

## O papel do hidrogênio tiólico nas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal ortorrômbico da cisteína

José R. Cândido Júnior (PG)<sup>1\*</sup>, Glaydson L. F. Mendonça (PG)<sup>1</sup>, Pedro de Lima Neto (PQ)<sup>1</sup>, Adriana N. Correia (PQ)<sup>1</sup>, Valder N. Freire (PQ)<sup>2</sup> e David L. Azevedo (PQ)<sup>3</sup>. Email: [jjunior84@yahoo.com.br](mailto:jjunior84@yahoo.com.br)

<sup>1</sup> Departamento de Química Analítica e Físico-Química, UFC, 60455-960 Fortaleza, CE

<sup>2</sup> Departamento de Física, UFC, 60455-960 Fortaleza, CE

<sup>3</sup> Departamento de Física, UFMA, 65080-040 São Luis, MA

Palavras Chave: Cisteína, Cristal, Aminoácido, DFT, Ortorrômbico

### Introdução

A cisteína apresenta duas estruturas cristalinas principais: ortorrômbica e monoclinica. Dados de raios-X foram insuficientes para determinar a posição do hidrogênio do grupo tiol ( $H_{SH}$ ) nos cristais da cisteína<sup>1</sup>. Para tentar elucidar a estrutura do cristal foi feito um estudo de difração de nêutrons<sup>2</sup>, o qual detectou uma desordem para a posição do  $H_{SH}$  ao longo do cristal ortorrômbico. Neste trabalho usamos a Teoria do Funcional Densidade (DFT) para determinar as posições de menor energia para  $H_{SH}$  e obtivemos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas após o relaxamento das células unitárias. Para tanto foi utilizado o programa CASTEP presente no pacote de programas *Materials Studio 5.0* da *Accelrys*.

### Resultados e Discussão

O funcional GGA/PBE foi o que melhor representou a célula unitária monoclinica da cisteína, e por isso foi escolhido para o estudo da célula ortorrômbica. Para determinar as posições de menor energia do  $H_{SH}$ , variamos a posição espacial do  $H_{SH}$  dentro da célula. Foram utilizadas dentre as 189 possibilidades de coordenadas obtidas (CO), duas de menor energia: CO-36 e CO-43. A Figura 01 apresenta as células unitárias para os cristais ortorrômbicos de coordenadas 36 (COR-36) e 43 (COR-43).

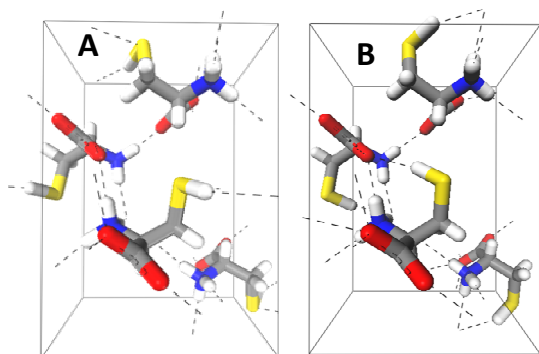


Figura 1. COR-36 (A) e COR-43 (B)

O COR-43 apresenta energia 3,30 kcal mol<sup>-1</sup> superior à do COR-36. Isto se deve ao fato do SH formar ligação de hidrogênio (LH) com o grupo COO<sup>-</sup> em COR-43, ocupando o sítio de LH que seria uma LH do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> com o grupo COO<sup>-</sup>, que seria uma ligação intermolecular mais forte. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de rede teórico e experimentais para COR-36 e COR-43. A célula 43 é a que apresenta maiores desvios, 0,66 Å para o comprimento de célula b e 14,8 Å<sup>3</sup> para o volume V.

Tabela 1. Parâmetros de rede.

Parâmetro	EXP	COR-36	COR-43
a (Å)	8,11560	8,13667	7,99019
b (Å)	12,1849	12,2277	12,8159
c (Å)	5,42580	5,41278	5,38419
V (Å <sup>3</sup> )	536,545	538,533	551,349

A diferença da posição do  $H_{SH}$  modifica o perfil da banda de condução para o cristal ortorrômbico. O COR-36 apresenta 2 *gaps* indiretos com valores de 4,66 eV, em Z→Γ, e 4,68 eV, em U→Γ. Já COR-43 apresenta *gap* diretos em Γ→Γ de 4,56 eV. A densidade eletrônica de estados em ambos os cristais mostram como principais contribuintes os orbitais não ligantes O-2p e S-3p para a composição da banda de condução, e os orbitais antiligantes  $\sigma^*_{SH}$ ,  $\sigma^*_{CO}$  e  $\pi^*_{CO}$ . A posição do  $H_{SH}$  influencia na absorção óptica dos cristais. No COR-36, a absorção se inicia em 4,75 eV. Deste ponto a 5,25 eV a absorção ocorre preferencialmente pelo plano [100], onde se tem transições S-3p→ $\sigma^*_{SH}$  e O-2p→ $\sigma^*_{NH_3}$ . Já no COR-43, a absorção se inicia em 4,50 indo até 5,20 eV pelo plano [001], onde há transições O-2p→ $\sigma^*_{SH}$  e O-2p→ $\sigma^*_{NH}$ .

### Conclusões

A posição do  $H_{SH}$  mostrou ser importante para interconversão do cristal em semiconductor de *gap* indireto para direto, afetando também a direção onde ocorre a absorção óptica do material.

### Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FUNCAP e FINEP

<sup>1</sup> Kerr, K. A., Ashmore, J. P., Acta Cryst. B29, pp. 2124-2127, 1973.

<sup>2</sup> Kerr, K. A., Ashmore, J. P., Acta Cryst. B31, pp. 2022-2026, 1975.