

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-graduação em Física**

Lucas Gustavo Gonçalves Pimenta

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO TAUTOMERISMO EM  
CRISTAIS DE COMPLEXOS DE COBALTO; ESTRUTURA E  
ESTABILIDADE DE LNAs (DNAs MODIFICADOS)**

Belo Horizonte  
2020

Lucas Gustavo Gonçalves Pimenta

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO TAUTOMERISMO EM  
CRISTAIS DE COMPLEXOS DE COBALTO; ESTRUTURA E  
ESTABILIDADE DE LNAs (DNAs MODIFICADOS)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Silva  
Alexandre

Belo Horizonte  
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P644e Pimenta, Lucas Gustavo Gonçalves.  
Estudo da estrutura eletrônica do tautomerismo em cristais de complexos de cobalto; estrutura e estabilidade de LNAs (DNAs modificados) / Lucas Gustavo Gonçalves Pimenta. – 2020.  
81f., enc. : il.

Orientadora: Simone Silva Alexandre.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 71-74.

1. Tautomeria. 2. Cobalto. 3. DNA. 4. Estrutura Eletrônica.  
I. Título. II. Alexandre, Simone Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 649ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR LUCAS GUSTAVO GONÇALVES PIMENTA**, orientado pela professora Simone Silva Alexandre para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 14:00 horas de vinte e três de outubro de 2020, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Simone Silva Alexandre** (Orientadora - Departamento de Física/UFMG), **Carlos Basílio Pinheiro** (Departamento de Física/UFMG) e **Gerald Weber** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **LUCAS GUSTAVO GONÇALVES PIMENTA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Estudo da Estrutura Eletrônica do Tautomerismo em Cristais de Complexos de Cobalto; Estrutura e Estabilidade de LNAs (DNAs modificados)”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 23 de outubro de 2020.

Profa. Simone Silva Alexandre  
Orientadora do estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Carlos Basílio Pinheiro  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Gerald Weber  
Departamento de Física/UFMG

#### Candidato



Documento assinado eletronicamente por **Gerald Weber, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2020, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Ernesto Schiavinatti Tavares, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2020, às 22:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Basilio Pinheiro, Diretor(a) de divisão**, em 29/10/2020, às 09:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Simone Silva Alexandre, Membro**, em 03/11/2020, às 17:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Gustavo Gonçalves Pimenta, Usuário Externo**, em 09/12/2020, às 10:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0337457** e o código CRC **C401B59E**.

---

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais Tarcísio Gustavo Pimenta e Derli das Graças Gonçalves Pimenta por tudo.

Agradeço meu irmão Tiago Gustavo Pimenta e minha irmã Cristina Gonçalves Pimenta pelo apoio que me deram em vários momentos.

Agradeço minha orientadora Simone Silva Alexandre pela oportunidade de aprendizado que por ela me foi concedida, todo o conhecimento comigo compartilhado, confiança depositada e paciência com que me orientou durante este trabalho.

Agradeço aos professores Luiz Cláudio de Carvalho, Gerald Weber, Carlos Basílio Pinheiro e orientandas Ludmila Leroy, Pâmella Miranda de Moura e Izabela Ferreira da Silva pela participação no projeto e pelas discussões durante este trabalho com as quais eu aprendi tanto.

Agradeço aos professores Walber Hugo de Brito e Ricardo Wagner Nunes pelas discussões durante o projeto que contribuíram para meu melhor entendimento sobre a Física envolvida.

Agradeço ao grupo Sistemas de Muitos Corpos Fortemente Correlacionados pelas reuniões e discussões sobre os mais variados e interessantes projetos expostos nas apresentações semanais que tornaram a rotina no departamento muito mais interessante. Também devo mencionar que foi através deste grupo que tive acesso aos recursos computacionais sem os quais os resultados deste trabalho não seriam obtidos.

Agradeço ao Grupo de Estrutura Eletrônica pelo empenho em manter e disponibilizar seus recursos computacionais durante o projeto.

Agradeço aos meus colegas do laboratório, pela iniciação nas questões técnicas envolvendo os softwares utilizados no projeto, agradeço principalmente ao Néstor Javier Fajardo Reina pelas conversas importantes e legais sobre Física.

Agradeço aos demais trabalhadores que mantêm a UFMG e em particular o departamento de Física funcionando, principalmente a equipe da secretaria da pós-graduação que sempre ajudaram com uma competência incrível a resolver os problemas burocráticos que fazem parte da vida acadêmica.

Agradeço aos meus amigos Douglas dos Santos Ribeiro e Rafael Battistella Nadas pela feliz convivência na sala 3064-G5.

Agradeço aos irmãos e camaradas do Dragão de Garagem, Joison Luis Pereira Alves, Jorge Luis Alves Junior e Vinícios Cesário de Faria com os quais tenho tido e espero

continuar tendo o privilégio de conviver durante muitos anos.

Não posso deixar de agradecer também os amigos que deixei em São Paulo e que foram muito importantes na construção do caminho que me trouxe até aqui: Naim Elias Comar, Caio Medonça Pimentel, Nikolas Shildberg, Rodrigo Frausino, Douglas Gomes, Moisés Medeiros, André Araújo, Marcus Lemes, Felipe Sampaio, William Santos, Rudá Pereira, Fábio, Eduardo, Diego, André, Bruno, Bassiro, Luiz, Cristiane, Catherine, Julio César.

Por fim agradeço ao CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico por financiar a minha participação neste trabalho.

*"If our small minds, for some convenience,  
divide this glass of wine, this universe,  
into parts — physics, biology, geology,  
astronomy, psychology, and so on —  
remember that nature does not know  
it!"*

*(Richard Phillips Feynman)*



# Resumo

Neste trabalho usamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no estudo de dois sistemas diferentes. No primeiro, abordamos o tautomerismo de valência em cristais de complexos de cobalto com dois ou quatro átomos de cobalto por célula unitária. Calculamos a densidade eletrônica de estruturas determinadas por raios X em diferentes temperaturas, usando três diferentes funcionais de troca e correlação (GGA -PBE, VDW e LDA). Analisamos isosuperfícies de densidade de carga, densidade de estados projetados com polarização de spin (PDOS) e transferência de carga intramolecular pelos métodos de Hirshfeld e Voronoi. Verificamos que o funcional LDA é o que melhor descreve os resultados experimentais. Também descobrimos que dependendo da vizinhança dos sítios de cobalto, metade dos átomos de cobalto e os átomos circundantes experimentam um aumento em seus momentos magnéticos, conforme a temperatura varia. Nossos cálculos de susceptibilidade magnética indicam uma transição de fase magnética com uma temperatura crítica e um perfil geral da curva de susceptibilidade versus temperatura em excelente acordo com os resultados experimentais. A fim de compreender melhor a transferência de carga nesses sistemas, e dadas as limitações conhecidas dos funcionais acima e dos métodos de partição de carga em sólidos com ligação covalente, empregamos um funcional DFT+U em um sistema que consiste em uma única molécula isolada, que resultou em uma descrição de transferência de carga que é consistente com os resultados da literatura experimental. Nossos cálculos DFT+U fornecem uma janela de valores do parâmetro U que acreditamos servir como um guia para cálculos DFT+U nesses sistemas.

No segundo sistema estudado, partindo de estruturas relaxadas por DFT obtidas neste estudo, analisamos energias de formação, *puckering* e *stacking* de sistemas LNA (*Locked Nucleic Acid*), que resultam da ligação do DNA a uma molécula de oximetileno, a fim de gerar informações sobre a influência na estabilidade da adição de um radical de oximetileno em sequências específicas de duplex-DNA. Os resultados mostraram que entre as seis sequências de LNA estudadas, duas são mais estáveis em sua forma LNA do que em sua forma DNA canônico. Em particular, uma das sequências apresentou grande variação no *stacking* e na estrutura química, ao complexar com o radical oximetileno. Os valores de *puckering* dos nucleotídeos modificados mostraram-se próximos aos resultados experimentais, exceto para uma das seis estruturas estudadas. Mudanças simples, como modificações nas terminações do oligômero para a mesma sequência de LNA (por exemplo, mudanças nas terminações 3' e 5') produziram grandes variações nos parâmetros analisados.

**Palavras-chave:** Teoria do Funcional da Densidade, DFT, Complexos de Cobalto, Tautomerismo de Valência, DNA, LNA, Estabilidade.

# Abstract

In this work we use the Density Functional Theory (DFT) in the study of two different systems. In the first one, we approach valence tautomerism in crystals of cobalt complexes with two or four cobalt atoms in the unit cell, by calculating the electronic density of structures determined by X-ray at different temperatures, using three different exchange and correlation functionals (GGA-PBE, VDW and LDA). We analyzed charge-density isosurfaces, spin-polarized projected density of states (PDOS) and intramolecular charge transfer by the Hirshfeld and Voronoi methods. We found that the LDA functional is the one that best describes the experimental results. We also found that depending on the neighborhood of the cobalt sites, half of the cobalt atoms and surrounding atoms experience an increase in their magnetic moments, as the temperature is varied. Our magnetic susceptibility calculations indicate a magnetic phase transition with a critical temperature and the overall profile of the susceptibility versus temperature curve in excellent agreement with the experimental results. In order to better understand charge transfer in these systems, and given the known limitations of the above functionals and of the charge-partition methods in solids with covalent bonding, we employed a DFT+U functional in a system consisting of a single molecule isolated, which resulted in a description of charge transfer that is consistent with results from the experimental literature. Our DFT+U calculations provide a window of values of the U parameter that we believe may serve as a guide to DFT+U calculations in these systems.

In the second system studied, starting from DFT-relaxed structures obtained in this study, we analyzed binding energies, puckering and stacking of LNA (Locked Acid Nucleic) systems, that result from DNA bound to an oxymethylene molecule, in order to generate information about the influence on the stability of the addition of an OX radical on specific duplex-DNA sequences. The results showed that among the six LNA sequences studied, two are more stable in their LNA form than in their canonical DNA form. In particular, one of the sequences displayed a great variation in stacking and chemical structure, upon complexing with the oxymethylene radical. The puckering values of modified nucleotides showed to be close to experimental results, except for one of the six structures studied. Simple changes like modifications of the oligomer terminations for the same LNA sequence (e.g., changes in the 3' and 5' terminations) produced large variations in the parameters analyzed.

**Keywords:** Density Functional Theory, DFT, Cobalt Complexes, Valence Tautomerism, DNA, LNA, Stability.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>14</b>
2.1	Teoria do Funcional da Densidade - DFT	14
2.2	Teoremas da DFT	14
2.3	O Ansatz de Kohn-Sham	17
2.4	Funcionais LDA, GGA e VDW	21
2.4.1	Aproximação Local da Densidade - LDA	21
2.4.2	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA	23
2.4.3	Funcional van der Waals - VDW	24
2.5	DFT+U	24
2.6	Densidade Projetada de Estados Separada por Spin	25
2.7	Momento Magnético do Spin	26
2.8	Análise de Cargas	28
2.8.1	Hirshfeld	29
2.8.2	Voronoi	30
<b>3</b>	<b>CRISTAIS DE COMPLEXO DE COBALTO</b>	<b>31</b>
3.1	Tautomerismo de Valência em Complexos de Cobalto	32
3.2	Objetivo	36
3.3	Resultados	37
3.3.1	Funcional	37
3.3.2	Estrutura de bandas	38
3.3.3	Densidade Eletrônica no Espaço Real	41
3.3.4	Densidade de Estados Projetada Separada por Spin - PDOS	42
3.3.5	Susceptibilidade Magnética	47
3.3.6	Análise de Cargas	48
3.4	Considerações Sobre Resultados	51
<b>4</b>	<b>ESTRUTURA E ESTABILIDADE DE LNA'S (DNA'S MODIFICADOS)</b>	<b>52</b>
4.1	Estabilidade DNA-LNA	53
4.1.1	<i>Puckering</i>	53
4.1.2	<i>Stacking</i>	56
4.1.3	Energia de Formação	57
4.2	Objetivos	58

4.3	<b>Metodologia</b> . . . . .	<b>58</b>
4.4	<b>Resultados</b> . . . . .	<b>60</b>
4.4.1	<i>Stacking</i> . . . . .	60
4.4.2	<i>Puckering</i> . . . . .	65
4.4.3	Energia de Formação . . . . .	67
4.5	<b>Considerações Sobre Resultados</b> . . . . .	<b>69</b>
5	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>71</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICE A – DENSIDADE ELETRÔNICA NO ESPAÇO REAL</b>	<b>76</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>77</b>
	<b>ANEXO A – THE SIGNATURE OF THE VALENCE TAUTOMERISM IN STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF CO(SQ)(CAT)PY<sub>2</sub> CRYSTALS</b> . . . . .	<b>78</b>

# 1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma das mais bem sucedidas formas de aplicações da mecânica quântica no estudo da matéria. A DFT pode ser utilizada para nos fornecer uma enorme quantidade de informação sobre sistemas moleculares no estado fundamental: distribuição da densidade eletrônica, momentos magnéticos, comprimentos e ângulos de ligações, energias totais, gaps de energia entre outras propriedades [1] [2].

A formulação moderna da DFT surgiu em 1964 nos trabalhos de Pierre C. Hohenberg e Walter Kohn e em 1965 com os trabalhos de Walter Kohn e Lu Jeu Sham, desde então a DFT se tornou a base para muitos dos métodos atuais de tratamento de elétrons em átomos, moléculas e matéria condensada [3].

Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade para estudar dois diferentes sistemas, o primeiro deles trata-se de Cristais de Complexos de Cobalto.

Um complexo de cobalto é um tipo de complexo de metal de transição, uma molécula contendo um ou mais centros metálicos presos a um certo número de ligantes, estes últimos podem ser átomos, fragmentos moleculares ou moléculas. Este tipo de estrutura pode apresentar variações em suas propriedades magnéticas induzidas por estímulos externos como alterações na temperatura, luminosidade e pressão. As variações nas propriedades magnéticas podem estar associadas ao fenômeno conhecido como tautomerismo de valência (TV) que envolve a transferência intramolecular de cargas entre ligantes e centro metálico acompanhada de uma variação no spin do sistema [4] [5] [6] [7].

O estudo deste tipo de material não só se justifica pela oportunidade de melhor compreendermos a física envolvida mas também pelas possíveis aplicações. Materiais que exibem tautomerismo de valência induzido por parâmetros externos controláveis podem servir de base para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como por exemplo sensores, mostradores de imagem, armazenadores e processadores de informação [8] [9].

As propriedades magnéticas associadas ao tautomerismo de valência podem ser evidenciadas através de medidas de susceptibilidade magnética e EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) enquanto que a transferência de cargas é geralmente inferida com base em alterações estruturais da molécula medidas por raios X. Trabalhos recentes sobre os cristais de complexo de cobalto abordados neste projeto foram capazes de mostrar como a variação da temperatura altera suas propriedades magnéticas e estruturais.

Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para visualizar alterações no spin e na disposição espacial da densidade de cargas destes cristais em diferentes temperaturas com base em estruturas determinadas por raios X com a finalidade de melhor

entendermos o que se passa com este material durante a variação da temperatura em um intervalo de 100K a 290K.

O segundo sistema abordado neste trabalho consiste em moléculas de DNA modificadas (LNA's). Em 1978 Paul Zamecnik e Mary Stephenson coibiram a replicação de um vírus em cultura celular pela inibição de RNA viral utilizando oligonucleotídeos (ONs) específicos, este trabalho deu origem a uma busca pelo entendimento sobre a síntese de ONs que possuíssem as propriedades necessárias para aplicações práticas deste resultado. Entre estas propriedades estão uma alta afinidade pela sequência complementar, alta especificidade, resistência a enzimas, baixa toxicidade e estabilidade. Quase vinte anos depois o LNA (sigla do inglês Locked Nucleic Acid) foi descoberto [10].

É grande o potencial para as diversas aplicações de LNA's, encontramos exemplos disso em estudos sobre o desenvolvimento de terapias antisense (AS) onde se faz uso dos ONs modificados na regulação da atividade de RNA's mensageiros, meios de diagnósticos onde sequências de DNA modificadas funcionam como sensores e aumento da eficiência da PCR (reação em cadeia da polimerase) para uso em amostras forenses [10] [11].

O LNA é um nucleotídeo modificado que resulta de uma alteração simples do ponto de vista químico na molécula de DNA ou RNA mas é capaz de introduzir considerável estabilidade a dupla fita (duplex) de ácido nucleico. Uma forma de medir a estabilidade de uma duplex é através da temperatura de melting ( $T_m$  - temperatura de fusão), no caso de um DNA duplex por exemplo, a  $T_m$  é a temperatura na qual a amostra ao passar por um processo de aquecimento tem metade das moléculas desnaturadas, dito de outra maneira a  $T_m$  é a temperatura na qual o par de fitas é separado em 50% das estruturas duplex contidas na amostra [12].

A adição de LNA em uma estrutura duplex pode aumentar a  $T_m$  de  $5^\circ C$  a  $7^\circ C$  por nucleotídeo modificado em DNAs ou RNAs. Modificações de outro tipo combinadas com LNA em uma mesma estrutura podem produzir um aumento de  $9^\circ C$  a  $10^\circ C$  na  $T_m$  [10] [13].

Para um desenvolvimento de tecnologias baseadas em LNA's é interessante saber como cada tipo de sequência de nucleotídeos tem sua estabilidade influenciada pelo LNA.

Devido à grande variedade de sequências possíveis, torna-se interessante a investigação de diferentes sequências por métodos teóricos já bem estabelecidos de modo que possamos selecionar entre estas sequências aquelas que possuem propriedades adequadas para determinadas aplicações, para que então em uma etapa posterior possam ser sintetizadas e estudadas em laboratório. Além disso, investigações deste tipo geram resultados que podem ser utilizados na comparação com resultados de novos métodos teóricos ainda em desenvolvimento. Neste projeto fornecemos resultados obtidos através da DFT para DNAs modificados com LNAs sobre alterações em suas estruturas e estabilidade.

## 2 Fundamentos Teóricos

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

O princípio fundamental da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês Density Functional Theory) é aquele que afirma que qualquer propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser visto como um funcional da densidade de partículas do sistema no estado fundamental [3]. A DFT é atraente por permitir que problemas de muitos corpos envolvendo funções de onda com  $3N$  coordenadas seja reduzido a problemas envolvendo o funcional de uma densidade eletrônica de apenas três coordenadas. A prova da existência deste funcional foi apresentada em 1964 em um trabalho realizado pelos físicos Pierre C. Hohenberg e Walter Kohn. Em 1965 Walter Kohn e Lu Jeu Sham elaboraram um meio de por em prática a DFT através daquilo que ficou conhecido com o Ansatz<sup>1</sup> de Kohn-Sham. Ainda em 1965 o trabalho de Kohn-Sham foi estendido por Mermin para temperaturas finitas de *ensemble* canônico e grande canônico.

A formulação de Hohenberg-Kohn se aplica a qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo  $V(\vec{r})_{ext}$  incluindo qualquer problema de elétrons e núcleos fixos.

### 2.2 Teoremas da DFT

Os teoremas sobre os quais a DFT é construída foram primeiramente provados por Hohenberg e Kohn. As provas que seguem foram baseadas naquelas que se encontram nas referências [3] [1].

O hamiltoniano de um sistema constituído por elétrons interagentes em um potencial gerado por núcleos fixos<sup>2</sup>, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.1)$$

Ou

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{ext} + V_{int} + E_{II} \quad (2.2)$$

<sup>1</sup> Ansatz é uma palavra alemã e no contexto da Física é usada para se referir a um chute inicial para a solução de um problema.

<sup>2</sup> Ao estabelecermos que os núcleos de nosso sistema estão fixos, fazemos uso da aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta aproximação consideramos nula a energia cinética dos núcleos devido a grande diferença de massa e velocidade entre núcleos e elétrons.

Onde:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$V_{ext} = \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.4)$$

$$V_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

São respectivamente os operadores energia cinética dos elétrons, potencial criado pelos núcleos fixos e sentido pelos elétrons, potencial de interação elétron-elétron, energia devido a interação núcleos-núcleo. Aqui  $V_{int}$  é uma interação do tipo Coulomb, mas diferentes tipos de interações são permitidos [1]. O valor esperado da energia  $E$  do sistema é dado por:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + V_{int} | \psi \rangle + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II} \quad (2.7)$$

Onde  $\langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle$  foi escrito em termos da densidade eletrônica pela definição dada no eletromagnetismo.

- **TEOREMA I:** Para todo sistema de partículas interagentes em um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , o potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  é determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade de partículas correspondente ao estado fundamental do sistema,  $n_0(\vec{r})$ .

**PROVA:** Suponha dois sistemas os quais são descritos por hamiltonianos  $H^1$  e  $H^2$  idênticos, exceto pelos potenciais externos que são diferentes  $V_{ext}^1(\vec{r})$  e  $V_{ext}^2(\vec{r})$ . Suponhamos também, que por hipótese ambos os sistemas possuam uma mesma densidade eletrônica no estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ . Se  $\Psi_0^1$  e  $\Psi_0^2$  são as respectivas funções de onda no estado fundamental de cada um dos dois sistemas, como os sistemas são diferentes segue então a seguinte desigualdade:

$$E^1 = \langle \Psi_0^1 | H^1 | \Psi_0^1 \rangle < \langle \Psi_0^2 | H^1 | \Psi_0^2 \rangle \quad (2.8)$$

O último termo do lado direito da igualdade pode ser escrito como:

$$\langle \Psi_0^2 | H^1 | \Psi_0^2 \rangle = \langle \Psi_0^2 | H^2 | \Psi_0^2 \rangle + \langle \Psi_0^2 | H^1 - H^2 | \Psi_0^2 \rangle = E^2 + \int d^3r [V_{ext}^1(\vec{r}) - V_{ext}^2(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (2.9)$$



e então:

$$E^1 < E^2 + \int d^3r [V_{ext}^1(\vec{r}) - V_{ext}^2(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Seguindo um raciocínio idêntico partindo de:

$$E^2 = \langle \Psi_0^2 | H^2 | \Psi_0^2 \rangle < \langle \Psi_0^1 | H^2 | \Psi_0^1 \rangle \quad (2.11)$$

Chegamos em:

$$E^2 < E^1 - \int d^3r [V_{ext}^1(\vec{r}) - V_{ext}^2(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Somando os lados das desigualdades 12 e 10 temos:

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2 \quad (2.13)$$

Emergindo então uma contradição lógica. Portanto não é consistente supor a existência de uma única densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$  para diferentes potenciais  $V_{ext}(\vec{r})$ . Cada potencial gera um tipo único de densidade eletrônica para o sistema quando este se encontra no estado fundamental. ■

Uma vez encontrado o potencial externo e determinada a forma do hamiltoniano toda a informação disponível sobre o sistema foi reunida e então o próximo passo seria a solução da equação de Schrödinger e posterior obtenção dos valores esperados de interesse ( $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ ). Portanto temos como corolário do teorema acima que: Todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dada a densidade do sistema no estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ . A prova deste teorema nos fornece uma relação entre densidade e valores esperados, mas até aqui ainda existe o difícil passo intermediário que consiste em resolver a equação de Schrödinger.

$$\boxed{n_0(\vec{r}) \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow \hat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \Rightarrow \Psi \Rightarrow \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} \quad (2.14)$$

- **TEOREMA II:** A energia do sistema pode ser definida em termos de um funcional da densidade  $E[n]$ , válido para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Para qualquer potencial  $V_{ext}(\vec{r})$ , o exato valor da energia do estado fundamental do sistema é dado pelo mínimo global do funcional  $E[n]$  e a densidade que minimiza  $E[n]$  é a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .

**PROVA:** Da discussão precedente temos uma relação entre os objetos do espaço das densidades eletrônicas correspondentes a estados fundamentais ( $n_0(\vec{r})$ ) geradas por potenciais externos  $V_{ext}$  e valores esperados de medidas realizadas nos sistemas construídos com estes potenciais. Então partindo de:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + V_{int} | \Psi \rangle + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II} \quad (2.15)$$

podemos, desde que estejamos trabalhando com elétrons, substituir o termo  $\langle \Psi | \hat{T} + V_{int} | \Psi \rangle$  pelos seus funcionais, que dependem unicamente da densidade eletrônica e portanto devem ser únicos independente do sistema eletrônico. Chegamos então ao funcional de Hohenberg-Kohn.

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] = E_{HK}[n(\vec{r})] &= T[n(\vec{r})] + E_{int}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} \equiv \\ &F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} = E \end{aligned} \quad (2.16)$$

Supondo que  $\Psi_0$  seja a função de onda correspondente ao estado fundamental e que  $\Psi_1$  seja a função de onda correspondente a um estado qualquer diferente do estado fundamental, temos pelo princípio variacional que:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle \quad (2.17)$$

Introduzindo no funcional de Hohenberg-Kohn a densidade eletrônica correspondente ao estado fundamental do sistema e então  $n_0(\vec{r})$ , temos:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_{HK}[n_0(\vec{r})] = F_{HK}[n_0(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n_0(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} = E_0 \quad (2.18)$$

De modo que para um potencial externo fixo temos pelo princípio variacional:

$$\begin{aligned} E_0 = F_{HK}[n_0(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n_0(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = \\ &F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} = E_1 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Portanto a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é aquela que minimiza o funcional de kohn-Sham construído para um potencial fixo  $V_{ext}(\vec{r})$ . ■

## 2.3 O Ansatz de Kohn-Sham

Embora os teoremas de Horenberg-Kohn estabeleçam relações entre potenciais, densidades e energias, eles não fornecem um método para resolução de problemas práticos.

- **TEOREMA I:** Potenciais externos ( $V_{ext}$ ) diferentes implicam em densidades eletrônicas de estado fundamental ( $n_0(\vec{r})$ ) diferentes.
- **TEOREMA II:** A energia pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica ( $E[n(\vec{r})]$ ) e a densidade que a minimiza é a densidade correspondente ao estado fundamental ( $n_0(\vec{r})$ ).

O Ansatz de Kohn-Sham é a aplicação destes teoremas na determinação da densidade e da energia do estado fundamental de sistemas específicos. O método parte de duas hipóteses:

1. A exata densidade correspondente ao estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes<sup>3</sup>. Não existe uma prova rigorosa de que isto seja verdade, mas devido a profusão de resultados com considerável acurácia que já emergiram deste método esta hipótese é utilizada com sucesso [3].
2. O hamiltoniano auxiliar é representado pelo operador energia cinética e um potencial local efetivo  $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$  agindo em um elétron de spin  $\sigma$  no ponto  $\vec{r}$ .

$$H_{aux}^\sigma(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Para um sistema de  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$  elétrons o estado fundamental possui um elétron em cada um dos  $N^\sigma$  orbitais  $\psi_i^\sigma(\vec{r})$  associados aos autovalores  $\epsilon_i^\sigma$  e a densidade eletrônica do sistema é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (2.21)$$

A energia cinética total deste sistema é dada como:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3\vec{r} |\nabla \psi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

Dadas as hipóteses, precisamos encontrar os orbitais para em seguida obter a densidade eletrônica. O primeiro passo é reescrever o funcional da energia de uma maneira conveniente e fazermos uso do método dos multiplicadores de Lagrange para minimizarmos este funcional. O hamiltoniano do sistema auxiliar irá surgir e vamos transformar o problema na solução de uma equação de Schrodinger para o sistema auxiliar com o novo hamiltoniano. Para reescrever o funcional da energia começamos definindo uma energia clássica de interação Coulombiana da densidade eletrônica:

$$E_{Hartree}[n] = \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.23)$$

Reescrevemos agora o funcional de Kohn-Sham como:

$$E_{ks} = T_s[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.24)$$

- $V_{ext}$  é o potencial gerado pelos núcleos.

<sup>3</sup> Esta hipótese não contradiz o teorema I de Hohenberg-Kohn, pois o teorema associa densidades diferentes a potenciais externos diferentes e a hipótese associa densidades iguais a sistemas diferentes por mais do que apenas o termo  $V_{ext}$ .

- $E_{II}$  é a energia devido a interação núcleo-núcleo.
- $T_s[n]$  é a energia cinética que pode ser dada explicitamente como funcional dos orbitais.
- $E_{xc}[n]$  é o funcional que agrupa toda a energia devida aos demais efeitos não contemplados pelos outros termos.

Ao igualarmos o valor esperado da energia do sistema com o valor da energia dada pelo funcional de Kohn-Sham podemos ter uma ideia melhor do que representa o funcional  $E_{xc}[n]$ , o qual chamamos funcional de troca e correlação.

$$\langle \psi | \hat{T} + V_{int} | \psi \rangle + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} = T_s[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.25)$$

O funcional de troca e correlação é a soma de duas diferenças, a primeira consiste na diferença entre a energia cinética do sistema e a energia cinética dada pelo funcional, a segunda é a diferença entre a energia interna do sistema e a energia clássica de interação Coulombiana da densidade eletrônica.

$$E_{xc}[n] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle - T_s[n] + \langle \psi | V_{int} | \psi \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.26)$$

Uma maneira de minimizarmos o funcional de Kohn-Sham é através do método dos multiplicadores de Lagrange. De acordo com o método temos:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \epsilon_i^\sigma (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)] = 0 \quad (2.27)$$

- $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  é o valor esperado da energia, que será escrito na forma do funcional  $E[n]_{KS}$  a ser minimizado.
- $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  é a restrição
- $\epsilon_i^\sigma$  é o multiplicador de Lagrange

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left( \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right) \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \quad (2.28)$$

Acontece que:

$$\frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}); \quad \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Temos então:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) + \left( \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0 \quad (2.30)$$

Ao reescrever a variação do funcional de Kohn-Sham dessa forma obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham. Um hamiltoniano de um sistema de partículas independentes agindo sobre um orbital.

$$H_{KS}^\sigma(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}) \quad (2.31)$$

$$V_{KS}^\sigma(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}^\sigma(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Manipulando o restante dos termos da equação 2.27<sup>4</sup>

$$-\frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \epsilon_i^\sigma (\langle \Psi || \Psi \rangle - 1) = -\epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Obtemos assim, a famosa equação de Kohn-Sham:

$$(H_{KS}^\sigma(\vec{r}) - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0 \quad (2.34)$$

As autofunções soluções desta equação são utilizadas para se obter a densidade eletrônica do sistema auxiliar que por hipótese é a mesma do sistema de partículas interagentes, pois a densidade que é construída através das autofunções deste problema de partículas não interagentes é também a densidade que minimiza a energia do sistema original escrito na forma do funcional de Kohn-Sham (equação 2.24).

As equações de Kohn-Sham precisam ser resolvidas de modo autoconsistente. Partindo de uma densidade eletrônica inicial é construído o potencial  $V_{eff}$  do sistema auxiliar, em seguida este potencial é utilizado para construir as equações de Kohn-Sham, as soluções destas equações são utilizadas para construir uma nova densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , esta nova densidade é utilizada para se construir um novo  $V_{eff}$  e o ciclo se fecha. Quando a densidade eletrônica obtida como saída é suficientemente igual <sup>5</sup> aquela dada como entrada temos uma densidade consistente com o potencial, o que significa que a autoconsistência foi alcançada.

<sup>4</sup> Definindo  $I_w[f] = \int_{x_{min}}^{x_{max}} w(x)f(x)dx$ , então a derivada do funcional  $I_w$  em relação a função  $f$  é dada por  $\frac{\delta I_w}{\delta f(x)} = w(x)$ . [3]

<sup>5</sup> Na prática deve ser adotado um critério de convergência dentro do qual se enquadra a semelhança suficiente. Teoricamente, quando as densidades de entrada e saída são idênticas, então estamos diante da exata densidade eletrônica do sistema original no estado fundamental.

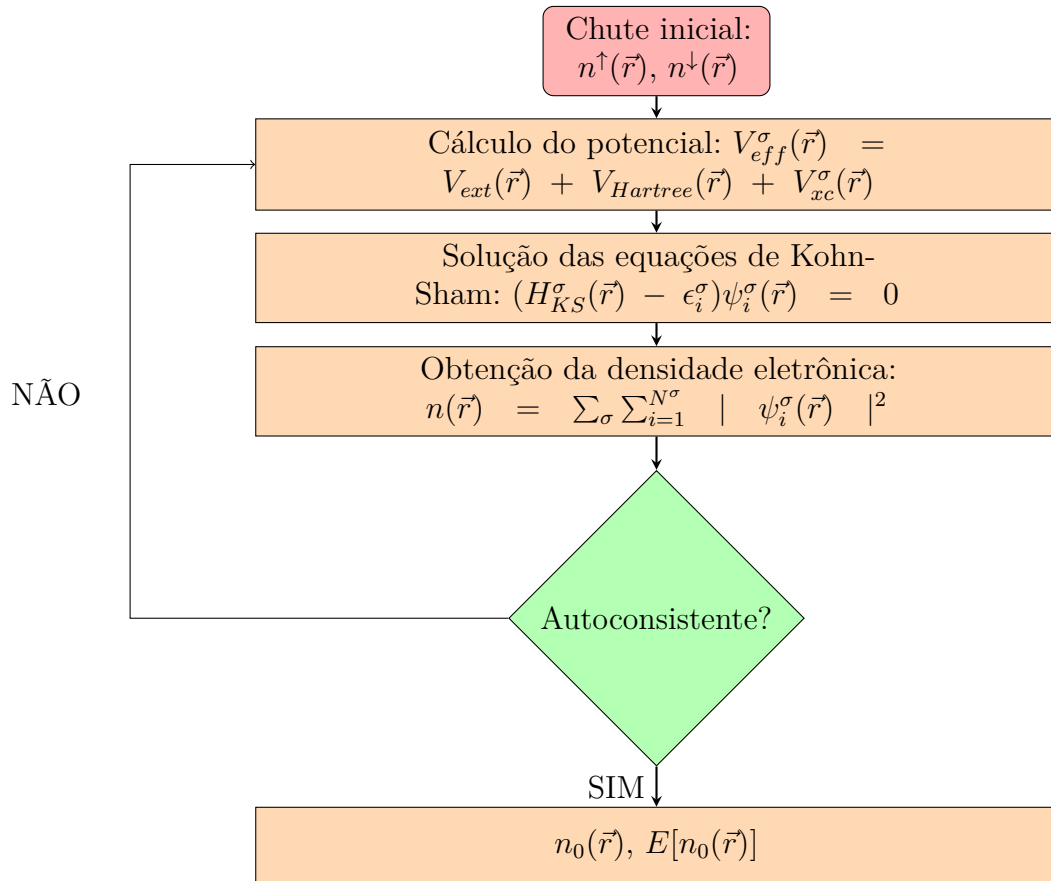


Figura 1 – Representação esquemática do ciclo autoconsistente da solução das equações de Kohn-Sham

## 2.4 Funcionais LDA, GGA e VDW

### 2.4.1 Aproximação Local da Densidade - LDA

Este tipo de funcional foi originalmente proposto por Kohn e Sham (1965). Ele expressa o funcional da energia de troca e correlação (xc) de um sistema não homogêneo como uma integral da densidade de energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons, calculado na densidade local. Em cada ponto do espaço, que localiza um volume infinitesimal, a densidade de energia de troca e correlação  $e_{xc}(\vec{r})$  neste volume é aproximada pelo valor correspondente aquele que seria obtido para um gás homogêneo de elétrons com densidade  $n(\vec{r})$  em todo o espaço [1]:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^h(\bar{n})|_{\bar{n}=n(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (2.35)$$

O gás de elétrons homogêneo é um sistema que consiste de um número infinito de elétrons interagentes caracterizado por um único parâmetro que é a densidade eletrônica  $n$ . Uma extensão deste modelo é o gás homogêneo de elétrons com polarização de spin, que diferentemente é caracterizado por dois parâmetros uma densidade de elétrons de spin up  $n_\uparrow$  e uma densidade de spin down  $n_\downarrow$ . E então a quantidade de interesse é a energia

de troca e correlação dada como uma função dessas densidades,  $e_{xc}^h(n_1, n_1)$ . A energia de troca e correlação pode ser separada em  $e_{xc}^h = e_x^h + e_c^h$ , tal que o termo de troca é :

$$e_x^h(n, \zeta) = e_x^h(n, 0) + [e_x^h(n, 1) - e_x^h(n, 0)]f(\zeta) \quad (2.36)$$

Onde  $\zeta = \frac{n_1 - n_1}{n}$ . Quando em três dimensões os outros termos são dados por:

$$\begin{aligned} e_x^h(n, 0) &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \\ e_x^h(n, 1) &= -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \\ f(\zeta) &= \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{\frac{1}{3}} - 1)} \end{aligned}$$

O termo de correlação não possui uma fórmula analítica exata e ele é adicionado através de resultados obtidos por cálculos numéricos Monte Carlo. O potencial  $V_{xc}$  é dado então por:

$$V_{xc}^{LDA}[n_1, n_1](\vec{r}) = \left. \frac{dE_{xc}[\bar{n}_1, \bar{n}_1]}{d\bar{n}_\sigma} \right|_{\bar{n}_\sigma = n_\sigma(\vec{r})} \quad (2.37)$$

Onde a notação  $\bar{n}$  é a densidade uniforme atribuída ao volume infinitesimal do sistema localizado no entorno do ponto  $\vec{r}$ .

Pela forma como é construído espera-se que o funcional LDA funcione adequadamente apenas para sistemas onde a densidade eletrônica varie suavemente, no entanto o LDA funciona surpreendentemente bem para certas propriedades energéticas e estruturais de uma grande variedade de materiais. A energia total atômica e molecular no estado fundamental varia usualmente de 1 – 5% em relação aos valores experimentais, com um desvio sistemático para cima ou para baixo. Distâncias e geometrias são reproduzidas dentro de  $\approx 3\%$ .

A razão pela qual o LDA fornece bons resultados mesmo para sistemas onde temos densidades não tão homogêneas está no fato de que ele é baseado em um sistema real (o gás de elétrons homogêneo) e por isso satisfaz o número exato de condições tais como regras de soma e propriedades de escala [1].

O LDA possui um comportamento assintótico que difere do que seria o funcional real, se aproximando de zero mais rapidamente a medida que nos distanciamos do sistema e embora as consequências deste fato não sejam sérias para a análise de quantidades integradas sobre todo o sistema, isto pode nos levar a autovalores das soluções de Kohn-Sham subestimadas incluindo o estado ocupado de maior energia que é importante no cálculo de energias de ionização e medidas de gap [1].

### 2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Funcionais de aproximação de gradiente generalizado (GGA) são funcionais que levam em consideração o modo como varia a densidade eletrônica em torno de cada ponto e possuem a estrutura geral:

$$E_{xc}^{GGA}[n_1, n_2] = \int e_{xc}^{GGA}(n_1(\vec{r}), n_2(\vec{r}), \nabla n_1(\vec{r}), \nabla n_2(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.38)$$

A construção deste tipo de funcional é feita visando uma forma analítica para  $e_{xc}^{GGA}$  que obedeça o maior número possível de propriedades conhecidas. Não existe um procedimento padrão para empreender este tipo de tarefa, algumas tentativas envolvem o uso de parâmetros empíricos, outras apenas o uso de resultados teóricos e por isso existem muitos tipos de funcionais GGA (centenas deles).

Muitos GGA's foram desenvolvidos ao longo de anos de trabalho por John Perdew e colaboradores, o funcional PBE é um deles. O PBE é completamente não empírico e é composto por um termo de troca dado por:

$$E_x^{PBE}[n] = \int e_x^h(n) \left[ 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \beta\pi^2 s^2 / 3\kappa} \right] d^3\vec{r} \quad (2.39)$$

Onde  $\kappa = 0.804$ ,  $\beta = 0.066725$  e  $s = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2n(\vec{r})K_F(\vec{r})}$  com o vetor de Fermi  $K_F(\vec{r}) = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$  em sistemas tridimensionais.

Uma versão dependente do spin é escrita como,

$$E_x[n_1, n_2] = \frac{1}{2}E_x[2n_1] + \frac{1}{2}E_x[2n_2] \quad (2.40)$$

O termo de correlação PBE é dado por:

$$E_c^{PBE}[n, \zeta] = \int \left[ e_c^h(n, \zeta) + nc_0\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{(1 + At^2\beta t^2/c_0)}{1 + At^2 + A^2t^4} \right\} \right] d^3\vec{r} \quad (2.41)$$

Onde  $t = \frac{\nabla n}{2K_s n}$  com  $k_s = \sqrt{4k_F\pi}$ ;  $c_0 = 0,031091$ ,  $\phi = \left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right] / 2$  e

$$A = \frac{\beta/c_0}{\exp[-\hat{e}_c(r_s, \zeta)/c_0\phi^3] - 1} \quad (2.42)$$

O termo  $\hat{e}_c(r_s, \zeta)$  é determinado por métodos numéricos.

Assim como o LDA muitos dos potenciais derivados dos funcionais GGA possuem um comportamento assintótico diferente do exato. Em algumas situações no entanto, através de funcionais GGA podemos obter melhores resultados para energias de ionização, dissociação e entalpia de formação.



A escolha de qual funcional utilizar é feita geralmente com base em testes já realizados em outros sistemas ou no próprio sistema a ser estudado e vai depender de qual propriedade se deseja calcular, isso porque cada um dos diferentes funcionais funcionam melhor para descrever diferentes propriedades e sistemas.

### 2.4.3 Funcional van der Waals - VDW

Como dito anteriormente, o funcional LDA teoricamente é uma escolha razoável para sistemas com densidades aproximadamente homogêneas, para sistemas não homogêneos uma abordagem adequada seria o uso de um funcional do tipo GGA, no entanto para sistemas esparsos, materiais classificados como *soft matter* e biomoléculas, casos nos quais podem haver uma separação entre partes do sistema que implicaria em interações do tipo van der Waals [14] podemos atualmente fazer uso de um terceiro tipo de funcional, um funcional não local. Neste trabalho utilizamos também o funcional VDW desenvolvido por M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth e B. I. Lundqvist [14].

Este funcional é uma combinação de três termos: um funcional semi-local de troca  $E_x^{GGA}$ , um funcional local de correlação  $E_c^{LDA}$  e um funcional não local de correlação  $E_c^{nl}$

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x^{GGA}[n(\vec{r})] + E_c^{LDA}[n(\vec{r})] + E_c^{nl}[n(\vec{r})] \quad (2.43)$$

O último termo é dado por

$$E_c^{nl}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \phi(q_1, q_2, r_{12}) \quad (2.44)$$

Onde  $r_{12} = |r_1 - r_2|$  e  $q_1, q_2$  são os valores obtidos de uma função universal  $q_0[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$  calculada em  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ ,  $\phi$  também é uma função universal que obedece a duas propriedades: i)  $\phi = 0$  para sistemas com densidade constante, ii) a interação entre duas moléculas separadas por grandes distâncias possui uma dependência da forma  $-\frac{1}{r^6}$ .

Até aqui foram apresentadas aproximações da metodologia baseada em DFT utilizada de maneira geral em todos os sistemas deste trabalho. A partir daqui serão apresentadas definições e aproximações utilizadas em tratamento pós processamento, com o intuito de facilitar a compreensão de diferentes propriedades analisadas nos diferentes sistemas.

## 2.5 DFT+U

Na DFT a energia total do sistema, que pode ser escrita como um funcional da densidade, possui dois termos os quais representam a energia de interação entre os elétrons.

Um deles é chamado termo de Hartree e descreve a energia armazenada pelo sistema devido a repulsão Coulombiana entre os elétrons.

$$E_{Hartree}[n] = \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.45)$$

O segundo termo é responsável por compreender a energia de troca e correlação ( $E_{xc}[n]$ ) e como visto anteriormente ele pode ser tratado por uma série de aproximações: LDA, GGA e VDW por exemplo. Espera-se que o funcional de troca e correlação anule a autointeração contida no termo de Hartree, quando isso não acontece a densidade eletrônica pode se espalhar mais do que deveria e sistemas correlacionados podem acabar sendo descritos de maneira equivocada pela DFT. Ou dito de outra forma, sistemas os quais possuem suas propriedades governadas pelas interações eletrônicas de muitos corpos podem não ser descritos corretamente por DFT.

Uma forma de contornar este problema é através do método DFT+U. Este método tem uma abordagem direta para lidar com interações eletrônicas subestimadas, simplesmente adicionando um parâmetro numérico  $U_{eff}$  ajustável ao funcional da energia. Uma das implementações do método DFT+U é chamada LDA+U. A correção LDA+U pouco adiciona ao custo computacional da DFT e pode melhorar a qualidade da descrição das propriedades de sistemas correlacionados. Além disso é possível adicionar uma correção  $U_{eff}$  ao hamiltoniano no cálculo da densidade eletrônica de orbitais específicos enquanto o restante do sistema continua sendo tratado por DFT tradicional [15].

O correto valor do parâmetro  $U_{eff}$  pode ser encontrado de forma analítica ou por testes de comparação de modo que as propriedades calculadas com a correção sejam compatíveis com resultados empíricos.

## 2.6 Densidade Projetada de Estados Separada por Spin

A densidade de estados  $g(\epsilon)$  é útil no cálculo de certas propriedades por servir como fator de ponderação na soma sobre a variável energia. Ela é obtida de uma fórmula mais geral, como se segue.

Podemos começar por representar uma propriedade pela função  $F_n(\vec{k})$  onde  $n$  é o índice de banda e  $\vec{k}$  um vetor de onda do espaço recíproco, em seguida podemos somar sobre todos os vetores  $\vec{k}$  e índices  $n$ .

$$F_{tot} = 2 \sum_{n, \vec{k}} F_n(\vec{k}) \quad (2.46)$$

O fator 2 aparece porque para cada estado temos lugar para dois elétrons, um com spin *up* e outro com spin *down*. O volume ocupado por cada vetor  $\vec{k}$  do espaço recíproco é

dado por  $\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ . Então,

$$F_{tot} = 2 \sum_{n, \vec{k}} F_n(\vec{k}) \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta\vec{k} \right) \quad (2.47)$$

Para fins práticos, um pedaço macroscópico do material estudado tem volume suficiente para reduzir  $\Delta\vec{k}$  a um ponto o que nos permite, tomando o limite em que  $V \rightarrow \infty$ , escrever o valor médio de  $F_n(\vec{k})$  em um ponto como:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F_{tot}}{V} \approx \sum_n \frac{2}{(2\pi)^3} \int F_n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (2.48)$$

No caso de uma propriedade dada como função da energia  $F(\epsilon)$ , podemos utilizar o resultado acima para escrever uma densidade de estados  $g(\epsilon)$  de modo que se quisermos, por exemplo, o valor da soma de todas as contribuições de cada estado ocupado do sistema, basta que integremos o produto  $g(\epsilon)F(\epsilon)$  para todos os valores abaixo da energia de Fermi.

$$F_{tot} = \int d\epsilon g(\epsilon) F(\epsilon) \quad (2.49)$$

Utilizando o resultado acima temos que a densidade de estados é dada por  $g(\epsilon) = \sum_n g_n(\epsilon)$ , onde

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\vec{k})) \quad (2.50)$$

## 2.7 Momento Magnético do Spin

No estudo do momento angular em Mecânica Quântica, partindo-se de relações de comutação, determinam-se as seguintes equações:

$$\hat{J}^2 |\psi_{j,m}\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\psi_{j,m}\rangle \quad (2.51)$$

$$\hat{J}_z |\psi_{j,m}\rangle = m_z \hbar |\psi_{j,m}\rangle \quad (2.52)$$

Onde  $\hat{J}$  é o operador momento angular com autovalor  $\sqrt{j(j+1)}\hbar$  e  $\hat{J}_z$  é o operador componente do momento angular na direção  $\hat{z}$  com autovalor  $m_z \hbar$ , o observável momento angular na direção  $\hat{z}$  e ele pode assumir os valores  $m_z = -j, -j+1, \dots, j-1, j$  [16].

Ao desprezarmos o momento angular orbital e considerarmos apenas o momento angular intrínseco de um elétron, o spin, podemos reescrever as equações acima em termos dos operadores de spin  $\hat{S}$  e  $\hat{S}_z$ , do spin do elétron  $s = \frac{1}{2}$ , e da componente de spin na

direção  $\hat{z}$ ,  $m_z = \pm\frac{1}{2}$ . Estes números, são os graus de liberdade que caracterizam o estado de spin de um elétron  $|\psi_{s,m_z}\rangle$ .

$$\hat{S}^2 |\psi_{s,m_z}\rangle = s(s+1)\hbar^2 |\psi_{s,m_z}\rangle \quad (2.53)$$

$$\hat{S}_z |\psi_{s,m_z}\rangle = m_z \hbar |\psi_{s,m_z}\rangle \quad (2.54)$$

Ao spin do elétron temos um momento magnético  $\vec{\mu}$  associado, este momento magnético intrínseco possui três componentes  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_x + \vec{\mu}_y + \vec{\mu}_z$  de modo que  $\vec{\mu}_i = -g\mu_B m_i \hat{i}$ . Como  $m_i = \pm\frac{1}{2}$  e o número  $g$  conhecido como constante de Landé vale  $g \approx 2$ , então em cada direção o momento magnético de um elétron é  $\approx \pm 1\mu_B$ . O sinal negativo em  $\vec{\mu}_i = -g\mu_B m_i \hat{i}$  indica que o momento magnético é antiparalelo ao sentido do spin. A constante  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  é chamada magneton de Bohr e é a unidade de momento magnético. Este observável pode ser acessado por exemplo através de um aparato Stern-Gerlach com o campo  $\vec{B}$  orientado na direção  $\vec{i}$ .

Uma vez que por definição  $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ , a magnitude do vetor momento magnético de um elétron é dada por  $|\vec{\mu}| = \mu_s = \sqrt{\langle \Psi | \hat{S}^2 | \Psi \rangle} \frac{1}{\hbar} g\mu_B = \sqrt{s(s+1)} g\mu_B = \frac{\sqrt{3}}{2} g\mu_B$  [17].

Para um sistema de  $n$  elétrons, poderíamos obter diversas combinações diferentes de spin up e down ( $up = +\frac{1}{2}$ ,  $down = -\frac{1}{2}$ ) resultando em diferentes valores para o spin total  $S = (\text{número de elétrons com spin up} - \text{número de elétrons com spin down}) \times \frac{1}{2}$ . No entanto, para um sistema supostamente no estado fundamental, como por exemplo um átomo isolado, a distribuição de elétrons pode ser estimada através da primeira regra de Hund a qual diz que a combinação de estados eletrônicos do sistema que minimiza a energia é aquela que maximiza o spin total  $S$ . A primeira regra de Hund pode ser explicada pelo princípio de exclusão de Pauli segundo o qual dois ou mais elétrons não podem ocupar um mesmo estado eletrônico de modo que o excesso de elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos incluindo o spin são distribuídos em diferentes orbitais aumentando a distância entre eles fazendo com que a energia de interação de Coulomb seja minimizada [17].

Seguindo a primeira regra de Hund, o número  $n$  de elétrons que permanecem desemparelhados é aquele que entra no cálculo de  $S = n \times \frac{1}{2}$  de modo que a magnitude do momento magnético do sistema que também pode ser escrito em termos do momento efetivo  $\mu_{eff}$  (ou spin-only) é dado por:

$$\mu_s = \sqrt{S(S+1)} \frac{1}{\hbar} g\mu_B = \mu_{eff} \mu_B \quad (2.55)$$

Materiais que na ausência de campos magnéticos externos, possuem um momento magnético líquido nulo mas na presença de campos magnéticos externos se magnetizam no mesmo

sentido do campo aplicado são chamados paramagnéticos. O paramagnetismo é atribuído ao alinhamento dos momentos magnéticos associados ao spin e ao momento angular orbital dos elétrons do material. Este alinhamento compete com a tendência dos momentos magnéticos a se orientarem de forma aleatória devido a energia térmica do sistema e esta competição pode ser representada pela lei de Curie [17]:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2.56)$$

Onde  $\chi_m$  é o momento magnético induzido por um campo magnético externo em um mol da substância que constitui o material,  $T$  é a temperatura e  $C$  é a constante de Curie. Em sólidos a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_m = \frac{\mu_0 N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3K_B T} \quad (2.57)$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $N_A$  é o número de avogadro e  $K_B$  é a constante de Boltzman. Medidas de susceptibilidade são comumente reportadas em unidades de  $\chi_m T$  de modo que a lei de Curie pode ser utilizada para estabelecer a seguinte relação <sup>6</sup>

$$\mu_{eff} = 2,827 \sqrt{\chi_m^{CGST}} \quad (2.58)$$

Observe que se  $\mu_{eff}$  varia em função da temperatura, luminosidade, ambiente químico da célula unitária ou em relação a algum outro fator que é modificado durante o experimento de medição de  $\chi_m$ , a lei de Curie não necessariamente irá revelar uma susceptibilidade magnética molar que diminui com o aumento da temperatura.

## 2.8 Análise de Cargas

Em casos não ideais a distribuição das cargas envolvidas na formação de uma ligação química não resulta no compartilhamento ou transferência de um número discreto de elétrons entre os átomos. Ao tentarmos quantificar as cargas dos átomos de uma molécula surge o problema de como dividir entre diferentes átomos uma densidade eletrônica que por definição não pertence a nenhum deles. Existem diferentes métodos utilizados para resolver este problema como por exemplo, Mulliken, que utiliza base de funções centradas nos átomos da molécula e as vezes pode levar a resultados não realísticos por desconsiderar a diferença de eletronegatividade entre diferentes átomos, além disso este método não necessariamente converge com o aumento do tamanho da base utilizada [18].

<sup>6</sup>  $\chi_m^{SI}$  é medida em  $m^3 \cdot mol^{-1}$  enquanto que  $\chi_m^{CGST}$  é medida em  $emu \cdot mol^{-1}$ . O termo *emu* significa "unidade eletromagnética" e não é uma unidade no sentido convencional, podendo ser encontrada na literatura como  $emu = 1cm^3$  ou  $emu = 1erg \cdot G^{-1}$ .

Em uma outra classe de métodos estão aqueles que tratam diretamente da densidade eletrônica como uma função espacial, os mais populares são os métodos Hirshfeld, Voronoi e Bader. Estes três métodos utilizam critérios diferentes para dividir a densidade eletrônica entre os átomos embora todos o façam tratando diretamente da densidade e não da função de onda. Dado certo grau de arbitrariedade com o qual estes métodos distribuem a densidade eletrônica, neste trabalho optamos por não nos apoiarmos em seus resultados absolutos mas utilizamos a variação dos valores obtidos ao longo de alterações das estruturas estudadas em função da temperatura, para investigar os deslocamentos de cargas intramoleculares. O método Bader não foi utilizado por apresentar em alguns casos uma sensibilidade ao conjunto de bases escolhido durante os cálculos da densidade eletrônica por DFT [18]. A seguir descrevemos os dois métodos utilizados.

### 2.8.1 Hirshfeld

O método Hirshfeld utiliza o conceito de promolécula, uma molécula montada com os átomos não interagentes de modo que a densidade eletrônica em um ponto é simplesmente a soma das densidades de cada átomo em seu estado fundamental naquele ponto. A proporção na qual cada átomo contribui para a densidade da promolécula em um determinado ponto é levada em consideração na divisão da densidade de carga da molécula real naquele ponto [19].

A densidade  $\rho^{pro}$  da promolécula é escrita como:

$$\rho^{pro}(\vec{r}) = \sum_i \rho_i^{at}(\vec{r}) \quad (2.59)$$

Onde  $\rho_i^{at}(\vec{r})$  é a função densidade média esférica do átomo no estado fundamental. Para cada átomo definimos a função peso:

$$w_i(\vec{r}) = \frac{\rho_i^{at}(\vec{r})}{\rho^{pro}(\vec{r})} \quad (2.60)$$

$w_i$  é positiva e sua soma sobre todos os  $i$ 's átomos é igual a um em cada ponto do espaço. Definimos agora a densidade de cargas do átomo ligado quimicamente com os outros:

$$\rho^i(\vec{r}) = w_i(\vec{r})\rho^{mol}(\vec{r}) \quad (2.61)$$

Onde  $\rho^{mol}(\vec{r})$  é a densidade real da molécula, com todos os átomos interagindo entre si, esta densidade é calculada na prática através de DFT. Finalmente a carga  $q_i$  pertencente a um átomo  $i$  é calculada como:

$$q_i = Q_i + Z_i = - \int \rho^i(\vec{r}) dv + Z_i \quad (2.62)$$

Onde  $Z_i$  é a carga nuclear do átomo  $i$ ,  $Q_i$  é a integral da densidade de cargas atribuída ao átomo  $i$  via  $\rho^i(\vec{r}) = w_i(\vec{r})\rho^{mol}(\vec{r})$ .

## 2.8.2 Voronoi

O método Voronoi ou VDD (*Voronoi Deformation Density*) usa o fluxo de cargas através de uma superfície que envolve cada átomo da molécula e é construída por planos localizados no ponto médio da ligação entre os átomos e perpendicular a ligação, este envólucro é chamado célula de Voronoi.

Construída uma promolécula e as células de Voronoi para cada átomo, procede-se a integração sobre o volume dentro de cada célula da diferença entre a densidade real e a densidade de cargas da promolécula, os valores obtidos para cada célula de voronoi representam o fluxo positivo ou negativo de cargas através das superfícies da célula de Voronoi.

$$Q_A^{VDD} = \int_{V_A} \left( \rho^{mol}(\vec{r}) - \sum_B \rho_B(\vec{r}) \right) d\vec{r} \quad (2.63)$$

$V_A$  é o volume determinado pela célula de Voronoi que contém o átomo  $A$  e é neste espaço que a integral é resolvida.  $\rho^{mol}(\vec{r})$  é a densidade real, aquela obtida para a molécula considerando todas as interações entre os átomos, esta densidade é obtida na prática via DFT. O termo  $\sum_B \rho_B(\vec{r})$  é a soma da contribuição para a densidade no ponto  $\vec{r}$  dada por todos os átomos da promolécula inclusive o átomo  $A$ . O número  $Q_A^{VDD}$  portanto, é a quantidade de carga que entrou ou saiu de dentro da célula de Voronoi que envolve o átomo  $A$ . Dito o mesmo em outra notação:

$$Q_A^{VDD} = - \int w_A^{Voronoi}(\vec{r}) \rho_{def}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.64)$$

Onde a densidade de deformação  $\rho_{def}(\vec{r}) = \rho^{mol}(\vec{r}) - \sum_B \rho_B(\vec{r})$ . O peso  $w_A^{Voronoi}(\vec{r}) = 1$  dentro da célula de Voronoi contendo o átomo  $A$  e  $w_A^{Voronoi}(\vec{r}) = 0$  para todos os outros casos.

### 3 Cristais de Complexo de Cobalto

Este trabalho foi feito em colaboração com o LabCri - Laboratório de Cristalografia da UFMG, que nos forneceu nove estruturas de cristais de complexo de cobalto obtidas por métodos de difração de raios X. As estruturas são provenientes de amostras do cristal molecular em nove diferentes temperaturas. Das nove estruturas fornecidas pelos experimentais oito delas são constituídas por quatro moléculas de complexo de cobalto e duas moléculas de solvente por célula unitária (figura 3) e uma estrutura é formada por duas moléculas de complexo de cobalto e nenhum solvente. A piridina foi o solvente originalmente utilizado nos experimentos do LabCri. Neste estudo teórico esta molécula foi substituída pelo benzeno, pois a posição do nitrogênio presente na piridina não é detectável experimentalmente. Em trabalhos recentes a doutoranda Ludmila Leroy e colaboradores caracterizaram o fenômeno conhecido como tautomeria de valência termoinduzida no cristal de complexo de cobalto citado [7]. Eles realizaram medidas por difração de raios X (em diferentes temperaturas) das distâncias das ligações Co-N e Co-O nas moléculas de complexo presentes no cristal e medidas por ressonância eletrônica paramagnética (EPR) da presença de diferentes estados de spin. Estes e outros experimentos permitiram um entendimento de como a variável temperatura dirige o fenômeno de tautomerismo neste sistema (figura 5 4) e levantaram algumas questões sobre o material estudado que foram por nós abordadas utilizando DFT.



### 3.1 Tautomerismo de Valência em Complexos de Cobalto

Existe uma grande classe de moléculas e materiais nos quais a estrutura eletrônica é alterada de forma dramática pela temperatura, pressão e outros estímulos. Se por um lado tais materiais, chamados de "eletronicamente lábeis" são importantes para nosso entendimento de fenômenos como transferência eletrônica, condutividade, magnetismo e absorção de luz, por outro sua biestabilidade <sup>1</sup>, que em certos casos se mostra ajustável, serve de base para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que podem ser úteis como sensores, processadores de sinal e armazenadores de informação [9]. Entre as moléculas chamadas biestáveis estão aquelas que exibem tautomerismo de valência, como por exemplo os complexos metálicos de cobalto [20].

Quando um átomo metálico se liga a outros átomos ou moléculas em uma reação na qual ocorre doação de elétrons, formando-se ligações coordenadas <sup>2</sup>, o composto resultante é chamado de complexo metálico [21]. Na figura 2-(a) vemos o complexo que é estudado neste trabalho. É útil nomear as diferentes partes do complexo, o átomo de cobalto é chamado centro metálico, as duas 3,5-di-t-butylsemiquinona (DBSQ ou simplesmente SQ) que também podem se encontrar na forma 3,5-di-t-butylcatecolato (DBCat ou simplesmente Cat) são chamadas de ligantes e por fim as duas piridinas são coligantes. Nos referimos ao cristal molecular estudado como 1+0.5py, onde +0.5py significa que temos 0.5 moléculas de piridina por molécula de complexo no interior da célula unitária.

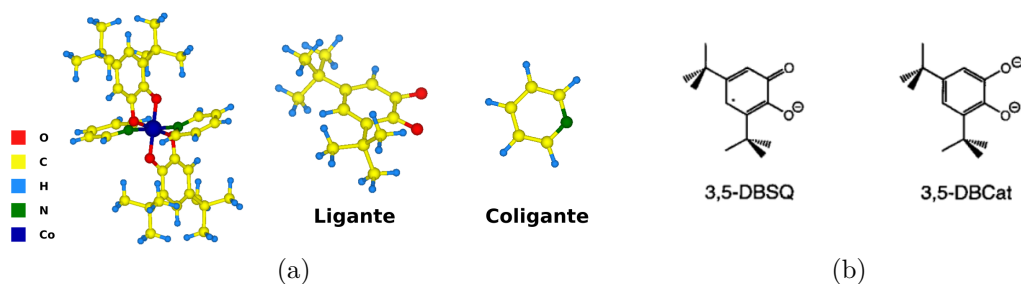


Figura 2 – (a) Complexo metálico de cobalto e suas partes. (b) Representação por estruturas planas de dois dioxolenos, a esquerda na sua forma semiquinona (A SQ contribui para o spin total da molécula com  $S = 1/2$ ) a direita sua forma catecolato (Cat,  $S = 0$ ) [20] [6] [5].

Caracterizamos o tautomerismo de valência (TV) em complexos metálicos como a transferência eletrônica entre metal e ligantes, acompanhada de *spin-crossover*. A maioria dos complexos reportados que apresentam TV são constituídos por um cobalto como centro metálico preso a dioxolenos como ligantes e diaminas como coligantes. Um dos

<sup>1</sup> Moléculas biestáveis são aquelas que podem existir de duas formas químicas distintas, como por exemplo se apresentando em dois estados de spin.

<sup>2</sup> Termo utilizado no contexto da química para descrever uma ligação entre dois átomos onde os elétrons compartilhados são provenientes de apenas um deles.

dioxolenos mais comumente utilizados é o 3,5-di-t-butylsemiquinona (3,5-DBSQ) e sua forma catecolato correspondente 3,5-DBCat (figura 2<sup>3</sup>). O *spin-crossover* é definido por uma alteração na multiplicidade do cobalto, uma mudança de *low-spin* para *high-spin* e é um efeito atribuído a alteração na população dos orbitais d do cobalto que passa de uma configuração eletrônica  $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{xy})^2$  para  $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{xy})^1(3d_{x^2-y^2})^1(3d_{z^2})^1$ . A transferência eletrônica envolve a redução do  $Co^{3+}$  pelo redutor<sup>4</sup> Cat ou a redução da SQ para Cat pelo redutor  $Co^{2+}$  [20].

Nos complexos metálicos com ligantes como os da figura 2 é frequente a observação de uma diferença considerável nos comprimentos de ligações entre metal-SQ e metal-Cat [20], por isso a diferença nas distâncias é utilizada como critério na distinção entre diferentes estados de oxidação. As alterações estruturais associadas ao estado de oxidação do cobalto juntamente com as alterações magnéticas devido a variação de spin são informações que podem ser obtidas por experimentos de difração de raios X, EPR e medidas de susceptibilidade magnética, permitindo deste modo conhecermos o perfil da curva de transição entre diferentes estados tautoméricos como função da temperatura [7] [6].

Pela notação  $ls - Co^{3+}$  e  $hs - Co^{2+}$  nos referimos respectivamente ao tautômero da molécula de complexo de cobalto estudada em seu estado de menor valor de *spin* e em seu estado de maior valor de *spin*. O estado de oxidação será mantido na notação para não distoarmos da literatura, no entanto neste trabalho os sobrescritos 3+ e 2+ não significam a carga exata do cobalto, isso porque ao utilizarmos DFT estamos trabalhando com uma densidade eletrônica que se espalha no espaço entre os átomos sem uma delimitação clara de qual fração sua pertence a cada átomo.

Recentemente foram reportados estudos experimentais utilizando o mesmo complexo de cobalto no mesmo tipo de solvente onde medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostraram uma variação de  $\chi_M T$  de 0,38 a  $2,4 \frac{cm^3}{mol} K$  ( $\mu_{eff} \approx 1,74 - 4,38 \mu_B$ ) num intervalo de temperatura de 2 a 350K. A baixas temperaturas estes valores de susceptibilidade são consistentes com o um spin  $S = 1/2$  por molécula, sugerindo a presença de moléculas do complexo no estado  $ls - Co^{3+}$  onde um dos ligantes estando na forma SQ seria o responsável por este valor de spin [6]. Neste mesmo trabalho medidas de difração de raios X mostram um aumento no comprimento de ligações  $Co - O$  de modo idêntico para os pares de ligantes de apenas metade das moléculas presentes na célula unitária, enquanto na outra metade os comprimentos das mesmas ligações se mantêm aproximadamente constantes. Este último fato a respeito da alteração nas distâncias de apenas metade das moléculas de complexo de cobalto da amostra é citado como uma das possíveis causas dos valores discordantes de  $\chi_M T$  encontrados para o

<sup>3</sup> Estes símbolos são úteis em certos contextos para facilitar a comunicação, neste trabalho lidamos com funções de onda e densidades de cargas e portanto ao longo do trabalho, não estamos pensando em cargas como se fossem localizadas em um único ponto do espaço.

<sup>4</sup> O redutor é a espécie química que cede elétrons.

cristal em temperaturas mais altas. Dado que o estado  $hs - Co^{2+}$  produz um  $S = 5 \times \frac{1}{2}$  ( $S = 3 \times \frac{1}{2}$  vindos da nova distribuição eletrônica do cobalto ao passar de  $Co^{3+}$  para  $Co^{2+}$  e  $S = 2 \times \frac{1}{2}$  vindo das duas SQ) resultando em uma susceptibilidade magnética de aproximadamente  $4,2 \frac{cm^3}{mol} K$  ( $\mu_{eff} \approx 5,9 \mu_B$ ) caso todas as moléculas se convertessem para este estado, desconsiderando os efeitos do momento orbital [20] [5].

A variação entre as distâncias  $Co - O$  de apenas 50% da amostra também foi observada em outros trabalhos (figura 4). E medidas de EPR indicaram uma alteração na população dos orbitais d do cobalto com a variação da temperatura (figura 5) [7].

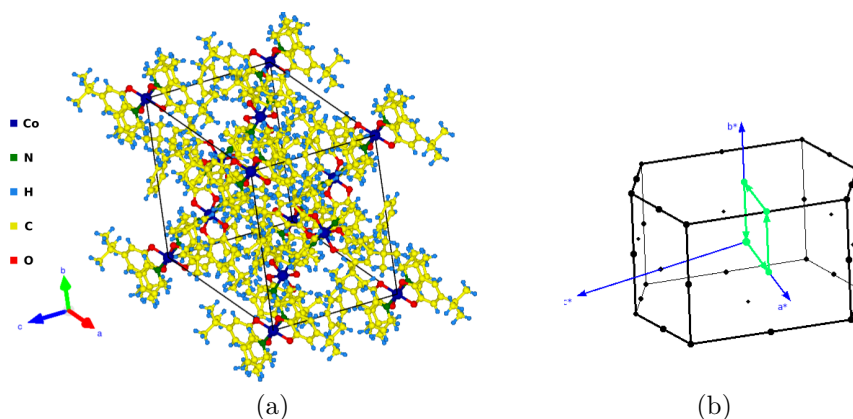


Figura 3 – (a) Célula unitária monoclinica de uma das estruturas estudadas, (b) Primeira Zona de Brillouin, o caminho escolhido para a estrutura de bandas está representado pela direção e sentido dos vetores de cor verde.

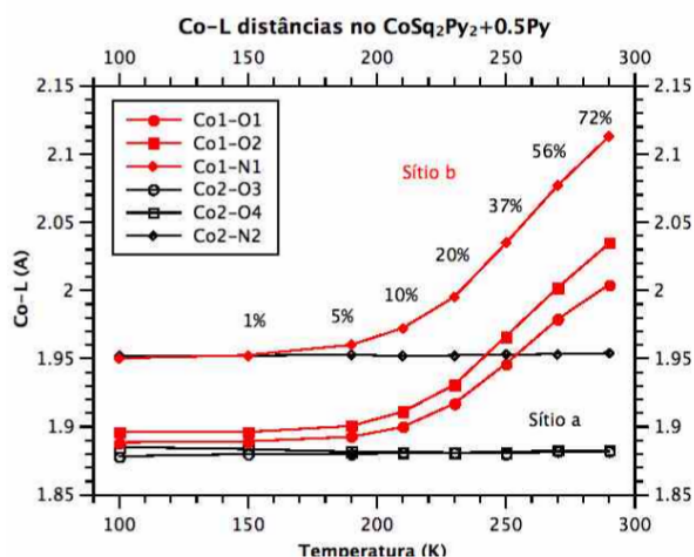


Figura 4 – Gráficos retirados do trabalho [7]. Evolução das distâncias  $Co - L$  com a temperatura para dois sítios distintos na unidade assimétrica do cristal do complexo  $Co(SQ)_2py_2 + 0.5py$ . A fração molar convertida de  $hs - [Co^{+2}(SQ^\bullet)_2] \rightleftharpoons ls - [Co^{+3}(SQ^{\bullet-})(Cat^{2-})]$  estimada é mostrada para cada temperatura. Apenas o Co do sítio b, muda seus estados de valência e de spin.

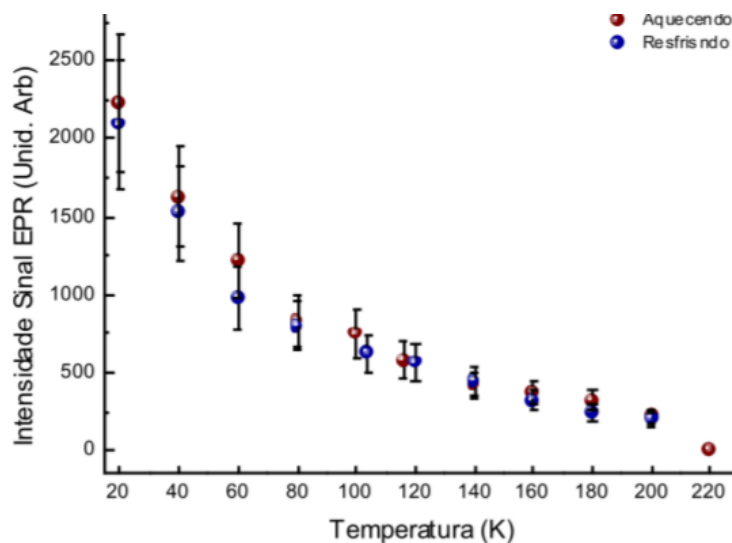


Figura 5 – Variação do sinal de EPR com a temperatura. Gráficos retirados do trabalho [7].

Reunindo a informação citada até aqui poderíamos nos perguntar se através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) seríamos capaz de identificar e entender a nível molecular, utilizando metodologia baseada em física quântica, os fenômenos interpretados dos dados experimentais. Embora a DFT já venha sendo usada há muito tempo, neste tipo de sistema sua aplicação se dá geralmente em uma abordagem inversa, inicialmente se faz uma triagem onde é calculada a densidade eletrônica de moléculas ainda não sintetizadas, então são selecionadas aquelas que exibem características análogas ao tautomerismo de valência, para só posteriormente serem submetidas a um teste experimental [8].

Partindo de estruturas determinadas através de raios X em diferentes temperaturas e comparando os resultados obtidos por DFT com as observações experimentais já estabelecidas, podemos avaliar o uso da DFT no estudo de complexos de cobalto em um sistema mais próximo do seu ambiente químico real, investigar o papel do solvente e comparar os resultados com previsões de diferentes teorias e mesmo com a própria DFT em suas abordagens diferentes.

## 3.2 Objetivo

Utilizar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no estudo do tautomerismo de valência termoinduzido em cristais de  $Co(DB)_2py_2 + 0.5py$  com base em estruturas determinadas por raios X em diferentes temperaturas.

Estabelecemos o problema na forma das seguintes questões:

- Qual é tipo de Funcional mais adequado ao estudo deste tipo de sistema?
- Medidas de distâncias entre centro metálico e ligante, medidas de susceptibilidade magnética e medidas de EPR são utilizadas para visualizar a transição das moléculas do cristal. Do ponto de vista da estrutura eletrônica quais são os parâmetros que podemos utilizar para monitorar a transição? Poderíamos manipular estes parâmetros para alterar a temperatura de transição?
- Como o solvente influencia a transição das moléculas de complexos de cobalto entre os estados tautoméricos?
- O estado de oxidação é um conceito importante da química que aparece muitas vezes na literatura. Ainda que estejamos trabalhando com uma densidade eletrônica que se espalha por todo o espaço, o que a DFT pode dizer sobre o trânsito de cargas entre cobalto e ligantes?

## 3.3 Resultados

Neste trabalho utilizamos DFT, para calcular a densidade eletrônica de oito estruturas com geometrias fixas do cristal de  $Co(DB)_2py_2 + 0.5py$  com a piridina do solvente substituída por um anel de benzeno e de uma estrutura  $Co(DB)_2py_2$  sem solvente. Cada estrutura foi obtida em uma diferente temperatura.

Os cálculos foram realizados no software SIESTA [22] utilizando três diferentes funcionais (GGA-PBE, VDW e LDA), polarização de spin, mesh de 300 Ry no espaço real, kgrid Monkhorst Pack de 4x4x8 no espaço recíproco e base DZP.

Analizamos os gráficos de estrutura de bandas através dos quais determinamos o caráter do material (condutor, isolante ou semicondutor) e verificamos a mobilidade dos elétrons na célula unitária com base na dispersão das bandas.

Em seguida, utilizamos a densidade de cargas no espaço real e a densidade de estados projetada por átomo e separada por spin (PDOS) para distinguir entre as moléculas no interior da célula unitária que fazem a transição de  $ls - Co^{3+}$  para  $hs - Co^{2+}$  e aquelas que permanecem no estado inicial ao longo das diferentes temperaturas.

Analizamos a população de cargas por dois diferentes métodos Hirshfeld e Voronoi com o objetivo de ganhar uma noção qualitativa da dinâmica das cargas na molécula quando o cristal passa da temperatura mais baixa para a temperatura mais alta. Utilizamos também o método LDA+U para verificar possíveis alterações causadas na população de cargas com a modificação do valor do funcional de troca e correlação.

Por fim comparamos os resultados de susceptibilidade magnética obtidos por DFT com aqueles obtidos experimentalmente reportados na literatura.

Os cálculos foram realizados com o supercomputador Santos Dumont (SDumont), que está localizado na sede do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), em Petrópolis-RJ e com os recursos computacionais do Grupo de Estrutura Eletrônica e do Grupo de Sistemas de Muitos Corpos Correlacionados localizados na Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.

### 3.3.1 Funcional

A escolha do funcional não é óbvia, nem sempre os funcionais mais completos são os melhores para descrever determinados sistemas. Uma prática comum para a escolha do funcional a ser utilizado nos cálculos é por meio de cálculos de alguma propriedade do sistema determinada experimentalmente. Aquele funcional que descreve tal propriedade com maior precisão deve ser o utilizado para descrever o sistema utilizando-se DFT.

Neste sistema, temos medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Calculamos a susceptibilidade, que está diretamente associada a diferença entre

densidade de carga de spin *up* e *down* ( $\Delta\rho$ ) como será descrito mais adiante.

Para calcular a susceptibilidade magnética (de acordo com 2.58), precisamos do momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ) que é dado por  $\mu_{eff} = \sqrt{\frac{1}{2}n(\frac{1}{2}n + 1)}$  onde  $n$  =(número de elétrons com spin *up* - número de elétrons com spin *down*) que aqui chamamos de "elétrons desemparelhados" e igualamos a este número o valor de  $\Delta\rho$ .

Dos três funcionais utilizados, GGA-PBE e VDW apresentaram um  $n$  por célula unitária incompatível com resultados reportados em trabalhos experimentais [7] [6] [20]. Isso pode ser observado na tabela 1, onde temos uma variação negativa de  $n$  quando passamos de 100K para 150K. Os resultados obtidos com o funcional LDA foram compatíveis. Os três funcionais indicam que a transição entre os dois estados acontecem após a temperatura de 230K.

Realizamos a análise dos resultados obtidos através do funcional LDA nos extremos de temperaturas para dividir os elétrons da célula unitária entre as moléculas de complexo de cobalto, pois são os que melhor representam os resultados experimentais.

Tabela 1 – Valores de Gap (eV), nível de Fermi  $N_f$ (eV) e número de elétrons desemparelhados por célula unitária  $n$ . A estrutura a 120K não contém solvente e sua célula unitária possui apenas dois complexos de cobalto, as demais estruturas possuem solvente e quatro complexos por célula unitária. O sinal \* indica fechamento de gap.

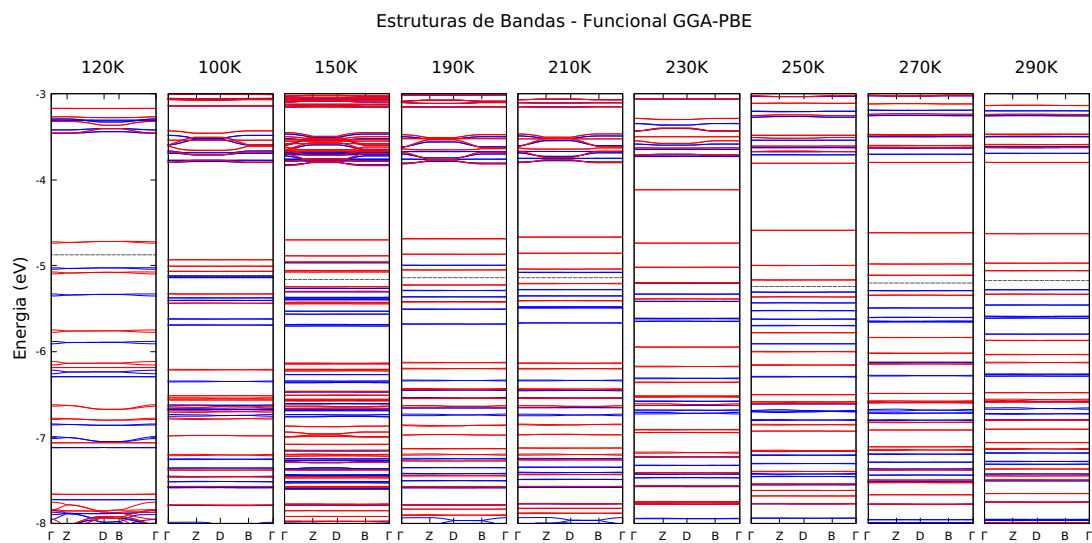
Resultados obtidos para diferentes funcionais									
Estr.	GGA-PBE			Van der Waals			LDA		
	Gap	$N_f$	n	Gap	$N_f$	n	Gap	$N_f$	n
120K	0.28	-4.88	2	-	-	-	<b>0.20</b>	<b>-5.25</b>	<b>2</b>
100K	0.02	-5.13	8	0.14	-5.22	8	<b>0.13</b>	<b>-5.59</b>	<b>4</b>
150K	0.17	-5.16	6	0.19	-5.22	4	<b>0.13</b>	<b>-5.57</b>	<b>4</b>
190K	0.17	-5.14	8	0.14	-5.18	8	<b>0.13</b>	<b>-5.56</b>	<b>4</b>
210K	0.13	-5.15	8	0.14	-5.17	8	<b>0.13</b>	<b>-5.55</b>	<b>4</b>
230K	*	-5.20	10	0.10	-5.16	8	<b>0.12</b>	<b>-5.53</b>	<b>4</b>
250K	0.14	-5.24	12	0.13	-5.27	12	<b>0.02</b>	<b>-5.64</b>	<b>11</b>
270K	0.17	-5.20	12	-	-	-	<b>0.09</b>	<b>-5.64</b>	<b>12</b>
290K	0.22	-5.17	12	-	-	-	<b>0.10</b>	<b>-5.61</b>	<b>12</b>

Confeccionado pelo autor.

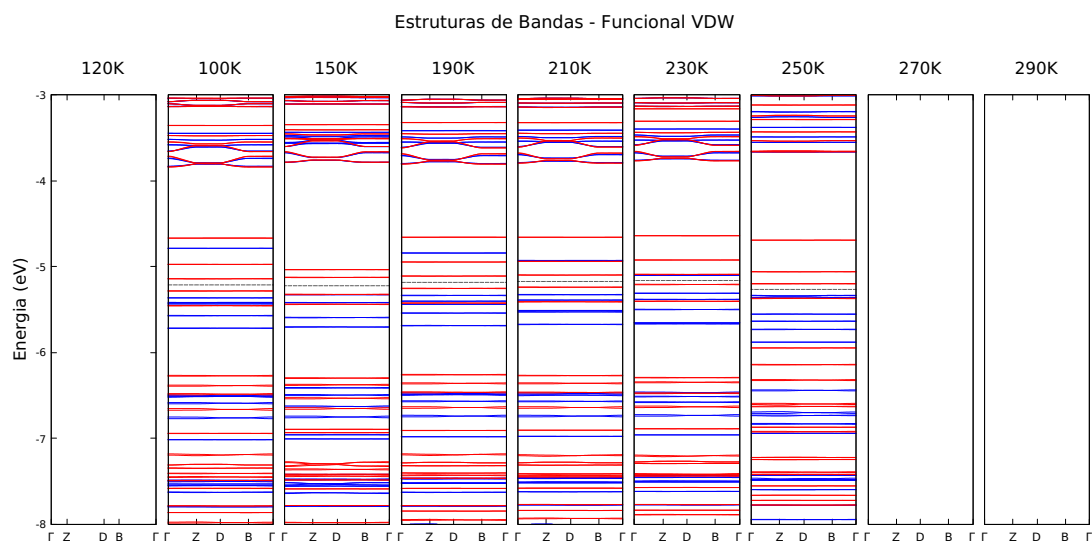
A 250K o funcional LDA forneceu um número  $n$  ímpar.

### 3.3.2 Estrutura de bandas

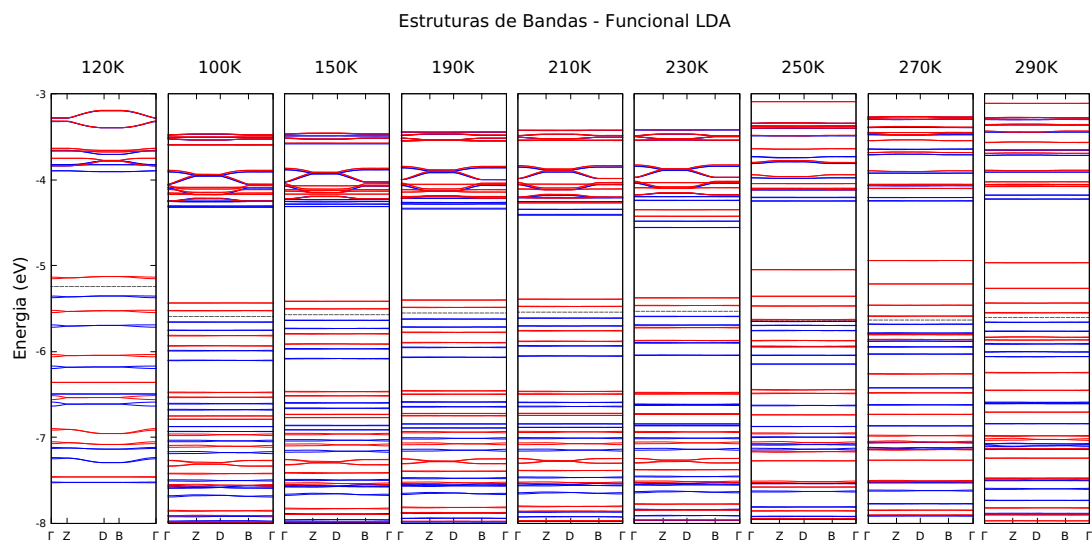
Segue abaixo os gráficos de estrutura de bandas. Em vermelho estão as bandas correspondentes a estados de spin *down* e em azul spin *up*.



(a) Estrutura de Bandas - Funcional GGA-PBE



(b) Estrutura de Bandas - Funcional VDW



(c) Estrutura de Bandas - Funcional LDA

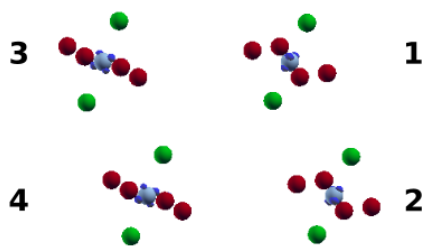
Figura 6 – Estruturas de bandas.



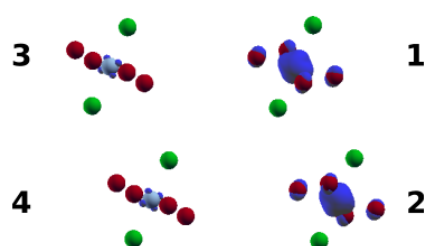
Como já era esperado, todas as estruturas apresentaram bandas planas, independente do funcional utilizado, sem dispersão, o que significa elétrons localizados ou seja com baixa velocidade média, isso já era esperado porque a estrutura se trata de um cristal molecular onde temos as moléculas distantes umas das outras no interior da célula unitária. A não sobreposição de bandas de spin *up* e *down* indica a presença de momento magnético inerente à estrutura. Neste cálculo, todo o campo magnético que levanta a degenerescência dos estados eletrônicos mostrados na estrutura de bandas vem dos momentos magnéticos associados aos spins dos elétrons.

### 3.3.3 Densidade Eletrônica no Espaço Real

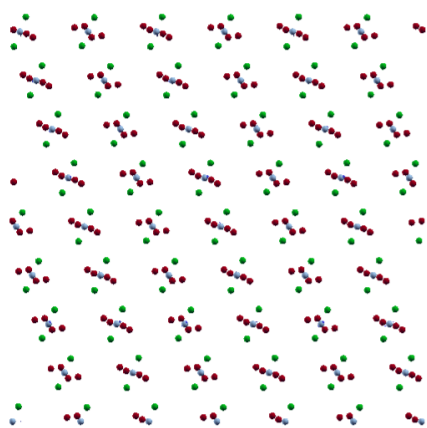
Os gráficos abaixo mostram as isosuperfícies em azul da diferença entre a densidade de cargas de spin *up* e a densidade de cargas de spin *down*  $\Delta\rho = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$  em cada ponto do espaço para um valor no grid de 0.04 elétrons por raio de Bohr ao cubo ( $\frac{e^-}{a_0^3}$ ). Em cinza temos os centros metálicos de cobalto, em verde os nitrogênios dos coligantes e em vermelho os oxigênios pertencentes aos ligantes.



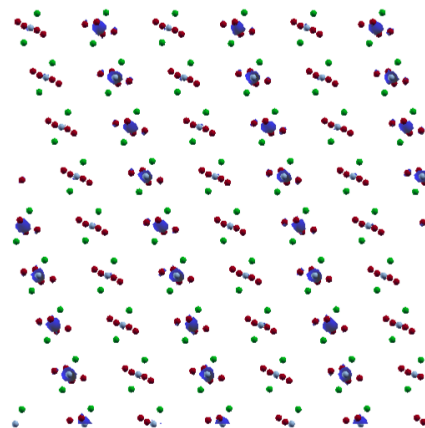
(a) Estrutura a 100K - LDA



(b) Estrutura a 290K - LDA



(c) Estrutura a 100K - LDA



(d) Estrutura a 290K - LDA

Figura 7 – Em (a) e (b) complexos de cobalto dentro da célula unitária nos dois extremos de temperatura. Em azul estão as isosuperfícies  $\Delta\rho = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$ , carbonos e hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização. Em (c) e (d) as várias células unitárias do cristal de complexo de cobalto nos dois extremos de temperatura vistas de uma direção em que se distingue os planos de cobaltos que fazem a transição (50% da amostra), carbonos e hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização.

Analisando as isosuperfícies de densidades de cargas no espaço real calculadas com o funcional LDA, podemos identificar quais complexos de cobalto fazem a transição dentro da célula unitária. E então podemos distinguir os complexos  $ls - Co^{3+}$  (3 e 4) dos  $hs - Co^{2+}$  (1 e 2) da figura 7-b. A 100K percebemos pela figura 7-a que  $\Delta\rho$  é igual para todos complexos e portanto as moléculas 1, 2, 3 e 4 se encontram todas no estado tautomérico  $ls - Co^{3+}$ .

Na figura 7-b observamos que  $\Delta\rho$  se estende pelos átomos de oxigênio. Caso reduzíssemos o valor no grid também veríamos esta carga se espalhar pelos carbonos dos dois ligantes de maneira semelhante, primeiro nos complexos 1 e 2 e depois nos complexos 3 e 4 a medida que o grid fosse sendo reduzido, no entanto para facilitar a visualização mantemos o grid em  $0.04\left(\frac{e^-}{a_0^3}\right)$  e omitimos carbonos e hidrogênios<sup>5</sup>. Esta disposição espacial da carga que se espalha pelos cobaltos, oxigênios e carbonos dos dois ligantes de forma idêntica, sugere que não temos duas formas diferentes de ligantes presos ao centro metálico da molécula (SQ,Cat, figura 2-b), estando esta no estado  $hs - Co^{2+}$  ou mesmo no estado  $ls - Co^{3+}$ .

Como as moléculas possuem certa simetria nas distâncias Co-O e Co-N, não era esperado um acúmulo de cargas em apenas um dos ligantes como causa da geometria da molécula, restando então a influência do ambiente químico, mas estes resultados mostram que também o ambiente químico simulado não causa uma assimetria na distribuição de cargas entre ligantes de uma mesma molécula.

Apenas dois complexos de cobalto por célula unitária (50% da amostra) passam pelo processo de transição. Uma visão mais ampla mostra que estes complexos estão dispostos no cristal de forma tal que constituem diferentes planos. Todos complexos situados em um determinado plano realizam a transição enquanto complexos fora deles permanecem indiferentes ao aumento de temperatura como pode ser visto nas figuras 7-c e 7-d.

### 3.3.4 Densidade de Estados Projetada Separada por Spin - PDOS

Assim como nos gráficos de densidade de cargas no espaço real, os gráficos de PDOS indicam que apenas metade da célula unitária é sensível a temperatura. Os complexos de cobalto 1 e 2 apresentaram alteração na contribuição dos orbitais para os estados ocupados ao passarmos de 100K para 290K enquanto os complexos de cobalto 3 e 4 permaneceram praticamente inalterados durante a mesma variação de temperatura.

Seguem abaixo nas figuras 8 e 9, os gráficos de PDOS obtidos com o funcional LDA para apenas duas das moléculas de complexo de cobalto. Os gráficos de PDOS dos complexos de cobalto 1 e 2 são idênticos, assim como os gráficos dos complexos 3 e 4, por isso apresentamos abaixo apenas os gráficos referentes aos complexos 1 e 3. Cada uma

<sup>5</sup> Uma imagem ilustrando esta situação se encontra no apêndice B.

destas moléculas está em um plano diferente do cristal e respondem de forma diferente ao aumento de temperatura.

A linha sólida em azul corresponde ao cobalto, sólida e tracejada em verde corresponde aos coligantes, sólida e tracejada em vermelho corresponde aos ligantes. Abaixo de cada PDOS temos a estrutura de bandas de toda a célula unitária. Os números a frente das legendas foram obtidos pela diferença das integrais dos gráficos de PDOS para spin *up* e spin *down*<sup>6</sup>, representam portanto o quão mais os orbitais com spin *up* ou *down* associados a determinada parte da molécula (centro metálico, ligante ou coligante) contribuem para a construção dos estados de Bloch ocupados. Estes números nos dão uma noção de qual parte da molécula contribui mais para o momento magnético da molécula.

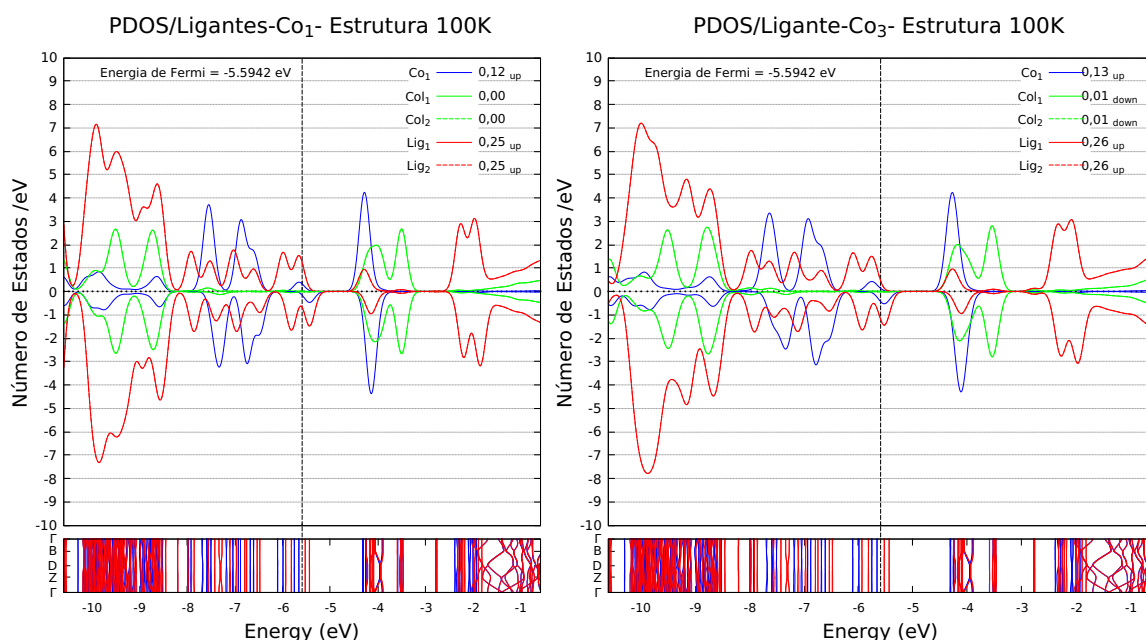


Figura 8 – PDOS dos complexos 1 e 3 da célula unitária da estrutura 100K-LDA.

Neste ponto podemos justificar a divisão de elétrons desemparelhados entre as moléculas da célula unitária de acordo com a tabela 2 argumentando que: 1) a 100K tanto os gráficos de PDOS quanto os gráficos de  $\Delta\rho$  de cada um dos quatro complexos de cobalto são semelhantes entre si (muito mais semelhantes do que a 290K) por isso o número de elétrons desemparelhados no interior da célula unitária deve ser dividido igualmente entre cada uma das moléculas de complexo metálico; 2) a 290K tanto a PDOS quanto  $\Delta\rho$  referente aos complexos de cobalto  $Co_3$  e  $Co_4$  permanecem inalterados de modo que o aumento de elétrons desemparelhados se deu sobre as outras moléculas as quais se comportam de forma idêntica (gráficos do complexo 1 são iguais aos gráficos do complexo 2) e por isso dividem entre si igualmente o aumento de elétrons desemparelhados que ocorre no interior da célula unitária.

<sup>6</sup> Excesso de estados ocupados de determinado spin =  $\int_{-\infty}^{nível\ de\ Fermi} (PDOS_{up} - PDOS_{down}) dE$  com a unidade em número de estados por energia.

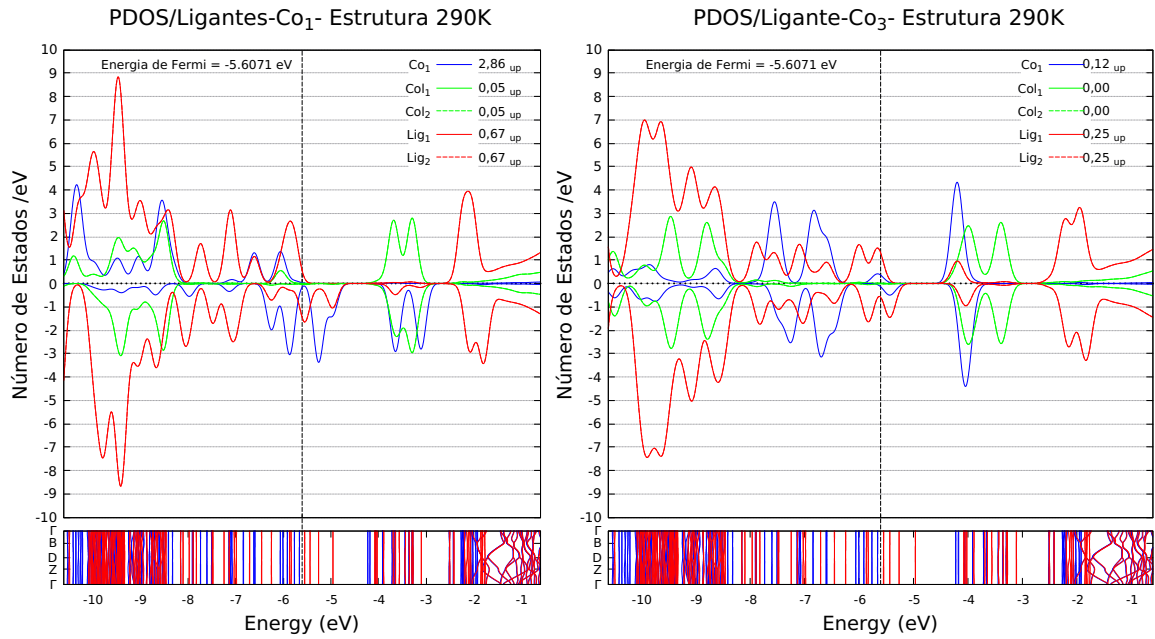


Figura 9 – PDOS dos complexos 1 e 3 da célula unitária da estrutura 290K - LDA.

O funcional LDA forneceu um número  $n$  ímpar para a estrutura a 250K de modo que o aumento de elétrons desemparelhados no interior da célula unitária não pôde ser dividido entre os complexos 1 e 2 igualmente para um posterior cálculo de susceptibilidade magnética. Uma análise das isosuperfícies de  $\Delta\rho$  e PDOS para esta estrutura mostrou resultados idênticos para estes complexos (1 e 2) e portanto não faria sentido atribuir um número diferente de elétrons desemparelhados a cada um deles. Este valor de  $n$  parece estar relacionado a um problema de convergência e por isso deixamos este resultado de fora do restante da análise. Um novo cálculo de maior precisão se encontra em execução neste exato momento na tentativa de se obter um novo valor para  $n$ .

Esta divisão de elétrons corresponde a um momento magnético efetivo por molécula na célula unitária de  $1,73\mu_B$  ( $\chi T_m = 0,38 \frac{cm^3}{mol} K$ ) para a temperatura de 100K. Para a temperatura de 290K temos uma contribuição de dois momentos efetivos diferentes,  $1,73\mu_B$  para os complexos  $Co_3$  e  $Co_4$  e  $5,92\mu_B$  ( $\chi T_m = 4,38 \frac{cm^3}{mol} K$ ) para os complexos  $Co_1$  e  $Co_2$  o que resulta em uma susceptibilidade magnética média de  $\chi T_m = 2,38 \frac{cm^3}{mol} K$ . Estes valores se encontram próximos daqueles encontrados em experimentos com o mesmo tipo de material. Nestes experimentos são reportados os valores de  $0,38 - 0,5 \frac{cm^3}{mol} K$  num intervalo de temperatura de  $2 - 200K$  e  $2,1 - 2,4 \frac{cm^3}{mol} K$  num intervalo de temperatura de  $300 - 350K$  [6].

Abaixo seguem as figuras 10 e 11 onde temos os gráficos de PDOS para os orbitais dos átomos de cobalto pertencentes aos complexos de cobalto 1 e 3 para as temperaturas de 100K e 290K obtidos com o funcional LDA. É possível ver que os orbitais do átomo  $Co_3$  permanecem inalterados com a mudança da temperatura enquanto os orbitais do átomo

$Co_1$  tem o perfil da curva de PDOS totalmente modificada, permanecendo os orbitais de *spin up* totalmente ocupados.

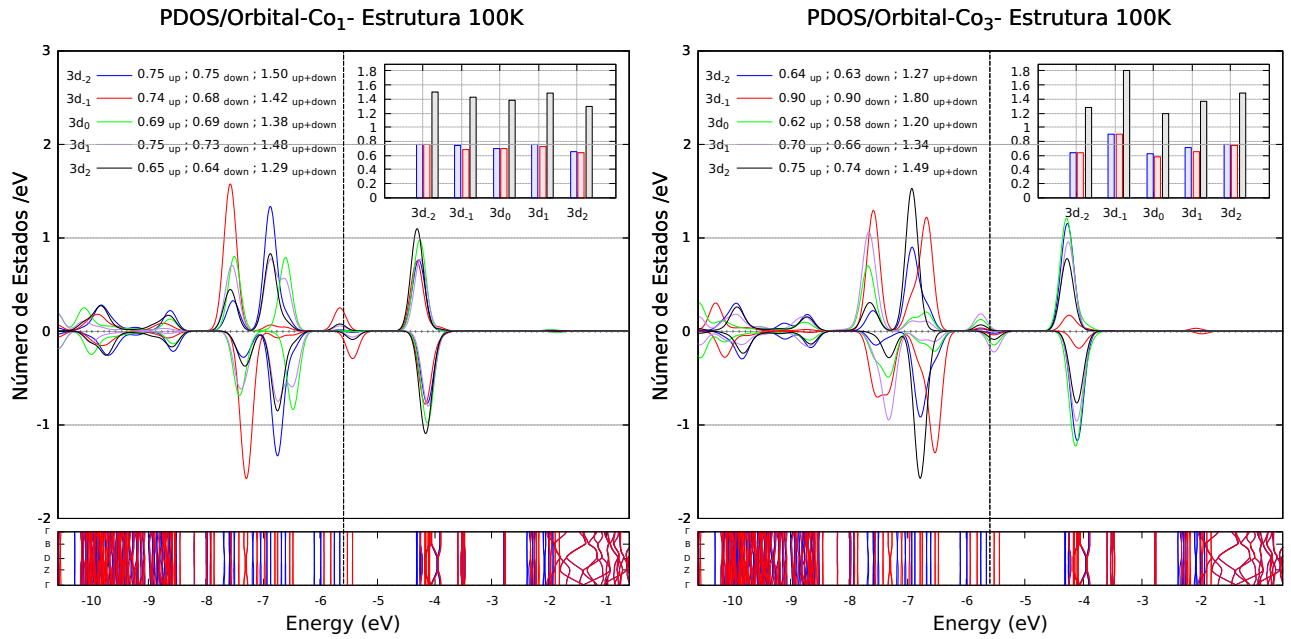


Figura 10 – PDOS dos cobaltos 1 e 3 da célula unitária da estrutura 100K.

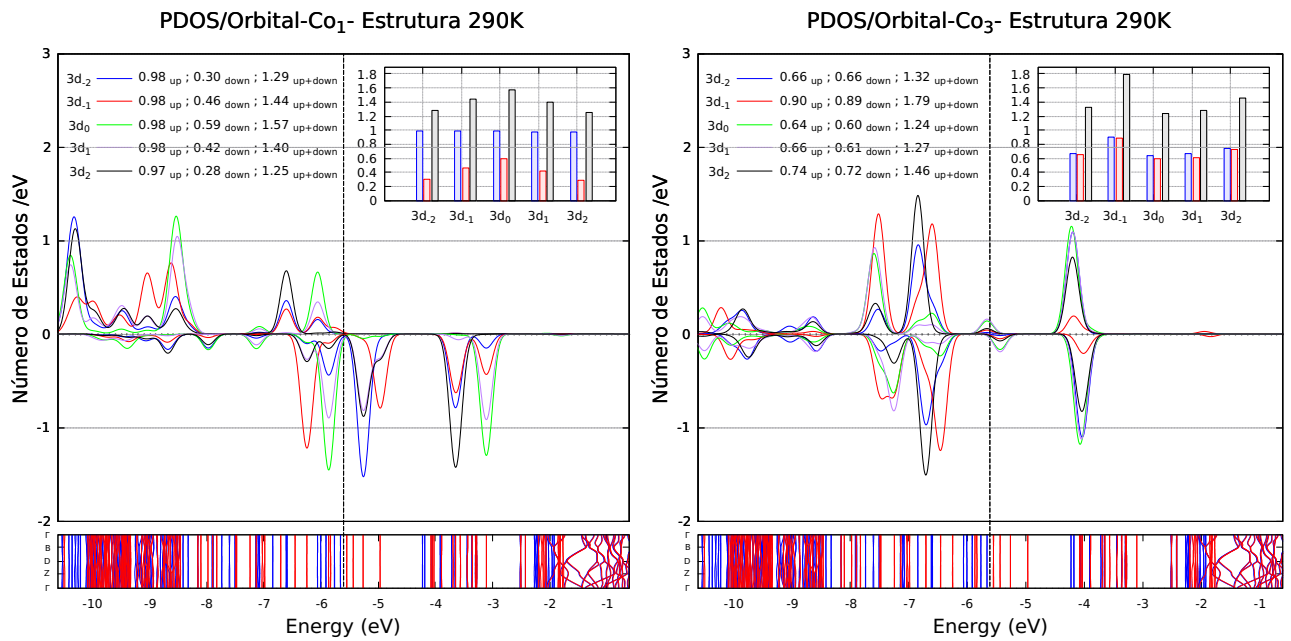


Figura 11 – PDOS dos cobaltos 1 e 3 da célula unitária da estrutura 290K.

Tabela 2 – Número de elétrons desemparelhados por célula unitária e por molécula.

Elétrons desemparelhados-Funcional LDA					
Estrut.	Cél.	$n_{Co_1}$	$n_{Co_2}$	$n_{Co_3}$	$n_{Co_4}$
100K	4	1	1	1	1
150K	4	1	1	1	1
190K	4	1	1	1	1
210K	4	1	1	1	1
230K	4	1	1	1	1
250K	11	-	-	1	1
270K	12	5	5	1	1
290K	12	5	5	1	1

Confeccionado pelo autor.

### 3.3.5 Susceptibilidade Magnética

Abaixo temos o gráfico de susceptibilidade magnética onde comparamos resultados experimentais com os de todos os funcionais. Os estados intermediários provenientes do uso dos funcionais GGA-PBE e VDW não existem [20]. O que nos leva a reforçar a escolha do LDA como o funcional adequado para descrever este sistema.

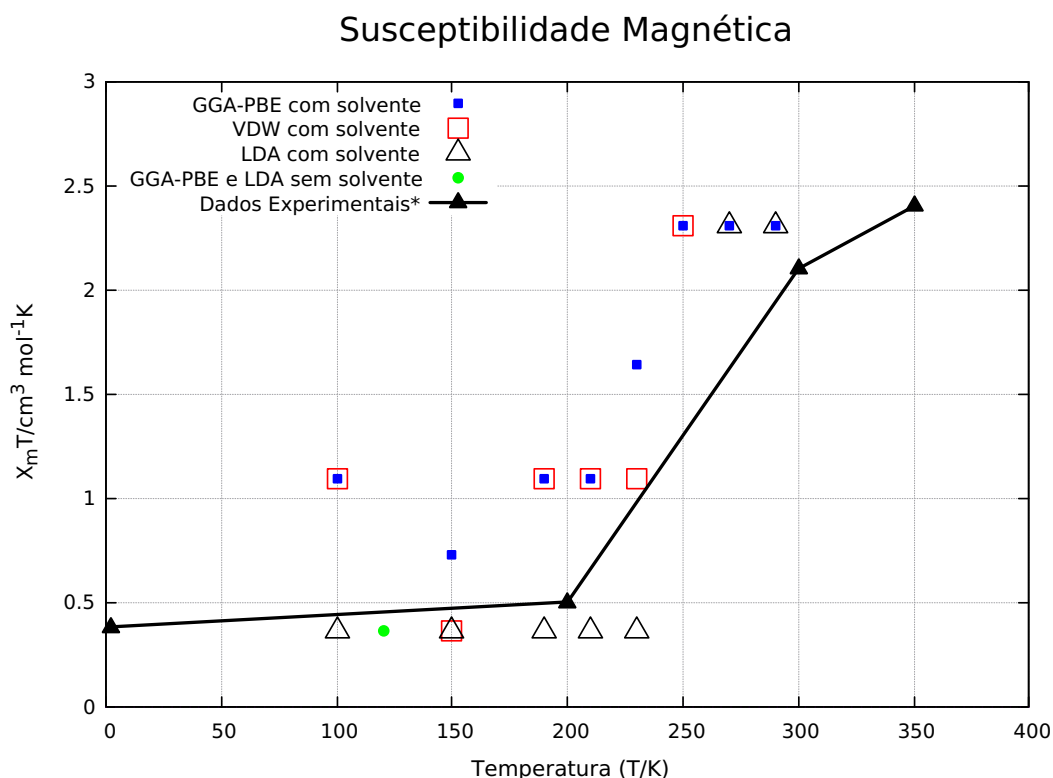


Figura 12 – Susceptibilidade magnética prevista por cada funcional para o cristal em diferentes temperaturas e susceptibilidade medida experimentalmente. Os pontos experimentais se encontram na referência [6].

Pode se observar que o cálculo DFT-LDA reproduziu de maneira bastante satisfatória os dados experimentais, identificando a transição de estado tautomérico e concordando quantitativamente dentro de um desvio máximo de  $\chi T_m = 0,60 \frac{cm^3}{mol} K$  em 230K. As diferenças entre os resultados fornecidos pelos funcionais GGA e VDW não são de origem geométrica (diferenças bem conhecidas em DFT) já que as estruturas utilizadas são as mesmas nos cálculos com os variados funcionais. É importante salientar que as aproximações GGA (VDW) são parametrizadas tomando-se como base alguns tipos de sistemas e propriedades físicas. Por esta razão é que apesar destas aproximações serem, em princípio, mais precisas do que a LDA, nem sempre são as mais corretas para determinados sistemas. Os testes de convergências são necessários e a comparação com dados experimentais disponíveis são fundamentais na escolha do funcional a ser utilizado.

Os cálculos com o funcional GGA-PBE e LDA para a estrutura a 120K sem solvente



fornece o mesmo valor de  $\chi T_m = 0,38 \frac{cm^3}{mol} K$ . Do ponto de vista do funcional LDA que até o momento se mostrou o funcional mais adequado, este resultado indica que a adição de solvente parece não interferir nos valores de  $\chi T_m$ , pelo menos no entorno da temperatura de 120K. No entanto, a presença de solventes nos cálculos GGA-PBE levou a um aumento nos valores de  $\chi T_m$ .

### 3.3.6 Análise de Cargas

Foram utilizados dois diferentes métodos na análise de cargas eletrônicas, Hirshfeld e Voronoi. Ambos os métodos diferem na forma como constroem as superfícies que delimitam a carga pertencente a cada átomo e o fazem com certo grau de arbitrariedade. Portanto já era esperada uma diferença quantitativa, como de fato ocorreu, no entanto qualitativamente estes dois métodos produziram os mesmos resultados. Os complexos de cobalto 3 e 4 não apresentaram alterações em suas distribuições de cargas depois do aumento da temperatura.

Abaixo exibimos apenas os resultados obtidos na forma da variação de carga, ( $\Delta Q = Q_{290K} - Q_{100K}$ ). Ao contrário do que se esperava, o átomo de cobalto se tornou mais positivo enquanto os coligantes se tornaram mais negativos com o aumento da temperatura ( figura 13 e tabela 3). Não é possível dizer o caminho feito pela carga e nem o valor exato de carga em cada átomo já que a densidade de cargas se espalha por todo o espaço mas uma interpretação razoável dos resultados é pensar que a carga eletrônica ao se afastar do átomo de cobalto, se encontra na temperatura final mais próxima dos coligantes.

Este resultado vai no sentido oposto daquele descrito na literatura, que é utilizado inclusive na notação. A literatura afirma que o átomo de cobalto pertencente a molécula em um estado  $ls - Co^{3+}$  oxida um de seus ligantes passando para o estado  $hs - Co^{2+}$  e portanto se tornando menos positivo. Por isso, na tentativa de modelarmos melhor o sistema, realizamos cálculos LDA+U para diferentes valores de  $U_{eff}$ . Devido ao custo computacional, estes cálculos foram realizados para uma molécula de complexo de cobalto isolada, mas ainda conservando a mesma geometria que possuía dentro da célula unitária. Foram obtidas variações de carga compatíveis qualitativamente com a literatura. Isto indica que a inclusão de  $U_{eff}$  é relevante na obtenção dos estados de oxidação do  $Co$  e este cálculo molecular já nos fornece informações sobre quais intervalos de  $U_{eff}$  devemos utilizar no cálculo dos sólidos que serão realizados à posteriori.

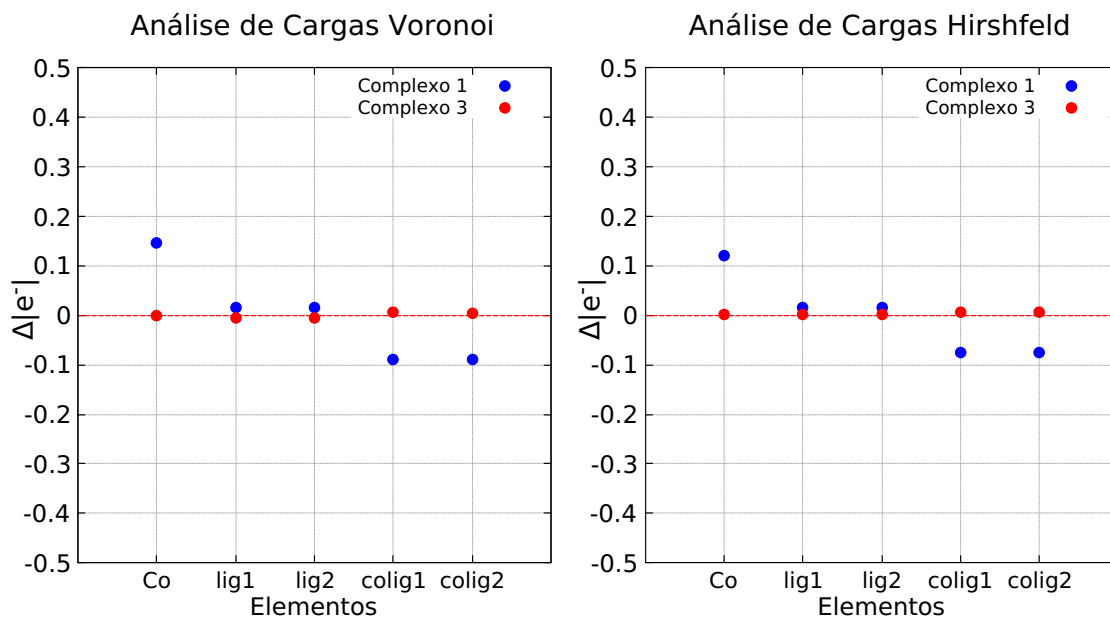


Figura 13 – Variação na distribuição de cargas nas partes das moléculas de complexos de cobalto 1 e 3. A esquerda foi utilizado o método Voronoi e a direita o método Hirshfeld. Cada ponto representa uma variação da distribuição em 290K em relação a distribuição a 100K ( $\Delta Q = Q_{290K} - Q_{100K}$ ).

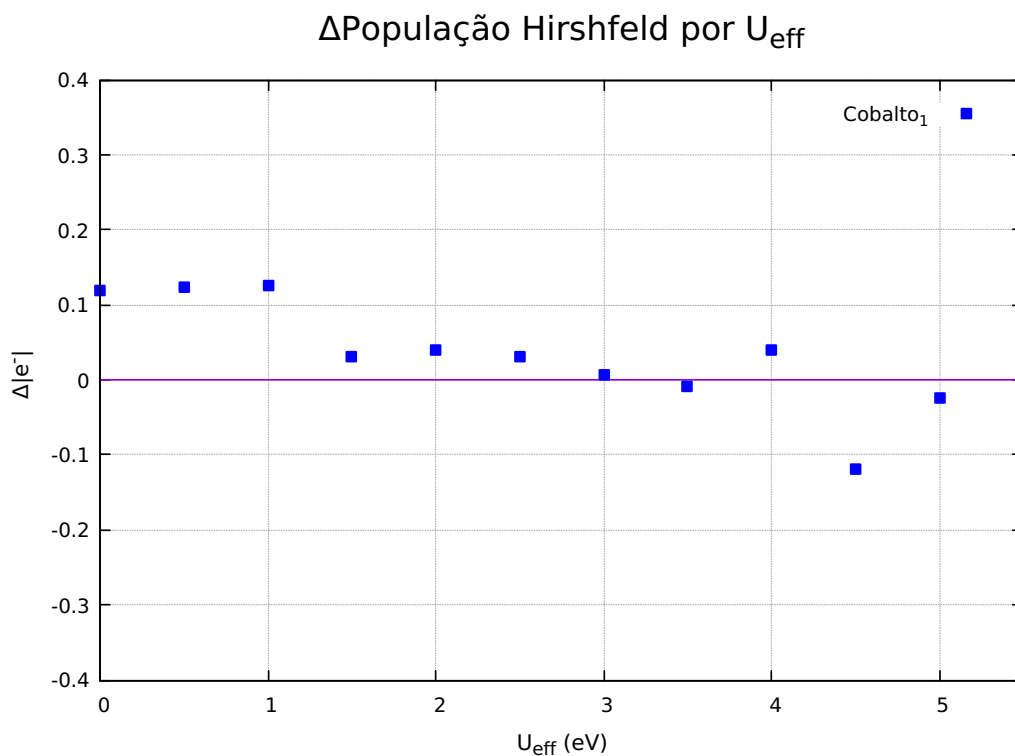


Figura 14 – Variação da carga ( $\Delta Q = Q_{290K} - Q_{100K}$ ) em torno do átomo de  $Co_1$  calculada pelo método Hirshfeld para diversos valores de  $U_{eff}$  na aproximação LDA+U. Valores positivos (negativos) indicam perda (ganho) de carga eletrônica pelo átomo.

$\Delta Q$ - Complexo $Co_1$ e $Co_3$ - em unidades de $ e^- $					
Complexo	Co	Ligante 1	Ligante 2	Coligante 1	Coligante 2
$Co_1^H$	0,122	0,016	0,016	-0,076	-0,076
$Co_3^H$	0,001	0,001	0,001	0,006	0,006
$Co_1^V$	0,146	0,016	0,016	-0,089	-0,089
$Co_3^V$	0,000	-0,004	-0,004	0,007	0,005

Tabela 3 – Variação da carga ( $\Delta Q = Q_{290K} - Q_{100K}$ ) calculada em cada átomo pelos métodos Hirshfeld e Voronoi. Valores positivos (negativos) indicam perda (ganho) de carga eletrônica pelo átomo, ligante ou coligante.  $Co^H$  e  $Co^V$  significa resultados obtidos com o método Hirshfeld e Voronoi respectivamente.

### 3.4 Considerações Sobre Resultados

O funcional LDA se mostrou o mais adequado para o estudo do cristal de complexo de cobalto. Ainda percebemos que nas mais altas temperaturas (270K e 290K) os três funcionais forneceram os mesmos resultados.

A transição de  $ls - Co^{3+}$  para  $hs - Co^{2+}$  é marcada por um valor mínimo de gap sugerindo que a dopagem do material pode funcionar como um meio de modular a transição.

Nos extremos de temperatura podemos distinguir claramente os complexos de cobalto que fazem a transição dos estados de  $ls - Co^{3+}$  para  $hs - Co^{2+}$  analisando qualitativamente as densidades de cargas no espaço real e gráficos de PDOS.

Verificamos que não há duas formas de ligantes presos ao centro metálico, seja no estado  $ls - Co^{3+}$  ou  $hs - Co^{2+}$ .

Os gráficos de PDOS para os orbitais 3d dos átomos de cobalto mostram que nos cobaltos pertencentes ao plano que faz a transição de  $ls - Co^{3+}$  para  $hs - Co^{2+}$  ocorre uma mudança na contribuição destes orbitais para a composição dos estados de Bloch situados abaixo do nível de Fermi de modo que orbitais com spin *up* contribuem com o coeficiente máximo ( $\approx 1$ ) enquanto os orbitais de spin down são reajustados sendo que alguns deles diminuem sua contribuição.

Nos cálculos com o funcional LDA a ausência do solvente parece não influenciar nos resultados para baixas temperaturas.

Embora os métodos Hirshfeld e Voronoi tenham fornecido resultados qualitativamente equivalentes, contrariamente ao esperado, a análise da distribuição de cargas mostrou uma redução de carga eletrônica no entorno do átomo de cobalto após a passagem de 100K para 290K. Este resultado vem da utilização de métodos que dividem a densidade de cargas no espaço real de forma arbitrária e por isso sua interpretação como a carga do átomo é questionável. Este resultado pode estar relacionado a repulsão entre as cargas no novo arranjo de ocupação dos orbitais como foi mostrado na PDOS dos orbitais 3d do cobalto.

## 4 Estrutura e Estabilidade de LNA's (DNA's modificados)

Em 1978 Zamecnik e Stephenson mostraram pela primeira vez que é possível reprimir um RNA mensageiro através de oligonucleotídeos (ONs). Esta abordagem na inibição de genes foi mais tarde chamada de *antisense* (AS). Os trabalhos de Zamecnik e Stephenson estimularam então a busca por um entendimento sobre a síntese de ONs que possuíssem as propriedades necessárias para aplicações em AS como melhor resistência a nucleases e alta afinidade com mRNA. A primeira geração de drogas AS possuíam alta resistência a nucleases mas por outro lado apresentavam toxicidade e baixa afinidade com mRNA. Uma segunda geração, utilizando diferentes tipos de modificações nos oligonucleotídeos conseguiu atingir melhores resultados no quesito afinidade para certas sequências específicas, no entanto o tamanho dos ONs permaneceu aproximadamente igual ao tamanho dos de primeira geração (18–20-mers), indicando que ainda haviam limitações relacionadas a afinidade. Em 1997, o LNA (sigla do inglês Locked Nucleic Acid) foi descoberto e introduzido como um membro da terceira geração de drogas AS. O LNA resulta de uma alteração simples de uma perspectiva química que induz aumento de afinidade de ligação entre DNA e RNA complementares, potencializa a resistência a nuclease e reduz imunoestimulos, podendo ser produzido em quantidades massivas e preços competitivos [10]. O LNA é definido como um ON contendo um ou mais ( $2' - O, 4' - C - metileno - \beta - D - ribofuranosil$ ) como nucleotídeo que é a unidade monomérica do LNA, que está ilustrada na figura 15 [10].

As características do LNA colocam essa tecnologia como uma potencial aplicação no desenvolvimento de diagnósticos e terapias. De fato em alguns países já se encontram em desenvolvimento medicamentos baseados em LNA <sup>1</sup>. Entender a estabilidade de um LNA é importante para delinear o desenvolvimento de tecnologias basedas neste tipo de molécula. Apesar do estágio avançado em que se encontram os conhecimentos relacionados a LNAs e suas aplicações, é interessante a investigação de diferentes sequências por métodos teóricos já bem estabelecidos de modo que possamos selecionar entre estas sequências aquelas que possuem propriedades adequadas para determinadas aplicações, para que então em uma etapa posterior possam ser sintetizadas e estudadas em laboratório. Além disso, também podemos gerar resultados para serem utilizados na comparação com resultados de novos métodos teóricos ainda em desenvolvimento.

Alguns destes novos métodos tem sido desenvolvidos na própria UFMG pelo grupo do professor Gerald Weber, através do qual tomamos conhecimento do tema aqui abordado. Neste trabalho fornecemos resultados obtidos pela Teoria do Funcional da Densidade

---

<sup>1</sup> Um exemplo é o Miravirsen que vem sendo desenvolvido para o tratamento de hepatite C.

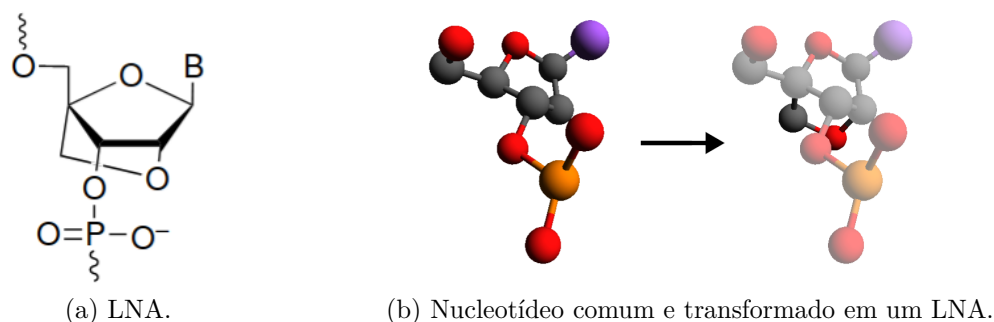


Figura 15 – Representações plana e tridimensional de um LNA. Em (a) B pode ser qualquer uma das piridinas ou purinas (timina, adenina, uracila, guanina ou citosina). Em (b) o átomo de cor violeta é o equivalente a B da figura (a). Os átomos de hidrogênio foram removidos para facilitar a visualização.

(DFT) sobre algumas sequências específicas de moléculas de DNA-LNA que podem ser utilizados como ponto de partida para trabalhos experimentais e como material para comparação com resultados de novos métodos.

## 4.1 Estabilidade DNA-LNA

Como já citado a aplicação do LNA requer resistência a nucleases e alta afinidade da fita alterada pela sua complementar. Uma análise destas propriedades pode ser realizada investigando a estabilidade das moléculas de DNA e DNA-LNA através de uma análise do puckering, stacking e energia de formação.

### 4.1.1 Puckering

Os nt's na forma LNA possuem uma conformação fixa em  $C3' - endo$  (ou tipo-N). A medida que se adiciona LNA em um ON, o LNA-RNA duplex é progressivamente transformado em uma estrutura de hélice tipo-A (cujos nucleotídeos possuem a forma  $C3' - endo$ ). Observa-se que a termoestabilidade de uma hélice após a adição de LNA atinge seu máximo com menos de 50% de seus nucleotídeos alterados. Este fenômeno é chamado de saturação estrutural. A saturação estrutural é explicada pelo fato de que o LNA induz uma alteração não apenas no nucleotídeo modificado mas também na conformação dos nucleotídeos vizinhos, de modo a molda-los em direção a conformação  $C3' - endo$  (tipo-N). Esta indução parece ocorrer de forma mais intensa na direção da terminação 3' [13] [10]. Portanto são esperadas não apenas alterações de parâmetros estruturais nos anéis desoxirribose onde foram adicionados oximetilenos, mas também naqueles localizados em suas proximidades como um indício de variação na termoestabilidade da dupla hélice DNA-LNA.

Chamamos de nucleotídeo a unidade monomérica da molécula de DNA, o nucleotí-

deo é constituído por três estruturas ligadas: um grupo fosfato, um açúcar desoxipentose e uma das quatro bases nitrogenadas [23].

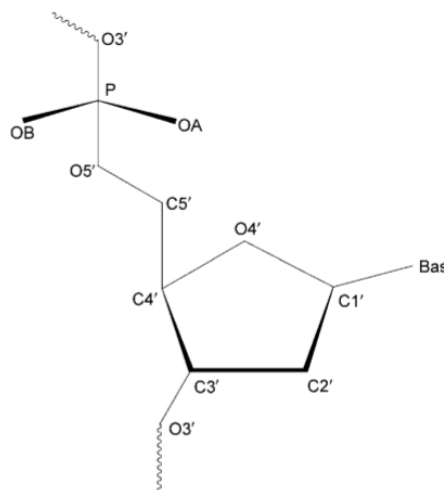


Figura 16 – Unidade monomérica do DNA.

Os cinco átomos pertencentes ao anel desoxipentose não se encontram em um mesmo plano. Esta não planaridade é chamada *puckering*. O *puckering* é o resultado das interações entre as diferentes estruturas ligadas nos quatro átomos de carbono do anel os chamados substituintes (C1'-base, C2'-hidrogênio, C3'-Oxigênio e C4'-carbono). Variações na conformação dos açúcares são fatores importantes na determinação da estrutura de moléculas de DNA porque estas variações podem resultar em diferentes conformações do *backbone* [23].

Diferentes conformações do anel de desoxipentose implicam também em diferentes energias para o sistema. Em solução nucleotídeos e nucleosídeos (desoxipentose ligada apenas a base) se encontram em rápida interconversão entre diferentes conformações (figura 17-a). O anel de desoxipentose existe em um equilíbrio entre as formas *C2' – endo* (tipo-S) e *C3' – endo* (tipo-N) com uma barreira de energia de  $\approx 8,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\approx 0,1 \text{ eV}$  por molécula) entre estas duas conformações. Para desoxirriboses o tipo-S possui uma energia ligeiramente mais baixa do que o tipo-N, uma diferença de  $\approx 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\approx 0,03 \text{ eV}$  por molécula) [23].

As conformações de uma desoxipentose podem ser precisamente descritas através de dois parâmetros: a amplitude  $\tau_m$  e ângulo de fase de pseudo-rotação  $P$ . Chamamos por pseudo-rotação o movimento dos átomos na direção perpendicular ao plano do anel durante uma alteração em sua conformação, este movimento do referencial do anel pode ser visto como uma propagação ou rotação de uma protuberância (*pucker*) ao longo do anel (figura 17 b.3) [24]. O parâmetro  $\tau_m$  é o máximo valor de ângulo de torção (figuras 17 b.1 e b.2) encontrado entre as ligações dos átomos pertencentes ao anel em uma dada conformação [10]. O ângulo  $P$  é uma combinação dos cinco ângulos de torção, cada um

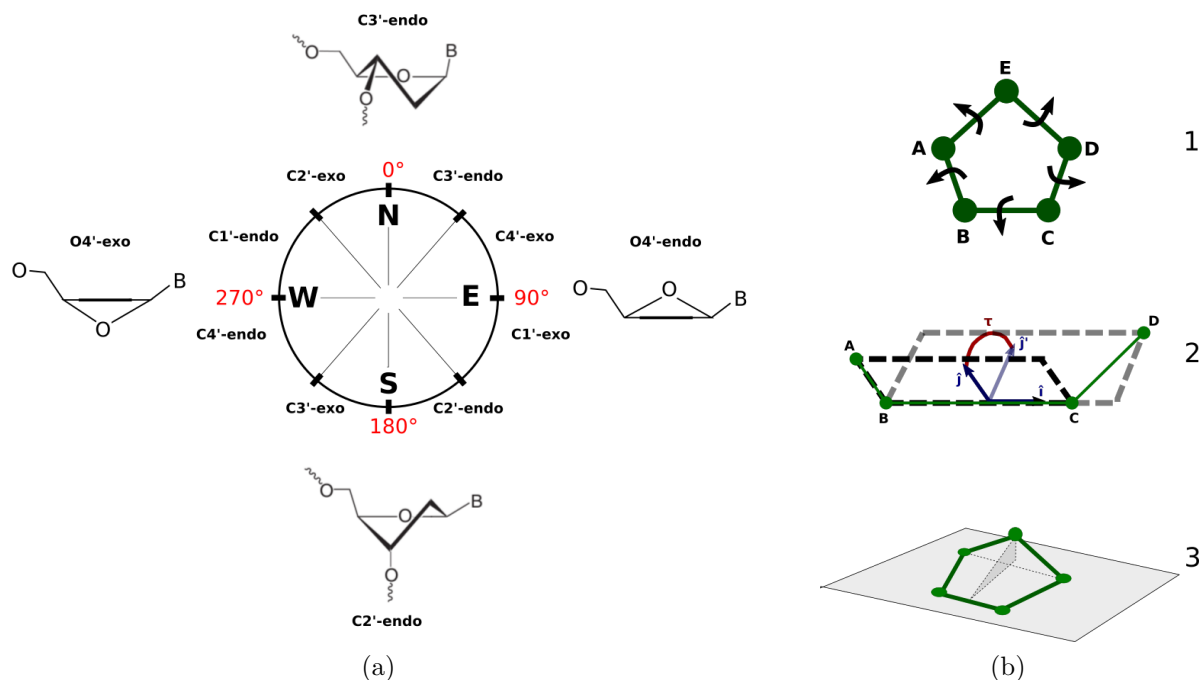


Figura 17 – Em a) conformações adquiridas pelo anel furanose da desoxirribose a medida que o parâmetro  $P$  varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ . O círculo indica em qual região do gráfico de puckering encontramos cada tipo de conformação. Em b.1) temos um anel, as setas indicam a torsão associada a cada ligação. Em b.2) está ilustrado o que se entende por ângulo de torsão da ligação entre os átomos B e C. Em b.3) temos um anel não plano, com *pucker* não nulo.

referente a uma ligação entre os átomos do anel, estes ângulos não são independentes e podem ser escritos como [25]:

$$\tau_j = \tau_m \cos(P + 0.8\pi(j - 2)) \quad (4.1)$$

onde  $j$  é o índice de cada ligação que pode ser igual a 0, 1, 2, 3 ou 4. O ângulo de pseudo-rotação é dado por:

$$\tan(P) = \frac{(\tau_4 + \tau_1) - (\tau_3 + \tau_0)}{2 \times \tau_2 \times (\sin(36^\circ) + \sin(72^\circ))} \quad (4.2)$$

A título de ilustração, na figura 18 exibimos um gráfico de  $P$  por  $\tau_m$  para quatro moléculas de DNA-LNA, cujas estruturas foram determinadas experimentalmente e se encontram disponíveis em RCSB Protein Data Bank [26]. Para diferentes tipos de hélice os pontos se espalham por regiões diferentes e aqueles pontos correspondentes aos nucleotídeos modificados se encontram deslocados dos demais com um maior valor de  $\tau_m$ .



## Puckering DNA - Estruturas Determinadas Experimentalmente

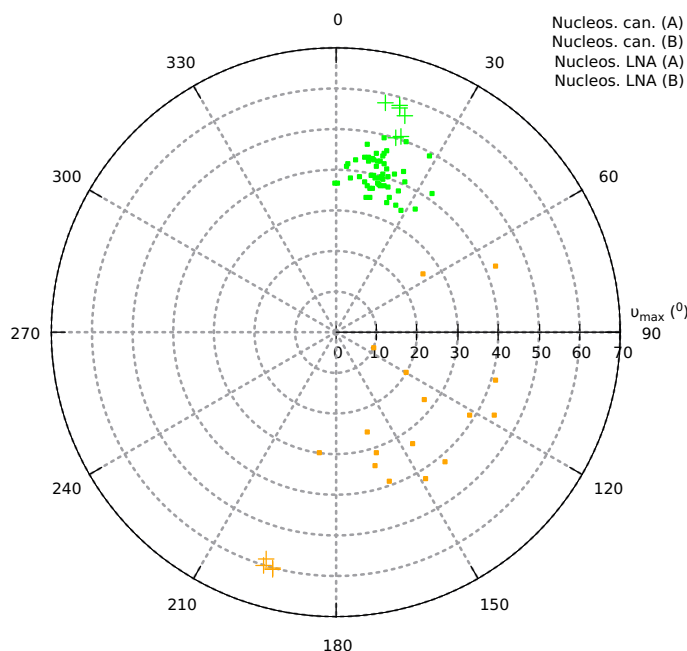


Figura 18 – Puckering para quatro moléculas de DNA-LNA cujas estruturas foram determinadas experimentalmente. Os pontos em verde (amarelo) correspondem a moléculas de DNA com hélices tipo A (tipo B). As cruces correspondem ao anel modificado com oximetileno ou alguma variação desta, convertendo a molécula de DNA em DNA-LNA. Código PDB das estruturas: 1i5w, 3oz5, 3oz4 e 1gv6 [27] [28] [29]. Neste exemplo, temos pontes de oximetileno tanto em hélices tipo A quanto tipo B.

#### 4.1.2 Stacking

Stacking (empilhamento) é o termo utilizado para se referir ao modo como os pares de bases de uma molécula de DNA ou RNA se dispõem no espaço uns em relação aos outros. O *stacking* envolve uma combinação de interações de van der Waals e dipolo-dipolo entre as bases e é um parâmetro muito importante para a estabilidade da estrutura tridimensional de ácidos nucléicos [30]. Portanto alterações no *stacking* podem implicar em alterações na estabilidade.

Assim como as variações de temperatura e pH causam a desnaturação de proteínas, elas também causam a desnaturação de DNA. O rompimento de ligações de hidrogênio entre pares de base e do *base-stacking* causam o completo ou parcial desenrolamento da dupla hélice [30].

Podemos analisar a estrutura da dupla fita através de 12 parâmetros diferentes, 6 deles estão relacionados ao posicionamento de uma base em relação a sua complementar e estão associados as pontes de hidrogênio (*base pair*), os outros 6 se referem ao posicionamento do par de base em relação ao par de base adjacente (*base step*) e estão associados ao *stacking* de acordo com a figura 19. Todos os 12 parâmetros serão analisados neste

trabalho e a partir daqui, por simplicidade utilizamos o termo *stacking* para nos referir aos 12 parâmetros.

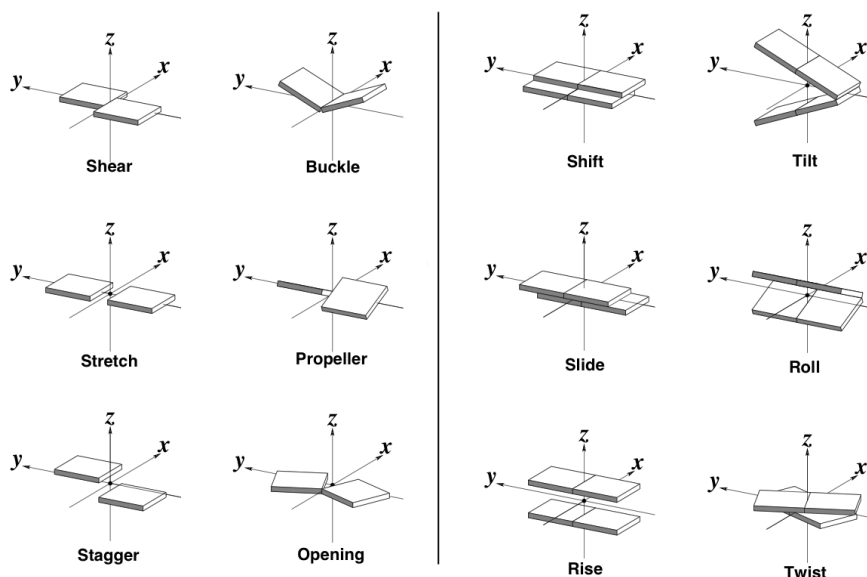


Figura 19 – A esquerda temos os parâmetros *base pair* que estão associados as pontes de hidrogênio e a direita os parâmetros *base step* que estão associados ao *stacking*. Neste trabalho utilizaremos o termo *stacking* para nos referir aos 12 parâmetros. Figura retirada da referência [31].

### 4.1.3 Energia de Formação

Uma outra forma de se investigar a estabilidade de um sistema consiste em comparar energias de formação. Neste caso específico, devemos analisar a diferença de energia entre os sistemas molécula de DNA canônica e a mesma molécula de DNA alterada, ou seja sua forma DNA-LNA.

A energia gasta para formar um sistema é do ponto de vista técnico influenciada pela base finita utilizada nos cálculos numéricos baseados em bases locais. Quando átomos de uma mesma molécula ou de moléculas diferentes se aproximam uns dos outros suas funções de base se sobrepõem e a base de um componente do sistema é então aumentada pela presença da base do componente vizinho de modo que a soma das energias calculadas para cada componente do sistema isoladamente difere daquela calculada para o sistema completo não apenas pela questão física do problema de interação entre as moléculas mas também pela questão técnica de bases diferentes terem sido usadas. Esta diferença de energia é chamada erro de sobreposição de base (*base set superposition error - BSSE*) e deve ser levada em consideração [32].

Para remover este erro utilizamos o método de contraposição apresentado por Boys e Bernardi [33]. Neste método o cálculo de cada componente isolado é realizado duas vezes, uma com orbitais centrados em seus átomos e outra com os orbitais de todos os outros

átomos do sistema os quais chamamos de átomos fantasmas (por não estarem presentes e sim apenas suas bases orbitais), então é calculada a diferença entre as energias obtidas pelos dois cálculos, essa diferença é adicionada ao resultado final [34].

Com base neste método escrevemos a energia de formação como:

$$\begin{aligned} \Delta E_{form.}(AB) &= E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \\ &+ [E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(B)] \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde  $E_*^*(*) = E_{geometria}^{base}(sistema)$

Neste trabalho utilizamos este método para calcular as energias de formação de estruturas DNA-LNA e portanto os termos da equação acima representam as energias das estruturas de acordo com:

- $AB = LNA$  - Dupla fita de DNA com um nucleotídeo modificado.
- $A = Can$  - Dupla fita de DNA canônica <sup>2</sup>.
- $B = CO$  - Molécula de CO.

E então temos:

$$\begin{aligned} \Delta E_{form.}(LNA) &= E_{LNA}^{LNA}(LNA) - E_{Can}^{Can}(Can) - E_{CO}^{CO}(CO) \\ &+ [E_{LNA}^{Can}(Can) - E_{LNA}^{LNA}(Can) + E_{LNA}^{CO}(CO) - E_{LNA}^{LNA}(CO)] \end{aligned} \quad (4.4)$$

## 4.2 Objetivos

Usar a DFT para investigar modificações na estabilidade de seis moléculas de DNA em suas formas DNA-LNA, cada uma contendo cinco pares de bases.

## 4.3 Metodologia

Neste trabalho utilizamos DFT, para calcular a geometria de menor energia de 12 estruturas: 6 moléculas de DNA contendo 5 pares de bases (pentâmeros) e suas correspondentes versões modificadas que consistem de 6 moléculas de DNA-LNA (figuras 22 e 21). Posteriormente comparamos as variações em alguns parâmetros utilizados na caracterização de uma dupla fita de DNA e que estão relacionados com a sua estabilidade.

Os cálculos de relaxação de estrutura foram realizados no software SIESTA [22] utilizando o funcional VDW, mesh de 300 Ry no espaço real e base SZ.

Após convergido os cálculos, as estruturas foram analisadas sob três aspectos:

---

<sup>2</sup> Não modificada.

- Variações nos parâmetros de *stacking*.
- Variações no *puckering* dos nucleotídeos.
- Variação da energia de formação entre os sistemas DNA canônico e DNA-LNA.

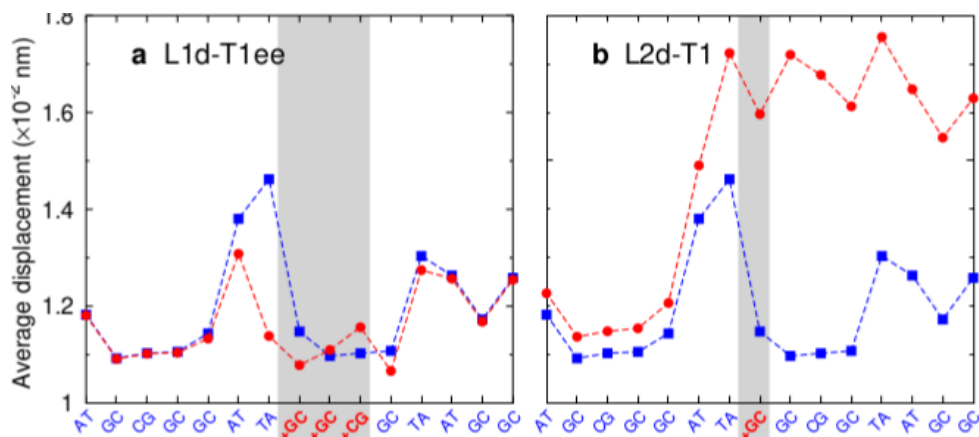


Figura 20 – Neste gráfico temos um exemplo de resultado fornecido pelos métodos teóricos desenvolvidos pelo grupo do professor Gerald Weber. Nele vemos os deslocamentos médios entre pares de bases antes (curva azul) e depois (curva vermelha) da modificação da estrutura. Utilizamos a estrutura da direita (estrutura b) como ponto de partida para nossos cálculos.

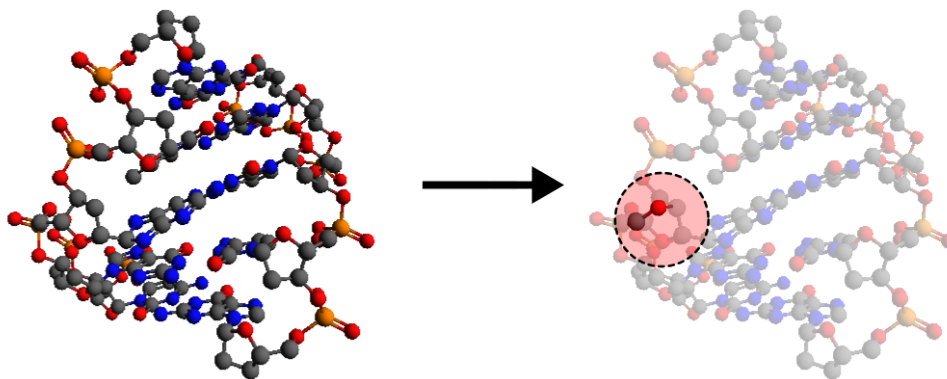


Figura 21 – A esquerda temos um DNA canônico com a sequência 3'ATGGC5', a direita temos sua versão modificada, DNA-LNA de sequência 3'ATG+GC5', a adição do oximetileno está destacada do restante da molécula. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização. Usamos o símbolo '+' na frente letra "G" que é a base pertencente ao nucleotídeo modificado para localizar o oximetileno na dupla fita.

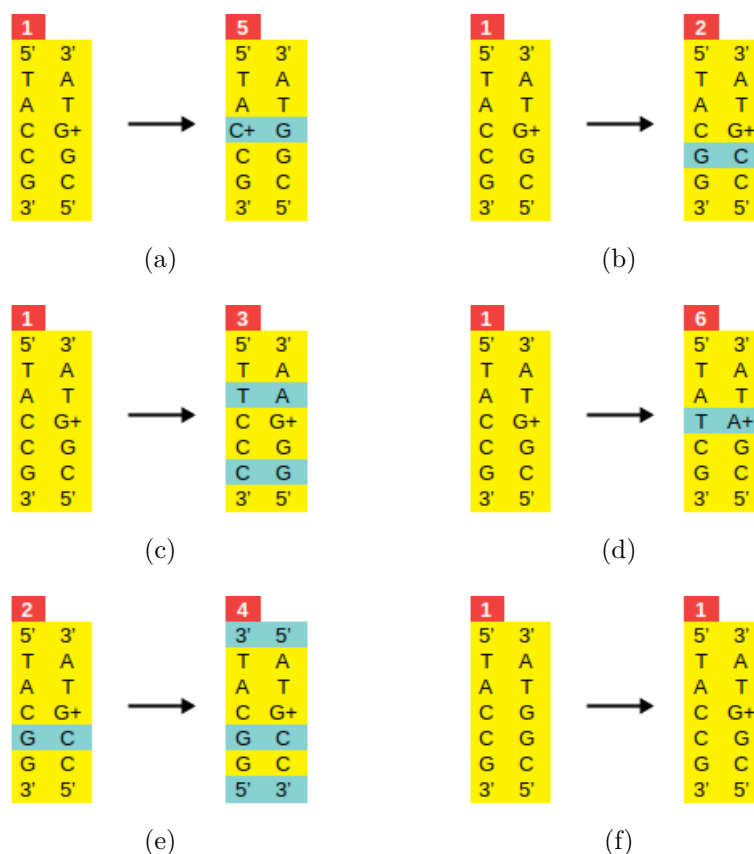


Figura 22 – Sequências de bases escolhidas. Partindo da sequência 1 temos em (a) alteração da posição do oximetileno dentro do mesmo par de base, (b) alteração do primeiro vizinho, (c) Alteração do primeiro e segundo vizinho, (d) alteração do par que recebe o oximetileno, (e) alteração do tipo de terminação, (f) alteração de canônico para LNA. A alteração (f) foi feita para todas as estruturas (1,2,3,4,5 e 6) para que pudessemos obter a variação de cada parâmetro de *stacking* ( $\Delta Strech$ ,  $\Delta Shear$ , etc), *puckering* e energia de formação.

## 4.4 Resultados

Os parâmetros estruturais foram calculados utilizando o software 3DNA [35]. Este programa como outros recentemente desenvolvidos segue os padrões definidos durante *European Molecular Biology Organization (EMBO) Workshop on DNA Curvature and Bending* sediado em Churchill College, Cambridge, durante os dias 10-15 de setembro 1988.

### 4.4.1 *Stacking*

Antes de proceder a análise observamos que as estruturas 1,2 e 3 na forma DNA-LNA tiveram rompidas as ligações entre os átomos  $N9$  da guanina e  $C1'$  do anel furanose modificado, uma nova ligação foi formada e manteve a guanina presa ao carbono  $C1'$  pelo átomo de carbono  $C8$  (figura 23).

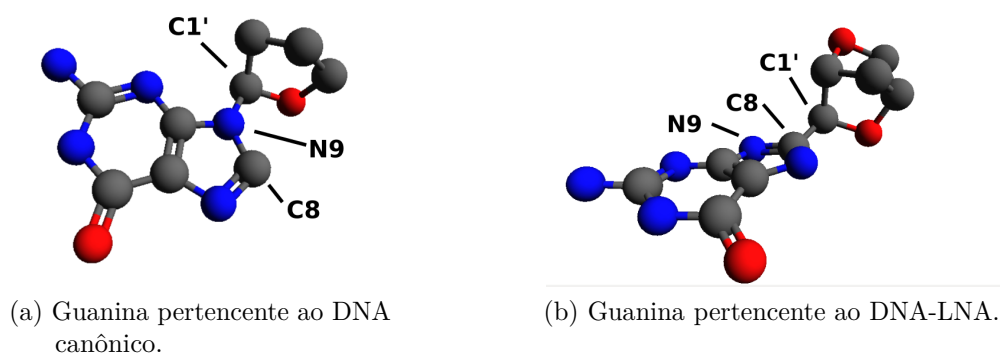


Figura 23 – Átomos de carbono estão em cinza, oxigênios em vermelho e nitrogênios em azul. Hidrogênios foram omitidos para facilitar a visualização. Em (a) temos a guanina ligada ao anel furanose pertencente ao *backbone* da molécula de DNA na sua forma canônica. Em (b) temos a mesma molécula ligada ao anel furanose pertencente ao *backbone* da molécula de DNA-LNA.

Seguem abaixo os gráficos de *stacking*. Cada ponto corresponde a uma variação do parâmetro de *stacking* ao passar de DNA canônico para DNA-LNA. Os seis primeiros parâmetros correspondem a interações entre bases de mesmo par (*stretch*, *shear*, *stagger*, *opening*, *buckle*, *propeller*) os seis seguintes correspondem a interações entre pares de bases adjacentes (*shift*, *slide*, *tilt*, *roll*, *rise*, *twist*).

A tabela 4 contém a média dos módulos da variação de cada parâmetro para uma dada estrutura. Para exemplificar como este número foi calculado temos, por exemplo no caso do  $\Delta\text{Stretch}$  médio da estrutura 1:

$$\frac{|\Delta\text{Stretch}_{\text{par-de-base-1}}| + \dots + |\Delta\text{Stretch}_{\text{par-de-base-5}}|}{5} = 0,030\text{\AA} \quad (4.5)$$

As estruturas que tiveram suas ligações rompidas (1,2 e 3) foram as que apresentaram uma maior variação média dos parâmetros de *stacking*. Das estruturas que se mantiveram íntegras a estrutura 6 foi a que apresentou uma menor perturbação do *stacking* com a adição do oximetileno.

Tabela 4 – Médias sobre os módulos das variações dos parâmetros de *stacking* 19 para cada uma das seis estruturas estudadas. Em azul estão os valores mínimos e em vermelho os valores máximos da variação média de cada parâmetro. Em violeta estão os valores máximos da variação média considerando apenas as estruturas 4,5 e 6.

Média sobre módulos das variações dos parâmetros de *stacking*.

Parâmetro	Estruturas					
	1	2	3	4	5	6
Stretch (Å)	0,030	0,027	0,044	0,013	0,009	0,008
Shear (Å)	0,036	0,091	0,043	0,029	0,010	0,030
Stagger (Å)	0,102	0,159	0,084	0,089	0,104	0,052
Opening (°)	2,056	1,805	1,744	0,625	0,911	0,858
Buckle (°)	9,570	3,349	9,958	4,250	1,975	1,647
Propeller (°)	7,634	3,409	7,994	2,455	5,103	2,645
Shift (Å)	0,471	0,270	0,593	0,159	0,254	0,097
Slide (Å)	0,721	0,524	0,458	0,262	0,109	0,068
Tilt (°)	4,753	2,650	2,380	2,329	1,047	1,595
Roll (°)	4,366	2,100	5,457	2,495	4,545	1,071
Rise (Å)	0,265	0,180	0,416	0,115	0,215	0,066
Twist (°)	5,367	5,605	8,200	2,917	2,492	1,149

Confeccionado pelo autor.

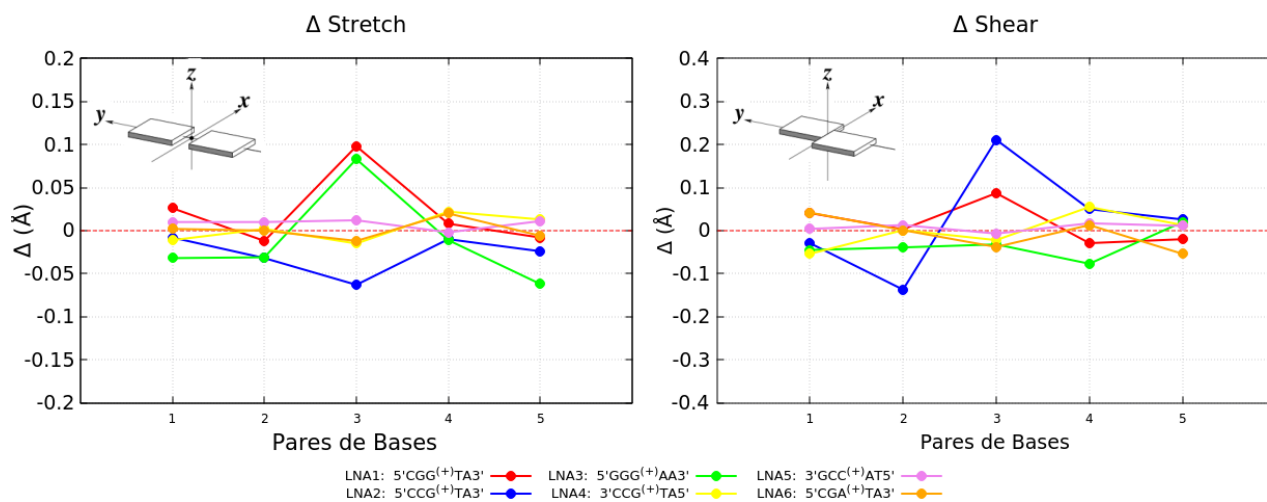


Figura 24

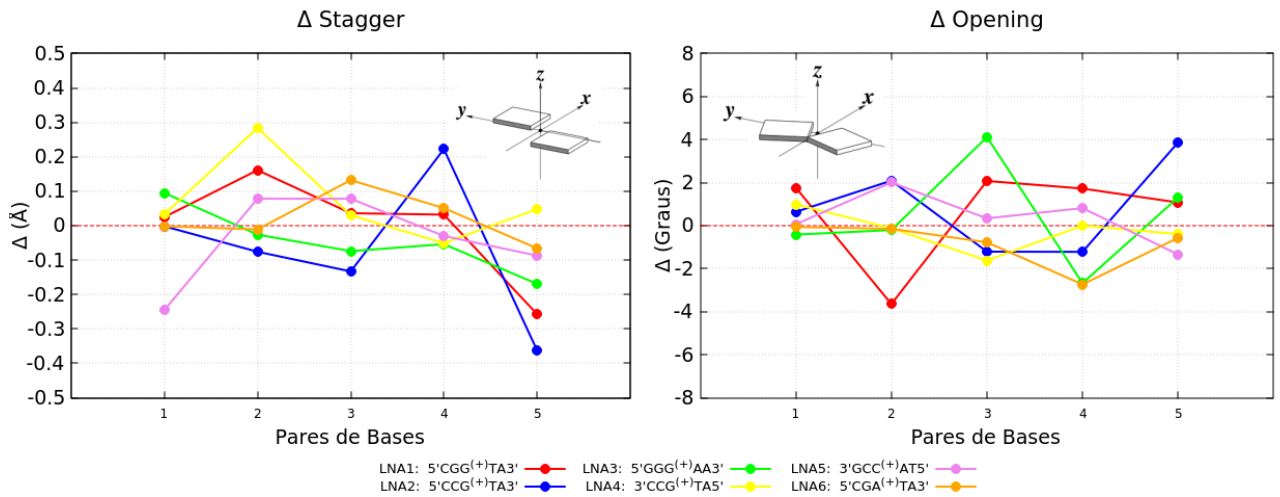


Figura 25

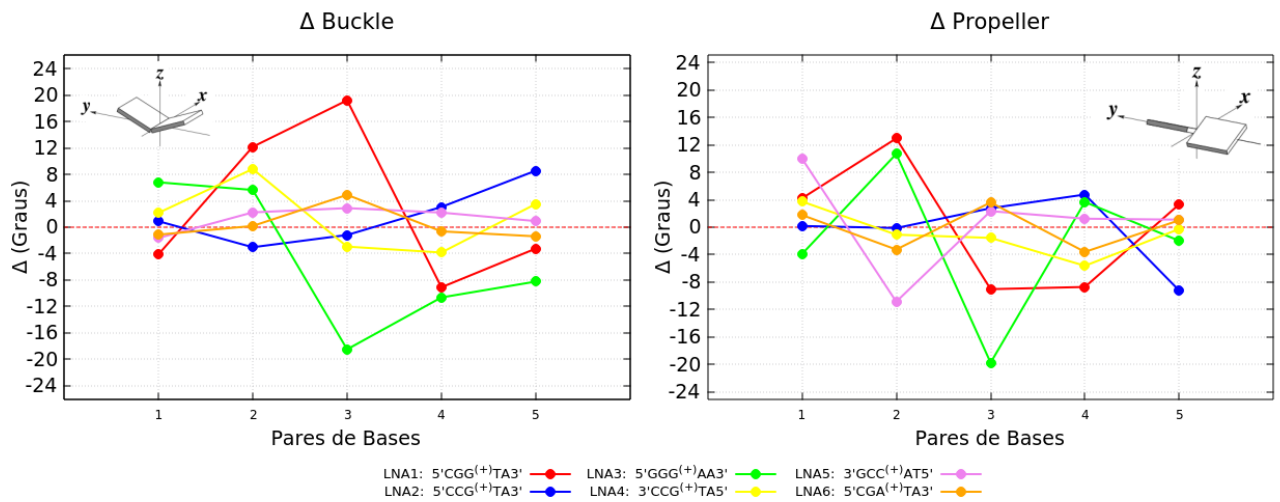


Figura 26

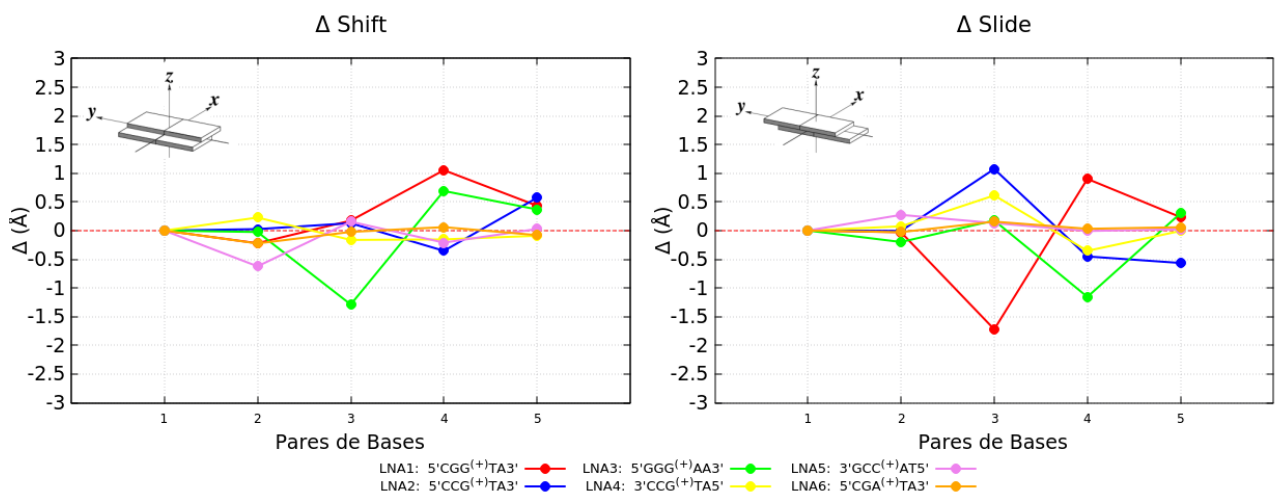


Figura 27



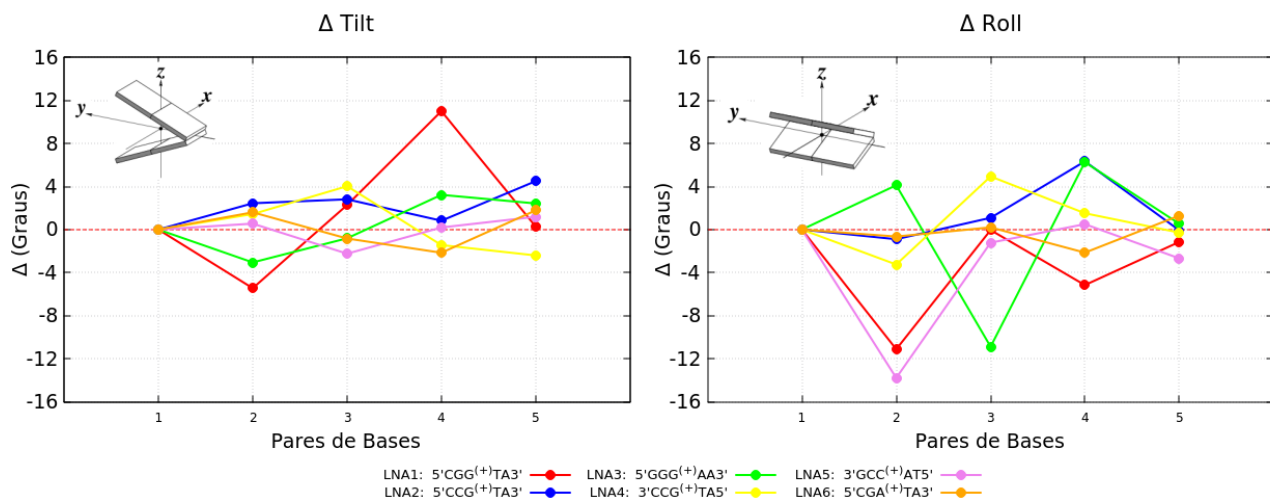


Figura 28

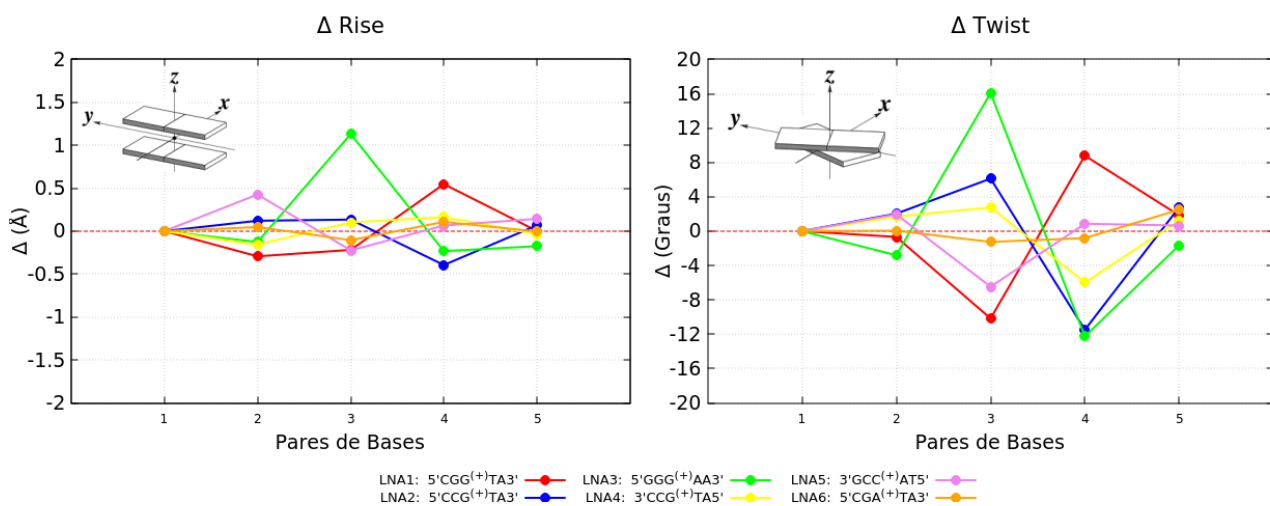


Figura 29

### 4.4.2 Puckering

Seguem abaixo os gráficos de *puckering* para as estruturas DNA canônico e DNA-LNA. Com exceção da estrutura 1, os demais nucleotídeos modificados com oximetileno se deslocaram em relação a sua forma canônica para uma região próxima do *puckering* de estruturas determinadas experimentalmente e de acordo com a literatura ( $P \approx 17^\circ$  e  $\tau_m \approx 60^\circ$ ) [36] [27] [28] [29] [13]. Na tabela 5 temos o valor de  $P$  e  $\tau_m$  para cada nucleotídeo antes e depois de ser modificado, a variação ocorrida após a modificação e o desvio do valor médio encontrado na literatura.

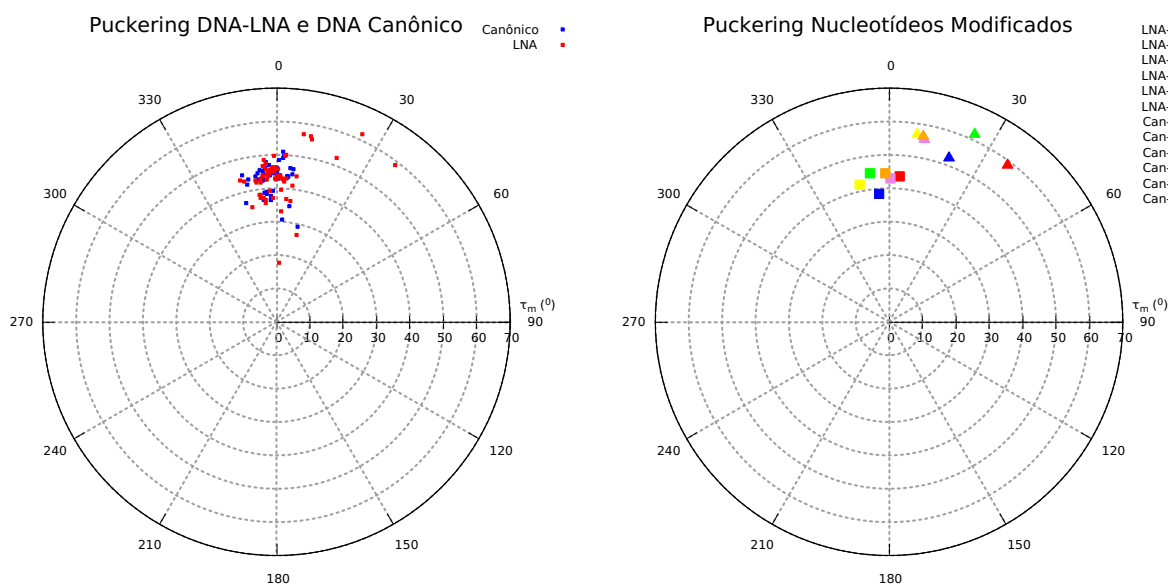


Figura 30 – A esquerda temos os valores de  $P$  e  $\tau_m$  para nucleotídeos pertencentes a estrutura canônica (azul) e DNA-LNA (vermelho). Exceto para os nucleotídeos modificados, os demais pontos se encontram em torno de  $P = 0$  e  $30^\circ < \tau_m < 50^\circ$ . Mais da metade dos pontos correspondentes aos nucleotídeos não modificados se deslocaram em um sentido oposto no gráfico ao passarem de DNA canônico (azul) para DNA-LNA (vermelho). A direita temos apenas os pontos correspondentes aos nucleotídeos modificados antes (quadrado) e depois (triângulo) da adição do oximetileno.

Na tabela 6 temos as variações de  $P$  e  $\tau_m$  de cada estrutura, normalizadas de acordo com o valor máximo de  $P$  e  $\tau_m$  na dupla fita, estes valores máximos estão localizados no nucleotídeo alterado com o oximetileno. Utilizamos a notação  $\Delta\bar{P}$  e  $\Delta\bar{\tau}_m$  para representar as variações normalizadas de ângulo de pseudorotação e amplitude respectivamente. Dos 54 nucleotídeos não modificados, 31 tiveram uma variação negativa de  $P$  (no sentido oposto ao da variação do nucleotídeo modificado) e 1 teve variação nula, 33 apresentaram uma variação negativa de  $\tau_m$ . A maior variação normalizada para um nucleotídeo não alterado foi  $\Delta\bar{P} = -0,84$  e aconteceu na estrutura 5. A maior variação positiva normalizada também ocorreu na estrutura 5 sendo de  $\Delta\bar{P} = 0,36$ . As estruturas que apresentaram um

Tabela 5 – Valores de ângulos de pseudorotação  $P(^{\circ})$  e amplitude  $\tau_m(^{\circ})$  dos nucleotídeos. Na coluna LNA temos valores para os nucleotídeos modificados, na coluna Canônico temos os valores para os mesmos nucleotídeos na sua forma canônica, na coluna Variação temos a diferença entre forma modificada e canônica, por fim na coluna Desvio temos a diferença entre a forma modificada e o valor médio encontrado na literatura ( $P = 17^{\circ}$  e  $\tau_m = 60^{\circ}$ ).

Estrutura	LNA		Canônico		Variação		Desvio	
	$P$	$\tau_m$	$P$	$\tau_m$	$P$	$\tau_m$	$P$	$\tau_m$
1	37,10	58,90	4,20	43,70	32,90	15,20	20,10	-1,10
2	20,10	52,40	355,70	38,40	24,40	14,00	3,10	-7,60
3	24,50	61,70	352,70	44,90	31,80	16,80	7,50	1,70
4	8,40	56,80	348,00	41,90	20,40	14,90	-8,60	-3,20
5	10,90	55,80	0,50	42,90	10,40	12,90	-6,10	-4,20
6	10,50	56,60	358,70	44,50	11,80	12,10	-6,50	-3,40

Confeccionado pelo autor.

maior número de nucleotídeos com  $\Delta\bar{P} > 0$  foram em ordem decrescente: estrutura 3 (7 nt's), estrutura 6 (6 nt's), estruturas 1, 2, 4 (4 nt's) e estrutura 5 (3 nt's).

Tabela 6 – Variações do ângulo de pseudorotação  $P$  e amplitude  $\tau_m$  normalizadas de acordo com o valor de  $P$  e  $\tau_m$  encontrado para o nucleotídeo modificado de cada estrutura.

Estrutura 1			Estrutura 2			Estrutura 3		
Seq.	$\Delta\bar{P}$	$\Delta\bar{\tau}_m$	Seq.	$\Delta\bar{P}$	$\Delta\bar{\tau}_m$	Seq.	$\Delta\bar{P}$	$\Delta\bar{\tau}_m$
5'			5'			5'		
T	-0,04	0,04	T	0,04	-0,05	T	0,02	0,01
A	-0,08	-0,01	A	-0,05	-0,09	T	-0,02	0,03
C	0,18	-0,13	C	-0,04	-0,41	C	0,19	0,02
C	-0,01	-0,02	G	0,31	0,41	C	-0,08	0,01
G	-0,08	-0,02	G	0,09	-0,12	C	-0,03	0,14
3'			3'			3'		
3'			3'			3'		
A	-0,07	0,01	A	-0,23	-0,06	A	0,04	0,02
T	0,11	-0,39	T	-0,41	-0,10	A	0,22	-0,09
G+	1,00	1,00	G+	1,00	1,00	G+	1,00	1,00
G	-0,05	-0,01	C	-0,25	-0,14	G	0,14	-0,18
C	0,05	-1,70	C	-0,32	-0,14	G	0,02	0,09
5'			5'			5'		
Estrutura 4			Estrutura 5			Estrutura 6		
Seq.	$\Delta\bar{P}$	$\Delta\bar{\tau}_m$	Seq.	$\Delta\bar{P}$	$\Delta\bar{\tau}_m$	Seq.	$\Delta\bar{P}$	$\Delta\bar{\tau}_m$
3'			5'			5'		
T	0,01	-0,17	T	-0,11	-0,10	T	0,07	0,03
A	0,14	0,02	A	-0,13	-0,09	A	-0,13	-0,02
C	-0,12	0,02	C+	1,00	1,00	T	0,18	0,02
G	-0,02	0,02	C	0,36	0,05	C	0,08	-0,10
G	-0,02	0,01	G	-0,05	-0,11	G	0,08	-0,07
5'			3'			3'		
5'			3'			3'		
A	-0,07	-0,02	A	-0,22	-0,05	A	-0,10	0,05
T	0,11	-0,44	T	-0,01	-0,03	T	-0,25	-0,03
G+	1,00	1,00	G	-0,39	-0,08	A+	1,00	1,00
C	-0,10	0,03	G	-0,84	-0,31	G	0,23	0,02
C	0,00	0,11	C	0,36	-0,50	C	-0,19	-0,08
3'			5'			5'		

Confeccionado pelo autor.

### 4.4.3 Energia de Formação

Seguem abaixo as energias obtidas para a formação da molécula DNA-LNA a partir da sua forma DNA canônica. Nos cálculos foi utilizada a correção BSSE.

Com base nas energias de formação, as sequências 3 e 4 são mais estáveis na forma DNA-LNA do que suas formas canônicas ( $\Delta E_{form.} < 0$ ). Já as energias de formação das estruturas 1, 2 e 5 ( $\Delta E_{form.} > 0$ ) indicam que estas estruturas são mais estáveis em suas

Tabela 7 – Energias de formação. Valores negativos significam que o custo energético para desconstruir o sistema DNA-LNA é maior do que o custo energético para desconstruir o sistema DNA canônico. Valores positivos indicam o contrário.  $\Delta E_1 = E_{LNA}^{LNA}(LNA) - E_{Can}^{Can}(Can) - E_{CO}^{CO}(CO)$ ,  $\Delta E_{Can} = E_{LNA}^{Can}(Can) - E_{LNA}^{LNA}(Can)$ ,  $\Delta E_{CO} = E_{LNA}^{CO}(CO) - E_{LNA}^{LNA}(CO)$ ,  $\Delta E_{form.} = \Delta E_1 + \Delta E_{Can} + \Delta E_{CO}$ . Sobrescrito indica a base, subscrito indica a geometria e entre parênteses temos indicado o sistema. Todos os valores são dados em unidades eV. O "\*" indica cálculos não convergidos.

Estrutura	Sequência	$\Delta E_1$	$\Delta E_{Can}$	$\Delta E_{CO}$	$\Delta E_{form.}$
LNA1	5'CGG <sup>+</sup> TA3'	1,510	0,062	0,567	2,138
LNA2	5'CCG <sup>+</sup> TA3'	5,473	0,067	0,661	6,201
LNA3	5'GGG <sup>+</sup> AA3'	0,262	0,069	-2,563	-2,232
LNA4	3'CCG <sup>+</sup> TA5'	0,630	0,064	-2,858	-2,165
LNA5	3'GCC <sup>+</sup> AT5'	-0,147	0,063	0,549	0,465
LNA6	5'CGA <sup>+</sup> TA3'	0,438	*	-2,905	*

Confeccionado pelo autor.

formas canônicas, embora a sequência de número 5 tenha tido pouca variação na sua energia de formação em comparação com as demais.

## 4.5 Considerações Sobre Resultados

Das seis estruturas, pelo menos duas delas apresentaram maior estabilidade do ponto de vista energético na sua forma DNA-LNA (estruturas 3 e 4). Percebemos o fato de que metade das estruturas se modificaram quimicamente, rearranjando suas ligações (estruturas 1, 2 e 3). No caso da estrutura 1 a mudança do oximetileno da base G para a base C deu origem a uma estrutura sem modificação das ligações (estrutura 5). No caso da estrutura 2 a inversão das terminações 3' e 5' também deu origem a uma estrutura sem modificação das ligações (estrutura 4).

Das três estruturas que mantiveram suas ligações originais (estruturas 4, 5 e 6) nós observamos que suas variações no stacking foram em média menores do que nas demais, além disso a estrutura 6 foi a que sofreu menor variação entre todas as seis estruturas indicando a grande influência da troca do par  $CG+$  pelo par  $TA+$  no centro do pentâmero.

Os valores de puckering das estruturas 4, 5 e 6 se deslocaram em direção aos valores de referência e também foram similares entre si, o que sugere uma certa independência por parte deste parâmetro. Já as sequências que tiveram suas ligações rearranjadas apresentaram uma maior variação deste parâmetro entre elas, apesar de se aproximarem do valor de referência com exceção da estrutura 1 que teve um grande desvio. O sinal do desvio do valor de referência foi negativo para as estruturas que mantiveram suas ligações químicas intactas (4, 5 e 6) e positivo para as demais.

## 5 Conclusão

Neste trabalho foram estudados dois sistemas diferentes utilizando o mesmo método: Teoria do Funcional da Densidade. Ambos os sistemas (Complexos de Cobalto e DNA's modificados) se mostraram caros do ponto de vista computacional, embora este não seja um motivo para deixarmos de aplicar a DFT, ainda é um importante fator a ser levado em consideração na elaboração de projetos. Mas uma elaboração precisa nem sempre é possível, em particular neste trabalho cuja as motivações foram experimentais.

No caso dos complexos de cobalto, foi possível determinar o funcional que melhor reproduz as medidas de susceptibilidade magnética disponíveis na literatura. Também foi possível perceber que em mais altas temperaturas a escolha do funcional é menos crítica, pois todos forneceram o mesmo resultado. O conhecimento sobre qual funcional utilizar reduz o custo computacional consideravelmente em estudos futuros sobre o mesmo tipo de material. Os resultados sobre os deslocamentos de carga dentro da molécula de complexo metálico foram contraintuitivos O cálculo DFT+U se mostrou necessário para encontrarmos a carga consistente com a literatura. Neste primeiro momento fizemos o cálculo molecular, mas cálculos DFT+U serão realizados no sólido em continuação a este trabalho. Todos os três funcionais apresentaram um mínimo no valor do gap da estrutura de bandas próximo da temperatura de transição o que talvez possa ser utilizado para manipular a temperatura de transição do material. Não identificamos dois diferentes ligantes presos a um mesmo centro metálico em nenhum dos dois estados tautoméricos. A baixas temperaturas e considerando o funcional LDA a ausência de solvente não influenciou o resultado.

Utilizando a DFT no estudo de DNA's modificados observamos que a introdução do oximetileno no nucleotídeo pertencente a algumas das sequências de DNA canônico estudadas produziu estruturas de maior estabilidade do ponto de vista energético do que a dupla fita de DNA canônico original. Entre estas estruturas cujas formas modificadas se mostraram mais estáveis que as originais, uma teve alterada a sua ligação química entre base e anel furanose modificado, rearranjada em relação a estrutura canônica original. As estruturas com o rearranjo das ligações apresentaram uma variação mais evidente no *stacking* e valores de  $P$  com um desvio positivo em relação ao valor médio de referência. Estruturas que não tiveram suas ligações químicas entre bases e *backbone* alteradas apresentaram uma variação nos valores de  $P$  com um desvio negativo em relação ao valor médio de referência. Observamos que no gráfico de *puckering* os nucleotídeos modificados reproduziram de forma aproximada os resultados experimentais com exceção de uma das estruturas.

# Referências

- [1] Carsten A. Ullrich: *Time-Dependent Density-Functional Theory*. Oxford University Press, 1th edição, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 12, 14, 15, 21 e 22.
- [2] Capelle, Klaus: *A bird's eye view of density functional theory*. Brazilian Journal of Physics, 36:1318–1343, dezembro 2006. Citado na página 12.
- [3] Martin, Richard M.: *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, 1th edição, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 12, 14, 18 e 20.
- [4] Jean, Y. e C.T. Marsden: *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*. OUP Oxford, 2005, ISBN 9780191513695. Citado na página 12.
- [5] David M. Adams, Louis Noodleman e David N. Hendrickson: *Density Functional Study of the Valence-Tautomeric Interconversion Low-Spin [Co III (SQ)(Cat)(phen)]<sup>h</sup> High-Spin [Co II (SQ) 2 (phen)]*. American Chemical Society - Inorganic Chemistry, 36(18):3966–3984, 1977. Citado 3 vezes nas páginas 12, 32 e 34.
- [6] Mulyana, Yanyan, Giordano Poneti, Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray, Brendan F. Abrahams, Lorenzo Sorace e Colette Boskovic: *Solvation effects on the valence tautomeric transition of a cobalt complex in the solid state*. Dalton Trans., 39:4757–4767, 2010. <http://dx.doi.org/10.1039/B916749H>. Citado 6 vezes nas páginas 12, 32, 33, 38, 44 e 47.
- [7] Leroy, MS Ludmila M D: *THE SIGNATURE OF THE VALENCE TAUTOMERISM IN STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF Co(SQ)(CAT)Py<sub>2</sub> CRYSTALS*. Texto que consta no apêndice A desta dissertação. Citado 6 vezes nas páginas 12, 31, 33, 34, 35 e 38.
- [8] Gransbury, Gemma K., Marie Emmanuelle Boulon, Simon Petrie, Robert W. Gable, Roger J. Mulder, Lorenzo Sorace, Robert Stranger e Colette Boskovic: *DFT Prediction and Experimental Investigation of Valence Tautomerism in Cobalt-Dioxolene Complexes*. Inorganic Chemistry, 58(7):4230–4243, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03291>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 35.
- [9] Francisco, Thiago M., William J. Gee, Helena J. Shepherd, Mark R. Warren, David A. Shultz, Paul R. Raithby e Carlos B. Pinheiro: *Hard X-ray-Induced Valence Tautomeric Interconversion in Cobalt-o-Dioxolene Complexes*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 8(19):4774–4778, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01794>, PMID: 28910116. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 32.



- [10] C.I. Edvard Smith and Rula Zain: *Therapeutic Oligonucleotides: State of the Art*, 9 de Outubro de 2018. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2019. 59:605–30. Citado 4 vezes nas páginas 13, 52, 53 e 54.
- [11] Ballantyne KN, van Oorschot RA, Mitchell RJ: *Increased amplification success from forensic samples with locked nucleic acids*. *Forensic Sci Int Genet.*, 5:276–280, 2011. Citado na página 13.
- [12] K. Singh, Sanjay, Alexei A. Koshkin, Jesper Wengel e Poul Nielsen: *LNA (locked nucleic acids): synthesis and high-affinity nucleic acid recognition*, 1998. Citado na página 13.
- [13] Herdewijn, P.: *Modified Nucleosides: in Biochemistry, Biotechnology and Medicine*. Wiley, 2008, ISBN 9783527623129. <https://books.google.com.br/books?id=bqNJK1nPMYMC>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 53 e 65.
- [14] Dion, M., H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth e B. I. Lundqvist: *Van der Waals Density Functional for General Geometries*. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>. Citado na página 24.
- [15] Tolba, Sarah A., Kareem M. Gameel, Basant A. Ali, Hossam A. Almossalami e Nageh K. Allam: *The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications*. Em Yang, Gang (editor): *Density Functional Calculations*, capítulo 1. IntechOpen, Rijeka, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>. Citado na página 25.
- [16] Sakurai, J.J. e J. Napolitano: *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2017, ISBN 9781108422413. Citado na página 26.
- [17] Blundell, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics 4. OUP Oxford, 2001, ISBN 9780198505921. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- [18] Fonseca Guerra, Célia, Jan Willem Handgraaf, Evert Jan Baerends e F. Matthias Bickelhaupt: *Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis*. *Journal of Computational Chemistry*, 25(2):189–210, 2004. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.10351>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [19] Hirshfeld, F. L.: *Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities*. *Theoretical Chemistry Accounts*, 44(2):129–138, 1977. <https://app.dimensions.ai/details/publication/pub.1001801624>. Citado na página 29.

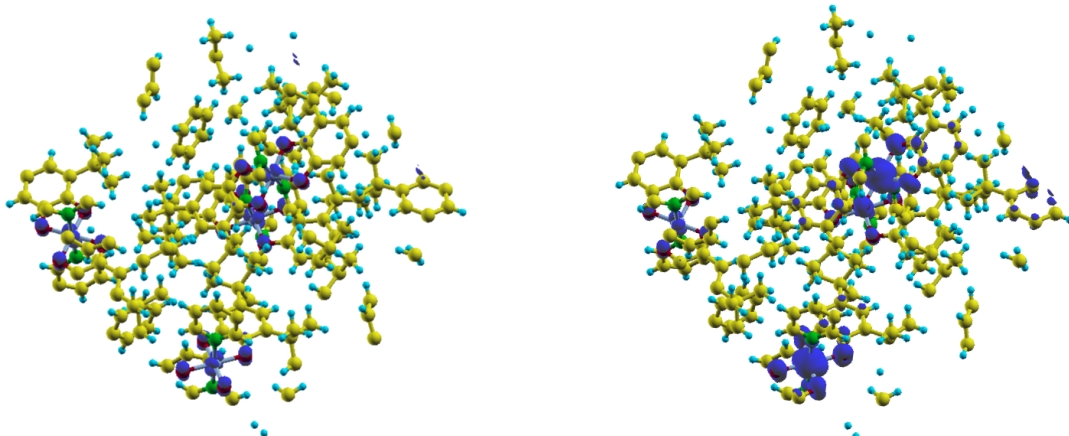
- [20] David A. Shultz, Edited by Joel S. Miller and Marc Drillon: *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule Based Materials*. WILEY-INTERSCIENCE, 1th edição, 2001. Citado 5 vezes nas páginas 32, 33, 34, 38 e 47.
- [21] Geoffrey A. Lawrance: *Introduction to Coordination Chemistry*. John Wiley, Sons Ltd, 1th edição, 2010. Citado na página 32.
- [22] *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 58.
- [23] Stephen Neidle: *Principles of Nucleic Acid Structure*. ELSEVIER, 1th edição, 2008. Citado na página 54.
- [24] Ernest Ludwig Eliel, Samuel H. Wilen, Lewis N. Mander : *Principles of Nucleic Acid Structure*. Wiley-Interscience, 1th edição, 1994. Citado na página 54.
- [25] Altona, C. e M. Sundaralingam: *Conformational analysis of the sugar ring in nucleosides and nucleotides. New description using the concept of pseudorotation*. Journal of the American Chemical Society, 94(23):8205–8212, 1972. <https://doi.org/10.1021/ja00778a043>, PMID: 5079964. Citado na página 55.
- [26] Berman, Helen M., John Westbrook, Zukang Feng, Gary Gilliland, T. N. Bhat, Helge Weissig, Ilya N. Shindyalov e Philip E. Bourne: *The Protein Data Bank*. Nucleic Acids Research, 28(1):235–242, janeiro 2000, ISSN 0305-1048. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>. Citado na página 55.
- [27] Katrine M. Ellemann Nielsen, Michael Petersen, Anders E. Ha kansson Jesper Wengel e Jens Peter Jacobsen: *a-l-LNA (a-l-ribo Configured Locked Nucleic Acid) Recognition of DNA: An NMR Spectroscopic Study*. Chem. Eur. J., 8(13):3001—3009, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 65.
- [28] Egli, Martin, George Minasov, Marianna Teplova, Ravindra Kumar e Jesper Wengel: *X-ray crystal structure of a locked nucleic acid (LNA) duplex composed of a palindromic 10-mer DNA strand containing one LNA thymine monomer*. Chem. Commun., páginas 651–652, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 65.
- [29] Seth, P., C. Allerson, Andrés Berdeja, A. Siwkowski, P. Pallan, H. Gaus, T. P. Prakash, A. Watt, M. Egli e E. Swayze: *An exocyclic methylene group acts as a bioisostere of the 2'-oxygen atom in LNA*. Journal of the American Chemical Society, 132:14942–14950, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 65.
- [30] L, N.D., A.L. Lehninger, M.M. Cox, D.L. Nelson, M.M. Cox, U.M.M. Cox e Stephen Watts Fund: *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman, 2005, ISBN 9780716743392. <https://books.google.com.br/books?id=7chANOUYOLYC>. Citado na página 56.

- [31] x3dna.org, Dr. Xiang Jun Lu;: *3DNA: a suite of software programs for the analysis, rebuilding and visualization of 3-Dimensional Nucleic Acid structures*. <http://home.x3dna.org/>. Citado na página 57.
- [32] Ramachandran, K.I., G. Deepa e K. Namboori: *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. Citado na página 57.
- [33] Boys, S.F. e F. Bernardi: *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970. Citado na página 57.
- [34] Piela, L.: *Ideas of Quantum Chemistry: Volume 2: Interactions*. Elsevier Science, 2020, ISBN 9780444642493. Citado na página 58.
- [35] Lu, Xiang-Jun e Wilma K. Olson: *3DNA: a software package for the analysis, rebuilding and visualization of three-dimensional nucleic acid structures*. *Nucleic Acids Research*, 31(17):5108–5121, setembro 2003, ISSN 0305-1048. <https://doi.org/10.1093/nar/gkg680>. Citado na página 60.
- [36] Sun, Guangyu, Johannes H Voigt, Igor V Filippov, Victor E Marquez e Marc C Nicklaus: *PROSIT: pseudo-rotational online service and interactive tool, applied to a conformational survey of nucleosides and nucleotides*. *Journal of chemical information and computer sciences*, 44(5):1752—1762, 2004, ISSN 0095-2338. Citado na página 65.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Densidade Eletrônica no Espaço Real

Os gráficos abaixo mostram as isosuperfícies em azul da diferença entre a densidade de cargas de spin up e a densidade de cargas de spin down  $\Delta\rho = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$  em cada ponto do espaço para um valor no grid de 0.01 elétrons por raio de Bohr ao cubo ( $\frac{e^-}{a_0^3}$ ). Em cinza temos os centros metálicos de cobalto, em verde os nitrogênios dos coligantes e em vermelho os oxigênios pertencentes aos ligantes, em amarelo os carbonos e em azul claro os hidrogênios.



(a) Estrutura a 100K - LDA

(b) Estrutura a 290K - LDA

Figura 31 – Em (a) e (b) complexos de cobalto dentro da célula unitária nos dois extremos de temperatura. Em azul estão as isosuperfícies  $\Delta\rho = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$ . Em (b) é possível observar uma maior presença de isosuperfícies de densidade de carga de spin up sobre os carbonos dos ligantes pertencentes aos cobaltos que realizam a transição entre os estados tautoméricos a mais altas temperaturas.

# Anexos

# ANEXO A – THE SIGNATURE OF THE VALENCE TAUTOMERISM IN STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF $\text{Co}(\text{SQ})(\text{CAT})\text{Py}_2$ CRYSTALS

MS Ludmila M D Leroy  
ORCID: 0000-0002-4272-0298

Electronic bistability is an intriguing property which is the basis for molecular electronic devices. It is an inherent property of materials whose electronic structures are dramatically dependent on external properties and manifests itself in bistable molecules as mixed valence (MV), spin-crossover (SC) or valence tautomerism (VT). The latter can be seen as a special case of spin-crossover that involves electroactive ligands and the consequent ligand to metal charge transfer that takes place concomitantly to the SC<sup>1</sup>.

The VT is particularly interesting when displayed by molecules in the solid state as crystals which do not have their structure disrupted as a consequence of the changes within its constituent molecules<sup>2</sup>. It became a broad research field that has accumulated the results of great scientific effort to the development and design of materials, their characterization and understanding in the supramolecular and electronic level<sup>2,3</sup>. Despite the great progress so far achieved on the study of molecules that present the VT, many questions remain unanswered, including the fundamental property that leads to the VT and the mechanisms through which it takes place.

From all the materials reported to display VT, Cobalt o-dioxolene molecules have been extensively probed as valence tautomers in the presence of nitrogen based ancillary ligands<sup>4,6</sup>. Their VT can present itself in solution and in solid state as single crystals in a reversible fashion. It is also known to be modulated by the ancillary ligand, highly dependent on the solid state arrangement of the complexes and on crystal solvation<sup>7,9</sup>. Moreover, the VT can be controlled and induced by a variety of external stimuli, including temperature, pressure and irradiation. Temperature induced interconversion takes place as first and second order transitions with a wide range of characteristic transition temperatures, and the photo induced interconversion has been reported to be stimulated by multiple wavelength irradiation, from visible to light to soft and hard X-rays<sup>10,11</sup>.

We focus our studies on the cobalt o-dioxolene complex with pyridine as ancillary ligand:  $Co(SQ)(Cat)Py_2$  (SQ: 3,5-di-tert-butyl-semiquinonate; Cat: 3,5-di-tert-butyl-cathecolate; Py: pyridine). This complex has its VT completely modulated by the crystal lattice and solvation and has been reported as a non-tautomer in its non-solvated crystal form<sup>7</sup>, but peculiarly displays temperature and light induced valence tautomerism in only half of the units that populate the solvated crystal with a 2:1 complex/solvent ratio<sup>8</sup>. The characterization of the electronic state of the Cobalt center for this complex has also been performed by our research group using X-ray diffraction and electronic spin- resonance (ESR) (32).

The reason why the solvent present in the crystal lattice allows for the VT interconversion in only specific sites of the crystal is still unknown. Here, a third crystal form, solvated with a 1:2 complex/pyridine ratio is shown to not display temperature induced VT. These results altogether show that not only the electronic properties of the molecule itself, but clearly, its environment in solid state and solution will determine its ability to demonstrate valence tautomerism properties and should be taken into consideration whenever such molecules are being designed. For this purpose, a collaboration between the Laboratório de Cristalografia and the Laboratório de Estrutura Eletrônica at the Physics department of the Universidade Federal de Minas Gerais was established in the pursuit of the signature of the valence tautomerism property in the crystal structures and electronic structures of these 3 crystals.



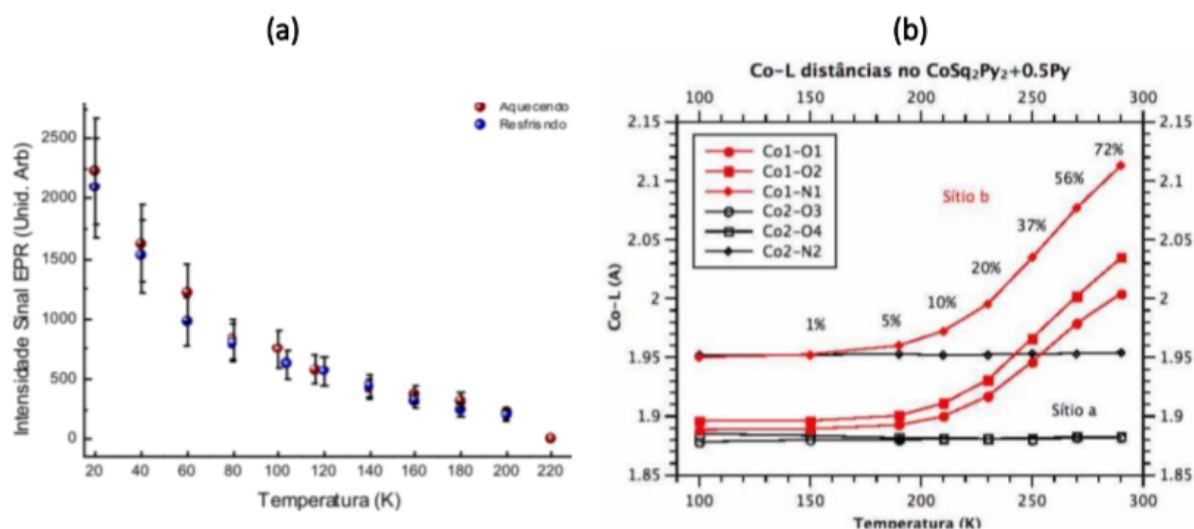


Figura 32 – ESR results on the single crystal of  $\text{Co}(\text{SQ})(\text{Cat})\text{Py}_2 + 0.5\text{Py}$  showing the disappearing signal of the free electron radical in the semiquinone indicating the formation of the cathecolate species, which translates to the  $\text{Co}^{III}(\text{SQ})_2\text{Py}_2 \rightarrow \text{Co}^{II}(\text{SQ})(\text{Cat})\text{Py}_2$  interconversion. (b) Crystallographic results on the study of the changes of distances between the Cobalt center and its first neighbors in a  $\text{Co}(\text{SQ})(\text{Cat})\text{Py}_2 + 0.5\text{Py}$  crystal. The distances are observed to change with temperature only for one of the complex units in the unit cell. These distances assume values compatible with the  $\text{Co}_{II}$  and  $\text{Co}_{III}$  oxidation states for the high and low temperatures respectively<sup>12</sup>. The crystal structures derived from these XRD experiments served as basis to the electronic density study performed by Mr Lucas G Pimenta in his master’s dissertation work.

## REFERENCES

1. Shultz, D. A. Valence tautomerism in dioxolene complexes of cobalt. *Magn. Mol. Mater. II Models Exp.* 281–306 (2001).
2. Tezgerevska, T., Alley, K. G. & Boskovic, C. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands. *Coord. Chem. Rev.* 268, 23–40 (2014).
3. Sato, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. *Nat. Chem.* 8, 644–656 (2016).
4. Sato, O., Cui, A., Matsuda, R., Tao, J. & Hayami, S. Photo-induced Valence Tautomerism in Co Complexes. *Acc. Chem. Res.* 40, 361–369 (2007).
5. Buchanan, R. M., Fitzgerald, B. J. & Pierpont, C. G. Semiquinone radical anion coordination to divalent cobalt and nickel. Structural features of the bis (3, 5-

- di-tert-butyl-1, 2-semiquinone) cobalt (II) tetramer. *Inorg. Chem.* 18, 3439–3444 (1979).
6. Tao, J., Maruyama, H. & Sato, O. Valence Tautomeric Transitions with Thermal Hysteresis around Room Temperature and Photoinduced Effects Observed in a Cobalt- Tetraoxolene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1790–1791 (2006).
  7. Schmidt, R. D., Shultz, D. A., Martin, J. D. & Boyle, P. D. Goldilocks Effect in Magnetic Bistability: Remote Substituent Modulation and Lattice Control of Photoinduced Valence Tautomerism and Light- induced Thermal Hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 6261–6273 (2010).
  8. Mulyana, Y. et al. Solvation effects on the valence tautomeric transition of a cobalt complex in the solid state. *Dalton Trans.* 39, 4757–4767 (2010).
  9. Ribeiro, M. A. Estudo de compostos de coordenação de cobalto e labilidade eletrônica. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2013).
  10. Poneti, G. et al. Soft-X-ray-Induced Redox Isomerism in a Cobalt Dioxolene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 1954–1957 (2010).
  11. Francisco, T. M. et al. Hard X-ray-Induced Valence Tautomeric Interconversion in Cobalt-o-Dioxolene Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 4774–4778 (2017).