \text{ \AA}$ e $c = 3,814 \text{ \AA}$, que se aproximam bastante daqueles mostrados por Barker e Marsh (31).

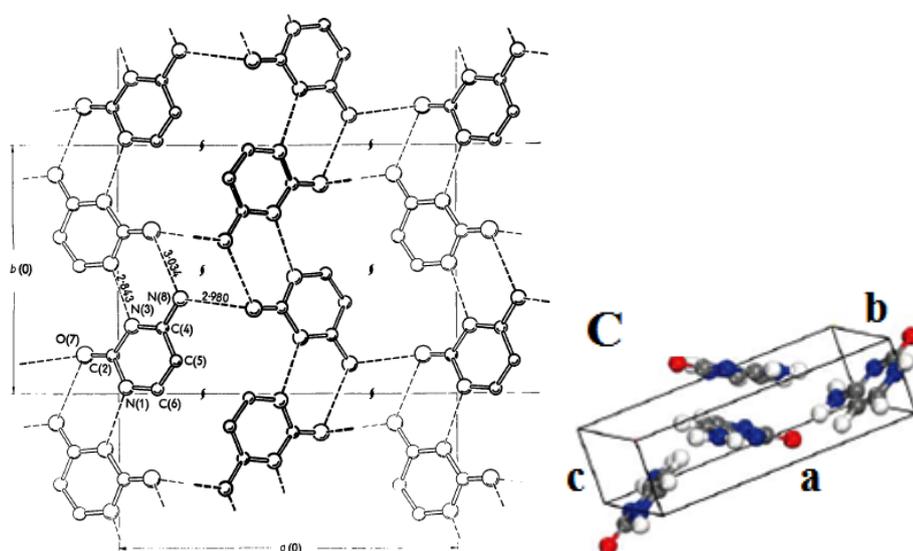


Figura 5: Estrutura do cristal anidro da citosina ao longo do eixo c . As linhas tracejadas representam as ligaes de hidrogênio (esquerda). Célula unitária do cristal de citosina (direita). Figuras retiradas das referências (31) e (89).

A guanina também é encontrada nos dois ácidos nucleicos, DNA e RNA, a determinação de seus cristais foi mais trabalhosa e, após algumas tentativas usando solventes e técnicas diferentes, Thewalt *et al.*, 1971, (38) conseguiram com sucesso crescer cristais monohidratados de guanina com dimensões de frações de milímetros a partir da evaporação em temperatura ambiente de uma solução de água e dimetilamina. Os resultados obtidos determinaram o grupo espacial $P21/n$ com os parâmetros de rede $a = 16,510 \text{ \AA}$, $b = 11,277 \text{ \AA}$, $c = 3,645 \text{ \AA}$ e $\beta = 96,8^\circ$. Por causa das dimensões reduzidas, os pesquisadores afirmaram que a precisão dos resultados não poderia ser qualificada como elevada, mas apenas satisfatória

considerando 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.* (25) analisaram essas posições e levantaram a possibilidade de que as mesmas ocupam sítios de menor simetria dentro da célula unitária. Já o cristal anidro da guanina, apenas em 2006, Guille e Clegg (28) cresceram cristais de considerável qualidade através da técnica de síntese solvotérmica a partir de uma mistura de guanina, potássio e etanol anidro. A rede cristalina foi identificada como monoclinica, assim como no cristal hidratado, mas com o grupo espacial $P21/c$ e 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 do mais, 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.

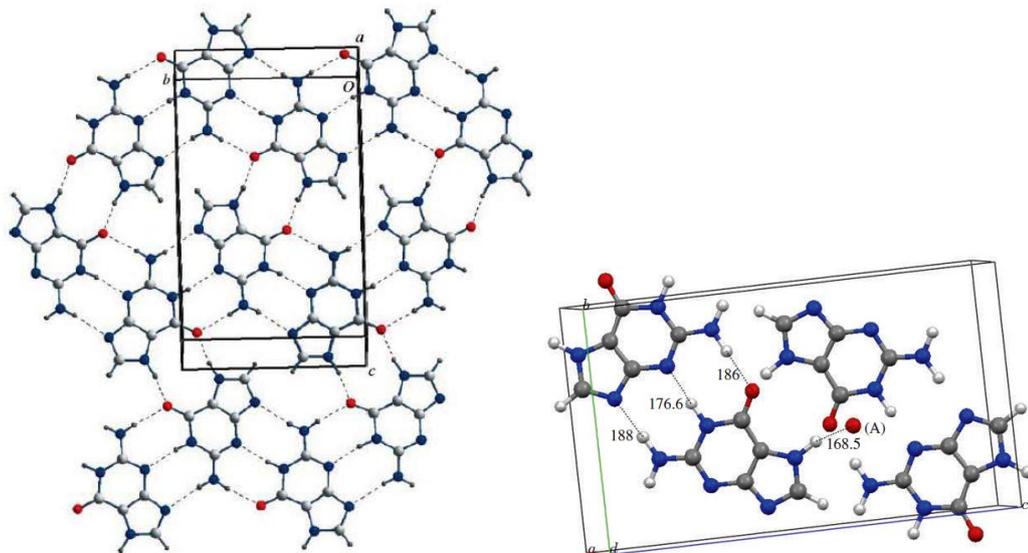


Figura 6: Estrutura do cristal anidro da guanina (esquerda). Célula unitária o cristal de guanina sólida. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio (direita). Figuras retiradas das referências (28) e (95).

Um estudo do transporte eletrônico no cristal monohidratado da guanina baseado na fórmula de Kubo para a condutividade (39), 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 foi realizado por Ortmann *et al.* (26). Em seus resultados para o buraco, a mobilidade em função da temperatura se mostrou altamente dependente, variando duas ordens de

magnitude no intervalo de temperatura entre 10 e 400 K. Além disso, mostraram, também, que a 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 (26), 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 dos orbitais do tipo π .

A outra base nitrogenada constituinte do RNA e do DNA, a adenina, teve o seu cristal anidro determinado apenas 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 por um gradiente de temperatura (29). Esse método tem sido aperfeiçoado e aplicado a diversos sólidos orgânicos (40).

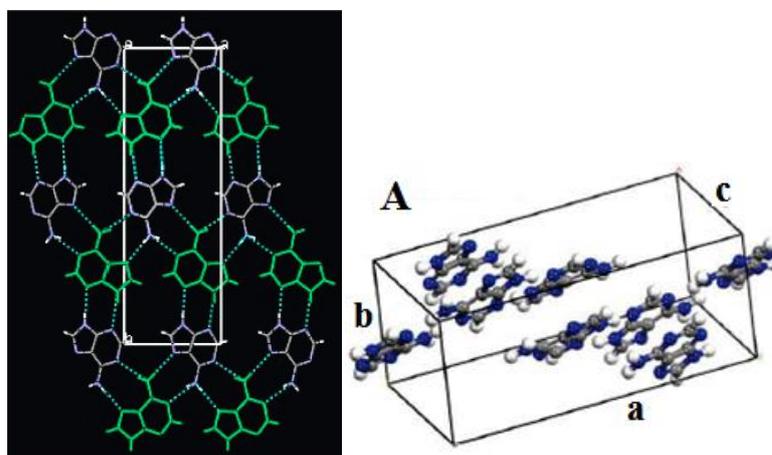


Figura 7: Cristal anidro da adenina com as interações intermoleculares ao longo do eixo c de simetria (esquerda). Visão tridimensional da célula unitária do cristal da adenina (direita). Figuras retiradas das referências (89) e (96).

Por último temos a uracila, base nitrogenada presente apenas na molécula do ácido ribonucleico (RNA). Sua estrutura molecular está ilustrada na figura 8, na qual podemos observar os quatro hidrogênios representados pelos átomos brancos, os dois oxigênios representados pelos átomos vermelhos, os dois nitrogênios representados pelos átomos azuis e os quatro carbonos representados pelos átomos de cor cinza. A presente dissertação traz como

objeto de estudo a célula unitária do cristal da uracila, onde uma série de análises de caráter estrutural, eletrônico e vibracional é tomada sobre o cristal da mesma. A seguir serão brevemente apresentados os trabalhos pioneiros sobre a caracterização estrutural do cristal dessa base nitrogenada com seus respectivos dados cristalográficos obtidos por pesquisadores que realizaram diversos trabalhos experimentais.

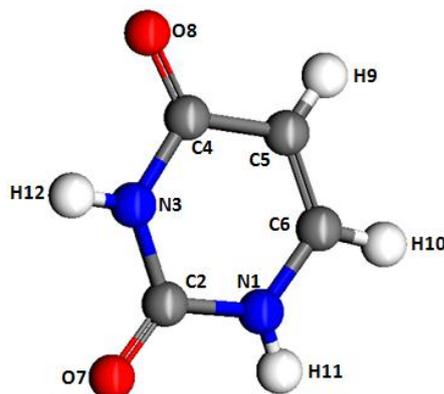


Figura 8: Estrutura molecular da uracila com a devida identificação de seus átomos constituintes.

Originalmente a determinação da estrutura cristalina de seu cristal foi feita em 1950 por Gilpin e McCrone com os parâmetros de rede $a = 11.4 \text{ \AA}$, $b = 12.38 \text{ \AA}$, $c = 3.63 \text{ \AA}$ e $\beta = 113^\circ$ tendo um sistema monoclinico. Segundo estes pesquisadores a uracila dificilmente é solúvel em solventes, mas pode ser recristalizada a partir do hidróxido de amônia pela evaporação da amônia, por resfriamento ou pela adição de ácido clorídrico. Os melhores cristais para difração de raios-X observados pelos autores foram obtidos em baixa sublimação durante a noite por um processo de sublimação de Kofler a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (34).

Quatro anos depois, em 1954, Parry (41) publicou um trabalho que buscou fornecer informações acuradas sobre a estrutura cristalina e as dimensões moleculares da célula unitária do cristal da uracila. Parry seguiu o mesmo procedimento utilizado por Gilpin e McCrone testando uma gama de solventes e uma variedade de condições para produzir cristais adequados. Os melhores cristais foram obtidos variando a temperatura de sublimação numa faixa de 290 a $310 \text{ }^\circ\text{C}$ (41). Os dados de parâmetros de rede obtidos pelo autor foram $a = 11.82 \pm 0.001$, $b = 12.35 \pm 0.01$, $c = 3.62 \pm 0.005$ e $\beta = 120^\circ \pm 0.5^\circ$ com espaço de grupo $P2_1/a$. No trabalho de Parry, a célula analisada difere da estudada por Gilpin e

McCrone na direção do eixo *a* e investigações preliminares sugerem uma estrutura cristalina em que as moléculas de uracila são arranjadas na forma de camadas orientadas paralelamente a direção (001) e, segundo o autor, a célula obtida é mais adequada para um estudo cristalográfico detalhado.

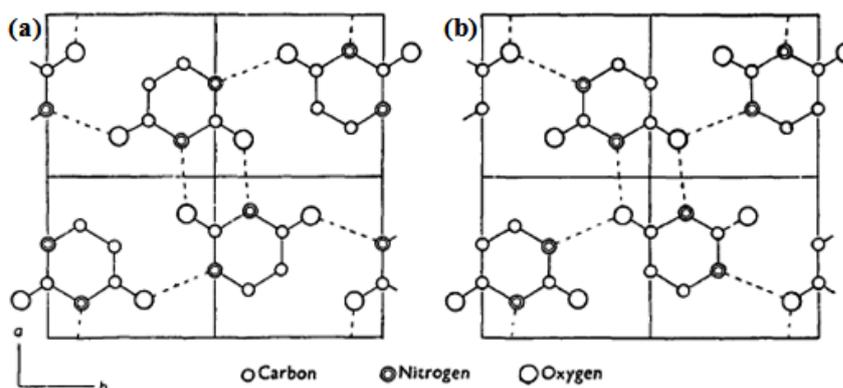


Figura 9: Estruturas usadas por Parry. (a) A estrutura inicial em que cada átomo de oxigênio faz uma ligação de hidrogênio com um átomo de nitrogênio. (b) A estrutura corrigida em que um átomo de oxigênio faz duas ligações de hidrogênio com átomos de nitrogênio. Figura retirada da referência (41).

Alguns anos depois, em 1967, Stewart (42) publicou um trabalho sobre a redeterminação da estrutura cristalina do cristal da uracila. A precisão de seus resultados foi limitada pela qualidade dos cristais obtidos. Em seu trabalho foram determinados dados estruturais obtidos por difração de raios-X. Os cristais de uracila foram cultivados através de aquecimento de um material em pó não detalhado pelo autor. Nesse estudo foi confirmado o espaço de grupo $P2_1/a$ com sistema monoclínico determinado por Parry (41) em 1954, por outro lado, valores diferentes para os parâmetros da rede cristalina foram obtidos. Segundo o autor, esses valores são $a = 11.938 \pm 0.001$, $b = 12.379 \pm 0.0009$, $c = 3.6552 \pm 0.0003$ e $\beta = 120^\circ 54' \pm 0.4'$. Os parâmetros *a* e *c* obtidos por Stewart são 1% maior do que aqueles relatados por Parry, enquanto que o parâmetro β é cerca de 0.9° maior do o resultado informado por seu antecessor.

Podemos notar que além de uma quantidade enorme de trabalhos publicados sobre os cristais das bases nucleotídicas dos ácidos nucléicos presentes no RNA e no DNA, é também possível encontrar uma infinidade de estudos feitos sobre as moléculas individuais da uracila, da adenina, da citosina, da guanina e da timina. Todos disponíveis da literatura.

Embora todas essas moléculas e seus respectivos cristais sejam de origem orgânica é conhecido o fato de que as possibilidades de utilização dessas substâncias se estendem além de aplicações biológicas. Cada vez mais tem se estudado as possibilidades de aplicação de substâncias orgânicas na indústria eletrônica o que tem possibilitado grandes avanços como telas flexíveis entre outros.

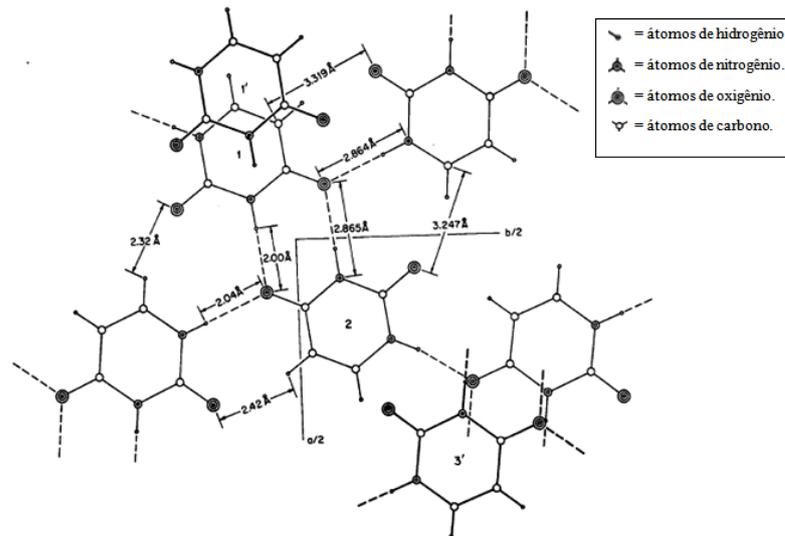


Figura 10: Projeção ortográfica da molécula da uracila sobre (001). A legenda na parte superior direita contém a identificação dos átomos da estrutura. Figura retirada e adaptada da referência (42).

Para destacar a importância de moléculas e cristais de origem orgânica na indústria eletrônica será feita na seção seguinte uma rápida discussão sobre alguns trabalhos baseados em estruturas orgânicas.

1.2 Cristais orgânicos e a eletrônica

Apesar de recente, a eletrônica orgânica tem exibido um grande potencial científico e tecnológico para novos dispositivos, com destaque para a eletrônica flexível, a tecnologia de displays e de células solares e o desenvolvimento de novos sensores e biossensores (43). O estudo de elementos de reconhecimento biológico e suas funções

específicas tem habilitado o desenvolvimento de uma nova classe de biossensores chamados de eletrodos modificados eletroquimicamente. Desde o desenvolvimento do primeiro biossensor, 50 anos atrás, a tecnologia de biossensores tem experimentado um considerável aumento em termos de aplicabilidade e complexidade de dispositivos. Na última década, este aumento tem sido acelerado devido à utilização de materiais nanoestruturados com eletrodos modificados para o aumento do poder de detecção de moléculas específicas. Isto inclui a utilização de várias moléculas biológicas tais como enzimas, nucleotídeos, RNA e DNA, aminoácidos, proteínas e várias outras para biossensoriamento. A utilização de moléculas biológicas em conjunto com nanomaterias abre as portas para o desenvolvimento de vários tipos de dispositivos, nanoestruturados e miniaturizados, além de biossensores implantáveis para monitoramento em tempo real. Na produção de biossensores podemos citar a utilização de filmes finos de Langmuir-Blodgett associados com biomoléculas que tem contribuído fortemente no campo de biossensores eletroquímicos, especificamente na arquitetura dos dispositivos bioeletrônicos (44). A obtenção de filmes finos de Langmuir-Blodgett consiste numa técnica de controle de deposição de multicamadas de filmes orgânicos representada na figura a seguir.

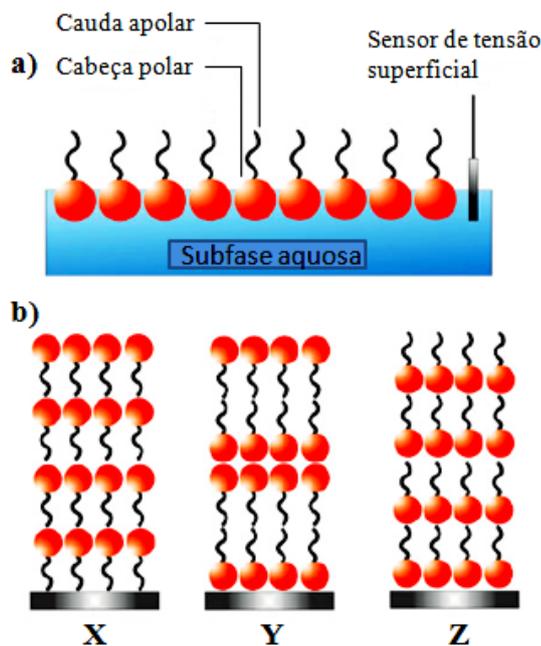


Figura 11: (a) Esquema para a obtenção de uma monocamada de Langmuir-Blodgett numa interface ar-água. (b) Filmes X, Y e Z obtidos de acordo com o substrato e moléculas usadas para a fabricação do filme. Figura retirada e modificada da referência (44).

Ainda em relação a dispositivos eletrônicos orgânicos baseados em filmes finos, temos a eficiente operação de transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs do inglês “*operation of organic thin film transistors*”) que é baseada na identificação de portas dielétricas que possuem propriedades importantes (45), como, por exemplo, a grande capacitância por unidade de área para minimizar a operação de voltagem, geralmente alcançada com o uso de finas camadas de material com alta constante dielétrica, baixas correntes de vazamento e superfície com pouca rugosidade. Substratos baseados em silício têm sido usados na fabricação de dispositivos eletrônicos, porém com uso de filmes finos de polímeros que tem a capacidade de serem compatíveis com substratos flexíveis tem possibilitado grandes avanços na indústria eletrônica. Um polímero conhecido como poli-amida-imida (PAI), possui características de um bom material isolante, e é amplamente usado na engenharia de materiais, seus amorfos possuem ótimas propriedades mecânicas, térmicas e de resistência química. Em um trabalho publicado por E. M. Lopes *et al.* (46), a investigação de filmes reticulados de poli-amida-imida como portas dielétricas para OTFTs foi tomada para avaliar sua aplicação em capacitores do tipo metal-isolante-metal (MIM) e metal-isolante-semicondutor (MIS) baseados no semicondutor orgânico poli-3-hexiltiofeno (P3HT). A composição dos capacitores é representada pelas siglas MIM ou MIS, descritas acima, pela porcentagem de PAI usado, pelas dimensões das camadas, S (do inglês *small*) para curta e L (do inglês *large*) para longa e pelo número de camadas utilizadas na confecção dos dispositivos capacitores. Alguns dos resultados obtidos pelo grupo são mostrados a seguir nas figuras 12 e 13.

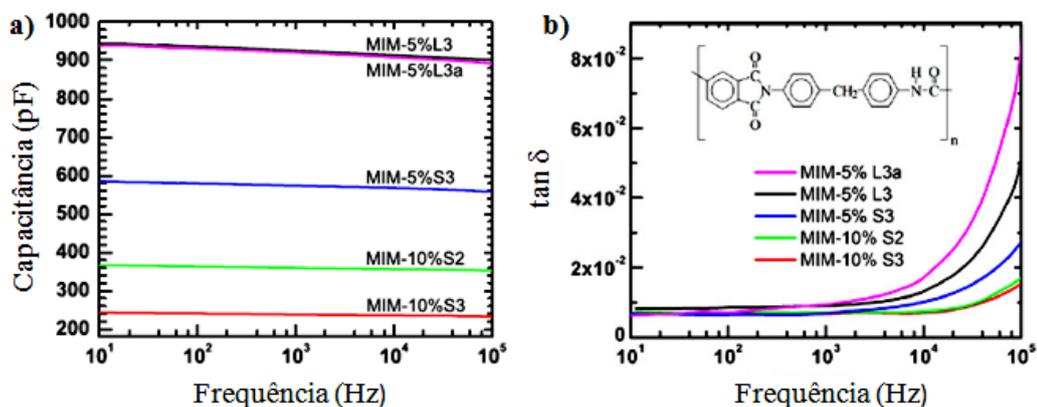


Figura 12: Para dispositivos do tipo MIM preparados em diferentes condições, temos (a) Frequência dependente da capacitância e (b) Frequência dependente da $\tan \delta$ e a estrutura molecular do PAI. Figura retirada e modificada da referência (46).

Nos gráficos acima são mostradas a frequência em termos da capacitância e da $\tan\delta$ para capacitores preparados em diferentes condições. Na faixa de frequência de 10 Hz a 10 KHz, tanto a capacitância como a $\tan\delta$ dos dispositivos MIM são essencialmente constantes. Para o caso dos dispositivos MIS, a figura 13 mostra os resultados obtidos para a frequência dependente da capacitância e da perda dielétrica de capacitores apenas do tipo MIS-5%3S preparado com substrato de hexametildisilazano (HMDS).

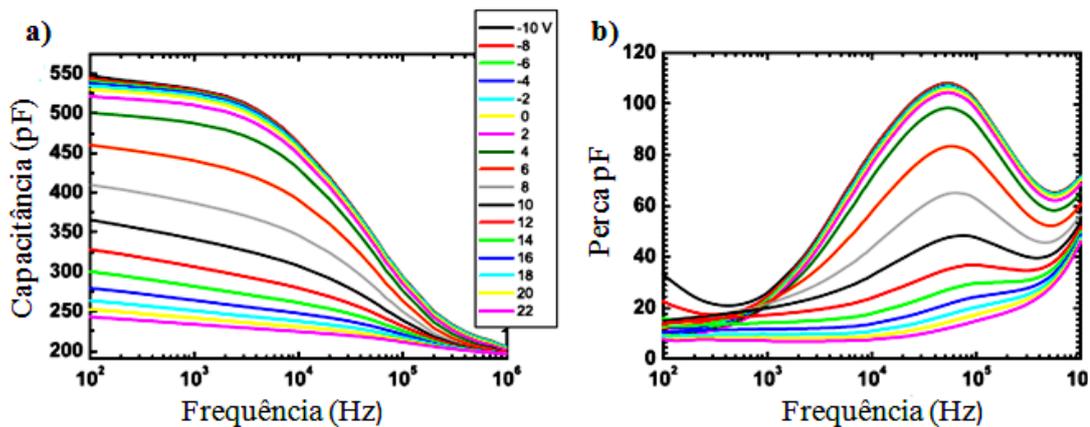


Figura 13: Efeitos de voltagem aplicada a frequência dependente (a) da capacitância e (b) da perda para o capacitor MIS-5%3S. Figura retirada e modificada da referência (46).

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, E. M. Lopes *et al.* mostraram que reticulados de poli-amida-imida têm excelentes propriedades elétricas e que podem ser usados como camadas em portas isolantes em dispositivos eletrônicos, além de possuírem alta constante dielétrica e baixo fator de dissipação comparado a outros isolantes comuns.

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando uma possível utilização de biomateriais baseados nas bases nitrogenadas, presentes no RNA e DNA, para a fabricação de dispositivos fotônicos e nanoeletrônicos (47). Mais a frente, no presente trabalho, será feita uma curta discussão sobre alguns trabalhos realizados especificamente sobre a molécula da uracila e sobre alguns de seus derivados com o objetivo de apresentar os diversos resultados obtidos nas mais recentes pesquisas feitas sobre essa base nitrogenada.

1.3 Estado da arte

A uracila, $C_4H_4N_2O_2$, é uma das bases nitrogenadas que compõe a estrutura do ácido ribonucleico (RNA). Ela é uma base pirimidínica e está presente apenas na molécula do RNA, diferentemente de outras bases nitrogenadas como a guanina (G), adenina (A) e citosina (C) que estão presentes tanto no RNA como no DNA. Alguns livros textos descrevem a uracila, que existe predominantemente na forma cetônica, como sendo aromática e outros como sendo não aromática (48). Alguns estudos foram realizados por grupos de pesquisadores com intuito de determinar a aromaticidade da uracila. Num estudo feito por Sun e Nicklaus (49), foi determinado que a uracila é um composto não aromático, de acordo com os critérios magnéticos mais amplamente usados de aromaticidade. Em outro estudo, Cyransky et al. (50) usaram um critério geométrico de aromaticidade, o Modelo do Oscilador Harmônico de Aromaticidade, e obtiveram um valor para a aromaticidade da uracila que esta numa faixa de valores entre valor do benzeno aromático e não aromático. Já Tiago et al. (48) fez uso de métodos computacionais de alto nível para avaliar a hidrogenação da uracila usando geometrias e frequências calculadas com o funcional B3LYP sempre com o conjunto bases 6-311+G. Em seu trabalho foi obtido, em boa concordância com medidas experimentais, valores de hidrogenação para a uracila de onde foi possível calcular a aromaticidade relativa da molécula na fase gasosa em 30%. A figura seguinte apresenta valores obtidos nos cálculos da entalpia de hidrogenação comparados com resultados experimentais (48).

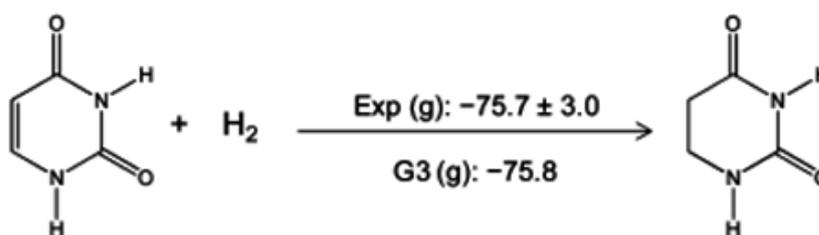


Figura 14: Reação de hidrogenação da uracila e as correspondentes, experimental e teórica, entalpias de hidrogenação. Figura retirada e adaptada da (48).

Outra pesquisa recente tem investigado as propriedades óticas lineares e não lineares dos ácidos nucleicos (51). As polarizabilidades dinâmica e estática, a polarizabilidade

vibracional e também a hiperpolarizabilidade de tautômeros dos ácidos nucleicos, inclusive a uracila, foram investigadas usando métodos computacionais. Os cálculos foram realizados nas fases gasosa e aquosa dentro da aproximação do Modelo Continuum Polarizado (PCM do inglês “Polarized Continuum Model”) usando métodos DFT, Hartree-Fock (HF) e métodos *ab initio* correlacionados. Todas as propriedades moleculares foram calculadas utilizando estruturas otimizadas em nível DFT usando o funcional B97-1 com o conjunto base aug-cc-pVDZ de correlação consistente de Dunning’s. Os estados de mínima energia das estruturas foram confirmados pela análise vibracional realizada em nível B97-1/aug-cc-pVDZ//B97-1/aug-cc-pVDZ. Usando a teoria Hartree-Fock independente do tempo, o momento de dipolo (μ), as polarizabilidade eletrônica estática (α^e) e hiperpolarizabilidade (γ^e) de segunda ordem foram computadas analiticamente usando os conjunto bases aug-cc-pVDZ polarizado e difuso, aug-cc-pVTZ e Sadlej’s POL. Com relação aos métodos DFT, foram utilizados os funcionais B3LYP tradicional e B97-1 bem como o funcional CAM-B3LYP com correção de longo alcance.

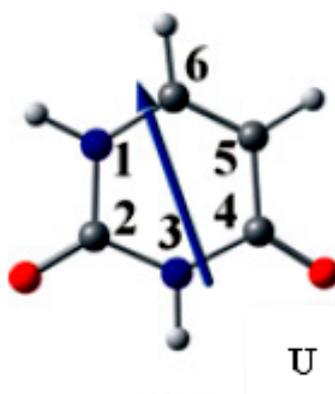


Figura 15: Tautômero mais estável da uracila com o vetor momento de dipolo. Os átomos são identificados pelas cores: branco (hidrogênios), cinza (carbonos), azul (nitrogênios) e vermelho (oxigênios). Figura retirada adaptada da referência (51).

Nesse estudo, comparando a uracila com as outras bases notamos que a polarizabilidade eletrônica média apresentou um aumento seguindo a ordem $U < C < T < A < G$, onde a uracila apresenta o menor valor comparado às outras bases. Esta tendência também foi verificada para a hiperpolarizabilidade eletrônica média, porém com a inversão de ordem entre os tautômeros C e T.

A interação entre a base nucleotídica uracila presente na estrutura do ARN com nanofios de silício (SiNWs do inglês *Silicon Nanowires*) com diâmetros de aproximadamente 10 nm e passivados com hidrogênios foi analisada através de cálculos de primeiros princípios. Esse trabalho publicado por Zhong X. *et. al* (52) teve como objetivo identificar os tipos de interações existentes considerando a natureza semicondutora dos SiNWs. A teoria do funcional da densidade com o funcional de troca e correlação na aproximação LDA foi incorporada ao pacote SIESTA para a realização dos cálculos (53). Primeiramente, foi obtida a energia total e a estrutura geométrica otimizada para a nucleobase isolada. Nos nanofios de silício (SiNWs), as ligações pendentes na superfície foram apassivadas com hidrogênios. A estrutura otimizada dos SiNWs passivados apresentaram ligações entre o átomos de silício e hidrogênios com comprimento de 1.52 Å. Já o comprimento das ligações entre átomos de silício foram da ordem de 2.33 Å no caroço do SiNW e 2.32 Å na superfície. Os comprimentos das ligações foram obtidos em boa concordância com resultados obtidos em nível GGA-DFT para as ligações entre átomos de silício, onde os valores de 2.35 Å e 2.36 Å foram obtidos para as ligações na superfície e no caroço respectivamente.

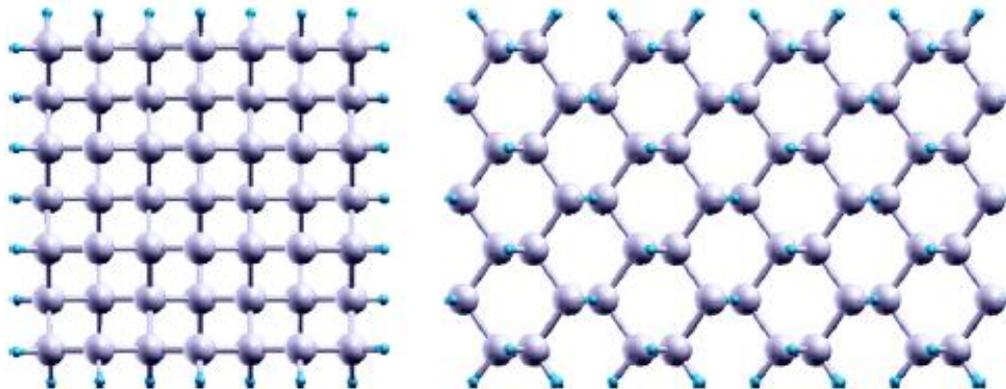


Figura 16: Nanofios de silício passivados com hidrogênios. O silício são os átomos cinza e os hidrogênios são os átomos azul. Esquerda: Vista em corte transversal. Direita: Vista superior do nanofio. Figura retirada da referência (52).

Nos cálculos das configurações de equilíbrio, a abordagem da uracila ao nanofio foi tomada na direção perpendicular ao eixo do mesmo de modo que o anel da molécula da uracila se arranhou paralelamente a superfície do nanofio de silício. No caso do complexo nucleobase-nanofio, a configuração de equilíbrio foi obtida de modo que todos os átomos ficaram livres para relaxar. Nenhuma mudança significativa foi observada nos comprimentos

das ligações da estrutura de equilíbrio. O gap de energia de um nanofio passivado de silício foi estimado em torno de 0.82 eV o que sugere uma natureza semicondutora. Já o gap de energia estimado para o complexo SiNW – U foi estimado em 0.81 eV. Os gaps de energia das demais bases com um SiNW também apresentaram um valor igual ou próximo do valor de 0.81 eV obtido para o SiNW isolado. Deste modo foi verificado que a interação entre um SiNW e a uracila ou as demais bases não modifica a natureza semicondutora do nanofio de silício. Na figura abaixo temos a configuração de equilíbrio do complexo SiNW – U em duas visualizações diferentes.

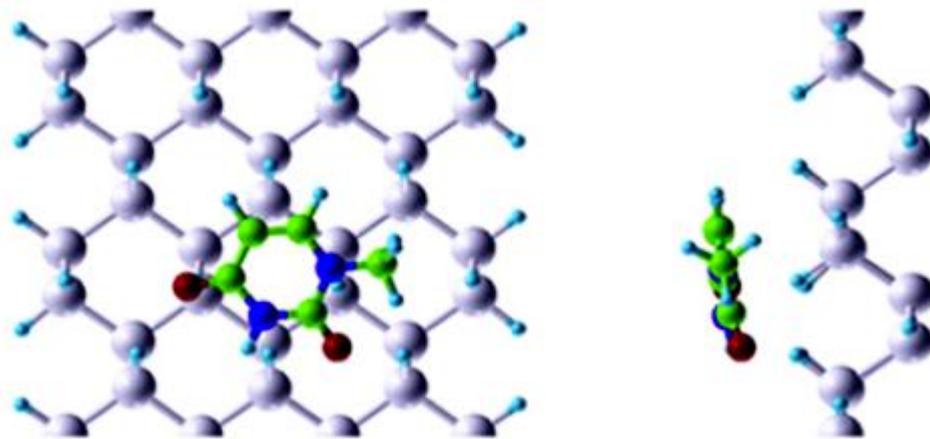


Figura 17: Vista superior e lateral da configuração de equilíbrio da uracila interagindo com um nanofio de silício. Notamos. Figura retirada e modificada da referência (52).

Foi verificada ainda a energia de ligação da uracila e das demais bases nucleotídicas com um SiNW durante a interação entre ele. A magnitude que as energias de ligação calculadas exibiram após a obtenção das estruturas de equilíbrio foi tal que os resultados puderam ser escritos na seguinte ordem: $G > U \approx A \approx C \approx T$, onde o valor da energia de ligação da uracila (U) com o SiNW é aproximadamente igual ao das demais bases com exceção da guanina que apresentou uma energia de ligação ligeiramente maior. Ambas as estruturas de equilíbrio mostraram um comportamento semicondutor mostrando que a principal contribuição para essa característica é devido à contribuição dos átomos do SiNW.

Com relação as pesquisas em superredes e microestruturas, Mirzaei *et. al* (54) realizaram estudos para avaliar a modificação das propriedades de uma camada de grafeno pela substituição de um átomo de hidrogênio, ligado a um de seus átomos de carbono, por

uma molécula de uracila (**U**). Eles realizaram cálculos baseados em teoria do funcional da densidade (DFT) para encontrar híbridos estáveis de estruturas nano-bio baseadas na modificação da camada de grafeno por uma molécula de uracila. O modelo por eles desenvolvido pode ser visualizado na figura seguinte.

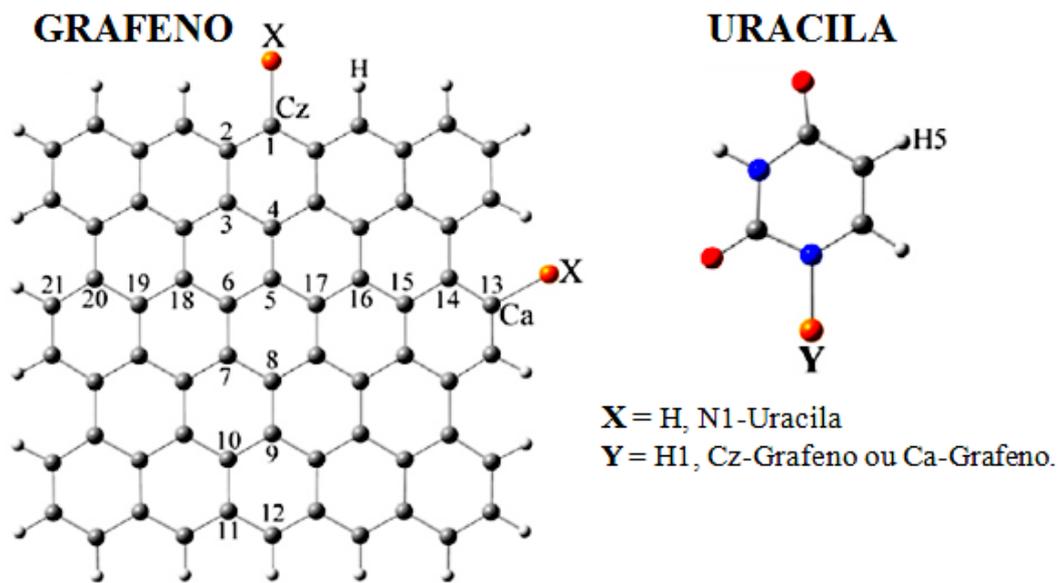


Figura 18: Modelos estudados nas formas isoladas. A letra X representa os átomos de hidrogênios que serão substituídos por uma molécula de uracila na ligação com os átomos de carbono Ca ou Cz. Já, Y representa o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio N1 da uracila. Figura retirada e adaptada da referência (54).

A estrutura híbrida, Grafeno-U, e as estruturas isoladas da uracila e da camada de grafeno foram estabilizadas e suas propriedades foram avaliadas para efeito de comparação entre elas. Ambos os modelos tiveram suas geometrias otimizadas a fim de obter estruturas no estado fundamental. Os parâmetros usados nos cálculos foram o funcional de troca e correlação B3LYP e o conjunto de funções base 6-31 G, implementados, no pacote Gaussian 98 (55). A partir das estruturas estáveis propriedades como momento de dipolo, gaps de energia e energias de ligação foram avaliadas. As propriedades da molécula isolada da uracila mostraram leves diferenças nos valores do momento de dipolo e do gap de energia. Os comprimentos das ligações também apresentaram variações quase insignificantes. Já, na estrutura híbrida, Grafeno-U, o momento de dipolo apresentou valores mais significantes, enquanto que o gap de energia apresentou um valor próximo do gap de energia para a camada de grafeno isolada. Esse mesmo estudo foi efetuado com uma molécula de timina no lugar da

uracila. Na comparação dos comprimentos da ligação Ca-N1 (carbono do grafeno ligado ao nitrogênio N1 de ambas as bases), os valores foram similares nas estruturas Grafeno-U e Grafeno-T, porém os valores das energias de ligação sugerem que a uracila é mais adequada para a construção da estrutura híbrida.

Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido dada aos fenômenos de superfície em nível molecular [(56), (57)]. No estudo de cargas superficiais induzidas por adsorção e transições de fase, a uracila e seus derivados tem se tornado um sistema modelo para a análise da dependência entre cargas superficiais e estruturas de empacotamento molecular (58). Os halógenos derivados da uracila (5X, X = F, Cl, Br, I) presentes num sistema modelo são adequado para explorar o comportamento competitivo entre essas transição de fase e o levantamento da superfície reconstruída. Em um trabalho desenvolvido por Cunha *et. al* (59) estudos foram feitos através de imagens de derivados da uracila, 5-cloreto uracila (5CIU) e 5-brometo uracila (5BrU), adsorvidos sobre uma camada Au (111) numa solução de ácido sulfúrico com potencial controlado.

As imagens foram obtidas por microscópio de varredura por tunelamento (STM do inglês *Scanning Tunneling Microscope*). Em um dado potencial, a estrutura molecular foi estudada e foi observado que a mudança dos halógenos da uracila leva a alterações dramáticas no empacotamento molecular dos filmes. Ambas as estruturas observadas assumiram uma forma de filmes altamente ordenados, mas enquanto a 5BrU assumiu uma posição plana horizontal com ligações de hidrogênios estabilizados, a 5CIU assumiu uma forma posição vertical também estável. A figura 19 ilustra o arranjo das moléculas de 5BrU após o processo de adsorção pelo filme de ouro, Au (111). Podemos ter também uma ilustração para a adsorção da molécula 5CIU pelo Au (111) na figura seguinte que ilustra o posicionamento das moléculas do halógeno 5CIU.

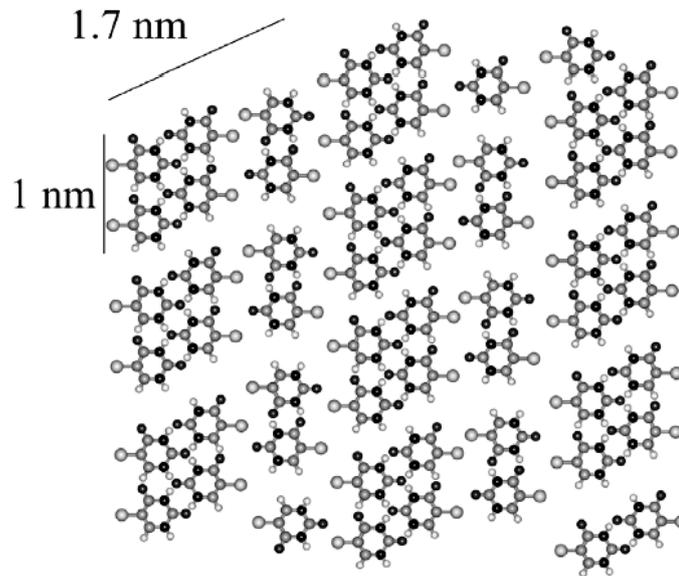


Figura 19: Modelo para o comportamento de adsorção da 5BrU sobre o filme Au (111). Figura retirada da referência (59).

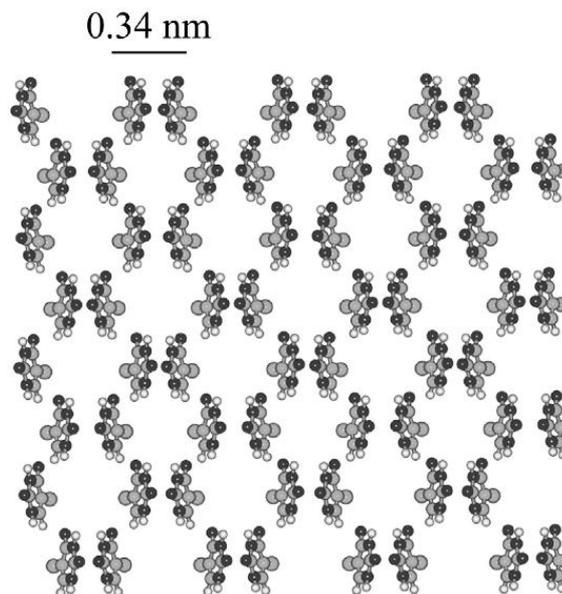


Figura 20: Modelo para o comportamento de adsorção do halógeno 5CIU sobre o filme Au (111). Figura retirada da referência (59).

Podemos notar algumas das diferenças entre os sistemas 5BrU-Au(111) e 5CIU-Au(111) observando a figuras 19 e 20. Notamos um arranjo planar em relação ao filme de ouro para o caso do halógeno 5BrU, onde os anéis estão dispostos paralelamente a superfícies do filme. No caso do halógeno 5CIU observamos um arranjo molecular de modo que as

moléculas estão dispostas com seus anéis posicionados verticalmente em relação a superfície do filme.

Em mais um trabalho de investigação das propriedades da uracila, Dedíková P. *et al.* (60) utilizaram métodos ROHF CCSD(T) usando o espaço de orbitais virtuais otimizados (OVOS do inglês “*optimized virtual orbital space*”) para medir a afinidade eletrônica adiabática da molécula da uracila em sua forma neutra e na forma de um anion. A afinidade eletrônica dos ácidos nucleicos é uma quantidade necessária para o entendimento do mecanismo de danos por radiação causados por elétrons de baixa energia e que causam quebras nas fitas do RNA e DNA [(61), (62), (63)]. Segundo Dedíková e seu grupo, de forma curiosa, a simetria do tipo C_s implementada em seu método é aplicável apenas na forma neutra da uracila, mas não em forma aniônica. Os resultados obtidos pelo grupo mostram que o ânion da uracila é mais estável do sua forma neutra com uma afinidade eletrônica adiabática de 16 meV. Num trabalho semelhante, Bachorz *et al* (64) obteve por um procedimento também semelhante um valor de 40 ± 5 meV para a afinidade eletrônica adiabática.

Vários trabalhos de referência que fazem uso de cálculos *ab initio* têm sido publicados com relação aos isômeros de dímeros da uracila ($U \cdot U$). Muitos isômeros desses dímeros já foram identificados por cristalografia de raio-X. Porlatone *et al* (33) verificou em uma análise semelhante os efeitos das ligações de hidrogênios sobre as estruturas de nove dímeros da uracila usando métodos de funcionais da densidade. Num trabalho teórico, J. A. Frey *et al.* (65) usaram a teoria da perturbação de segunda ordem de Moller-Plesset (MP2 do inglês “*Second-order Møller-Plesset Perturbation Theory*”) numa resolução identificada por MP2 (RIMP2) para otimizar as estruturas de dez dímeros da uracila. Dessas estruturas, podemos notar que seis possuem ligações duplas do tipo $N - H \cdots O$, três tem uma ligação do tipo $C - H \cdots O$, e uma possui uma dupla ligação do tipo $C = H \cdots O$. Na figura 18 podemos ter uma visualização dos dímeros descritos acima. As energias de ligação foram calculadas através do método de cluster acoplado (CCSD(T)) com uma, duas e três interações. Após a compilação dos resultados verificou-se que o isômero mais estável foi o HB4, com ligação do tipo $N1 - H \cdots O$ e com energia de ligação entre os monômeros da ordem de -19.04 kcal/mol. Para o dímero HB2, relevante biologicamente, foi encontrado uma energia de ligação com valor de -12.64 kcal/mol e para o dímero HB5, que constitui o principal padrão estrutural do cristal da uracila foi calculada uma energia de ligação com o valor de -13.20 kcal/mol. O dímero “calcutta” presentes em hexâmeros de RNA é o que possui a mais fraca energia de ligação entre os dímeros, da ordem de -9.81 kcal/mol. Nesse estudo, os funcional B3LYP,

PBE e PW91 foram implementados nos cálculos. Todas as metodologias aplicadas no trabalho forneceram geometrias planares para as estruturas de todos os dímeros no estado mínimo de energia.

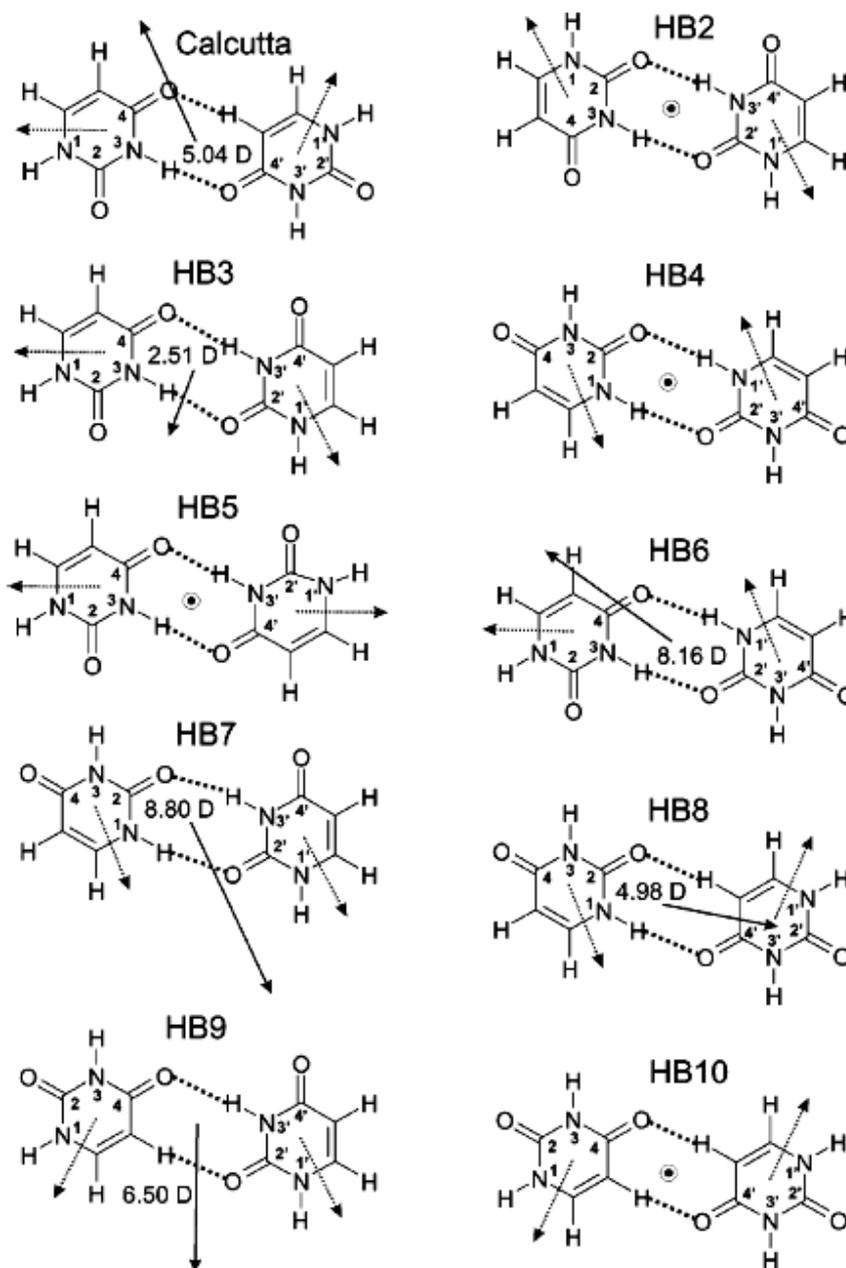


Figura 21: Estruturas esquemáticas dos isômeros de dez dímeros da uracila. Os momentos de dipolo para os monômeros e para os dímeros estão indicados pelos vetores pontilhados e contínuos respectivamente. Figura retirada da referência (65)

É interessante salientar que o cristal da uracila não é composto pelos dímeros com fortes energias de ligação como o HB4, HB6 ou o HB7, mas sim por dímeros com valores moderados de energias de ligação como o HB5 com energia de -13.20 kcal/mol e o dímero

HB8 com energia de -13.04 kcal/mol de modo que sua estrutura base padrão é uma combinação desses dímeros sendo o HB5 mais presente na estrutura do cristal.

1.4 Escopo

A presente dissertação teve como objetivo realizar um estudo comparativo das propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas do cristal anidro da base nitrogenada encontrada exclusivamente no RNA, a uracila. Para tal estudo, foram usados como ponto de partida os dados cristalográficos obtidos da célula unitária do cristal anidro da uracila. A partir dessa análise é possível descrever a natureza do *gap* de energia, se é um *gap* direto ou indireto, e se tem características de um material condutor, semiconductor ou isolante.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução geral onde temos um breve resumo a respeito da composição do RNA e DNA e das bases nucleotídicas, além de uma, também, breve discussão de caráter histórico sobre a descoberta dos ácidos nucleicos. O restante do capítulo 1 é dividido em seções que trazem discussões que vão desde a cristalização das bases nitrogenadas até a apresentação de alguns trabalhos feitos exclusivamente com a molécula da uracila. Na seção 1.1, descrevemos em poucos detalhes como foram obtidos os cristais anidros e monohidratados das bases timina, citosina, guanina, adenina e uracila. Foram especificados diversos trabalhos publicados por vários autores ao longo do tempo, onde em todos eles foram determinados parâmetros de rede, comprimento das ligações moleculares entre outras propriedades. Já na seção 1.2, temos um relato descritivo de estudos que evidenciam as propriedades semicondutoras de cristais orgânicos bem como sua aplicabilidade na indústria eletrônica possibilitando o desenvolvimento de novos dispositivos. Por fim, na seção 1.3, fazemos uma discussão de trabalhos teóricos e experimentais publicados por diversos autores sobre pesquisas feitas usando somente a molécula da uracila onde são apresentadas suas propriedades químicas, estruturais, eletrônicas e ópticas, além de suas aplicações nas mais diversas áreas da ciência.

Em seguida, no capítulo 2, apresentamos toda a teoria que esta por traz do presente trabalho, começando por uma discussão sobre a mecânica quântica e seus potenciais de aplicação que passam pelas mais variadas áreas científicas como, por exemplo, a química,

biologia, física do estado sólido e ciências dos materiais. Discutimos ainda o uso de métodos *ab initio* usados para modelar sistemas grandes também nas diversas áreas da ciência. Em seguida, é apresentado o problema de muitos corpos, hamiltoniano geral, onde introduzimos a teoria do funcional da densidade (DFT) como solução para se resolver sistemas grandes visando a obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal anidro da uracila.

Já no capítulo 3, apresentamos e discutimos as propriedades obtidas para o cristal. Começamos pela análise das propriedades estruturais onde fizemos uma discussão sobre os comprimentos das ligações intramoleculares, dos ângulos presentes entre as moléculas do anel pirimidínico e sobre os parâmetros de rede da célula unitária do cristal. Em seguida apresentamos e analisamos os resultados que trazem as propriedades eletrônicas através dos gráficos da estrutura de bandas e do gráfico da densidade parcial de estados (PDOS), através dos quais determinamos o valor do *gap* de energia e distinguimos os orbitais que mais contribuem na formação das bandas de energia do cristal. Dando continuidade, apresentamos também as propriedades vibracionais do cristal anidro da uracila por meio da análise dos gráficos IR e Raman onde temos a identificação dos modos normais de vibração do cristal.

Por fim, no capítulo 4 são apresentadas as conclusões finais e explanadas as perspectivas geradas pelo presente trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As referências bibliográficas principais utilizadas nesse capítulo são (66), (67), (68), (69), (70), (71), (72), (73), (74), (75), (76), (77), (78), (79), (80), (81), (82), (83), (84), (85) e (86).

a) Mecânica Quântica

Existem poucas dúvidas de que a maior parte da física de baixa energia, a química e a biologia possam ser explicadas pela mecânica quântica. Os limites da aplicabilidade e mesmo a interpretação das previsões da teoria quântica moderna são animadas áreas de debate entre filósofos. Questões do tipo “O que é exatamente a função de onda e o que ela determina quando obtida?”, “Como ela é capaz de representar o estado de uma partícula?” e “O quanto podemos saber sobre o estado do sistema?”. A resposta é dada pela interpretação estatística de Born sobre a função de onda, em que a probabilidade total de encontrar uma partícula num ponto x , no instante t é dada pela integral

$$\int_{-a}^{+a} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (1)$$

Apesar do fato de questões como essas ainda serem debatidas por autores em alguns livros textos, fica claro que medições feitas pela mecânica quântica moderna possuem uma boa precisão nos resultados. Um excelente exemplo desta precisão é o cálculo da razão giromagnética, γ , do elétron, que tem boa concordância com resultados experimentais. A teoria quântica também tem provado corretamente e dado um fundamental entendimento para uma ampla variedade de fenômenos, como por exemplo, os níveis energéticos dos átomos, as ligações covalentes e a distinção entre condutores e isolantes. Há, portanto todas as razões para achar que um entendimento de um grande número de fenômenos pode ser alcançado pela contínua análise das equações da mecânica quântica.

No presente estágio do conhecimento científico, a mecânica quântica desempenha um papel fundamental na descrição e entendimento de fenômenos naturais. As regras da teoria quântica para calcular a energia total de sistemas simples, casos unidimensionais, tem fornecido alguns dos mais precisos testes para a teoria. As regras para sistemas mais complicados, casos tridimensionais, são simples extensões dos casos unidimensionais. Dessa forma é esperado que a mecânica quântica possa determinar com boa precisão a energia total de agregados de átomos de forma satisfatória o que até agora tem sido comprovado várias vezes por experimentos.

Alguns instantes de discussão mostram que quase todas as propriedades físicas estão relacionadas à energia total ou a diferença entre as energias totais. Por exemplo, a constante de equilíbrio da rede de um cristal é a constante da rede que minimiza a energia total, já superfícies e defeitos em sólidos adotam estruturas que minimizam suas correspondentes energias totais. Se a energia total pode ser calculada, qualquer propriedade física relacionada a essa energia total ou a diferença entre energias totais pode ser determinada computacionalmente. Um exemplo é justamente o cálculo da constante de equilíbrio da rede de um cristal em que uma série de cálculos de energias totais é realizada para determinar a energia total como função da constante de rede. Como mostra a figura 1, os resultados são plotados em um gráfico de energia versus constante de rede e uma curva é construída através dos pontos. Técnicas de energia total têm sido usadas também com sucesso para prever com precisão fônons, constantes piezelétricas e pressão e temperaturas de transição de fases.

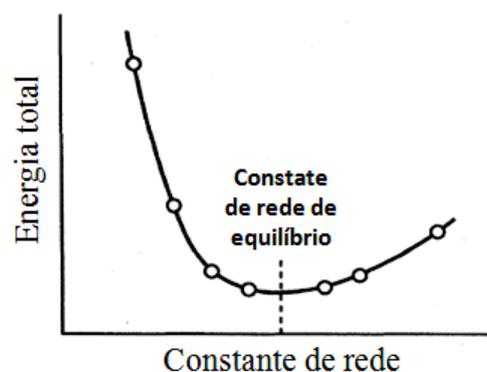


Figura 22: Determinação teórica de uma constante de equilíbrio de rede. O valor da constante é determinado pelo mínimo na curva. Ilustração retirada da referência (66).

O uso de técnicas de modelamento baseadas nas leis da mecânica quântica tem fornecido grandes benefícios e desenvolvimento para uma ampla faixa de áreas como física, química, biologia, geofísica e ciência dos materiais. Na grande área biológica, as leis da mecânica quântica têm fornecido valiosas informações sobre a interação proteína-ligante, tornando possível prever com muita precisão o modo correto de ligação de uma determinada droga inibidora e uma proteína alvo, sendo possível ainda o cálculo da energia de ligação o que permite a descoberta de novas drogas inibidoras. Esse campo de estudo é conhecido como design de drogas. A forma da droga é conhecida e entendida por causa da descrição quântica das ligações covalentes e a interação entre o alvo molecular e a droga pode ser melhor compreendida pela metodologia de modelamento empregado. Em ciência dos materiais, uma imperfeição na estrutura do material tem origem atômica, por exemplo, uma lacuna que é ausência de um átomo em um sítio que deveria estar ocupado. Da mesma forma, uma falha tem início na escala atômica com o rompimento de uma ligação entre os átomos constituintes do material. Dessa forma, por meio de modelamento quântico pode-se identificar os tipos de defeitos e falhas nos materiais e ainda determinar quando e onde teve início uma falha.

Porém, questões como “Quando deve um cientista fazer uso de técnicas de modelamento baseado em mecânica quântica?”, ainda são debatidas por alguns pesquisadores. Os exemplos dados nos parágrafos anteriores sugerem que as técnicas de modelamento baseados em mecânica quântica devem ser empregadas quando o experimento não é possível ou para reduzir os custos dos experimentos em laboratório. Os físicos desenvolveram muitos métodos que podem ser usados para calcular uma ampla faixa de propriedades físicas de materiais. Esses métodos procuram resolver a equação de Schrodinger para sistemas complicados que não podem ser resolvidos analiticamente, ou seja, são aproximações precisas para encontrar soluções que levam as propriedades físicas dos sistemas estudados. Para que possam ser aplicados é necessário que somente uma especificação dos íons presentes seja usualmente conhecida, eles são chamados de métodos *ab initio*. Muitos desses métodos já existem a mais de uma década e todos têm sido continuamente refinados ao longo dos anos. Na década de 80 e 90 muitos métodos *ab initio* eram capazes de modelar apenas sistemas com poucos átomos e sua aplicabilidade para sistemas mais reais era extremamente limitado. Porém com o aumento do poder computacional cresceu também a capacidade de estudar sistemas com maior número de átomos o que permitiu ampliar fortemente a classe de fenômenos e suas respectivas propriedades físicas.

Um dos métodos mais conhecidos e um dos primeiros a serem desenvolvidos gera uma separação entre as coordenadas eletrônicas e nucleares, tomando a função de onda do sistema como um produto de duas funções, uma em termos das coordenadas eletrônicas e outra em termos das coordenadas nucleares. Essa metodologia, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer parte do fato de que as massas nucleares são bem maiores do que as massas dos elétrons e de que as forças que atuam em ambas as partículas são as mesmas, de modo que os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos núcleos, o qual é muito lento se comparado ao movimento dos elétrons. Deste modo, o núcleo pode ser tratado adiabaticamente levando a separação das coordenadas eletrônicas das nucleares na função de onda multieletrônica. Isso reduz o problema de muitos corpos para a solução da dinâmica dos elétrons numa configuração fixa dos núcleos.

Mesmo com essa simplificação o problema multieletrônico permanece muito complicado de modo que mais simplificações podem ser introduzidas permitindo que cálculos de energia total sejam realizados com mais precisão e eficiência. São exemplos, a *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT) para modelar interações eletrônicas, *Teoria do Pseudopotencial* para modelar interações entre elétrons e íons, *Supercélulas* para modelar geometrias não periódicas e técnicas de *Minimização Iterativa* para relaxar coordenadas eletrônicas. A seguir será feita uma breve abordagem dos métodos: aproximação de Born-Oppenheimer e teoria do funcional da densidade iniciando com uma discussão sobre o hamiltoniano geral.

b) Hamiltoniano Geral

Encontrar e descrever soluções aproximadas da equação de Schroedinger tem sido uma das maiores preocupações da mecânica quântica desde seu nascimento (67). Esta equação foi proposta por Erwin Schroedinger em 1926, e sua solução, a função de onda Ψ , fornece um conjunto completo de informações sobre um dado sistema de partículas a nível quântico. Porém esta equação pode ser resolvida analiticamente apenas para sistemas simples, com uma ou duas partículas como é o caso do átomo de hidrogênio. Quando tratamos de sistemas com um maior número de partículas, temos a necessidade de usar métodos

numéricos de aproximação para obter soluções da equação de Schroedinger dada à impossibilidade de se resolver analiticamente sistemas multieletrônico. No início do século passado, começo da era da mecânica quântica, Paul A. M. Dirac (1902-1984), afirmou que métodos práticos de aproximação para resolver a equação de Schroedinger deveriam ser desenvolvidos para que se possam explorar com melhores recursos sistemas atômicos complexos com várias partículas (87).

Para um sistema de muitas partículas ou sistemas multieletrônico com N elétrons e P núcleos a equação de Schroedinger não relativística independente do tempo pode ser escrita como

$$\mathbf{H}|\varphi\rangle = \varepsilon|\varphi\rangle \quad (2)$$

sendo \mathbf{H} o operador hamiltoniano para o sistema onde os elétrons e núcleos são descritos respectivamente pelas coordenadas eletrônicas e nucleares, \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_U . No sistema de unidades atômicas, energia em Hartree e comprimento em Bohr, o hamiltoniano é dado por

$$\mathbf{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^P \frac{1}{2M_U} \nabla_U^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{U=1}^P \frac{Z_U}{r_{iU}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{U=1}^P \sum_{V>U}^P \frac{Z_U Z_V}{R_{UV}} \quad (3)$$

onde

$$\begin{aligned} r_{iU} &= |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_U|, \\ r_{ij} &= |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \\ R_{UV} &= |\mathbf{R}_U - \mathbf{R}_V|, \end{aligned} \quad (4)$$

são as distâncias entre o i -ésimo elétron e o U -ésimo núcleo, i -ésimo elétron e j -ésimo elétron e entre o U -ésimo núcleo e V -ésimo núcleo.

Tal equação é o hamiltoniano geral que inclui termos de interação coulombiana entre elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Nesta equação ∇_i^2 e ∇_U^2 são os operadores Laplaciano que envolvem diferenciação nas coordenadas do i -ésimo elétron e U -ésimo núcleo. O termo M_U é a relação das massas dos núcleos com a massa dos elétrons e Z_U é o número atômico do núcleo U . O primeiro termo e o segundo termos representam a energia cinética dos elétrons e núcleos respectivamente. O terceiro termo representa a interação

coulombiana de atração entre os elétrons e núcleos e, já, o quarto e quinto termos representam a interação coulombiana de repulsão entre elétrons e entre núcleos.

c) Aproximação Bohr-Oppenheimer

A Aproximação Bohr-Oppenheimer ou aproximação adiabática possui um papel fundamental nos cálculos de estrutura eletrônica. Foi um dos primeiros métodos de aproximação desenvolvidos para simplificar a equação de Schroedinger e é o centro da química quântica. Este método de aproximação consiste em desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e parte do fato de que a energia cinética dos núcleos é muito menor do que a energia cinética dos elétrons, pois os núcleos possuem uma massa cerca de 3000 vezes superior à massa dos elétrons e conseqüentemente o movimento dos mesmos é mais lento do que o movimento dos elétrons. Sendo os elétrons bem mais rápidos do que os núcleos, pode-se obter bons resultados considerando que os elétrons em uma molécula movimentam-se em um campo elétrico devido a uma carga pontual fixa, ou seja, considera-se que o núcleo permanece em uma posição fixa. Devido a esta consideração, na aproximação de Bohr-Oppenheimer o termo de contribuição da energia cinética dos núcleos na equação 3 pode ser desconsiderado, pois sua contribuição é muito pequena comparada a contribuição da energia cinética dos elétrons e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado como uma constante.

Com essas considerações, os termos remanescentes na equação 3 formam o hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de N elétrons se movendo em um campo elétrico gerado por P cargas pontuais.

$$\mathbf{H}_{elet} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{U=1}^P \frac{Z_U}{r_{iU}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

Para esse hamiltoniano a equação de Schroedinger pode ser escrita na forma

$$\mathbf{H}_{elet} \varphi_{elet} = \epsilon_{elet} \varphi_{elet} \quad (6)$$

onde a solução é a função de onda eletrônica,

$$\varphi_{elet} = \varphi_{elet}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_U). \quad (7)$$

Esta função possui uma dependência explícita das coordenadas eletrônicas, mas depende das coordenadas nucleares de forma paramétrica. Da mesma forma o faz a energia eletrônica,

$$\varepsilon_{elet} = \varepsilon_{elet}(\mathbf{R}_U). \quad (8)$$

Essa dependência paramétrica indica que para diferentes configurações nucleares, temos funções de onda eletrônicas diferentes com coordenadas eletrônicas diferentes. Já a energia total deve incluir tanto a energia eletrônica como também o termo constante de repulsão entre os núcleos.

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{elet} + \sum_{U=1}^P \sum_{V>U}^P \frac{Z_U Z_V}{R_{UV}} \quad (9)$$

Partindo do fato que o movimento dos elétrons é bem mais rápido do que o movimento dos núcleos é aceitável efetuar a seguinte modificação na equação 3.

$$\mathbf{H} = - \sum_{i=1}^P \frac{1}{2M_U} \nabla_U^2 + \langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{U=1}^P \frac{Z_U}{r_{iU}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \rangle + \sum_{U=1}^P \sum_{V>U}^P \frac{Z_U Z_V}{R_{UV}} \quad (10)$$

Com esta modificação na estrutura da equação 3, podemos construir um hamiltoniano nuclear. O segundo termo (entre colchetes) dessa equação é justamente o hamiltoniano eletrônico, \mathbf{H}_{elet} , de modo que o seu valor médio é a energia $\varepsilon_{elet}(\mathbf{R}_U)$, logo

$$\mathbf{H}_{nuclear} = - \sum_{i=1}^P \frac{1}{2M_U} \nabla_U^2 + \langle \mathbf{H}_{elet} \rangle + \sum_{U=1}^P \sum_{V>U}^P \frac{Z_U Z_V}{R_{UV}}$$

$$\mathbf{H}_{nuclear} = - \sum_{i=1}^P \frac{1}{2M_U} \nabla_U^2 + \varepsilon_{elet}(\mathbf{R}_U) + \sum_{U=1}^P \sum_{V>U}^P \frac{Z_U Z_V}{R_{UV}}$$

$$\mathbf{H}_{nuclear} = - \sum_{i=1}^P \frac{1}{2M_U} \nabla_U^2 + \epsilon_{total}(\mathbf{R}_U) \quad (11)$$

Para esse hamiltoniano nuclear, a equação de Schroedinger escreve-se na forma

$$\mathbf{H}_{nuclear} \varphi_{nuclear} = \epsilon \varphi_{nuclear} \quad (12)$$

e suas soluções são dadas na forma

$$\varphi_{nuclear} = \varphi_{nuclear}(\mathbf{R}_U). \quad (13)$$

As soluções da equação de Schroedinger nuclear descrevem as vibrações, rotações e translações moleculares. A energia ϵ é a aproximação para a energia total da equação 3 e inclui os termos de contribuição eletrônico, vibracional, rotacional e translacional para a energia. A aproximação para a função de onda total da equação 3 é

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_U) = \varphi_{elet}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_U) \varphi_{nuclear}(\mathbf{R}_U) \quad (14)$$

onde temos a função de onda total como um produto de duas funções, uma função de onda eletrônica e uma função de onda nuclear.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Em ciências como física, química, biologia ou mesmo em ciência dos materiais os sistemas estudados são geralmente grandes e complexos agregados de partículas com uma quantidade gigantesca de elétrons. Assim, um tratamento que utiliza diretamente a função de onda é bastante árduo chegando ao ponto de ser as vezes inviável. Dessa forma torna-se extremamente complicado a utilização da função de onda, Ψ , mesmo esta sendo um meio bastante difundido no tratamento de sistemas multieletrônico como, por exemplo, o método visto no item *c* da seção anterior, a aproximação de Born-Oppenheimer. É certo que de posse da função de onda que descreve o estado do sistema é possível obter toda a informação com relação às observáveis físicas do sistema. O grande problema é que a função de onda do

sistema de N elétrons depende de $4N$ coordenadas, ou seja, $3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin. Um modo de contornar esse problema é fazer uso de um funcional, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, de forma que a situação seja reduzida a um problema de três coordenadas espaciais a fim de obter soluções da equação de Schroedinger.

A utilização da densidade eletrônica ao invés da função de onda Ψ teve início na década de 1920 com o trabalho precoce de Thomas e Fermi. Primeiramente eles definiram a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (15)$$

Nesta equação, a quantidade $\rho(\mathbf{r})$ representa a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro de um volume infinitesimal centrado em \mathbf{r} , porém com coordenada arbitrária de spin. Já os outros $(N - 1)$ elétrons desse estado representado por Ψ possuem tanto as coordenadas de posição como de spin arbitrárias. Deve-se observar que esta função é sempre positiva e depende apenas das três coordenadas espaciais, x , y e z , de modo que a integral sobre todos os $\rho(\mathbf{r})$ fornece o número total de elétrons N .

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16)$$

Dentro da teoria de Thomas e Fermi, a energia cinética é derivada da teoria estatística quântica baseada no gás uniforme de elétrons, porém as interações elétron-núcleo e elétron-elétron são tratadas classicamente. Nesta metodologia, a energia cinética dos elétrons é definida como

$$T[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (17)$$

com a constante C_F igual à

$$C_F = 0.3(3\pi^2)^{2/3} = 2.871.$$

Como se pode observar, a energia cinética dos elétrons possui uma dependência exclusiva da densidade eletrônica. Observando-se ainda que se os potenciais de interação entre elétrons e entre elétrons e núcleos forem incluídos a energia total em termos da densidade eletrônica é obtida, e pode-se escrever

$$E[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (18)$$

A importância do modelo de Thomas e Fermi não está relacionada na precisão dos cálculos para a energia e densidade do estado fundamental, mas sim como forma de ilustrar que é possível determinar a energia exclusivamente em termos da densidade eletrônica sem a necessidade de qualquer cálculo de função de onda.

Depois de um pouco mais de três décadas, em 1964, foi desenvolvida uma teoria que também fez uso do funcional densidade eletrônica, a moderna Teoria do Funcional da Densidade (DFT do inglês “*Density Functional Theory*”). Essa teoria foi publicada por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em um artigo intitulado “*Inhomogeneous Electron Gas*” que apresenta como alicerces os dois teoremas fundamentais da DFT (78). O primeiro teorema do artigo foi demonstrado pelos autores de um modo muito simples e extremamente elegante usando o princípio da *reductio ad absurdum*. Hohenberg-Kohn enunciaram o primeiro teorema da seguinte forma:

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

A demonstração desse teorema pode ser feita ao se considerar dois potenciais externos, V_{ext} e V'_{ext} , que se diferenciam por um termo não constante, mas que produzem a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ associada aos estados fundamentais não degenerados de N partículas. A exigência de que os dois potenciais difiram de um termo não constante é adotada devido ao fato de que a função de onda não muda se uma constante for adicionada ao potencial externo. Os dois potenciais são partes integrantes de dois hamiltonianos que diferem entre si pelos potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} . São eles:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + V_{ext}$$

e

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + V'_{ext}$$

Para cada um desses hamiltonianos há uma função de onda distinta para o estado fundamental, ou seja, Ψ para \hat{H} e Ψ' para \hat{H}' . Da mesma forma, as energias do estado fundamental diferenciam-se entre si, ou seja, E_0 e E'_0 , com $E_0 \neq E'_0$. O passo seguinte é supor que é possível obter a mesma densidade eletrônica por meio das duas funções de onda distintas. Com um pouco de algebrismo nas duas equações acima se pode mostrar que

$$\begin{aligned}\hat{H} - \hat{H}' &= V_{ext} - V'_{ext} \\ \hat{H} &= \hat{H}' + V_{ext} - V'_{ext} \\ \hat{H} &= \hat{H}' + (\hat{H} - \hat{H}')\end{aligned}\tag{19}$$

O princípio variacional afirma que

$$\langle \square\phi | \mathcal{H} | \phi \square \rangle \geq \varepsilon_0\tag{20}$$

onde a igualdade ocorre apenas quando $|\phi \square \rangle$ é idêntico à $|\phi \square_0 \rangle$. Em virtude desse princípio temos que para a energia de estado fundamental E_0

$$\begin{aligned}E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + (\hat{H} - \hat{H}') | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (\hat{H} - \hat{H}') | \Psi' \rangle \\ E_0 &< E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r}\end{aligned}\tag{21}$$

De forma análoga, para a energia de estado fundamental E'_0 , temos

$$\begin{aligned}E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + (\hat{H}' - \hat{H}) | \Psi \rangle \\ E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\hat{H}' - \hat{H}) | \Psi \rangle \\ E'_0 &< E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext} - V_{ext}] d\mathbf{r}\end{aligned}\tag{22}$$

Somando os resultados obtidos em ambos os procedimentos, encontra-se que

$$\begin{aligned}\left\{ \begin{array}{l} E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} \\ E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext} - V_{ext}] d\mathbf{r} \end{array} \right. &\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} \\ E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} \end{array} \right. \\ &E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0\end{aligned}\tag{23}$$

Esta desigualdade é obviamente contraditória, portanto, absurda. Logo não existem dois potenciais externos diferentes que podem fornecer a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Deste modo, $\rho(\mathbf{r})$ determina unicamente o potencial V_{ext} e todas as suas propriedades do estado fundamental.

Agora se pode escrever energia total E explicitamente como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ na forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{en}[\rho(\mathbf{r})], \quad (24)$$

onde todos os termos que constituem a energia total também são funcionais da densidade eletrônica.

Defini-se da equação 24 o termo conhecido como funcional de Honenberg-Kohn (F_{HK}) que é justamente a soma dos termos relativos à energia cinética dos elétrons e ao potencial repulsivo de interação eletrônico, termos comuns a qualquer sistema. O mesmo depende apenas da densidade eletrônica e independe de qualquer potencial externo.

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (25)$$

E assim se pode escrever a energia total na forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (26)$$

Embora o funcional de Honenberg-Kohn seja definido na teoria DFT, deve-se salientar que sua forma ainda não é conhecida.

Já o segundo teorema de Honenberg-Kohn pode ser enunciado da seguinte maneira:

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

O segundo teorema de Honenberg-Kohn pode ser demonstrado com base no princípio variacional de um modo muito simples. Seja,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (27)$$

onde o termo do lado esquerdo da desigualdade fornece a energia E , que é justamente o valor médio de \hat{H} , escrita como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{en}}[\rho(\mathbf{r})].$$

Dessa forma, temos

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (28)$$

sendo que a igualdade apenas ocorre quando $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Uma vez que se obtém $\rho_0(\mathbf{r})$ podemos obter também $\Psi = \Psi_0$, e desse modo temos posse da densidade eletrônica exata do estado fundamental bem como a função de onda do estado fundamental.

Como acabamos de ver, com a teoria do funcional da densidade é possível determinar a energia E_0 e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema apenas de posse da densidade eletrônica ρ_0 . Hohenberg e Kohn provaram que a energia total, incluindo a energia de troca e correlação, de um gás de elétrons é um funcional único da densidade eletrônica. Por outro lado, a teoria DFT não diz como encontrar ρ_0 e nem como determinar a energia E_0 do estado fundamental a partir de ρ_0 . Em 1965, um passo importante foi dado para solucionar esse problema. Walter Kohn e Lu J. Sham desenvolveram uma metodologia para calcular, por meio de uma aproximação, ρ_0 e conseqüentemente E_0 . Eles mostraram formalmente como é possível reescrever o problema multi-eletrônico usando um conjunto de equações autoconsistentes para um elétron.

O modelo por eles desenvolvido é constituído de um sistema fictício R com N elétrons não-interagentes submetidos a um potencial externo $V'_R(\mathbf{r})$ de modo que a densidade eletrônica $\rho_R(\mathbf{r})$ para o estado fundamental desse sistema de partículas não interagentes é igual à densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$ para o estado fundamental do sistema real, com partículas interagentes, ou seja, $\rho_R(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Para esse sistema fictício de elétrons não interagentes, o hamiltoniano de Kohn-Sham para um elétron é dado por:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V'_R(\mathbf{r}) \quad (29)$$

Já, a densidade eletrônica pode ser escrita em termos dos orbitais de spin, do sistema fictício, conhecidos como orbitais de Kohn-Sham de modo que temos:

$$(30)$$

$$\rho_R(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\chi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2$$

onde $\chi_i^{KS}(\mathbf{r})$ define uma função de onda para um elétron que descreve tanto sua distribuição espacial como seu estado de spin.

Em sua metodologia, Kohn e Sham definiram uma diferença entre a energia cinética média dos elétrons para o estado fundamental do sistema modelo e do sistema real como uma quantidade $\Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})]$ dada por:

$$\Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})] = \hat{T}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] - \hat{T}_R[\rho_0(\mathbf{r})], \quad (31)$$

onde essa quantidade pode ser reescrita como:

$$\hat{T}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] = \Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})] + \hat{T}_R[\rho_0(\mathbf{r})].$$

Foi definida também uma quantidade $\Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ dada por:

$$\Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] = \hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (32)$$

que pode também ser reescrita como:

$$\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] = \Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

Com isso, podemos escrever a equação 24 na forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})] + \hat{T}_R[\rho_0(\mathbf{r})] + \Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \hat{V}_{en}[\rho(\mathbf{r})]$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_R[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{en}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' +$$

$$+\Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})] + \Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$$

Nesta equação, os termos $\Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $\Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ são funcionais desconhecidos e a partir deles é definido o funcional de energia de troca e correlação $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, dado por:

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \Delta\hat{T}[\rho_0(\mathbf{r})] + \Delta\hat{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})], \quad (33)$$

de forma que temos

$$E_0 = E[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_R[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{en}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (34)$$

Na equação acima, o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, onde

$$\hat{T}_R[\rho_0(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (35)$$

O segundo termo, interação elétron-núcleo, é dado por:

$$\int \hat{V}_{en}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\sum_{I=1}^N Z_I \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r}. \quad (36)$$

e assim, temos

$$E_0 = E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N Z_I \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC} \quad (37)$$

onde E_{XC} é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Podemos ainda expressar a equação acima na forma

$$E_0 = E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N Z_I \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + V_{XC} \quad (38)$$

onde $V_{XC}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação que pode ser obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (39)$$

Usando as funções de onda de Kohn-Sham, $\chi_i^{KS}(\mathbf{r})$, e o hamiltoniano da equação 29 podemos determinar a equação de Kohn-Sham para um único elétron de uma forma parecida com a equação de Schroedinger.

$$\hat{H}_{KS} \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i \chi_i^{KS}(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V'_R(\mathbf{r}) \right] \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (41)$$

Nessa equação, $V'_R(\mathbf{r})$, também chamado de potencial efetivo V_{ef} , é analogo aos três últimos termos da equação 38, onde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N Z_I \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (42)$$

Na equação acima, o terceiro termo dentro dos colchetes é conhecido como potencial de hartree e é definido como

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

Já o segundo termo é conhecido como potencial iônico e é obtido colocando um pseudopotencial iônico na posição de cada íon presente no sólido. Pseudopotencial será discutido em breve. A informação sobre as posições dos íons esta contida no fator de estrutura e seu valor para um vetor de onda \mathbf{G} para íons de espécie α é dado pela equação

$$S_\alpha(\mathbf{G}) = \sum_I e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_I}$$

onde α são as espécies atômicas presentes em uma célula unitária. O potencial iônico total V_{ion} é obtido efetuando uma soma sobre o produto do fator de estrutura pelo pseudopotencial sobre todas as espécies de íons.

$$V_{ion}(\mathbf{G}) = \sum_\alpha S_\alpha(\mathbf{G}) v_\alpha(\mathbf{G})$$

Há grandes distâncias o pseudopotencial é puramente coulombiano e varia com Z/r onde Z é o número atômico.

Dessa forma, podemos escrever a equação de Kohm-Sham na forma seguinte:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i \chi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (43)$$

Essa é a equação de Kohn-Sham para um elétron e deve ser resolvida de modo auto-consistente da seguinte forma: Uma suposição é tomada para a densidade eletrônica ρ_0 , a partir dela é possível estabelecer o potencial efetivo. Em seguida, a equação de Kohn-Sham é resolvida gerando as funções $\chi_i^{KS}(\mathbf{r})$ e a partir dessas funções é obtida a nova densidade ρ_1 . Se, $\rho_n = \rho_{n-1}$, a convergência é alcançada e o cálculo para, caso contrário, o cálculo continua até que a convergência seja atingida. Os passos seguidos para a obtenção da densidade do estado fundamental pode ser ilustrado conforme o diagrama abaixo.

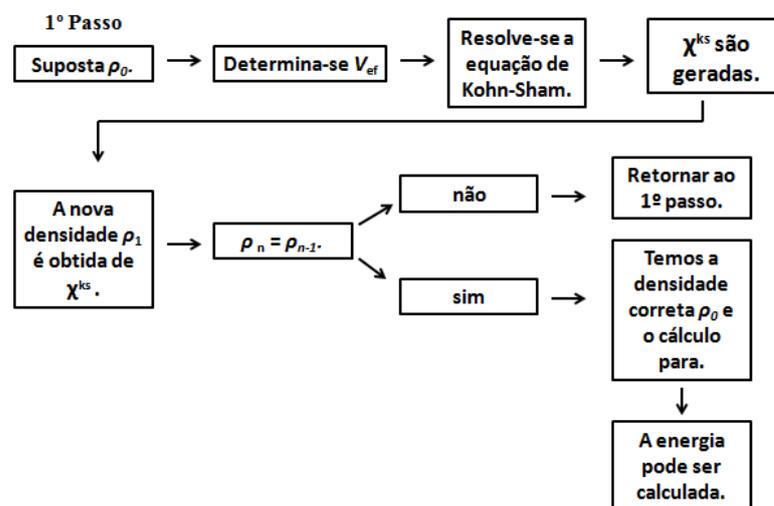


Figura 23: Esquema representativo da rotina para se calcular a densidade exata do estado fundamental ρ_0 .

A função de onda de um sistema multi-eletrônico deve ser antisimétrica com relação a troca das coordenadas de quaisquer dois elétrons, pois os elétrons são férmions. A antisimetria da função de onda produz uma separação espacial entre os elétrons que têm o mesmo spin o que reduz a energia de Coulomb do sistema eletrônico. Essa redução na energia do sistema devido a antisimetria da função de onda é chamada de *energia de troca*. A energia de Coulomb do sistema eletrônico pode ser reduzida abaixo de seu valor Hartree-Fock se os elétrons que possuem spins opostos são também separados espacialmente. Neste caso a energia de Coulomb do sistema é reduzida ao custo do aumento da energia cinética dos elétrons. A diferença entre a energia de muitos corpos de um sistema eletrônico e a energia do sistema calculado na aproximação Hartree-Fock é chamada de *energia de correlação*.

A equação 37 representa a energia total para o estado fundamental em termos da densidade eletrônica exata do estado fundamental. Os três primeiros termos são justamente as contribuições da energia cinética dos elétrons, do potencial externo devido a configuração nuclear e da interação repulsiva entre os elétrons do sistema. O quarto termo não tem forma funcional conhecida e não é facilmente determinado sendo o principal ponto de ataque da metodologia de Kohn-Sham. Determinar E_{XC} é o segredo dessa metodologia e bons resultados dependem do uso de uma boa aproximação para encontrar esse funcional.

Para determinarmos o funcional da energia de troca e correlação, E_{XC} , podemos recorrer a alguns métodos aproximados e conseqüentemente obter uma boa aproximação para a energia E_0 . Aqui iremos discutir as duas mais importantes e utilizadas aproximações para encontrar E_{XC} , a Aproximação Local da Densidade (*LDA do inglês Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (*GGA do inglês Generalized Gradient Approximation*).

2.1.1 Funcionais (LDA / GGA)

a) Aproximação Local da Densidade

A ideia chave desse método aproximativo está em considerar a energia de troca e correlação E_{XC} para um sistema de densidade $\rho(\mathbf{r})$ como sendo a energia de troca e correlação para um sistema gasoso uniforme de elétrons com a mesma densidade e que é conhecida precisamente. Hohenberg e Kohn mostraram que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ varia muito suavemente com a posição, dessa forma, a energia de troca e correlação de um elétron em um dado ponto depende da densidade eletrônica nesse ponto então da densidade eletrônica em todos os pontos do espaço. Assim, a energia de troca e correlação pode ser escrita como

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]d^3 \mathbf{r} \quad (44)$$

em quanto que o potencial $V_{XC}(\mathbf{r})$ pode ser escrito como

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$$

É possível separar o termo de troca e correlação, ε_{XC} , em duas partes, um termo de troca, ε_X , e outro de correlação, ε_C de modo que podemos escrevê-lo na forma

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})]$$

e assim reescrever a equação 44 como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \} d^3 \mathbf{r}. \quad (45)$$

Experiências em cálculos de propriedades de átomos, moléculas e sólidos mostram que a equação 44 pode ser aplicada a esses sistemas. De fato, simulações no formalismo LDA explicam surpreendentemente bem o comportamento de sistemas metálicos e semicondutores.

b) Aproximação do Gradiente Generalizado

Em sistemas com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ não homogênea em escala significativa, o formalismo LDA não oferece uma boa precisão nos resultados para o cálculo da energia de troca e correlação o que pode levar a margem grande de erros, por exemplo, no cálculo do comprimento das ligações e no cálculo das energias de ligação. Um meio de contornar esse problema causado no cálculo de E_{XC} é considerar a dependência com o gradiente da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ na expressão do funcional dado pela equação 44. Para um sistema de camada aberta, ou seja, com elétrons não emparelhados, podemos escrever o funcional da equação 44 como

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d^3 \mathbf{r}.$$

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

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Alguns funcionais de troca e correlação baseados na metodologia GGA foram desenvolvidos usando considerações teóricas como o comportamento esperado dos funcionais E_X^{GGA} e E_C^{GGA} em várias situações com algumas considerações empíricas. Um exemplo de funcional GGA muito usado é o funcional de Perdew e Wang de 1986 que é representado pela sigla PW86 e que funciona bem na predição de propriedades moleculares.

Outros funcionais conhecidos como funcionais híbridos também devem ser mencionados. São muito usados, sendo formados a partir de uma composição de várias equações extraídas de vários autores para os funcionais de troca e correlação. Alguns exemplos de funcionais híbridos são os funcionais B3LYP, B3PW91 e o B1B96.

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

2.2 Ondas Planas

Mesmo com as abordagens LDA e GGA descritas na seção anterior como solução para o problema de muitos corpos interagindo, ainda temos o árduo trabalho de manusear um número infinito de elétrons movendo-se sob a influência de um potencial estático de um número, também, infinito de núcleos ou íons. Uma função de onda deve ser calculada para cada elétron do sistema e a base exigida para expandir cada função de onda é um conjunto

infinito funções de base. Uma ferramenta capaz de suavizar essa difícil tarefa é o teorema de Bloch aplicado às funções de onda eletrônicas.

O teorema de Bloch afirma que em um potencial periódico, cada função de onda pode ser escrita como um produto de uma função que tem a periodicidade da rede cristalina por uma onda plana $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})f_i(\mathbf{r}) \quad (47)$$

A parte periódica, $f_i(\mathbf{r})$, da função de onda pode ser expandida em termos de uma base discreta de ondas planas, $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (48)$$

onde os vetores \mathbf{G} da rede recíproca são definidos por $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$ para todo \mathbf{l} onde \mathbf{l} é um vetor do cristal e m é um número inteiro. Dessa forma as funções de onda eletrônica podem ser escritas como uma soma de ondas planas na forma

$$\begin{aligned} \Psi_i(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad \Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + (i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})] \\ \Psi_i(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (49)$$

Esse teorema muda o problema de calcular um número infinito de funções de onda para o de calcular somente um número finito de funções de onda eletrônica em uma porção dos infinitos pontos \mathbf{k} , já que dentre esses, naqueles que são muito próximos, as funções de onda são quase idênticas. Assim, é possível representar as funções de onda sobre uma região do espaço \mathbf{k} por funções de onda de um único ponto \mathbf{k} . Nesse caso, apenas os estados eletrônicos em um número finito de pontos \mathbf{k} são requisitados para calcular o potencial eletrônico e, assim, determinar a energia total.

O conjunto de ondas planas, que funciona como base para expandir as funções de onda dos elétrons é infinito, no entanto, ele pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham uma energia cinética menor do uma energia de corte estabelecida. Com a introdução dessa energia de corte obtemos um conjunto de funções de base que agora é discreto e não mais infinito. Dessa forma, temos um conjunto finito e discreto de ondas planas

em que podemos expandir as funções de onda eletrônica do sistema. O truncamento do conjunto base de ondas planas deverá levar a um erro na energia total computada. Entretanto, é possível reduzir a magnitude do erro aumentando o valor da energia de corte. Esta deverá ser aumentada até a convergência da energia total.

Quando ondas planas são usadas como conjunto de base para expandir funções de onda eletrônica, a equação de Kohn-Sham assume uma forma dada pela equação seguinte

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{EX}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{K}+\mathbf{G}} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{K}+\mathbf{G}}$$

A solução desta equação ocorre pela diagonalização da matriz hamiltoniana cujos elementos de matriz são dados pelos termos entre colchetes. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, primeiro termo entre os colchetes, e pode ser extremamente grande para sistemas que contém elétrons de valência e elétrons do caroço. Este é um problema de grande complexidade, porém pode ser superado com o uso de técnicas conhecidas como aproximação do pseudopotencial que será discutida qualitativamente na próxima seção.

2.3 Pseudopotencial

Em 1940, Herring propôs o método de ondas plana ortogonalizadas que se mostrou ser um meio muito poderoso e flexível para o cálculo de funções de onda eletrônica em metais e semicondutores. Ele observou que se as funções de onda do cristal são expandidas em ondas planas, as condições de contorno são automaticamente satisfeitas. Muitas vezes, combinado com um conjunto de ondas planas tem-se a abordagem do pseudopotencial para o tratamento de fortes interações entre elétrons e íons. Embora o teorema de Bloch e o método de ondas planas ortogonalizadas afirmem que as funções de onda eletrônica podem ser expandidas em termos de um conjunto discreto de ondas planas, esse, sozinho, não é muito adequado para expandir as funções de onda eletrônica já que um número muito grande de ondas planas é necessário para expandir os estados mais fortemente ligados presentes na região do caroço e para seguir as rápidas oscilações das funções de onda

dos elétrons de valência na mesma região. Devido a isso, um tempo computacional consideravelmente grande é empregado no cálculo das funções de onda do sistema. Para atacar esse problema, a aproximação do pseudopotencial pode ser empregada para permitir que as funções de onda eletrônica possam ser expandidas com o uso de um número muito menor de ondas planas como funções de base. Nesta aproximação o forte potencial iônico presente na região do caroço é removido e substituído por um potencial mais fraco que deve atuar sobre um conjunto de pseudofunções de onda ao invés de atuar sobre as verdadeiras funções de onda de valência. Dessa forma a necessidade de usar os orbitais de caroço é eliminada explicitamente no processo autoconsistente de resolução das equações de Kohn-Sham. A rápida oscilação das funções de onda de valência na região do caroço é devida a presença do potencial iônico nessa região, e são essas oscilações que mantêm a ortogonalidade entre as funções de onda de valência e as funções de onda do caroço, característica exigida pelo princípio da exclusão de Pauli. O Pseudopotencial é então construído de modo que suas propriedades de espalhamento para as pseudofunções de onda sejam idênticas às propriedades de espalhamento do potencial iônico para as funções de onda de valência. A figura 13 mostra esquematicamente o potencial iônico, pseudopotencial, função de onda de valência e a pseudofunção de onda.

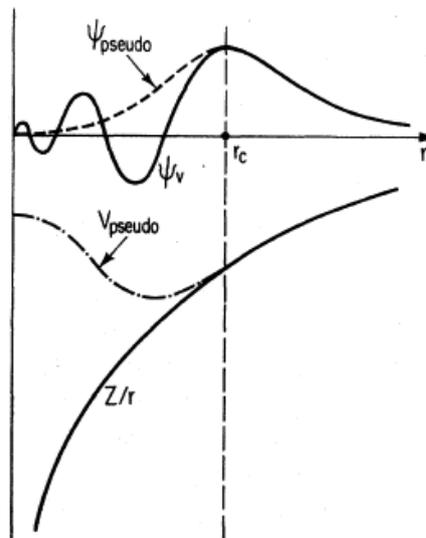


Figura 24: Representação dos potenciais e suas respectivas funções de onda. Note que a pseudofunção de onda não tem “nós” e se comporta de modo mais suave do que a função de onda de valência. Figura retirada da referência (66).

Um meio de gerar pseudopotenciais é justamente partir de uma suposição para o termo da energia de troca e correlação, E_{XC} , e realizar cálculos eletrônicos para um átomo isolado em seu estado fundamental e alguns estados excitados. Com isto, autovalores de valência e funções de onda de valência são gerados. Uma forma parametrizada para o pseudopotencial iônico é escolhida. Os parâmetros são ajustados de modo que cálculos sobre um pseudoátomo são realizados usando o mesmo termo, E_{XC} , de modo que as pseudofunções de onda geradas correspondam às funções de onda de valência e os pseudoautovalores correspondam aos autovalores de valência das funções de onda de valência. O pseudopotencial iônico obtido é, então, usado para qualquer ambiente do átomo. Em seguida, a densidade eletrônica é obtida usando o pseudopotencial construído no processo descrito acima bem como o funcional da energia de troca e correlação, E_{XC} , utilizado na construção do pseudopotencial iônico. Esse processo pode ser melhor entendido observando o esquema da figura 14 que mostra os passos empregados na construção de um pseudopotencial iônico.

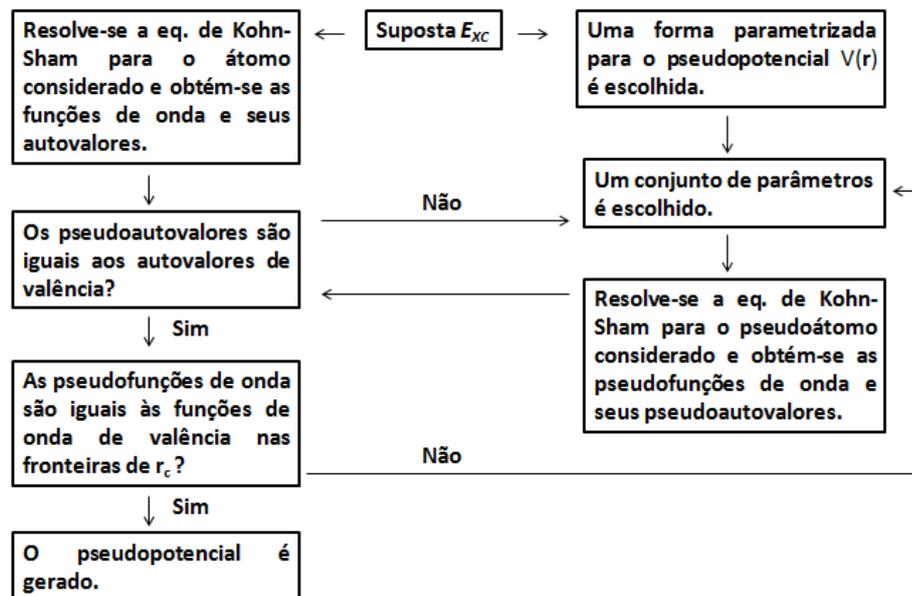


Figura 25: Esquema de construção de um pseudopotencial iônico para um átomo. Figura retirada e adaptada da referência (66).

A fim de formalizar um pouco a discussão acima podemos demonstrar um pouco do formalismo desenvolvido por Phillips e Kleinman em 1959. Consideraremos que todos os elétrons em um cristal movem-se segundo o mesmo potencial. Vamos partir do pressuposto que conhecemos a função de onda de valência e que ela é representada por Ψ_G^v , onde \mathbf{G} são os

vetores da rede recíproca. Levando em conta um conjunto de ondas planas ortogonalizadas (OPO), podemos escrever a função de onda na forma

$$\Psi_G^v = \varphi_G^v + \sum_G a_G \varphi_G^c \quad (50)$$

onde

$$a_G = -(\varphi_G^v, \varphi_G^c)$$

Por construção, a função de onda Ψ_G^v é ortogonal aos estados de caroço representados por φ_G^c . Nestas equações, φ_G^v é a parte suave de Ψ_G^v e vamos procurar determinar a equação que é satisfeita por φ_G^v . A função de onda, Ψ_G^v , de valência satisfaz a equação

$$\hat{H}\Psi_G^v = E\Psi_G^v \quad (51)$$

Aqui, se substituirmos a equação 50 na equação 51, teremos

$$\begin{aligned} \hat{H} \left[\varphi_G^v + \sum_n a_n \varphi_n^c \right] &= E \left[\varphi_G^v + \sum_n a_n \varphi_n^c \right] \\ \hat{H}\varphi_G^v + \hat{H} \sum_n a_n \varphi_n^c &= E\varphi_G^v + E \sum_n a_n \varphi_n^c \\ \hat{H}\varphi_G^v + \sum_n a_n \hat{H} \varphi_n^c &= E\varphi_G^v + E \sum_n a_n \varphi_n^c \therefore \hat{H}\varphi_n^c = E^c \varphi_n^c \\ \hat{H}\varphi_G^v + E^c \sum_n a_n \varphi_n^c &= E\varphi_G^v + E \sum_n a_n \varphi_n^c \\ \hat{H}\varphi_G^v + E^c \sum_n a_n \varphi_n^c - E \sum_n a_n \varphi_n^c &= E\varphi_G^v \\ \hat{H}\varphi_G^v + \sum_n a_n (E^c - E) \varphi_n^c &= E\varphi_G^v \end{aligned} \quad (52)$$

A partir daqui podemos introduzir o potencial,

$$V_R = \sum_n a_n (E^c - E) \frac{\varphi_n^c}{\varphi_G^v} \quad (53)$$

$$V_R \varphi_G^v = \sum_n a_G (E^c - E) \varphi_G^c \quad (54)$$

Substituindo a equação 54 na equação 52 temos

$$\hat{H} \varphi_G^v + V_R \varphi_G^v = E \varphi_G^v \quad (55)$$

e assim podemos escrever

$$(\hat{H} + V_R) \varphi_G^v = E \varphi_G^v \quad (56)$$

Essa é a equação para o método do pseudopotencial, onde o termo adicional V_R é não local e de caráter repulsivo, fazendo com que haja um cancelamento parcial do potencial coulombiano. As funções φ_G^v são as pseudofunções de onda, mais suaves do que as funções de onda de valência Ψ_G^v e capazes de fornecer os mesmos autovalores, o que é de grande importância. O pseudopotencial é justamente a soma de V_R com o potencial total do sistema e na maioria dos casos deve ser suficientemente fraco para que a pseudofunção seja descrita facilmente por uma base de ondas planas.

$$V_{pseudo} = V(\mathbf{r}) + V_R. \quad (57)$$

Esse método, embora bem consolidado, apresenta algumas dificuldades como, por exemplo, o fato de que alguns elementos têm estados de caroço bastante extensos o que dificulta o método. Outro problema apresentado está na complexidade em gerar o pseudopotencial, o que chega a ser o passo mais difícil durante a resolução do problema de muitos corpos.

2.3.1 Pseudopotencial de Norma-Conservada

Após o surgimento do Método dos Pseudopotenciais originalmente desenvolvido por Phillips e Kleinman, várias abordagens com o intuito de refinar a teoria foram apresentadas por outros pesquisadores. Uma delas é conhecida como Método dos Pseudopotenciais de Norma-Conservada e foi desenvolvida por Hamann *et al.* em 1979. Esta abordagem impõe a condição de que a densidade de carga da pseudofunção, φ_G^v , e a densidade

de carga da função de onda real, Ψ_G^v , sejam a mesma dentro de uma esfera centrada no átomo até o limite do raio de corte r_c , região do caroço, de modo que possamos ter nessa região a igualdade

$$\int_0^{r_c} |\Psi_G^v(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |\varphi_G^v(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r} \quad (58)$$

Uma consequência dessa condição está justamente no fato de que o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica situada na região $r \geq r_c$ será o potencial correto se um pseudopotencial que conserve a norma tiver sido utilizado, pois é gerado de acordo com a imposição dada pela equação acima.

Já sabemos que a energia de troca e correlação do sistema eletrônico é um funcional da densidade eletrônica. Se E_{XC} é desejado acuradamente, é necessário que fora da região do caroço, $r > r_c$, a pseudofunção de onda, φ_G^v , e a função de onda real, Ψ_G^v , sejam iguais, tanto em suas dependências espaciais como em suas magnitudes de modo que as duas funções gerem a mesma densidade de carga. Ajustando o pseudopotencial para garantir a igualdade da equação acima dentro da região do caroço garante também a igualdade das duas funções de onda fora da região do raio de corte. Outra consideração é que os autovalores de energia dos estados de valência devem ser iguais aos pseudoautovalores de energia obtidos a partir do pseudopotencial.

Além disso, um aspecto importante de um pseudopotencial está ligado a sua característica de transferibilidade, ou seja, a sua capacidade de descrever de modo correto as interações entre os íons e os elétrons de valência em outros ambientes diferentes do átomo. Podemos dizer que se a pseudofunção de onda conserva a norma, uma mudança de fase ocorrida devido ao espalhamento provocado pelo pseudopotencial será idêntica ao espalhamento da função de onda real devido ao potencial real até a primeira ordem de energia.

2.3.2 Pseudopotencial Ultra-Macio

Em 1990, Vanderbilt desenvolveu uma metodologia de pseudopotencial para atacar problemas em que os pseudopotenciais de norma-conservada falhavam. Materiais que continham elementos da coluna I da tabela periódica e metais de transição não eram bem descritos por pseudopotenciais de norma-conservada, pois um grande número de ondas planas é preciso para descrever os orbitais 2p e 3d nas camadas de valências desses materiais. A conservação da norma se mostrou ineficiente ao se tentar obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a função de onda de valência para estes casos. Baseado nesse problema, Vanderbilt desenvolveu um método em que a conservação da norma não é imposta a princípio, ele chamou essa técnica de Método dos Pseudopotenciais Ultra Suaves (US). Embora os pseudopotenciais ultra suaves levem aos mesmos resultados dos pseudopotenciais que não conservem a norma, eles tem a grande vantagem de usar uma expansão em ondas planas com um número muito menor de termos para se descrever as funções de onda de valência.

2.4 Campo Autoconsistente

Campo autoconsistente (ou SCF do inglês *self-consistent field*) é todo o processo em que a resolução de um determinado problema ocorre através de ciclos que se repetem até que não ocorram mais variações do resultado de modo que o mesmo seja autoconsistente. São exemplos de processos autoconsistentes o método de resolução das equações de Kohn-Sham para obter a densidade eletrônica do estado fundamental e os métodos descritos para obter os pseudopotencial descritos na seção anterior. O processo usado para determinar o potencial iônico é também autoconsistente, já que ele é obtido a partir do pseudopotencial que é determinado autoconsistentemente.

Os passos requisitados para a realização de um cálculo autoconsistente de pseudopotencial para computar a energia total usando as convencionais técnicas de diagonalização de matrizes pode ser visualizado na figura 15, onde o procedimento exige uma

suposição inicial para a densidade de carga eletrônica a partir da qual são obtidos o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação.

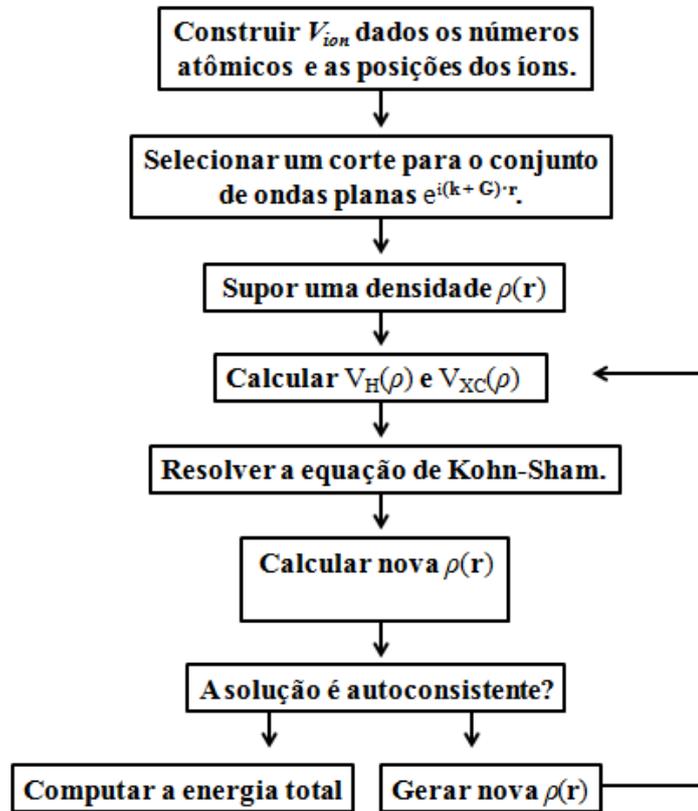


Figura 26: Processo computacional para o cálculo da energia total de um sólido usando diagonalização de matrizes. Figura retirada e adaptada da referência (66).

2.5 Estrutura de bandas e densidade de estados

2.5.1 Estrutura de bandas

Considerar a existência de uma periodicidade na rede cristalina de um cristal é de fundamental importância para compreendermos as diferenças entre condutores e isolantes.

Essa consideração é tomada ao se modificar o modelo dos elétrons livres para o modelo do elétron quase livre. Diante disso, temos o surgimento de uma importante característica, a banda proibida, região com energias que os elétrons não podem assumir. Essa região é responsável por separar em bandas de energia as regiões com energias permitidas aos elétrons, ou seja, onde é possível encontrar os elétrons.

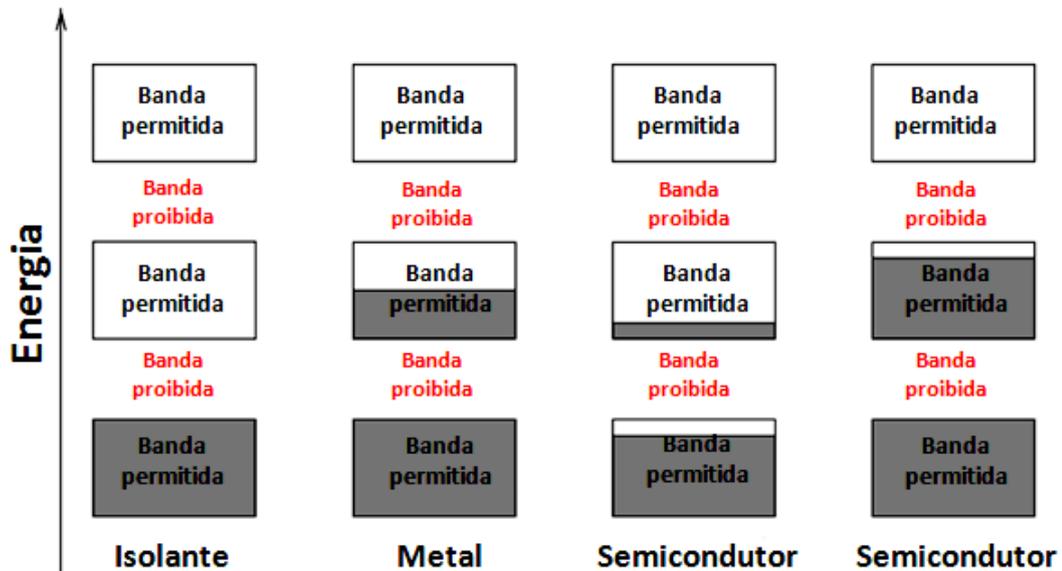


Figura 27: Diagrama ilustrando a ocupação dos níveis de energia permitidos em um isolante, metal e dois semicondutores. Figura retirada e adaptada da referência (83).

A figura 27, acima, mostra as bandas de energia, regiões do espaço onde os elétrons estão dispostos (regiões sombreadas). Entre essas bandas temos a região da banda proibida, local em que não é possível encontrar elétrons. A figura mostra também a diferença de como as bandas permitidas são preenchidas por elétrons em materiais diferentes. No isolante, temos uma banda completamente cheia, no metal temos uma das bandas parcialmente preenchida e nas duas últimas ilustrações temos semicondutores, o primeiro com uma banda quase cheia e a outra quase vazia e o segundo com uma banda cheia e a outra quase vazia.

2.5.1.1 O modelo do elétron quase livre

O modelo do elétron quase livre muitas vezes descreve adequadamente a estrutura de banda de um cristal. Supõe-se nesse modelo que os elétrons de uma banda são perturbados apenas ligeiramente pelo potencial periódico dos íons da rede cristalina. Esta teoria responde muito, qualitativamente, todas as perguntas a respeito do comportamento dos elétrons em metais.

É conhecido que as reflexões de Bragg são uma das características da propagação de ondas em cristais. As bandas proibidas são causadas por reflexões de Bragg das ondas eletrônicas nos cristais. Quando ocorre uma reflexão de Bragg, não existem soluções progressivas da equação de Schrodinger, o que é mostrado na figura 28. São estas bandas proibidas que determinam se um sólido é um condutor ou um isolante.

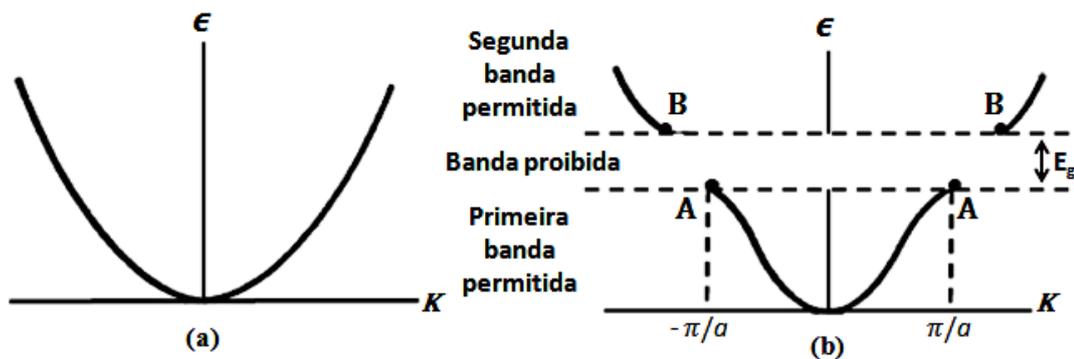


Figura 28: (a) Gráfico da energia em função do número de onda k para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do número de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante a . Figura retirada e adaptada da referência (83).

A origem das bandas proibidas pode ser explicada fisicamente considerando-se o problema simples de um sólido unidimensional de constante a . A figura 28 mostra a parte de baixa energia da estrutura de bandas para elétrons totalmente livres em (a) e para elétrons quase livres em (b) com uma banda proibida em $k = \pm \pi/a$. A condição de Bragg, dada pela equação seguinte,

$$(\mathbf{K} + \mathbf{G})^2 = K^2 \quad (59)$$

para difração de uma onda de vetor de onda k se torna em uma dimensão,

$$K = \pm \frac{1}{2} G = \pm n\pi/a, \quad (60)$$

onde $G = 2\pi n/a$ é um vetor da rede recíproca e n é um número inteiro. A primeira banda proibida e as primeiras reflexões ocorrem em $k = \pm \pi/a$. Entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$ temos a região do espaço recíproco que é conhecida como primeira zona de Brillouin para esta rede. Para outros valores do número inteiro n também existem outras bandas proibidas.

Nas coordenadas $k = \pm \pi/a$ as funções de onda não são ondas progressivas do tipo $e^{i\pi x/a}$ ou $e^{-i\pi x/a}$, como no caso dos elétrons livres. As funções de onda para estes valores especiais de k são feitas em partes iguais de ondas se propagando para a direita e para a esquerda. Sendo a condição de reflexão de Bragg em $k = \pm \pi/a$ satisfeita por um vetor de onda, uma onda se propagando para a direita é refletida e passa a se propagar para a esquerda e vice-versa. Uma onda que não se propaga nem para a direita nem para a esquerda é uma onda que não vai a lugar nenhum, uma onda estacionária.

As ondas estacionárias representam o estado independente do tempo. Duas ondas estacionárias diferentes podem ser formadas a partir de duas ondas progressivas dadas por:

$$e^{\pm i\pi x/a} = \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \pm i \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (61)$$

de modo que as ondas estacionárias são

$$\begin{aligned} \psi(+) &= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \\ \psi(-) &= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i\operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right). \end{aligned} \quad (62)$$

A rotulação das ondas estacionárias como (+) e (-) depende de como o seu sinal se comporta quando x é substituído por $-x$. As duas ondas estacionárias são compostas de partes iguais de ondas progressivas que se propagam para a direita e para a esquerda.

a) Origem da banda proibida

As ondas estacionárias $\psi(+)$ e $\psi(-)$ dadas pelas equações anteriores acumulam elétrons em diferentes regiões, portanto, as duas ondas têm valores diferentes de energia potencial no campo dos íons da rede. Esta é a origem da banda proibida. Para um elétron, a

densidade de probabilidade ρ é $\psi^*\psi = |\psi|^2$. Para uma onda progressiva pura $e^{i\pi x/a}$, temos $\rho = e^{-i\pi x/a} e^{i\pi x/a} = 1$ e, dessa forma, a densidade de carga é constante. Por outro lado, a densidade de carga não é constante para uma combinação linear de ondas planas. Considere a onda estacionária. Considere a onda estacionária $\psi(+)$ onde teremos

$$\rho(+)=|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a \quad (63)$$

Esta função acumula elétrons nos íons positivos situados em $x = 0, a, 2a$, na figura 29 onde a energia potencial é menor.

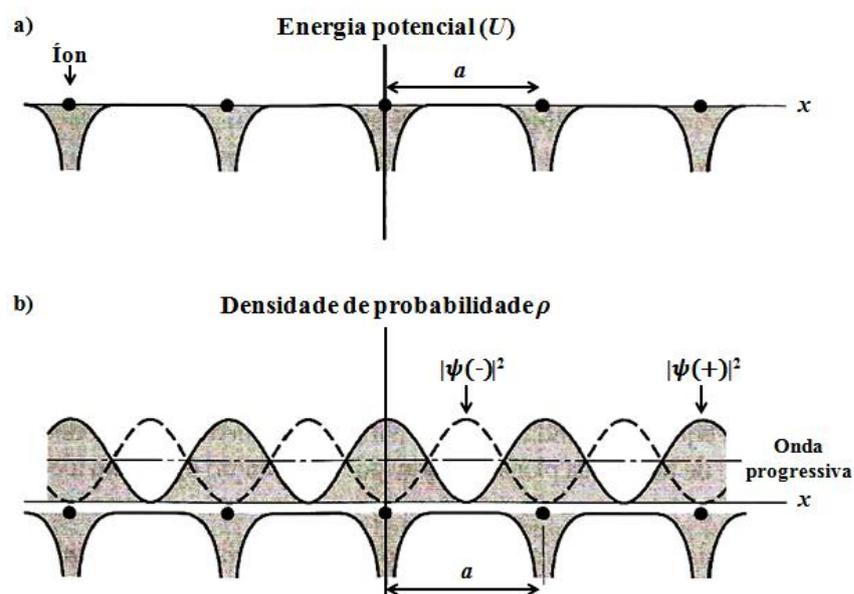


Figura 29: (a) Variação da energia potencial para um elétron de condução no campo dos íons de uma rede unidimensional. (b) Densidade de probabilidade para $|\psi(\pm)|^2$ e uma onda progressiva formada a partir dos módulos quadrados das respectivas ondas. Figura retirada e modificada da referência (83).

Da figura 29 podemos notar que a função $\psi(+)$ mostra um acúmulo elétrons na região próxima aos íons enquanto a função $\psi(-)$ mostra um acúmulo de elétrons na região entre os íons. Na figura 3a, é mostrada para o campo dos íons da rede cristalina do metal a variação da energia potencial eletrostática de um elétron de condução. Os átomos da rede cristalina cedem elétrons de valência para a banda de condução, por isso os íons têm uma carga positiva. Como a energia potencial de um elétron no campo dos íons é negativa, a força entre as duas partículas é atrativa.

Já para a onda estacionária $\psi(-)$, a densidade de probabilidade é dada por:

$$\rho(-)=|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a. \quad (64)$$

Ela mostra um acúmulo de elétrons mais distante dos íons da rede cristalina. Isso pode ser notado observando as densidades de probabilidades da figura 3b. Quando calculamos os valores médios da energia potencial destas três distribuições de carga, notamos que a energia potencial de $\rho(+)$ é menor do que a energia potencial da onda progressiva, enquanto a energia potencial de $\rho(-)$ é maior do que a da onda progressiva. Dessa forma, temos que a diferença entre as energias de $\rho(-)$ e $\rho(+)$, representada por E_g , é a largura de uma banda proibida. Na figura 28, logo abaixo da banda proibida, no ponto A, temos uma função de onda do tipo $\psi(+)$ e logo acima da banda proibida, no ponto B, temos a função do tipo $\psi(-)$.

b) Largura da banda proibida

No limite da primeira zona de Brilluoin, $k = + \pi/a$, as funções de onda são $\sqrt{2}\cos\pi x/a$ e $\sqrt{2}\sin\pi x/a$, ambas normalizadas. Vamos supor que a energia a energia potencial de um elétron no ponto x do cristal seja dada por:

$$U(x) = U\cos 2\pi x/a. \quad (65)$$

Em primeira ordem, a diferença de energia entre os dois estados estacionários é dada por

$$E_g = \int_0^1 U(x)[|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2]dx$$

$$E_g = 2 \int U\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\left(\frac{\cos^2\pi x}{a} - \frac{\sin^2\pi x}{a}\right)dx = U \quad (66)$$

Dessa forma, a largura da banda proibida é igual à componente de Fourier do potencial cristalino.

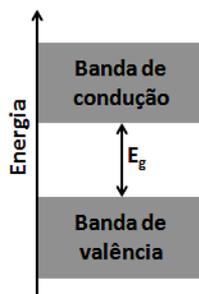


Figura 30: Ilustração esquemática da largura de uma banda proibida e das bandas de condução e de valência.

2.5.2 Densidade de estados

Vamos considerar inicialmente o caso unidimensional de uma rede de comprimento L , com $N + 1$ partículas separadas por uma distância a em que as partículas nas posições $s = 0$ e $s = N$ sejam, mantidas fixas nas extremidades da linha. A figura 31 ilustra a situação.

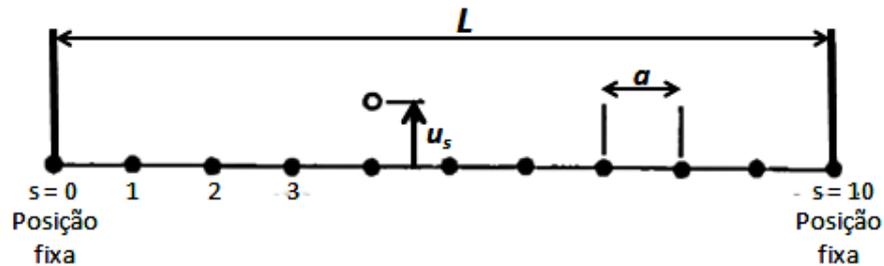


Figura 31: Rede unidimensional de $N + 1$ átomos, com $N = 10$, com condições de contorno periódicas. Nos modos normais, os deslocamentos longitudinais e transversais das partículas são da forma $u_s \propto \text{sen}(ska)$. Os deslocamentos são nulos em $s = 0$ e $s = 10$. Figura retirada e adaptada da referência (83).

Nessa rede, cada modo normal de vibração de polarização p tem a forma de onda estacionária. O deslocamento de uma partícula na posição s é dado por u_s , onde,

$$u_s = u(0)e^{-i\omega_{k,p}t} \text{sen}(sKa) \quad (67)$$

sendo que $\omega_{k,p}$ se relaciona com K pela relação de dispersão apropriada. As condições de contorno limitam o vetor de onda K aos valores:

$$K = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L}. \quad (68)$$

Isso pode ser visualizado na figura a seguir.

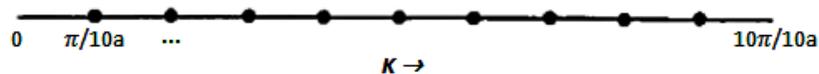


Figura 32: A condição de contorno $\text{sen}(sKa) = 0$ para $s = 10$ pode ser satisfeita tomando $k = \pi/10a, \dots, 9\pi/10a$, onde $10a$ é comprimento L da linha. A figura foi desenhada no espaço recíproco, logo os pontos não são partículas e sim os valores permitidos para K . Essa quantização de K não vem da mecânica quântica, mas é consequência das condições de contorno do sistema. Figura retirada e adaptada da referência (83).

Para $K = \pi/L$, a solução é dada na forma

$$u_s \propto \text{sen}(s\pi a/L), \quad (69)$$

onde a solução é nula para $s = 0$ e $s = N$.

Para $K = N\pi/L = \pi/L = K_{\text{máx}}$ a solução é da forma $u_s \propto \text{sen}(s\pi)$, o que significa que todos os átomos permanecem estacionários, já que $\text{sen}(s\pi)$ se anula na posição de todos os átomos. Dessa forma, existem $(N - 1)$ valores independentes de K sendo que este número é igual ao número de partículas que pode se mover. Para cada valor permitido de K há uma onda estacionária associada, e no caso da linha unidimensional, existe um modo para cada intervalo $\Delta K = \pi/L$ e, portanto, o número de modos por intervalo unitário de K é L/π para $K > \pi/a$.

Com relação às polarizações p , há três para cada valor permitido de k , sendo que em ma dimensão, duas destas são transversais e uma é longitudinal. Já, no caso tridimensional, as polarizações são simples apenas para vetores de onda em certas direções especiais.

Outro sistema pode ser empregado para enumerar os modos. Consideramos o meio como ilimitado, mas exigimos que a solução seja periódica para uma distância L muito maior que a distância interatômica, ou seja, impomos a condição $u(sa) = u(as + L)$. No caso de um sistema macroscópico, figura 33, estas condições de contorno periódicas não alteram a física do problema. Na solução de onda progressiva $u_s = u(0)e^{-i(sKa - w_k t)}$, os valores permitidos de K são

$$K = 0, \pm \frac{\pi}{L}, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}.$$

Este método de enumeração fornece o mesmo número de modos, um por átomo móvel, a diferença é que temos valores positivos e negativos para K , com o intervalo $\Delta K = 2\pi/L$ entre valores sucessivos de K . Com relação às condições periódicas de contorno, o número de modos por intervalo unitário de K é $L/2\pi$ para o intervalo $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ e 0 para qualquer outro valor de K . A situação para o caso de uma rede bidimensional está representada na figura 34.

É necessário conhecer o número de modos, $D(\omega)$, por unidade de faixa de frequência para uma dada polarização p . O número de modos $D(\omega)d\omega$ em um intervalo $d\omega$ no entorno do ponto ω é dado, em uma dimensão, pela expressão:

$$D_1(\omega)d\omega = \frac{L dK}{\pi d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dK} \quad (70)$$

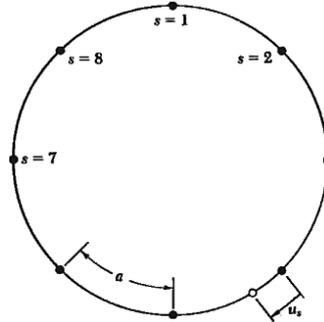


Figura 33: Sistema de N partículas situadas sobre uma circunferência e acopladas por molas elásticas. Em um modo normal, o deslocamento u do átomo s é da forma $\text{sen}(ska)$ ou $\text{cos}(sKa)$, que são modos independentes. Da periodicidade do sistema, a condição de contorno é $\mathbf{u}_{N+s} = \mathbf{u}_s$ para qualquer valor de s , o que significa que NKa deveser múltiplo inteiro de 2π . Figura retirada da referência (83).

Na figura acima, para $N = 8$, os valores independentes de K são $0, 2\pi/8a, 4\pi/8a, 6\pi/8a$ e $8\pi/8a$. Desses valores, $K = 0$ e $K = 8\pi/8a$ não fazem sentido para os modos tipo seno, pois $\text{sen } s0a = \text{sen } (8\pi/8a) = 0$. Os outros três valores de K são permitidos tanto para os modos tipo *seno* como para os modos tipo *co-seno*, o que resulta em um total de oito modos permitidos para as oito partículas. Assim, a condição de contorno periódica leva a um modo permitido por partícula.

Podemos obter a velocidade de grupo $d\omega/dK$ a partir da relação de dispersão $\omega(K)$. Existe uma singularidade em $D_1(\omega)$ nos pontos em que a curva de dispersão é horizontal, ou seja, nos pontos em que a velocidade de grupo se anula.

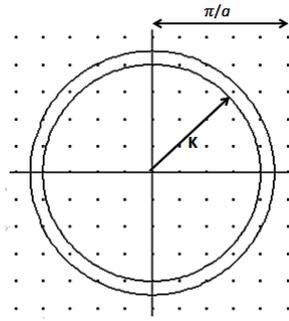


Figura 34: Valores permitidos no espaço recíproco do vetor de onda K para uma rede quadrada de constante de rede a , com condições de contorno periódicas aplicadas a um quadrado de lado $10a$.

Levando a discussão a um problema em três dimensões, podemos aplicar condições de contorno periódicas a N^3 células primitivas dentro de um cubo de aresta L , o vetor de onda \mathbf{K} é determinado pela condição:

$$e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} \equiv e^{i[K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L)]}, \quad (71)$$

e, portanto,

$$K_x, K_y, K_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N\pi}{L} \quad (72)$$

Dessa forma, existe um valor permitido de \mathbf{K} para cada volume $(2\pi/L)^3$ no espaço recíproco, ou seja,

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (73)$$

Valores permitidos de \mathbf{K} por unidade de volume no espaço recíproco, para cada polarização e para cada ramo. O volume do cristal é $V = L^3$. De acordo com a igualdade acima, o número total de modos com vetor de onda menor que K é $(L/2\pi)^3$ vezes o volume de uma esfera de raio K . Dessa forma,

$$N = (L/2\pi)^3 (4\pi K^3/3) \quad (74)$$

Para cada polarização. A densidade de estados para cada polarização é

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{4\pi K^2}{2\pi^2}\right) \left(\frac{dK}{d\omega}\right). \quad (75)$$

2.6 Otimização de Geometria

A otimização de geometria permite efetuar um refinamento na estrutura tridimensional do sistema permitindo obtermos uma estrutura com configuração mais estável. Isto é feito realizando um procedimento no qual as coordenadas dos átomos e os parâmetros celulares são ajustados de modo que a energia total do sistema é minimizada convergindo ao estado de menor energia, ou seja, ao estado fundamental para a dada estrutura.

A obtenção de uma estrutura otimizada segue dois passos:

- i) Avaliação da energia: A expressão da energia deve ser definida e avaliada para uma dada conformação estrutural.
- ii) Ajustamento da conformação: A conformação é ajustada para reduzir a expressão da energia de modo que um valor mínimo deve ser encontrado após o ajuste o que requer milhares de interações, dependendo da natureza do algoritmo, da forma para a expressão da energia e do tamanho da estrutura.

Esses procedimentos são baseados na redução da magnitude das forças e tensões calculadas até que se tornem menores do que os critérios de convergência definidos.

A metodologia utilizada no código CASTEP segue o método de otimização geométrica BFGS. Uma compreensão quantitativa sobre essa metodologia pode ser encontrada na referência (88). Esse método, BFGS, fornece o caminho mais rápido para encontrar a estrutura de mais baixa energia de um dado sistema, além de ser o método suportado pelo código CASTEP.

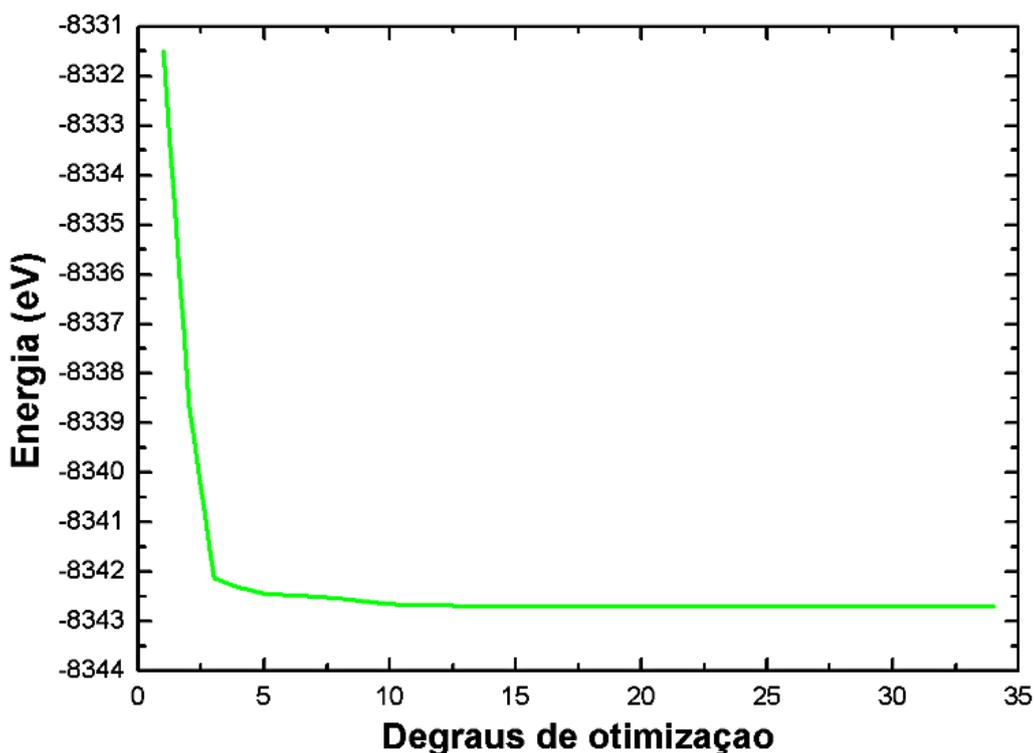


Figura 35: Gráfico da convergência da energia durante o processo de otimização geométrica para se obter a estrutura de menor energia da célula unitária da uracila.

O esquema BFGS usa como ponto de partida uma matriz Hessiana que é constantemente atualizada durante o processo de otimização. Sua implementação no CASTEP envolve uma Hessiana num espaço de graus de liberdade celulares de modo que os parâmetros de rede e coordenadas atômicas possam ser otimizados. No processo de otimização é recomendado o uso de um termo de correção no conjunto de base finito, caso contrário, o procedimento de otimização pode apresentar problemas o que impede a convergência da energia para o valor do estado fundamental. Esse termo, geralmente é calculado, sem custo computacional, nas primeiras iterações. Outro fator que pode ocasionar problemas durante as simulações é o uso de uma baixa energia de corte de modo a impedir o cálculo de um termo de correção preciso.

2.7 Propriedades Vibracionais

Da mesma forma que existem os quanta do campo de radiação, fótons, as vibrações elásticas dos sólidos também podem ser quantizadas dando origem aos fônons.

Um fônon com frequência $\omega(q)$ é denominado como sendo o quantum de um modo normal de vibração de energia $\hbar\omega(q)$. Portanto, sabendo que um sólido pode ser representado aproximadamente como um conjunto de osciladores harmônicos e que cada modo normal de vibração pode ser representado como um fônon, temos que a energia total dos fônons é dada por:

$$E = \sum_q \hbar\omega(q) \left(n_q + \frac{1}{2} \right), \quad (76)$$

onde n_q é o número de fônons.

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

Neste trabalho de dissertação, as simulações computacionais foram realizadas usando o código CASTEP presente no pacote de programas do software *Materials Studio*. Na descrição do potencial de troca e correlação eletrônico, obtido a partir da energia de troca e correlação, foram utilizadas, tanto a aproximação local da densidade (LDA), desenvolvida por Ceperley e Alder e parametrizada por Perdew e Zunger, como a aproximação do gradiente generalizado (GGA), desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) juntamente com o fator de correção de dispersão TS para compensar a deficiência em avaliar os efeitos das interações de Van der Waals. Os cálculos foram realizadas com o uso dos dois funcionais, LDA e GGA, para efeito de comparação dos parâmetros de rede, comprimentos de ligação e ângulos moleculares.

Com relação à otimização da geometria molecular, foram realizados três procedimentos para cada aproximação, LDA e GGA. A descrição dos estados eletrônicos de caroço para cada átomo presente na célula unitária, foi dada de acordo com a abordagem do pseudopotencial de norma conservada desenvolvida por Hamann *et al.* Os orbitais de Kohn-Sham foram calculados com o uso de uma base de ondas planas para a expansão das funções de onda eletrônicas com três valores distintos para a energia de corte de convergência: 830, 900 e 1000 eV. Esse procedimento também teve como objetivo a realização de uma comparação dos parâmetros de rede, comprimentos de ligação e ângulos moleculares calculados em cada uma das aproximações LDA e GGA. Durante o procedimento de otimização, a célula unitária foi relaxada até que a energia total atingisse o valor mínimo permitindo, assim, ajustes nos parâmetros de rede e posições atômicas, principalmente nas ligações de hidrogênio. Com exceção da energia de corte, todos os demais parâmetros de convergência para a otimização geométrica foram os mesmos em todos os cálculos. Os parâmetros usados foram: variação da energia total menor do que 5×10^{-6} eV/átomo, força máxima por átomo menor do que 0,01 eV/Å, deslocamento máximo menor do que 0,0005 Å e componente máximo de stress menor do que 0,02 GPa. Para os passos no campo de autoconsistência (SCF), as seguintes tolerâncias foram consideradas: 0,0000005 eV/átomo para a energia total e $0,4979 \times 10^{-6}$ eV para as autoenergias eletrônicas.

Por último, os cálculos de estrutura de bandas, densidade de estados e modos de vibração foram realizados utilizando a estrutura otimizada com energia de corte de 830 eV

dentro da abordagem do pseudopotencial de norma conserva com o funcional GGA – PBE com o uso do fator de correção de dispersão TS visto sua boa concordância com as medidas experimentais utilizadas como arquivo de entrada para os cálculos e seu menor custo computacional.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados para as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal anidro da uracila. Os resultados obtidos para as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais foram determinados de forma teórica através de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) com o uso a aproximação GGA com correção de dispersão.

4.1 Propriedades estruturais

O cristal anidro da uracila contém quatro moléculas por célula unitária, figura 36. Na presente discussão sobre suas propriedades estruturais, iremos discutir o comportamento dos comprimentos de ligação, dos ângulos moleculares e dos parâmetros e rede de acordo com um aumento sucessivo no valor da energia de corte para cada processo de otimização com o uso dos funcionais LDA e GGA.

Com relação ao aumento no valor da energia de corte de 830 para 900 e depois para 1000 eV, notamos que as dimensões dos comprimentos de ligação não sofrem nenhuma alteração quando o valor da energia de corte aumenta de 830 para 900 eV independente do uso do funcional LDA ou do funcional GGA. Somente quando, na abordagem LDA, aumentamos a energia de corte de 900 para 1000 eV, a ligação N1-C2 apresenta uma alteração de $-0,001\text{Å}$, o que equivale a uma variação percentual de $-0,072\%$, indicando que houve uma diminuição no comprimento desta ligação. A mesma variação foi observada para as ligações C2-N3 e N3-H12. Para as ligações C5-C6 e C6-H10, a intensidade das variações foram as mesmas, porém essas variações foram positivas ocasionando um pequeno aumento percentual de $0,072\%$ no comprimento das respectivas ligações. O mesmo tipo de comportamento foi observado quando comparamos diretamente os comprimentos de ligação obtidos para as energias de corte de 830 e 1000 eV respectivamente para as mesmas ligações descritas acima.

No caso da estrutura otimizada com o funcional GGA apenas a ligação N3-C4, apresentou, também, uma leve variação no comprimento de sua ligação. Nesta ligação, houve uma redução de $0,001\text{\AA}$ no valor de seu comprimento ao se aumentar a energia de corte de 900 para 1000 eV e ao se comparar os resultados para as energias de corte de 830 e de 1000 eV, o que equivale, em ambos os casos, a uma redução percentual de $-0,072\%$.

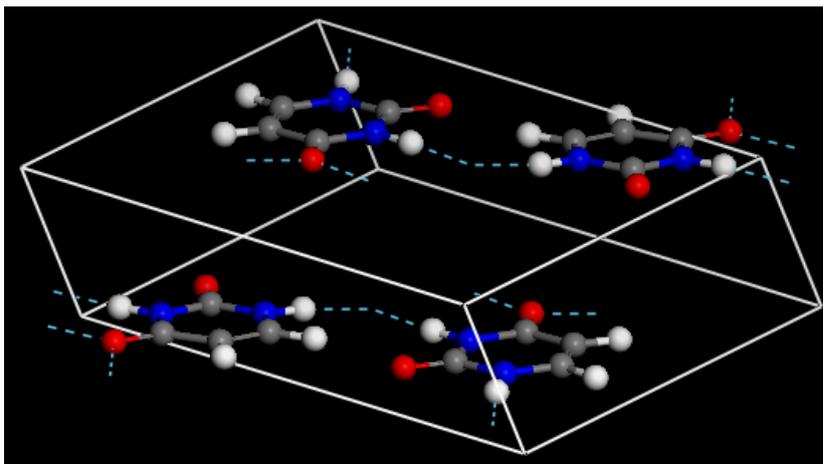


Figura 36: Célula unitária do cristal anidro da uracila.

As ligações C2-O7, N3-C4, C4-O8, C4-C5, C5-H9, C6-N1 e N1-H11, da célula unitária otimizada com o funcional LDA, não apresentaram nenhuma mudança no valor do comprimento de suas ligações durante o aumento no valor da energia de corte de $830\text{ eV} \rightarrow 900\text{ eV} \rightarrow 1000\text{ eV}$, permanecendo, assim, invariantes sob essas variações impostas durante a otimização geométrica. Já, com relação à célula unitária do cristal da uracila otimizada com o funcional GGA, todas as ligações, com exceção da N3-C4, permaneceram inalteradas diante das variações impostas no valor da energia de corte.

Podemos notar que tanto nos cálculos realizados com o funcional LDA como nos cálculos realizados com o funcional GGA, para os três valores diferentes de energia de corte, as variações experimentadas pelos comprimentos das ligações moleculares são muito pequenas se comparadas entre si. Na maior parte das ligações, não houve nenhuma mudança no valor de seus comprimentos e em apenas algumas delas houve uma pequena variação média de $0,001\text{\AA}$ para mais ou para menos, o que não é significativo.

Se compararmos os resultados obtidos através dos funcionais LDA e GGA com os resultados experimentais do cristal anidro da uracila, notamos que a maior parte dos

resultados teóricos obtidos nessa dissertação foram superiores aos resultados das medidas experimentais que foram usados como ponto de partida para o presente trabalho. Nos cálculos LDA, o aumento mínimo em relação ao valor obtido por Stewart (42) foi de 0,001Å e ocorreu na ligação N1-C2 para a energia de corte de 1000 eV, enquanto que o aumento máximo foi de 0,232Å que ocorreu na ligação N1-H11 para os três níveis de energia de corte o equivale a um aumento de 27.75% comparado ao valor obtido por Stewart. Apenas o comprimento da ligação entre os átomos C2 e N3 calculado no formalismo LDA com energia de corte de 1000 eV e o comprimento da ligação C4-C5 calculado no mesmo formalismo, mas para os três valores de energia de corte (830, 900 e 1000 eV), apresentaram valores menores do que os valores experimentais. Em termos percentuais temos uma redução de 0,072% no comprimento da ligação C2-N3, o que equivale a uma redução de 0,001Å e uma redução de 1,20% no comprimento da ligação C4-C5, o que equivale a uma redução de 0,017Å no comprimento da respectiva ligação quando comparamos os resultados deste trabalho com os resultados de Stewart.

Tabela 1: Comprimentos das ligações atômicas presentes na célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com cálculos realizados com os funcionais LDA e GGA e os valores de medidas experimentais.

Comprimento das ligações atômicas (Å)							
Aproximação	Energia de corte (eV)	N1-C2	C2-O7	C2-N3	N3-H12	N3-C4	C4-O8
LDA	830	1,374	1,227	1,377	1,073	1,373	1,262
	900	1,374	1,227	1,377	1,073	1,373	1,262
	1000	1,373	1,227	1,376	1,072	1,373	1,262
GGA	830	1,389	1,23	1,391	1,047	1,394	1,26
	900	1,389	1,23	1,391	1,047	1,394	1,26
	1000	1,389	1,23	1,391	1,047	1,393	1,26
Experimental	**	1,372	1,215	1,377	0,877	1,371	1,245
Aproximação	Energia de corte (eV)	C4-C5	C5-H9	C5-C6	C6-H10	C6-N1	N1-H11
LDA	830	1,413	1,097	1,357	1,099	1,358	1,068
	900	1,413	1,097	1,357	1,099	1,358	1,068
	1000	1,413	1,097	1,358	1,1	1,358	1,068
GGA	830	1,432	1,087	1,363	1,089	1,37	1,045
	900	1,432	1,087	1,363	1,089	1,37	1,045
	1000	1,432	1,087	1,363	1,089	1,37	1,045
Experimental	**	1,43	0,931	1,34	0,957	1,358	0,836

Ainda analisando os resultados calculados com o funcional LDA, notamos que duas ligações não apresentaram variações nos valores experimentais de seus comprimentos de

ligação. Para as energias de corte de 830 e 900 eV, a ligação C2-N3 não apresentou alteração no valor experimental de seu comprimento, o valor de 1,377Å se manteve fixo. Somente quando aumentamos a energia de corte para 1000 eV foi que houve uma variação de -0,001Å ocasionando, assim, uma redução do comprimento da ligação. Já a ligação C6-N1, não apresentou nenhuma alteração no valor experimental do comprimento de sua ligação, o valor de 1,358Å se manteve constante ao longo de todos os cálculos de otimização de geometria.

Nos cálculos realizados no formalismo GGA, todos os comprimentos de ligação obtidos foram superiores aos valores experimentais obtidos na referência (42). O aumento mínimo registrado foi 0,002Å e ocorreu na ligação entre os átomos C4 e C5, sendo equivalente a um aumento percentual de 0,14%. Já o aumento máximo foi de 0,209Å e foi observado na ligação N1-H11, sendo equivalente a um aumento percentual considerável de 20%.

A tabela 2 mostra os comprimentos de ligação, da molécula no cristal, obtidos nesse trabalho e faz um comparativo com outros resultados experimentais e teóricos.

Tabela 2: Comparação entre os resultados obtidos para os comprimentos das ligações presentes na molécula da uracila.

Comparação entre os comprimento das ligações atômicas					
Ligações	(GGA-830) ^a	Stewart (exp) ^b	Parry (exp)	Palafox <i>et al</i> ^c (B3LYP/6-311++G)	Rastogi <i>et al</i> ^d (B3LYP/DGDZV)
N1-C2	1.389	1.372	1.344	1,389	1.395
C2-O7	1.23	1.215	1.230	1.210	1.221
C2-N3	1.391	1.377	1.384	1,379	1.385
N3-H12	1.047	0.877	**	**	**
N3-C4	1.394	1.371	1.374	1.407	1.414
C4-O8	1.26	1.245	1.241	1.213	1.224
C4-C5	1.432	1.43	1.411	1.454	1.461
C5-H9	1.087	0.931	**	**	**
C5-C6	1.363	1.34	1.408	1.343	1.353
C6-H10	1.089	0.957	**	**	**
C6-N1	1.37	1.358	1.341	1.370	1.378
N1-H11	1.045	0.836	**	1.008	1.013

a: Resultados obtidos nesse trabalho.

b: Valores do arquivo *input*.

c: Referência (90).

d: referência (97).

Outro fato que pode ser observado é que todas as ligações covalentes de hidrogênio presentes nas moléculas da uracila sofreram estiramentos consideráveis após os cálculos efetuados com os dois funcionais, LDA e GGA, para os três valores da energia de

corde. Quando comparamos nossos resultados, por exemplo GGA-830, aos de Stewart encontramos diferenças de 0.17, 0.156, 0.132 e 0.209 Å entre as ligações N3-H12, C5-H9, C6H10 e N1-H11 respectivamente. Mais um fato observado é apresentado a seguir, na tabela 3, onde mostramos os valores dos comprimentos das ligações entre os átomos de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio na forma N - H ···O, onde um átomo de nitrogênio pertencente a uma da moléculas na célula unitária atua como doador, compartilhando seu átomo de hidrogênio com o átomo de oxigênio da molécula vizinha, que atua como receptor. Esse é o caso dos átomos N1 e N3 que compartilham seus átomos de hidrogênios, H11 e H12 com átomos de oxigênios, O8, de moléculas vizinhas. É possível notar também, figura 37, que os ângulos formados nessas ligações são bem próximos de 180° o que contribui na disposição planar das moléculas da uracila na célula unitária.

Tabela 3: Comprimento das ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio numa mesma molécula, comprimento das ligações com hidrogênios compartilhados entre duas moléculas e o valor do ângulo formado entre as estruturas N - H ···O.

Ligações N - H ···O				
	N - H	H···O	Ângulo (graus)	N - O
N1 - H11 ···O8	1.045	1.767	171.96	2.806
N3 - H12 ···O8	1.047	1.763	176.45	2.809
O8 - H12···N3	1.047	1.763	176.45	2.809
O8 - H11 ···N1	1.045	1.767	171.96	2.806

Os comprimentos de ligação obtidos nessa dissertação se mostraram bastante próximos dos valores experimentais. As únicas exceções são as ligações de hidrogênio em que temos variações de até 0.232 Å (27.75%) em relação aos valores experimentais. As elevadas diferenças nas ligações de hidrogênio estão associadas com a precisão da posição destes átomos no cristal, ou seja, não decorrem de um problema no cálculo, haja vista a compatibilidade entre os resultados deste trabalho e aqueles da referência (42), a qual forneceu o arquivo *input* para o desenvolvimento do presente trabalho.

Por último, podemos observar que os comprimentos de quase todas as ligações não sofreram influência da variação da energia de corte tanto no formalismo LDA como no GGA quando comparados aos valores experimentais. Para os cálculos executados no formalismo LDA, sete ligações resultaram na mesma variação para os comprimentos das ligações moleculares, em quanto que no formalismo GGA, onze ligações mantiveram fixa sua

variação para os respectivos comprimentos e apenas uma delas sofreu uma pequena alteração no valor do seu comprimento, a N3-C4 que teve uma ínfima redução de 0,001Å.

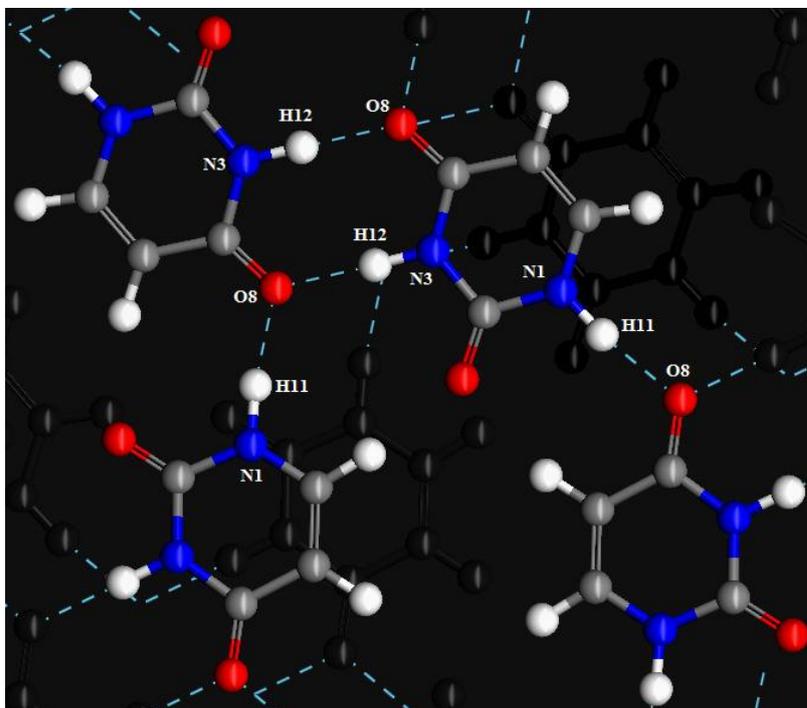


Figura 37: Compartilhamento dos átomos de hidrogênio entre os átomos N3 e O8 e entre N1 e O8. É interessante notar que apenas o oxigênio O8 compartilha hidrogênios com os átomos de nitrogênios atuando como receptor.

Além da variação dos comprimentos de ligação nas quatro moléculas da uracila devido ao aumento da energia de corte nos sucessivos processos de otimização geométrica, é possível também avaliar o comportamento dos ângulos moleculares em relação ao mesmo aumento da energia de corte para cada processo de otimização da geometria molecular com os funcionais LDA e GGA.

Analisando o comportamento dos ângulos moleculares em relação à variação no valor da energia de corte, é possível notar que, primeiramente, no processo de otimização da estrutura com o funcional LDA nenhuma alteração ocorre nas medidas dos ângulos moleculares ao se aumentar a energia de corte de 830 para 900 eV. Todos os ângulos, sem exceção, mostraram não sofrer influência devido a uma variação de 70 eV no valor de corte da energia e permaneceram fixos. As mudanças nas medidas dos ângulos moleculares ocorreram somente quando aumentamos em 170 eV a energia de corte, ou seja, quando

realizamos a otimização da geometria molecular com energia de corte de 1000 eV. Das alterações observadas, onze ângulos sofreram variações negativas e apenas seis sofreram variações positivas. Dentre os que tiveram seu valor influenciado negativamente pelo segundo aumento da energia de corte, o ângulo entre os átomos (N3C4C5) foi o que apresentou a menor diminuição, $-0,011^\circ$, em relação ao valor de $117,058^\circ$ obtido na otimização geométrica com as energias de corte de 830 e 900 eV, o que equivale a uma variação percentual de $-0,0094\%$. Já o ângulo molecular formado pelos átomos (H10C6N1) foi o que apresentou a maior diminuição em seu valor. A redução foi de $-0,045^\circ$ o que corresponde a uma diminuição percentual de $-0,039\%$ em relação ao valor de $114,771^\circ$ obtido na mesma otimização geométrica. Por outro lado, analisando os ângulos que tiveram variações positivas em seus valores, notamos que o ângulo formado pelos átomos H9, C5 e C6, (H9C5C6) foi o que apresentou a maior alteração em seu valor chegando a uma variação percentual de $0,046\%$ o que corresponde a um aumento de $0,057^\circ$ em cima da medida de $122,464^\circ$. O ângulo que sofreu o menor aumento durante a otimização geométrica foi o ângulo (N1C2O7) que teve um acréscimo de apenas $0,006^\circ$, equivalente a um percentual de $0,005\%$ em cima do valor de $123,11^\circ$.

Tabela 4: Alguns ângulos moleculares formados nas ligações atômicas da célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com cálculos feitos com os funcionais LDA e GGA e também os valores experimentais.

		Ângulos moleculares (Graus)				
Aproximação	Energia de corte (eV)	N1C2N3	C2N3C4	N3C4C5	C4C5C6	C6N1C2
LDA	830	114,878	125,207	117,058	118,447	122,536
	900	114,878	125,207	117,058	118,447	122,536
	1000	114,859	125,258	117,047	118,425	122,526
GGA	830	114,305	126,042	115,937	119,015	122,658
	900	114,292	126,049	115,938	119,004	122,671
	1000	114,313	126,038	115,933	119,016	122,661
Experimental	**	113,978	126,709	115,48	118,863	122,682
Aproximação	Energia de corte (eV)	H12N3C4	N3C4O8	O8C4C5	C4C5H9	H9C5C6
LDA	830	118,325	118,367	124,572	119,035	122,464
	900	118,325	118,367	124,572	119,035	122,464
	1000	118,313	118,353	124,597	118,995	122,521
GGA	830	117,992	118,795	125,268	119,111	121,833
	900	117,959	118,778	125,284	119,124	121,831
	1000	117,979	118,774	125,292	119,112	121,831
Experimental	**	115,456	119,203	125,316	118,079	123,044

Dentro da abordagem GGA, notamos um comportamento bem diferente nos ângulos moleculares das moléculas da uracila. As variações não seguiram o mesmo padrão repetitivo que foi verificado na abordagem LDA e também nos resultados para os comprimentos das ligações moleculares discutidas anteriormente. O único ângulo que se manteve fixo foi verificado entre os átomos H9, C5 e C6. A medida de 121,831° não sofreu variação quando a energia de corte foi aumentada de 900 para 1000 eV. Esse foi o único valor que não sofreu influência das mudanças na energia de corte. Os demais ângulos sofreram variações bem diversas de modo que vinte e quatro deles tiveram seus valores reduzidos e vinte e seis deles foram aumentados em relação ao valor experimental. Com relação aos ângulos que foram reduzidos, aquele que teve a menor diminuição, O7C2N3, apresentou uma redução de apenas -0,003° o que corresponde a 0,0024% de redução. Essa variação negativa foi verificada quando se aumentou a energia de corte de 900 para 1000 eV. Já, o ângulo que mais diminuiu foi o (H12N3C4), que teve uma redução de 0,028% quando se aumentou a energia de corte de 830 para 900 eV. Por outro lado, os ângulos que apresentaram as menores variações positivas foram os ângulos (N3C4C5), (C4C5C6) e (C4C5H9), ambos com um aumento de apenas 0,001° em suas medidas. Já o que teve o maior aumento foi o (C2N3H12), que teve seu valor aumentado em 0,026° o que equivale a um aumento percentual de 0,022%.

Tabela 4.1: Demais ângulos moleculares formados nas ligações atômicas da célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com cálculos feitos com os funcionais LDA e GGA e também os valores experimentais.

Ângulos moleculares (Graus)					
Aproximação	Energia de corte (eV)	N1C2O7	H11N1C2	O7C2N3	C2N3H12
LDA	830	123,11	118,107	122,012	116,467
	900	123,11	118,107	122,012	116,467
	1000	123,116	118,082	121,976	116,428
GGA	830	123,267	117,51	122,428	115,958
	900	123,273	117,494	122,435	115,984
	1000	123,255	117,486	122,432	115,973
Experimental	**	123,708	115,074	122,314	117,794
Aproximação	Energia de corte (eV)	C5C6H10	H10C6N1	C6N1H11	**
LDA	830	123,345	114,771	119,296	**
	900	123,345	114,771	119,296	**
	1000	123,378	114,726	119,311	**
GGA	830	123,246	114,715	119,758	**
	900	123,226	114,731	119,763	**
	1000	123,233	114,733	119,778	**
Experimental	**	123,242	114,454	122,141	**

Considerando os cálculos efetuados nos formalismos LDA e GGA para os três valores da energia de corte, podemos notar que ao comparar os valores obtidos com as medidas experimentais, notamos que uma variação bem diversificada foi atribuída ao valor dos ângulos moleculares. De acordo com os resultados, as medidas calculadas no formalismo GGA ocasionaram uma variação bem menor, em módulo, nos ângulos moleculares em relação aos ângulos obtidos experimentalmente e aos ângulos obtidos com os cálculos no formalismo LDA. Sendo que apenas para algumas medidas dos ângulos moleculares, (C2N3H12), (C4C5H9) e (H9C5C6), é que foi verificada uma maior variação em módulo do que às obtidas com o funcional LDA.

O cristal anidro da uracila é classificado como tendo sistema monoclinico com espaço de grupo P21/a. Essa classificação já foi identificada por vários autores e, da mesma forma, foi verificada na presente dissertação. Os parâmetros de rede calculados aqui foram obtidos da mesma forma que as demais propriedades descritas acima. Podemos observar, inicialmente, que nos resultados obtidos com funcional LDA, os valores calculados para as dimensões a , b e c da célula unitária, o ângulo β e o volume celular não apresentaram nenhuma influência devido ao aumento da energia de corte de 830 para 900 eV. Apenas houve variação ao se aumentar para 1000 eV o valor da energia de corte, sendo que as dimensões b e c , e o ângulo β sofreram variações negativas o que diminuiu o volume celular em 0,12% comparado ao volume obtido na transição de 830 para 900 eV e em 10,91% em relação ao valor experimental.

Tabela 5: Parâmetros de rede a , b e c , ângulo β e o volume V da célula unitária do cristal da uracila. Valores obtidos com os funcionais LDA e GGA e as medidas experimentais.

Parâmetros de rede						
Aproximação	Energia de corte (eV)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	β (graus)
LDA	830	11,679906	11,961393	3,498119	413,308	122,25249
	900	11,679906	11,961393	3,498119	413,308	122,25249
	1000	11,680189	11,957245	3,493276	412,819	122,20489
GGA	830	11,928389	12,306625	3,645514	456,136	121,53241
	900	11,922346	12,307305	3,64322	455,383	121,58571
	1000	11,919867	12,30648	3,641047	455,166	121,5489
Experimental	**	11,938	12,376	3,6552	463,386	120,9

Com relação ao funcional GGA, notamos um comportamento bem diferente nos parâmetros de rede. Diferentemente dos cálculos LDA, o padrão repetitivo que foi verificado na abordagem GGA. Todos as medidas, sem exceção, sofreram variações distintas, em módulo, de modo que dentre as dimensões a , b e c , apenas o parâmetro b na transição de 830 para 900 eV sofreu um aumento em seu comprimento, enquanto que todos os outros parâmetros foram reduzidos em relação ao valor experimental.

Ao comparar os valores obtidos para os parâmetros de rede com as medidas experimentais, tanto na abordagem LDA como na abordagem GGA, notamos uma variação bem diversificada nos valores encontrados nessa dissertação. De acordo com os resultados, as medidas calculadas com o funcional GGA tiveram uma variação bem menor, em módulo, tanto nas dimensões celulares a , b e c , como no ângulo β e no volume da célula unitária do cristal quando comparamos aos parâmetros obtidos experimentalmente e aos parâmetros obtidos no formalismo LDA. Isso leva a valores mais próximos dos experimentais, o que mostra que o funcional GGA teve uma melhor concordância com os resultados experimentais que foram usados com arquivo *input* para os cálculos. Dentro desta abordagem, os cálculos que mais se aproximam das medidas experimentais foram executados com energia de corte de 830 eV. Desse modo, as propriedades estruturais analisadas nesse trabalho são independentes do valor da energia de corte utilizada nas otimizações de geometria do cristal e, por isso, adotamos como valor de referência para a expansão em ondas planas o valor de 830 eV para este parâmetro de cálculo haja vista a sua confiabilidade demonstrada no estudo de convergência e o seu menor custo computacional.

4.2 Propriedades eletrônicas

Iremos, nesta seção, apresentar e discutir os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas do cristal da uracila. Serão mostrados os resultados dos cálculos para a estrutura de bandas na região do *gap* e para a densidade de estados de cada elemento químico presente na molécula da uracila. Podemos visualizar o gráfico da estrutura de bandas na região do *gap* de energia na figura 37 onde é mostrado o *gap* principal e os *gaps* secundários.

Os pontos Z (0 0 1/2), Γ (0 0 0), Y (0 1/2 0), A (-1/2 1/2 0), B (-1/2 0 0), D (-1/2 0 1/2), E (-1/2 1/2 1/2) e C (0 1/2 1/2) mostrados na figura são os pontos de alta simetria na região da primeira zona de Brillouin tomados no caminho $Z \rightarrow \Gamma \rightarrow Y \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow C$.

Da análise feita na figura 37, encontramos que a banda de valência apresenta seu máximo global no ponto B enquanto que a banda de condução possui seu mínimo global no ponto E, tendo um *gap* de energia indireto com valor de 3.45 eV. Este valor é superior aos valores obtidos para os *gaps* de energia dos cristais das demais bases nitrogenadas onde cálculos realizados por *Maia et al.* (89), com o funcional LDA, encontraram valores equivalentes a 2.68 (B \rightarrow B), 2.83 (Z \rightarrow Γ), 3.30 ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) e 3.22 eV (B $\rightarrow \alpha$) para os cristais anidros das bases guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T), respectivamente. Embora o funcional utilizado neste trabalho (GGA) seja diferente daquele usado por *Maia et al.* (LDA), pode-se observar um *gap* aproximado daqueles das bases pirimidinas. Ainda nessa comparação, pode-se inferir a seguinte ordem nos valores dos *gaps* de energia de todas as bases nucleotídicas: $U > C > T > A > G$, em que os extremos máximo e mínimo são da uracila (3,45 eV) e da guanina (2.68 eV) respectivamente.

Outra observação que pode ser feita da análise da estrutura de bandas é a presença de máximos e mínimos secundários localizados nas respectivas bandas de valência e de condução. Na banda de valência temos um máximo secundário localizado em um ponto intermediário do caminho ($\Gamma \rightarrow Y$) abaixo apenas -0.01 eV do máximo global localizado no ponto B. Já na banda de condução, temos mínimos secundários acima do mínimo global em apenas 0.002 e 0.004 eV, localizados nas proximidades do ponto Z e no ponto D respectivamente. Ressaltamos também a presença de *gaps* de energia secundários com valores que são muito aproximados do valor do *gap* principal, Dentre esses, aquele que apresenta o menor valor teve seu *gap* estimado em 3.452 eV, apenas 2 meV maior do que o *gap* principal e tendo seu mínimo no ponto B e máximo nas proximidades do ponto Z (B $\rightarrow \approx Z$), sendo, portanto, um *gap* indireto. Já o maior deles, teve seu valor estimado em 3.549 eV, superior em 1×10^{-2} eV ao *gap* principal, com mínimo e máximo no ponto B, sendo, assim, um *gap* direto no caminho (B \rightarrow B). Temos, ainda, outro *gap* de energia secundário com um valor intermediário de 3.454 eV, acima do principal em apenas 4 meV com mínimo no ponto B e máximo no ponto D (B \rightarrow D), sendo também, um *gap* indireto.

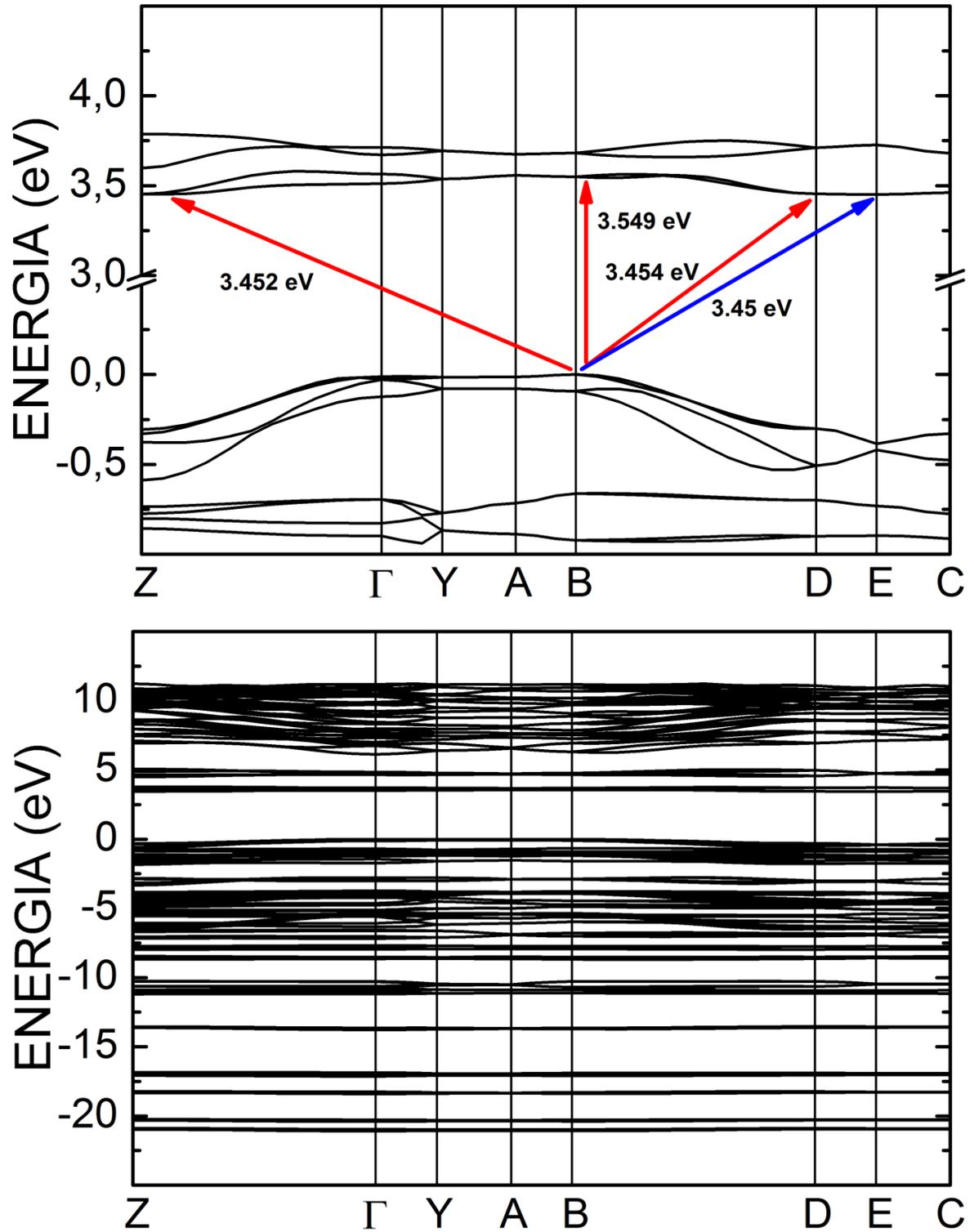


Figura 36: Estrutura de bandas mostrando os estados de fronteira próximos à região do *gap* de energia. O *gap* principal é destacado pela seta azul enquanto os demais *gaps* secundários são indicados pelas setas vermelhas (superior). Estrutura de bandas completas mostrando os estados mais profundos (inferior).

Com relação aos estados eletrônicos que participam de forma mais relevante na formação da estrutura de bandas do cristal, temos a figura 37 que traz o gráfico das densidades parciais de estados (PDOS) por cada espécie de átomo. Podemos observar que no topo da banda de valência a energia eletrônica tem uma forte contribuição dos orbitais tipo p dos átomos de carbono ($C-2p$), enquanto que os átomos de nitrogênio ($N-2p$) e de Oxigênio ($O-2p$) possuem uma contribuição menos significativa e com intensidades próximas entre si. Já os átomos de hidrogênio ($H-2s$) não contribuem na formação da banda de valência. Da mesma forma, na banda de condução a principal contribuição vem dos orbitais $2p$ dos átomos de carbono, porém de forma bem mais acentuada do que na banda de valência. Em seguida, temos as contribuições bastante similares dos átomos de nitrogênio ($N-2p$) e oxigênio ($O-2p$).

A forte presença dos orbitais tipo p pode ser notada em quase todos os níveis eletrônicos, na segunda banda de energia da camada de valência, intervalo de -1 a -2 eV, notamos que há uma presença intensa dos orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio os quais contribuem fortemente na formação dessa banda. Na camada de condução, a segunda banda de energia, entre 3 e 4eV, é formada também por orbitais do tipo p , de modo que a participação mais relevante vem dos átomos de carbono, seguidos pelos orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio e nitrogênio respectivamente. Nos outros estados intermediários da camada de valência na estrutura de bandas do cristal, a presença dos orbitais tipo s pode ser verificada, ainda que com pouca intensidade como podemos observar no intervalo de -4 a -11 eV do gráfico das densidades parciais de estados. Somente nos níveis mais profundos da camada de valência é que podemos observar uma presença mais intensa dos orbitais tipo s num intervalo de -14 a -22 eV para os átomos de carbono ($C-2s$),nitrogênio ($N-2p$) e oxigênio ($O-2p$). Com relação aos átomos de hidrogênio, vemos que os seus orbitais, tipo s ($H-2s$), pouco contribuem na formação dos estados eletrônicos de energia, de modo que a presença dos mesmos é verificada com pouca intensidade na região de -4 a -22 eV comparada aos orbitais tipo p dos demais átomos.

Dessa forma, a análise do gráfico das densidades parciais de estados eletrônicos nos mostra que a contribuição dos orbitais tipo p é predominante na formação da bandas de valência e condução, porém, a presença dos orbitais tipo s se torna mais intensa nos níveis mais profundos de energia no intervalo de -4 a -14 eV, principalmente no intervalo de -14 a -22eV, onde temos picos mais intensos mostrando uma presença mais forte desse orbitais.

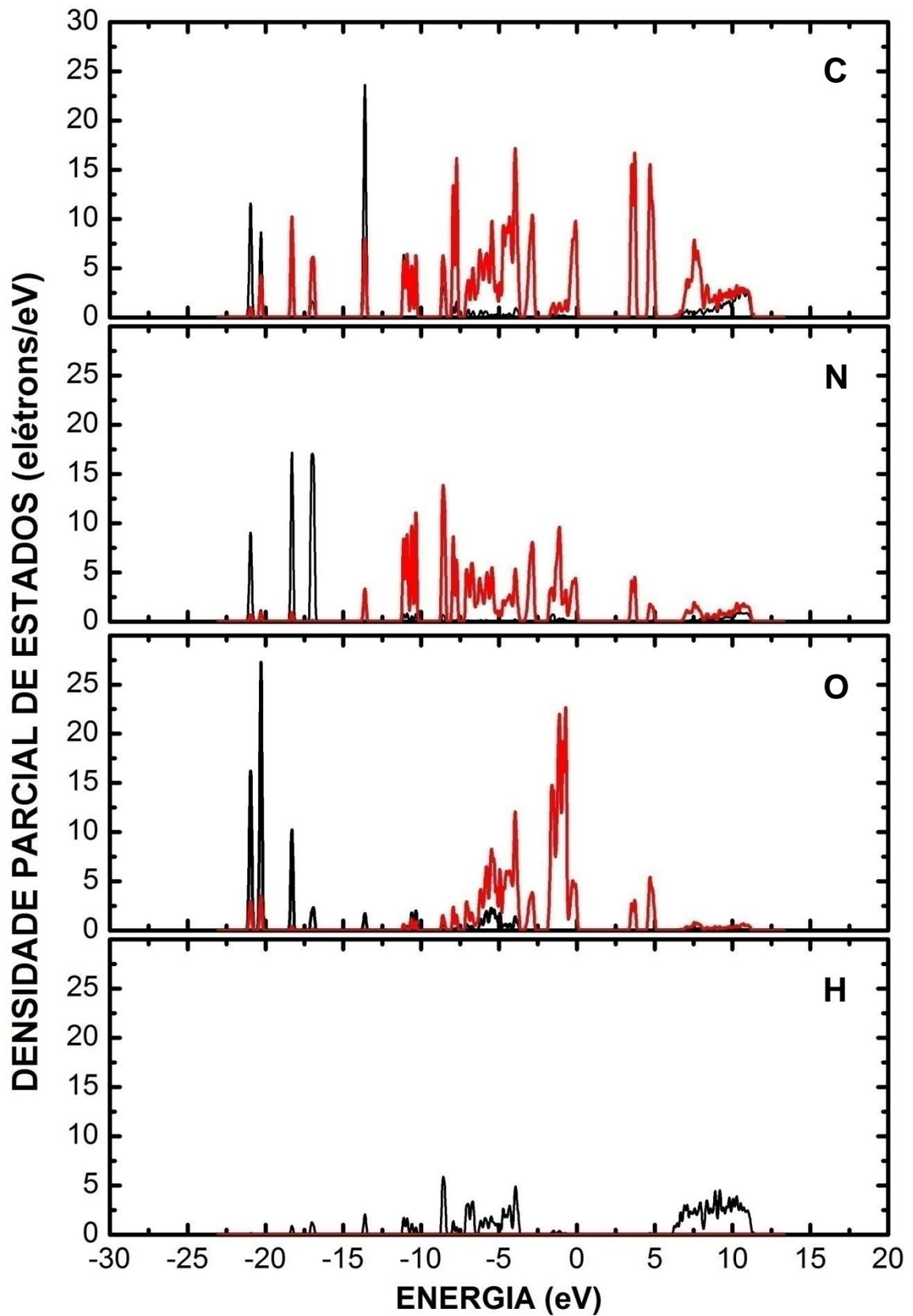


Figura 37: Densidade de estados eletrônicos para cada átomo presente na molécula da uracila onde as linhas pretas representam os estados do tipo *s* e as linhas vermelhas representam os estados do tipo *p*.

4.3 Propriedades vibracionais

O uso da espectroscopia vibracional é de considerável importância para atribuir os modos normais de uma molécula (90). Nesta seção faremos uma análise vibracional para os modos normais de vibração da uracila usando os espectros IR e Raman. Inicialmente, vamos começar pelo estudo do espectro IR onde temos as assinaturas vibracionais do cristal identificadas pelos picos mostrados no gráfico da figura 38. Ao todo, foram identificadas um total de 141 assinaturas vibracionais do cristal após os cálculos realizados na célula unitária otimizada com o funcional GGA e com energia de corte de 830 eV.

A identificação e intensidade de todas as assinaturas do espectro IR podem ser observadas nas tabelas 6, 6.1 e 6.2, onde temos, também, a identificação dos modos normais que mais contribuem para as assinaturas vibracionais do cristal. De acordo com essas tabelas, cada modo normal foi classificado em forte ou fraco, respectivamente, dependendo de sua intensidade nas ligações moleculares da uracila. Devemos observar, ainda, que nas tabelas existem assinaturas com intensidades nulas e mesmo assim há um modo normal de vibração associado a essas frequências de vibração, porém esses modos normais são classificados como inativos e não contribuem para a formação dos picos característicos do cristal. Dentre todos os picos mostrados nos gráficos, concentramos nossa análise apenas nos modos normais mais intensos e que influenciaram na formação de tais picos. Por exemplo, no intervalo de números de onda entre 0 e 1000 cm^{-1} , temos picos pronunciados em 115.06, 119.81, 426.83, 428.14, 536.74, 555.34, 565.02, 584.23, 737.0, 819.44, 875.98, 908.28 e 979.39 cm^{-1} , atribuídos aos modos, ζ (*rocking*), γ (*wagging*), θ (*twisting*) e δ (*deformation*) respectivamente. Para os valores citados acima, temos assinalados no gráfico apenas os modos normais que mais contribuem para a formação de um determinado pico.

No caso das assinaturas verificadas no intervalo de 0 a 1000 cm^{-1} , os modos que mais se destacam são γ (C6H10) para os valores de 426.8 e 428.14 cm^{-1} , δ (anel) para o valor de 536.7 e 555.34 cm^{-1} , θ (anel) e γ (C5H9) para o valor de 737.0 cm^{-1} , γ (C5H9) para o valor de 819.44 cm^{-1} , γ (NIH11) para o valor de 875.98 cm^{-1} e γ (N3H12) para o valor de 908.28 cm^{-1} respectivamente. Os demais modos normais existentes para os números de onda indicados acima também compõem os picos assinalados no espectro IR, porém suas intensidades são menores conforme mostram as tabelas 6 e 6.1. Dentro do intervalo de 0 a 1000 cm^{-1} , podemos notar que os modos normais γ (*wagging*) são predominantes e

contribuem de forma mais eficiente para a composição dos picos que representam as assinaturas vibracionais do cristal no intervalo de 0 a 1100 cm^{-1} do espectro IR.

Observando agora o intervalo de 1000 a 2000 cm^{-1} , encontramos a presença de mais dois modos normais de vibração na composição nos picos que representam as assinaturas vibracionais do cristal, são eles: β (*scissoring*) e ν (*stretching*). Nesse intervalo, registramos picos mais acentuados em $1236,71$, $1374,65$, $1400,73$, $1409,35$, $1449,52$, $1452,84$, $1588,65$, $1614,35$, $1664,72$, $1676,43$ e $1699,68\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídos mais aos modos ζ (C6H10), ζ (N3H12), β (C4N3H12) e β (H11N1C2) respectivamente. Com relação aos modos normais que mais aparecem no intervalo considerado notamos que o modo normal *rocking* (ζ) é mais atuante na composição dos picos, principalmente, no número de onda $1614,35\text{ cm}^{-1}$, enquanto que outros modos normais como o β (*scissoring*) aparece em segundo lugar como modo normal mais presente nas assinaturas vibracionais dentro do referido intervalo.

No terceiro intervalo de números de onda, de 2000 a 3500 cm^{-1} , encontramos os picos mais intensos obtidos na análise vibracional do cristal anidro da uracila. as assinaturas foram registradas nos valores $2951,99$, $2987,07$, $3028,25$, $3073,57$, $3114,74$ e $3131,11\text{ cm}^{-1}$ atribuídos aos modos normais ν (N3H12), ν (N1H11), ν (C6H10) e ν (C5H9) respectivamente. Como podemos observar na tabela 6.2, nesse intervalo temos exclusivamente a presença dos modos ν (*stretching*) de forma que os três primeiros picos, registrados em $2951,99$, $2987,07$, $3028,25\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, são os mais intensos e indicam são devidos as presenças de modo fortes estiramento nas ligações (N3H12) e (N1H11).

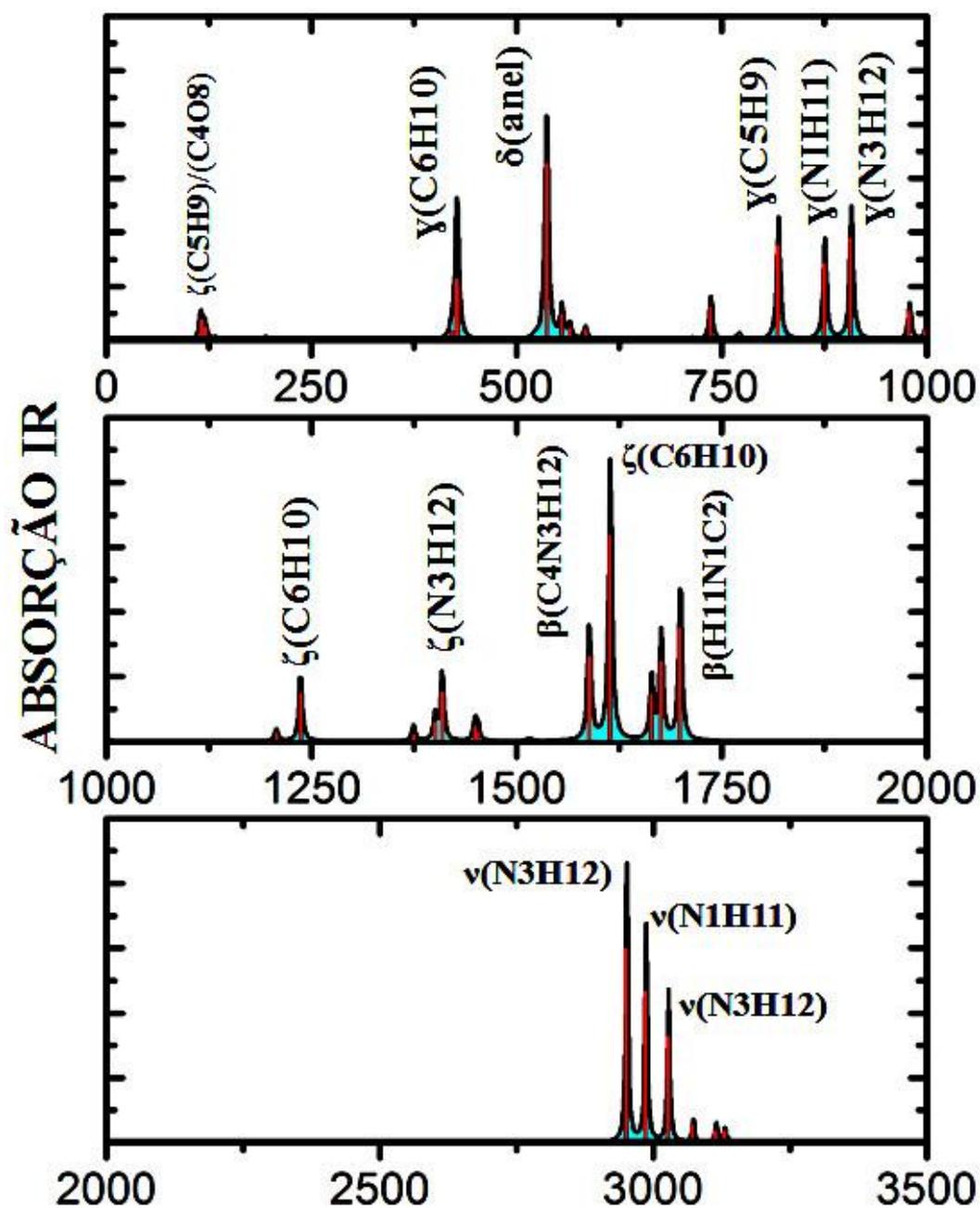


Figura 38: Espectro infravermelho (IR) com os picos de vibração que representam as assinaturas vibracionais para os modos normais de vibração do cristal anidro da uracila. Os principais picos estão identificados com os modos que mais contribuem para a sua formação.

Tabela 6: Modos normais de vibração do cristal anidro da uracila.

Frequência (1/cm)	Intensidade (km/mol)	A ⁴	Forte	Fraco
30,25	0,32	0	γ(C4O8)	γ(C5H9)/(N3H12)
41,19	0,00	1,506747	γ(C2O7)/(N1H11)	γ(N3H12)/(C6H10)
59,63	0,00	0,773212	ζ(molécula)	**
68,99	0,00	0,478399	γ(molécula)	**
72,04	2,63	0	γ(C2O7)/(N1H11)	γ(N3H12)
74,31	0,00	4,733858	γ(C4O8)/(C5H9)	γ(C6H10)
84,68	0,00	28,27606	γ(C2O7)	γ(C4O8)/(C5H9)
87,84	1,17	0	γ(C2O7)/(C4O8)	γ(C5H9)/(N1H11)
97,77	3,90	0	γ(C6H10)	γ(C5H9)/(N1H11)
107,41	0,00	1,726505	ζ(C2O7)/(N1H11)/(C6H10)	ζ(C5H9)
112,67	0,00	1,717046	ζ(C2O7)/(N1H11)	ζ(C6H10)/(N3H12)
115,06	98,85	0	ζ(C5H9)/(C4O8)	ζ(C6H10)/(N3H12)
119,81	61,85	0	γ(C6H10)	γ(C5H9)/(N1H11)
121,27	1,03	0	ζ(C2O7)/(N1H11)/(C6H10)	ζ(N3H12)/(C5H9)
130,13	0,00	12,55337	γ(C4O8)/(C6H10)	γ(N1H11)
132,87	0,00	55,16364	γ(C6H10)	γ(C5H9)/(N1H11)
133,02	10,78	0	ζ(molécula)	**
146,56	8,07	0	ζ(molécula)	**
154,43	0,00	2,551565	ζ(molécula)	**
167,20	0,00	3,104787	ζ(molécula)	**
175,43	0,00	6,428409	ζ(molécula)	**
186,60	0,00	5,135184	γ(N3H12)	γ(N1H11)/(C6H10)
193,25	0,00	6,648145	γ(N3H12)	γ(C5H9)/(C6H10)
193,52	11,42	0	γ(C5H9)/(N3H12)	γ(N1H11)
196,96	5,99	0	γ(C5H9)	γ(N3H12)/(N1H11)
202,36	0,00	2,652946	γ(C5H9)	θ(N3C2O7)/(O7C2N1)
205,84	1,60	0	γ(N1H11)/(C5H9)/(N3H12)	γ(N1H11)
210,48	0,00	0,299792	γ(C5H9)/(N1H11)	θ(C5C4O8)/(O8C4N3)/(anel)
219,20	2,39	0	γ(N1H11)/(N3H12)/(C5H9)	θ(C5C4O8)/(O8C4N3)/(anel)
400,30	0,00	22,55855	ζ(C2O7)/(C4O8)	**
421,14	37,88	0	ζ(C2O7)/(C4O8)	**
421,21	0,00	4,125154	γ(C6H10)	ζ(C2O7)/(C4O8)
426,83	296,74	0	γ(C6H10)	ζ(C2O7)/(C4O8)
427,90	1,22	0	γ(C6H10)	**
428,14	263,39	0	θ(N1C6H10)/(C5C6H10)	ζ(C2O7)/(C4O8)
430,91	0,00	7,528479	γ(C6H10)	**
433,34	0,00	8,420319	γ(C6H10)	**
518,04	0,00	25,99569	δ(anel) ζ(N3H12)	**
522,33	11,11	0	δ(anel)	ζ(N3H12)/(C6H10)
529,71	0,00	50,08479	δ(anel)	ζ(C5H9)/(N3H12)
536,74	860,14	0	δ(anel)	ζ(C5H9)/(N3H12)
545,18	0,00	7,160372	δ(anel)	**
546,91	0,00	56,32685	δ(anel)	**
555,34	121,76	0	δ(anel)	**
565,02	55,19	0	ζ(N1H11)/(C6H10)/(C5H9)	ζ(C2O7)/(C4O8)/(N3H12)
566,99	0,00	69,39392	δ(anel)	ζ(C4=O8)
567,52	1,40	0	δ(anel) ζ(C5-H9)	**

Tabela 6.1: Demais modos normais de vibração do cristal anidro da uracila.

Frequência (1/cm)	Intensidade (km/mol)	A ⁴	Forte	Fraco
574,44	0,00	19,45591	ζ(N1H11)/(C6H10)/(C5H9)/ (N3H12)	δ(anel) ζ(C2O7)/(C4O8)
584,23	48,85	0	ζ(N1H11)/(C6H10)/(C5H9)	ζ(C2O7)/(C4O8)/(N3H12)
713,56	0,28	0	θ(C4C5H9)	θ(C4N3C2)
714,10	9,75	0	θ(C4C5H9)	θ(C4N3C2)
715,25	0,00	6,040863	θ(C4C5H9)	θ(C4N3C2)
715,79	0,00	2,208043	θ(C4C5H9)	θ(C4N3C2)
737,00	157,85	0	θ(anel) γ(C5H9)	γ(N3H12)
737,16	0,00	3,748368	θ(C6C5H9)/(H9C5C6)/(anel)	γ(N3H12)
737,18	0,00	32,86809	γ(C5H9) θ(anel)	γ(N3H12)
737,31	6,26	0	γ(C5H9) θ(anel)	γ(N3H12)
768,12	8,92	0	δ(anel)	**
770,72	0,00	7,795141	δ(anel)	**
772,11	22,83	0	δ(anel)	**
782,07	0,00	623,1207	δ(anel)	**
816,93	0,18	0	γ(C5H9)	γ(N1H11)/(C6H10)
819,44	458,18	0	γ(C5H9)	γ(C6H10)
824,34	0,00	20,33859	γ(C5H9)	γ(N1H11)/(C6H10)
828,75	0,00	5,152069	γ(C5H9)	γ(C6H10)
872,17	0,00	24,40245	γ(N1H11)	γ(N3H12)
874,57	9,41	0	γ(N1H11)	γ(N3H12)
875,98	371,53	0	γ(N1H11)	**
877,98	0,00	23,69996	γ(N1H11)	γ(C5H9)
892,38	0,00	2,061094	γ(N3H12)	**
897,34	0,00	1,556091	γ(N3H12)	γ(N1H11)
908,28	492,60	0	γ(N3H12)	**
914,70	12,20	0	γ(N3H12)	γ(N1H11)
961,33	0,00	149,5845	δ(anel) γ(C6H10)	**
965,05	0,00	0	δ(anel) γ(C6H10)	**
966,99	0,00	6,739995	δ(anel) γ(C6H10)	**
979,39	137,28	0	δ(anel) γ(C6H10)	**
995,68	0,00	4,530535	δ(anel) γ(C6H10)	ζ(N3H12)
998,12	0,00	14,78649	γ(C6H10)	δ(anel) γ(C5H9)
999,01	41,38	10,00432	ζ(N3H12)	ζ(C5H9)/(C6H10)
999,05	0,00	0	γ(C6H10)	γ(C5H9)
1001,93	0,00	14,353	γ(C6H10)/(C5H9)	ζ(N3H12)
1003,56	3,29	0	γ(C6H10)	γ(C5H9)/(N1H11)
1004,86	6,39	0	γ(C6H10)	γ(C5H9)/(N1H11)
1005,88	4,86	0	ζ(N3H12)/(C6H10)	ζ(C5H9)
1093,83	11,49	0	ζ(C5H9)	ζ(N1H11)/(C6H10)
1098,63	0,19	0	γ(C5H9)	γ(N1H11)/(C6H10)
1100,54	0,00	276,7453	γ(C5H9)	γ(N1H11)/(C6H10)
1101,00	0,00	6,661333	γ(C5H9)	γ(N1H11)/(C6H10)
1205,66	6,58	0	v(anel) ζ(C5H9)/(N3H12)	ζ(N1H11)/(C6H10)
1207,15	186,09	0	v(anel) ζ(C5H9)/(N3H12)	ζ(C6H10)
1208,82	0,00	240,8207	v(anel) ζ(C5H9)/(N3H12)	ζ(C6H10)
1210,00	0,00	99,72368	v(anel) ζ(C5H9)/(N3H12)/	ζ(N1H11)/(C6H10)
1236,71	1027,66	0	ζ(C6H10)	ζ(N1H11)/(C5H9)

O espectro Raman do cristal anidro da uracila foi obtido com picos de intensidade na faixa de comprimentos de onda entre 0 e 1000 cm^{-1} , entre 1000 e 2000 cm^{-1} e entre 2000 e 3500 cm^{-1} respectivamente. Iremos agora fazer uma análise do espectro Raman mostrado no gráfico da figura 39 da mesma forma que foi feito no espectro IR da figura 38. Da mesma forma, temos as 141 assinaturas vibracionais características do cristal onde vamos destacar aquelas que mais contribuíram para a formação dos picos Raman. As intensidades de todas as frequências de vibração do espectro Raman podem ser verificadas também nas tabelas 6, 6.1 e 6.2. De acordo com essas tabelas, temos assinaturas vibracionais com intensidades nulas, sendo que os modos normais associados a elas são modos inativos e não influenciam na formação dos picos característicos do espectro Raman do cristal.

De acordo com o primeiro intervalo considerado, 0 a 1000 cm^{-1} , podemos observar de acordo com a tabela 6 que há um pico pronunciado em $84,68\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao primeiro pico do espectro Raman no intervalo considerado e está associado a um modo *wagging* na ligação C2=O7 , $\gamma(\text{C2O7})$. Logo depois, um pico mais acentuado é observado devido a sobreposição das intensidades relativas as frequências $130,13$ e $132,87\text{ cm}^{-1}$ associadas ao modo normal *wagging* atuante nas ligações C4=O8 e C6-H10 , $\gamma(\text{C4O8})/(\text{C6H10})$ respectivamente. Já na região próxima a 500 cm^{-1} , podemos observar uma predominância do modo normal *deformation* atuando no anel pirimidínico, $\delta(\text{anel})$, dando origem ao conjunto de picos nessa região, principalmente nos valores de $529,71$, $546,91$ e $566,99\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Dentro desse intervalo, notamos que a maior intensidade verificada é relacionada ao pico situado no número de onda $782,07\text{ cm}^{-1}$ e devida a forte contribuição do modo normal $\delta(\text{anel})$ atuante no anel da molécula da uracila. Ao final do intervalo considerado, ainda pode ser verificado um pico também devido a uma deformação no anel pirimidínicos que é relacionado ao número de onda $961,33\text{ cm}^{-1}$. Nesse primeiro intervalo de frequências, podemos notar que a maioria dos picos mais intensos do espectro Raman são oriundos da maior presença do modos normais tipo *deformation*, seguidos pela participação do modo normal *wagging* respectivamente.

Para as assinaturas vibracionais verificadas no intervalo de 1000 a 2000 cm^{-1} , verificamos inicialmente a presença do modo normal *wagging* na ligação entre os átomos C5 e H9 , $\gamma(\text{C5H9})$, para o valor de $1100,54\text{ cm}^{-1}$, e em seguida o modo normal *stretching* verificado no anel pirimidínico, $\nu(\text{anel})$, para os valores de $1208,82$ e $1210,00\text{ cm}^{-1}$, verificamos também o modo normal $\zeta(\text{C6H10})$ para os valores $1245,79$ e $1259,60\text{ cm}^{-1}$ e mais a frente, $\zeta(\text{C5H9})/(\text{C6H10})/(\text{N3H12})/(\text{N1H11})$ para os valores de $1377,13$, $1378,86$, $1390,39$,

1450.90, 1457.28, 1508.18 e 1513.65 cm^{-1} respectivamente. Notamos ainda que a partir do valor de 1579.86 cm^{-1} ocorreu o aparecimento do modo normal *scissoring*, β , que é verificado também para os números de onda 1590.97, 1625.16 e 1681.54 cm^{-1} , sendo que o modo normal de vibração mais intenso dentro do respectivo intervalo foi registrado em 1625.16 cm^{-1} , contribuindo, assim, na formação dos picos observados no gráfico do espectro Raman na figura 39.

Por fim, no último intervalo de números de onda, 2000 a 3500 cm^{-1} , temos os picos mais intensos observados no espectro. Dentro dessa faixa de valores, existe uma predominância do modo normal *stretching*, ν , que pode ser observado com mais intensidade nos números de onda 2948.98, 2962.85, 3008.16, 3050.44, 3113.05, 3113.07, 3131.93 e 3138.18 cm^{-1} , sendo que, nesse intervalo, esse modo atua exclusivamente e com forte intensidade nas ligações covalentes dos hidrogênios com os átomos presentes no anel pirimidínico, carbono e nitrogênio, diferentemente do que foi observado nos intervalos anteriores para os estiramentos nas ligações entre os átomos do anel que foram bem menos intensas do que as registradas nesse intervalo de 2000 a 3500 cm^{-1} .

Da mesma forma que no espectro IR, os demais modos normais existentes para os números de onda indicados nas tabelas também compõe os picos assinalados no espectro Raman, porém suas intensidades são menores conforme mostram as tabelas 6, 6.1 e 6.2 e não estão visíveis no gráfico do espectro Raman. É importante lembrar que existem modos que estão registrados nas tabelas de modos normais, mas possuem intensidade nula e são classificados como modos inativos e não contribuem para a formação do espectro característico do cristal.

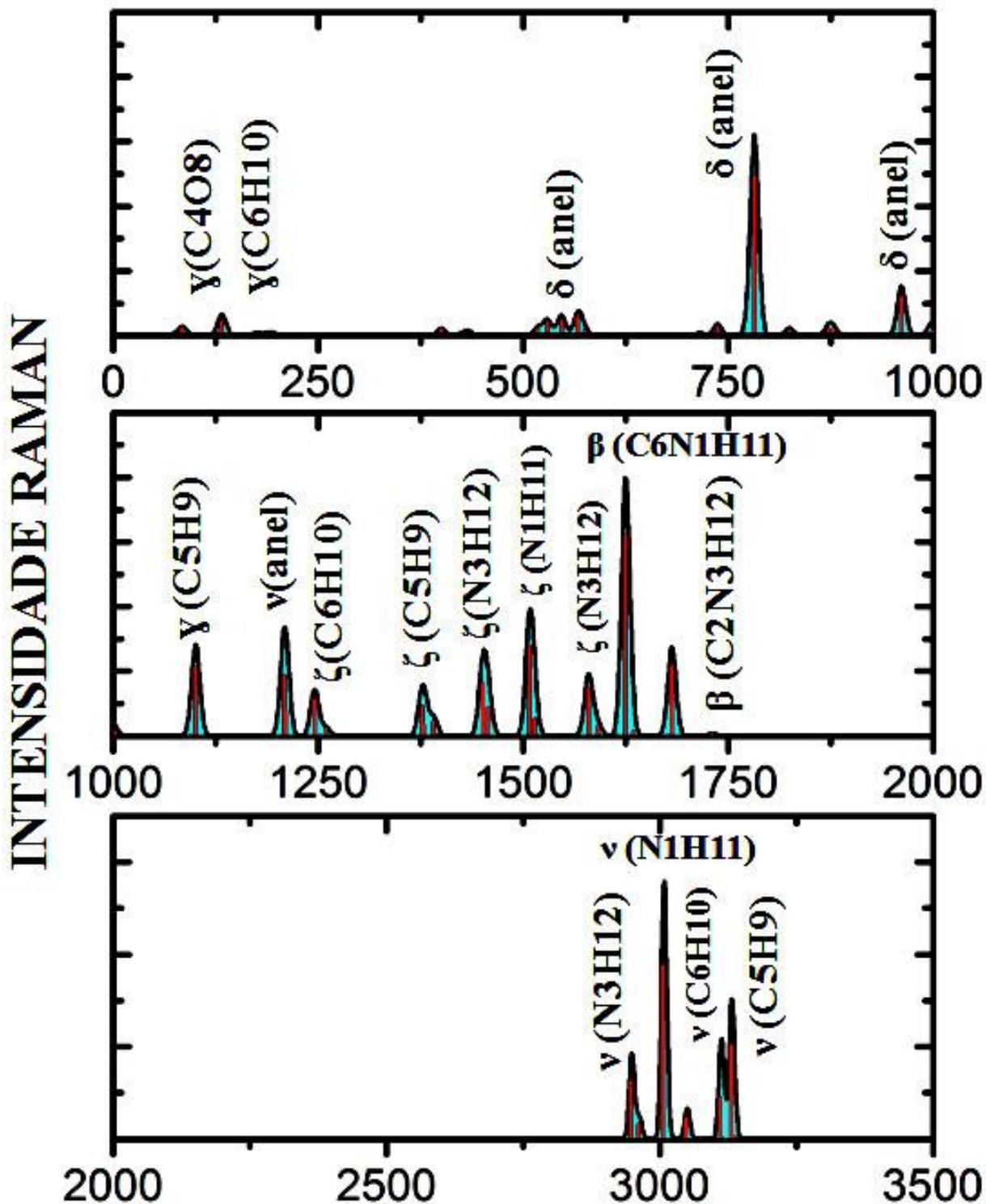


Figura 39: Espectro RAMAN com os picos de vibração que representam as assinaturas vibracionais para os modos normais de vibração do cristal anidro da uracila. Os principais picos estão identificados com os modos que mais contribuem para a sua formação.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Nesta dissertação, foram efetuados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) a partir de dados experimentais do cristal anidro de uma das bases nucleotídicas presentes no RNA, a uracila. Os cálculos foram realizados usando as aproximações LDA e GGA para o funcional da energia de troca e correlação. Um conjunto de ondas planas com pontos de corte em 830, 900 e 1000 eV foi utilizado como base para a expansão dos estados eletrônicos, onde a aproximação do pseudopotencial de norma conservada foi adotada para descrever a interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons nos procedimentos de otimizações geométricas afim de se verificar o comportamento das características estruturais da célula unitária diante da variação da energia de corte.

Com relação aos comprimentos das ligações moleculares, foi observado que o aumento sucessivo na energia de corte não apresentou influência sobre os comprimentos das ligações químicas de modo que o maior valor em módulo verificado para as variações dos comprimentos foi da ordem de um milésimo de angstrom ($1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$) para mais ou para menos, sendo que apenas uma pequena quantidade de ligações apresentou tal variação, enquanto a maiorias delas não apresentou nenhuma alteração em seu valor, principalmente nas medidas obtidas com o formalismo GGA. Foi verificado também que as medidas calculadas nos dois formalismos, LDA e GGA, forneceram valores muito próximos das medidas experimentais para os comprimentos das ligações moleculares presentes na molécula da uracila dentro da célula unitária do cristal. As únicas exceções foram os comprimentos das ligações covalentes de hidrogênios, as quais apresentaram as maiores variações registradas após os cálculos LDA GGA sendo que este último forneceu valores mais próximos dos experimentais. Essa diferença considerável nas ligações covalentes dos átomos de hidrogênios está associada com a precisão da posição destes átomos no cristal, de modo que não decorrem de um problema no cálculo, haja vista a compatibilidade entre os resultados deste trabalho e aqueles referentes aos dados experimentais.

Diferentemente dos comprimentos das ligações atômicas, os ângulos moleculares se mostraram mais sensíveis as variações da energia de corte impostas durante as otimizações

geométricas. Em ambos os formalismos, notamos que as medidas angulares da molécula da uracila sofreram uma série de alterações devido ao aumento da energia de corte. As menores variações em relação aos valores experimentais foram verificadas nos cálculos feitos com o funcional GGA de modo que este forneceu os valores que mais concordaram com as medidas experimentais. O mesmo padrão de comportamento pode ser observado nos parâmetros de rede da célula unitária do cristal anidro da uracila. Da mesma forma, estes se mostraram mais sensíveis as mudanças do valor da energia de corte, sendo que os valores mais próximos das medidas experimentais foram obtidos do cálculos feitos com o uso do funcional GGA.

Após analisar todos os dados obtidos nos cálculos, podemos concluir desse estudo de convergência que as propriedades estruturais analisadas nesse trabalho são independentes do aumento no valor da energia de corte utilizada nas otimizações de geometria do cristal e, por isso, adotamos como valor de referência para a expansão em ondas planas o valor de 830 eV para este parâmetro de cálculo haja vista a sua confiabilidade demonstrada no estudo de convergência e o seu menor custo computacional. Dessa forma, todas as outras propriedades do sistema estudado, eletrônicas e vibracionais, foram calculadas usando a célula unitária do cristal otimizada com o funcional GGA e com energia de corte de 830 eV.

O *gap* de energia do cristal foi estimado a partir de cálculos realizados sobre a estrutura otimizada da célula unitária do cristal anidro da uracila. Com a determinação da estrutura de bandas, o valor para o *gap* principal de energia foi determinado em 3.45 eV numa transição indireta de B \rightarrow E entre as camadas de valência e condução. A presença de *gaps* secundários também foi verificada na região da banda proibida, sendo que estes apresentaram valores bem próximos do valor do *gap* principal diferindo em apenas 0.002, 0.004 e 0.099 eV em transições indiretas de B \rightarrow Z e B \rightarrow D e transição direta de B \rightarrow B respectivamente. Foi verificado também que as camadas de valência e de condução possuem suas características oriundas da forte predominância dos orbitais $2p$ provenientes principalmente dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio conforme foi observado no gráfico da densidade parcial de estados (PDOS). A contribuição dos orbitais $2s$ dos átomos de hidrogênio aparece de forma mais sutil no gráfico da densidade parcial de estados de modo que esses orbitais pouco contribuem na formação das bandas de energia. Com relação aos orbitais $2s$ dos demais átomos, pode-se observar uma contribuição mais acentuada desses orbitais nos estados mais profundos da camada de valência devido aos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. Em fim, após a análise acima das características eletrônicas apresentadas pelo cristal anidro da uracila, podemos classificar o mesmo como um semicondutor indireto de *gap* largo o que o

torna um promissor candidato para aplicações tecnológicas para a fabricação de dispositivos em áreas como a eletrônica e a fotônica.

No estudo das propriedades vibracionais do cristal anidro da uracila foram analisados e discutidos os gráficos IR e Raman obtidos com os cálculos realizados sobre a estrutura otimizada com o funcional GGA com energia de corte de 830 eV e que foi adotada como referência para os demais cálculos realizados no presente trabalho. Da análise do espectro infravermelho (IR) e do conjunto de todos os modos normais de vibração disponíveis nas tabelas 6, 6.1 e 6.2 foi possível identificar aqueles que participam mais ativamente na formação dos picos característicos do espectro do cristal. Foi observado que nos primeiros picos presente no espectro IR, temos um predominância de modos como *wagging* e *rocking*, o que pode ser observado no primeiro intervalo considerado. Já no segundo intervalo verificamos os primeiros sinais da presença do modo *scissoring* contribuindo consideravelmente para os picos do espectro IR. No terceiro intervalo a presença é exclusiva dos modos normais de estiramento, *stretching*, de modo que estes atuam somente nas ligações covalentes de hidrogênios com os átomos do anel pirimidínico, N1-H11, N3-H12, C5-H9 e C6-H10.

Na análise do espectro Raman também foi verificado a presença dos modos normais de vibração do cristal. No gráfico mostrado na figura 40 temos a identificação dos principais picos característicos do cristal de modo que no primeiro intervalo podemos identificar uma contribuição maior do modo normal *deformation* atuante no anel pirimidínico da molécula a uracila. Por outro lado, no segundo intervalo temos a numerosa presença dos modos *rocking* atuando principalmente nas ligações covalentes do hidrogênio e da mesma forma como no espectro IR, ocorre o aparecimento dos modos normais *scissoring*. Em concordância com o espectro infravermelho, IR, temos no terceiro intervalo a forte contribuição dos modos de estiramento, *stretching*, atuando fortemente nas ligações covalentes do hidrogênio.

5.2 Perspectivas futuras

Com a realização deste trabalho foi possível obter os resultados apresentados e também gerar as seguintes perspectivas de trabalho:

- Obtenção dos espectros IR e Raman por meio de medidas experimentais para comparação com os espectros calculados neste trabalho visando um melhor estudo das propriedades vibracionais do cristal anidro da uracila;
- Realização de medidas experimentais para obtenção das propriedades óticas através de medidas experimentais;
- Hidratação dos Cristais: Investigar a hidratação do cristal da uracila e identificar os efeitos das moléculas de água;
- 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.

BIBLIOGRAFIA

1. **Foster, Michael E. and Wong, Bryan M.** Nonempirically Tuned Range-Separated DFT Accurately Predicts Both Fundamental and Excitation Gaps in DNA and RNA Nucleobases. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012, Vol. 8, p. 2682–2687.
2. **Dahm, Ralf.** Friedrich Miescher and the discovery of DNA. *Developmental Biology*. 2004, Vol. v. 278, pp. 274–288.
3. **WATSON, J. D. and CRICK, F. H. C.** Molecular Structure of Nucleic Acids - a Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*. 1953, Vol. 171, pp. 737–738.
4. **COLLINS, F. S. et al.** A vision for the future of genomics research. *Nature*. 2003, Vol. 422, pp. 835–847.
5. **ENERGY, U.S. DEPARTMENT OF.** Human Genome Project. <http://genomics.energy.gov>. [Online] 04/ 15/, 2014.
6. **ÁRIAS, G.** Em 1953 foi descoberta a estrutura do DNA: Etapas de um grande avanço científico. *Documentos online - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. 2004, Vol. 44, pp. 1-38.
7. **Conrad, Nicholas K.** The emerging role of triple helices in RNA biology. *Advanced Review*. 2014, Vol. 5, pp. 15-29.
8. **Rich A, Felsenfeld G.** Formation of a threestranded polynucleotide molecule. *J Am Chem Soc*. 1957, Vol. 59, pp. 2023-2024.
9. **Felsenfeld G, Rich A.** Studies on the formation of two and three-stranded polyribonucleotides. *Biochim Biophys Acta*. 1957, Vol. 1000, pp. 87–98.
10. **sobiologia.** A mensagem do DNA é passada para o RNA. <http://www.sobiologia.com.br/>. [Online] 05/ 13/, 2014.
11. **Sponer, J., Leszczynski, J. and 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*. 1996, Vol. v. 100, pp. 5590-5596.
12. **FELICE, R. D. et al.** Ab initio study of model guanine assemblies: The role of pi-pi coupling and band transport. *Physical Review B*. 2001, Vol. 65, p. 045104.
13. **SPONER, J., RILEY, K. E. and HOBZA, P.** Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008, Vol. 10, pp. 2595-2610.
14. **LADIK, J., BENDE, A. and 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*. 2008, Vol. 128, p. 105101.

15. **CZYNIKOWSKA, 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*. 2009, Vol. 15, pp. 615-622.
16. **CALZOLARI, A., FELICE, R. D. and MOLINARI, E.** Electronic properties of guanine based nanowires. *Solid State Communications*. 2004, Vol. 131, pp. 557-564.
17. **ROBERTAZZI, A. and PLATTS, J. A.** Gas-phase DNA oligonucleotide structures. A QM/MM and atoms in molecules study. *Journal of Physical Chemistry A*. 2006, Vol. 110, pp. 3992-4000.
18. **COOPER, V. R. et al.** *Journal of the American Chemical Society*. 2008, Vol. 130, pp. 1304-1308.
19. **SADOWSKA-ALEKSIEJEW, A., RAK, J. and VOITYUK, A. A.** Effects of intra base pairs flexibility on hole transfer coupling in DNA. *Chemical Physics Letters*. 2006, Vol. 429, pp. 546-550.
20. **MO, Y. R.** Probing the nature of hydrogen bonds in DNA base pairs. *Journal of Molecular Modeling*. 2006, Vol. 12, pp. 665-672.
21. **GERVASIO, F. L., CARLONI, P. and PARRINELLO, M.** Electronic structure of wet DNA. *Physical Review Letters*. 2002, Vol. 89, p. 108102.
22. **HUBSCH, A. et al.** Optical conductivity of wet DNA. *Physical Review Letters*. 2005, Vol. 94, p. 178102.
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*. 2003, Vol. 107, pp. 3525-3537.
24. **KABELAC, M. and HOBZA, P.** Hydration and stability of nucleic acid bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007, Vol. 9, pp. 903-917.
25. **ORTMANN, F., HANNEWALD, K. and BECHSTEDT, F.** Guanine crystals: A first principles study. *Journal of Physical Chemistry B*. 2008, Vol. 112, pp. 1540-1548.
26. —. Charge Transport in Guanine-Based Materials. *Journal of Physical Chemistry B*. 2009, Vol. 113, pp. 7367-7371.
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*. 2005, Vol. 242, pp. 3047-3052.
28. **GUILLE, K. and CLEGG, W.** Anhydrous guanine: a synchrotron study. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*. 2006, Vol. 62, pp. 515-517.
29. **MAHAPATRA, S. et al.** Anhydrous adenine: Crystallization, structure, and correlation with other nucleobases. *Crystal Growth & Design*. 2008, Vol. 8, pp. 1223-1225.
30. **MCCLURE, R. J. and CRAVEN, B. M.** New Investigations of Cytosine and Its Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. 1973, Vol. 29, pp. 1234-1238.
31. **BARKER, D. L. and MARSH, R. E.** Crystal Structure of Cytosine. *Acta Crystallographica*. 1964, Vol. 17, pp. 1581-1587.

32. **OZEKI, K., SAKABE, N. and TANAKA, J.** Crystal Structure of Thymine. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969, Vol. 25, pp. 1038–1045.
33. **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*. 1999, Vol. 53, pp. 57-68.
34. **Gilpin, V. and McCrone, W. C.** Crystallographic data: uracil (2, 6-dioxypyrimidine). *Analyt. Chem.* 1950, Vol. 22, p. 368.
35. **FURBERG, S., HORDVIK, A. and TAUGBOL, K.** X-Ray Crystallographic Data on Some Nucleic Acid Components. *Acta Chemica Scandinavica*. 1956, Vol. 10, pp. 135-136.
36. **GERDIL, R.** Crystal Structure Of Thymine Monohydrate. *Acta Crystallographica*. 1961, Vol. 14, p. 333.
37. **JEFFREY, G. A. and KINOSHITA, Y.** Crystal Structure of Cytosine Monohydrate. *Acta Crystallographica*. 1963, Vol. 16, p. 20.
38. **THEWALT, U., BUGG, C. E. and MARSH, R. E.** Crystal Structure of Guanine Monohydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1971, Vol. 27, pp. 2358-2363.
39. **MAHAN, G. D.** *Many-particle physics*. New York : Plenum Press, 1981.
40. **MAHAPATRA, S., VENUGOPALA, K. N. and ROW, T. N. G.** A Device to Crystallize Organic Solids: Structure of Ciprofloxacin, Midazolam, and Ofloxacin as Targets Crystal Growth & Design. 2010, Vol. 10, pp. 1866–1870.
41. **Parry, G. S.** The Crystal Structure of Uracil. *Acta Cryst.* 1954, Vol. 7, pp. 313-320.
42. **Stewart, Robert F.** Redetermination of the crystal structure of uracil. *Acta. Cryst.* 1967, Vol. 23, pp. 1102-1105.
43. **(INEO), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica.** <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/>. *A importância da eletrônica orgânica*. [Online] [Cited: 06 20, 2014.]
44. **Roberto A. S. Luz, Rodrigo M. Iost, Frank N. Crespilho.** Nanomaterials for Biosensors and Implantable Biodevices. *Nanobioelectrochemistry*. 2013, pp. 27-48.
45. **Mark, J.E.** *Polymer Data Handbook*. New York : Oxford University Press, 1999.
46. **Lopes, E.M., et al.** Electrical characterization of poly(amide-imide) for application in organic field effect devices. *Organic Electronics*. 2012, Vol. 13, pp. 2109–2117.
47. **Felice, R. Di, et al.** Ab-initio study of model guanosine assemblies: The role of pi-pi coupling and band transport. *Phys. Rev. B*. 2002, Vol. 65.
48. **Galvão, Tiago L. P., et al.** Is Uracil Aromatic? The Enthalpies of Hydrogenation in the Gaseous and Crystalline Phases, and in Aqueous Solution, as Tools to Obtain an Answer. *J. Phys. Chem. A*. 2013, Vol. 117, p. 5826–5836.

49. **G., Sun and Nicklaus, M. C.** Natural resonance structures and aromaticity of the nucleobases. *Theor. Chem. Acc.* 2007, Vol. 117, pp. 323-332.
50. **Cyranski, M. K., et al.** On the Aromatic Character of the Heterocyclic Bases of DNA and RNA. *J. Org. Chem.* 2003, Vol. 68, p. 8607–8613.
51. **Alparone, A.** Linear and nonlinear optical properties of nucleic acid bases. *Chemical Physics.* 2013, Vol. 410, pp. 90-98.
52. **Zhong, X., et al.** Interaction of nucleobases with silicon nanowires: A first-principles study. *Chemical Physics Letters.* 2012, Vol. 553, pp. 55–58.
53. **José, M.S. and al, et.** The SIESTA Method for ab Initio Order-N Materials Simulation. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002, Vol. 14, p. 2745.
54. **Mahmoud Mirzaei, Saeedeh Ravi, Mohammad Yousefi.** Modifying a graphene layer by a thymine or a uracil nucleobase: DFT studies. *Superlattices and Microstructures.* 2012, Vol. 52, pp. 306–311.
55. **M.J. Frisch, et al.** *GAUSSIAN 98.* Pittsburgh,, PA : s.n., 1998. Gaussian, Inc.
56. **J. LIPKOWSKI, et al.** MOLECULAR ADSORPTION AT METAL-ELECTRODES. *Electrochimica Acta* . 1994, Vol. 39, pp. 1045 - 1056.
57. **M. Weber, F.C. Nart.** On the adsorption of ionic phosphate species on Au(111)—an in situ FTIR study. *Electrochimica Acta.* 1996, Vol. 41, pp. 653–659.
58. **N.J. Tao, J.A. DeRose, S.M. Lindsay.** Self-assembly of molecular superstructures studied by in situ scanning tunneling microscopy: DNA bases on Au(111). *J. Phys. Chem.* 1993, Vol. 97, pp. 910-919.
59. **Cunha F., Sá E., Nart F.** In situ STM study of the adsorption of halogen derivatives of uracil on Au (111). *Surface Science Letters.* 2001, Vol. 480, pp. 383-388.
60. **Dedíková, Pavlína, et al.** CCSD(T) calculations of the electron affinity of the uracil molecule. *Chemical Physics Letters.* 2009, Vol. 481, pp. 107–111.
61. **Boudaiffa, B., et al.** Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons. *Science.* 2000, Vol. 287, p. 1658.
62. **Caron, L., et al.** Diffraction in low-energy electron scattering from DNA: Bridging gas-phase and solid-state theory. *PHYSICAL REVIEW A.* 2008, Vol. 78, p. 042710.
63. **Simons, J.** Molecular Anions. *J. Phys. Chem. A.* 2008, Vol. 112, p. 6401.
64. **R.A. Bachorz, W. Klopper, M. Gutowski.** Coupled-cluster and explicitly correlated perturbation-theory calculations of the uracil anion. *J. Chem. Phys.* 2007, Vol. 126, p. 085101.
65. **Frey, Jann A., et al.** Isomers of the Uracil Dimer: An ab Initio Benchmark Study. *J. Phys. Chem. B.* 2007, Vol. 111, pp. 3534-3542.

66. **Payne, M. C., et al.** Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*. 1992, Vol. v. 64, pp. 1045-1097.
67. **Szabo, A. and Ostlund, N. S.** *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1ª Edição. New York : Dove Publications, 1996.
68. **SCHIFF, L. I.** *Quantum Mechanics*. New York : McGraw-Hill Book Company, 1949.
69. **LEVINE, I. N.** *Quantum Chemistry*. New Jersey : Prentice Hall, 2000.
70. **HELGAKE, T., JØRGENSEN, P. and OLSEN, J.** *Molecular Electronic Structure Theory*. Chichester : John Wiley & Sons LTD, 2002.
71. **MARTIN, R. M.** *Electronic Structure - Basic Theory and Methods*. Cambridge : Cambridge University Press, 2004.
72. **KOCH, W. and HOLTHAUSEN, M. C.** *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim : Wiley - VCH, 2002.
73. **Atkins, P. W. and R.S.Friedman.** *Molecular Quantum Mechanics*. 3ª Edição. Oxford : Oxford University Press, 1996.
74. **Thomas, L. H.** The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1927, Vol. 23, pp. 542–548.
75. **Fermi, Enrico.** Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*. 1927, Vol. 6, pp. 602–607.
76. **Phillips, James C. and Kleinman, Leonard.** New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*. 1959, Vol. 116, pp. 287-294.
77. **Vanderbilt, David.** Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*. 1990, Vol. 41, pp. 7892–7895.
78. **Hohenberg, P. and Kohn, W.** Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, Vol. 136, pp. 864-871.
79. **Griffiths, D. J.** *Mecânica Quântica*. 2ª Edição. São Paulo : Pearson, 2011.
80. **C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe.** *Quantum Mechanics*. 1ª Edição. Paris : John Wiley, 1977. Vol. 1.
81. **Patrick, Graham L.** *An introduction to Medicinal Chemistry*. 3ª Edição. New York : Oxford University Press, 2009.
82. **Callister, W. D.** *Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma Introdução*. 5ª Edição. Salt Lake : LTC, 1999.
83. **Kittel, Charles.** *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8ª edição. Rio de Janeiro : LTC, 2006.

84. **D., Segall M. and al, et.** First- principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, Vol. 14, p. 2717.
85. **Kohn, W. and Sham, L. J.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review Letters*. 1965, Vol. 140, p. 1133.
86. **Hamann, D. R., Schluter, M. and Chiang, C.** Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 1979, Vol. 43, pp. 1494-1497 .
87. **Matta, C. F.** *Quantum Biochemistry: Electronic Structure and Biological Activity*. 1ª Edição. Weinheim : Wiley-VCH, 2010. Vol. 1.
88. **Pfrommer, B. G., et al.** Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* 1997, Vol. 131, pp. 133-140 .
89. **Jr., F. F. Maia, et al.** Anhydrous crystals of DNA bases are wide gap semiconductors. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*. 2011, Vol. 134, pp. 1-9.
90. **Palafox, M. Alcolea, et al.** FT-IR, FT-Raman spectra, density functional computations of the vibrational spectra and molecular geometry of biomolecule 5-aminouracil. *Chemical Physics*. 2007, Vol. 340, pp. 17-31.
91. **Singh, J. S.** FT-IR and Raman spectra, ab initio and density functional computations of the vibrational spectra, molecular geometries and atomic charges of uracil and 5-halogenated uracils (5-X-uracils; X = F, Cl, Br, I). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, Vol. v. 117, pp. 502–518.
92. **Universitário, Mundo.** Bioquímica- Aula 05 - Os nucleotídeos. <http://aulasuniversitarias.blogspot.com.br/2013/10/bioquimica-aula-05-os-nucleotideos>. [Online] 05/ 15/, 2014.
93. **K. OZEKI, N. SAKABE AND J. TANAKA.** The Crystal Structure of Thymine. *Acta Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969, Vol. 25, pp. 1038-1045.
94. **Pinheiro, C. and Rebelo, D.** A Ciência do Momento. http://acienciadomomento.blogspot.com.br/2012/03/biomoleculas_23.html. [Online] [Cited: /06 15, /2014.]
95. **Lopes, R. Pedro, et al.** Guanine: A Combined Study Using Vibrational Spectroscopy and Theoretical Methods. *Spectroscopy: An International Journal*. 2012, Vol. 27, pp. 273–292.
96. **Mahapatra, Sudarshan, et al.** Anhydrous Adenine: Crystallization, Structure, and Correlation with Other Nucleobases. *Crystal Growth & Design*. 2008, Vol. 8, pp. 1223–1225.
97. **Rastogi, V. K., et al.** FT-IR and FT-Raman spectra, ab initio and density functional computations of the vibrational spectra, molecular geometry, atomic charges and some molecular properties of the biomolecule 5-iodouracil. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2010, Vol. 940, pp. 29-44.