

Influência da Correlação Eletrônica no Cálculo do Potencial de Ionização de Sistemas Modelos de Bases do DNA.

Eduardo de Castro Aquiar^{*1}(IC), João Bosco Paraíso da Silva¹(PQ).

1 – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil.

*castro.eduardo@gmail.com

Palavras Chave: *Ab Initio*, Potencial de Ionização, DNA.

Introdução

A condutividade molecular no DNA tem representado um amplo objeto de investigações na última década¹. Possibilidades de aplicação na área da nanotecnologia têm sido sugeridas². Neste contexto, o estudo do potencial de ionização (PI) das bases do DNA tem ajudado a elucidar o mecanismo da transferência de carga entre as bases³. Neste trabalho foi calculado o PI das bases Adenina (A), Timina (T), Guanina (G) e Citosina (C), Figura 1. Foram utilizadas as aproximações vertical e adiabática em sistemas modelo onde os grupos desoxirribose-fosfato são substituídos por átomos de hidrogênio, nos níveis de cálculo *ab initio* Hartree-Fock (HF), teoria de perturbação Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP, todos com o conjunto de base 6-31G, através do programa Gaussian 03.

Inicialmente as geometrias foram completamente otimizadas a nível HF, DFT e MP2.

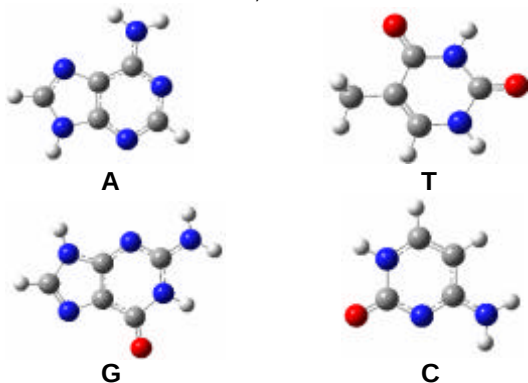


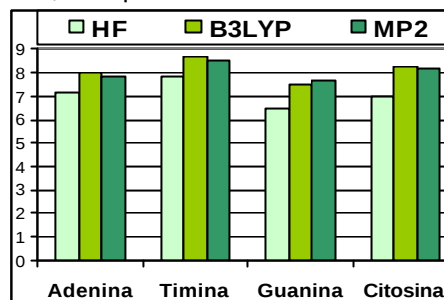
Figura 1. Bases do DNA, Adenina (A), Timina (T), Guanina (G), Citosina (C).

Os potenciais de ionização foram calculados segundo a metodologia descrita pelos autores na referência 5.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a tendência da variação do PI adiabático com o nível de cálculo para cada base do DNA. Esta tendência foi idêntica à obtida para o PI vertical, que por esta razão não é apresentada. Com a inclusão da correlação eletrônica por ambos os métodos, nas quatro bases, tem-se um aumento

médio de 0,77 e 0,95 eV para o PI vertical e adiabático, respectivamente. Entre os métodos



correlacionados não se observam, para as quatro bases, mudanças no PI maiores que 0,21 eV (G).

Figura 2. Potenciais de ionização adiabáticos das bases nos níveis HF, DFT e MP2 com o conjunto de base 6-31G.

A relaxação da geometria do cátion mostra-se importante no nível HF e não muito relevante para os resultados B3LYP e MP2, Figura 3.

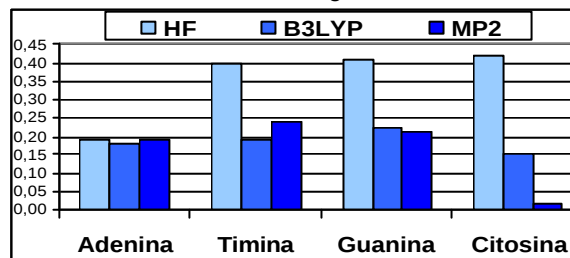


Figura 3. Diferença entre os PI vertical e adiabático nos níveis de cálculo HF, DFT e MP2 com o conjunto de base 6-31G.

Conclusões

A introdução de correlação eletrônica se mostra mais importante que o tipo de aproximação (adiabática ou vertical) para o cálculo do PI do modelo de bases do DNA estudado.

A inclusão de correlação através do método DFT resultou em uma maior variação no PI que pelo método MP2.

Agradecimentos

PET/SESu/MEC, CNPq, FACEPE e aos Profs. Alfredo Arnóbio S. da Gama e Severino A. Júnior.

¹ A. H. Zewail, *et al*, *Proc.Nac. Acad. Sc.*, **2000**, 97, 14052-14055.

² T. Taniguchi, *et al.*, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2758-2766.

³ J. Olofsson, S. Larsson, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 115, 10398-10406.

⁴ Aguiar, E. C., Silva, J. B. P. *Livro de Resumo* , XIII SBQT. **2005**, 135.