



***Tainá Helen de Melo¹ (G), Horácio W. L. Alves² (PQ)**

¹ tainahelendemelo@gmail.com

¹² Universidade Federal de São João del Rei, DCNat, São João del-Rei, Brasil

RESUMO

A alanina é um aminoácido que forma cristais moleculares estáveis com potencial aplicação em dispositivos bio-optoeletrônicos. Este trabalho investiga teoricamente os efeitos da dopagem da β -alanina (110) com Cu, Ni e Fe utilizando o método DFTB. Foram analisadas configurações estruturais com base nas posições de Wyckoff, permitindo o cálculo das energias de formação e de incorporação por complexação. Os resultados preliminares indicam que o Cu apresenta maior estabilidade entre os dopantes, com a menor energia de formação. O bandgap calculado para o sistema dopado com Cu ($\sim 2,9$ eV) está de acordo com a literatura, indicando alterações significativas nas propriedades eletrônicas. Os dados referentes ao Ni e Fe estão em análise.

Palavras-chave: Alanina, Dopagem, DFTB

Introdução

A cristalização de aminoácidos naturais, como a alanina, tem despertado interesse por formar estruturas intermediárias entre moléculas isoladas e sólidos cristalinos convencionais [1]. Esses cristais são estabilizados por interações intermoleculares, como pontes de hidrogênio e interações eletrostáticas do tipo salina, que influenciam diretamente suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas [1]. Devido à sua alta simetria, a estrutura da alanina favorece a formação de monocristais estáveis, com potencial aplicação em dispositivos bio-optoeletrônicos [2]. Estudos anteriores mostraram que a dopagem da alanina com metais de transição, como cobre (Cu), níquel (Ni) e ferro (Fe), pode induzir a formação de centros de cor e emissão de fluorescência, alterando significativamente seu comportamento óptico [3]. A modificação de suas propriedades eletrônicas por meio da inserção de impurezas abre possibilidades tanto para aplicações em sensores e óptica não linear quanto para investigações fundamentais sobre processos de interação metal-biomolécula [4]. Com o objetivo de compreender os efeitos estruturais e eletrônicos induzidos pela dopagem com Cu, Ni e Fe, este trabalho propõe um estudo teórico baseado na Teoria do Funcional da Densidade, utilizando a abordagem tight-binding (DFTB), que permite uma descrição eficiente de sistemas complexos com precisão adequada. Esses resultados teóricos servirão de base para projeto experimental futuro que visa realizar o crescimento de cristais de alanina dopados com metais de transição e compará-los com os dados simulados, permitindo validar os modelos propostos e aprofundar o entendimento dos mecanismos de dopagem em cristais moleculares.

Metodologia

Análise por DFTB.

As simulações foram realizadas utilizando o método DFTB (Density Functional based Tight Binding) para investigar teoricamente os efeitos da dopagem da alanina com os metais de transição Cu, Ni e Fe [5]. Essa abordagem, derivada da Teoria do Funcional da Densidade, permite simular sistemas complexos com boa eficiência computacional [5]. Neste estudo, foi utilizada a estrutura cristalina da β -alanina orientada no plano (110) [6]. A escolha das posições para inserção dos átomos foi baseada nas posições de Wyckoff disponíveis, respeitando a simetria ortorrômbica da célula unitária. Cada configuração foi submetida a relaxação estrutural completa, com o objetivo de obter a geometria de menor energia total. Em seguida, foram calculadas as energias de formação e incorporação dos dopantes, permitindo identificar uma geometria mais estável para cada metal. Também foi estimada a variação do bandgap induzida pela dopagem, relacionando-a às modificações nas propriedades eletrônicas do cristal [7].



Resultados e Discussão

Foram obtidos resultados preliminares para a dopagem da β -alanina (110), figura 1, com Cu, Ni e Fe. A análise das energias de formação mostrou que a dopagem com Cu apresenta a menor energia entre os casos estudados, indicando maior estabilidade termodinâmica do sistema dopado com Cu em comparação aos demais dopantes. Tal comportamento pode estar relacionado à afinidade química do Cu com os ligantes oxigênio e nitrogênio presentes na estrutura zwitteriônica da alanina [1].

Além da energia de formação, foi calculada a energia de incorporação do tipo complexação, que considera a energia necessária para integrar o dopante metálico ao sistema em interação direta com a molécula de alanina, simulando o processo de complexação química. Essa abordagem é relevante, pois permite avaliar cenários em que o dopante se associa à alanina sem substituição direta de átomos da rede, como em centros de coordenação de biomoléculas [8]. As energias obtidas até o momento para dopagem com Cu (-3,06 eV), Ni (-2,14 eV) e Fe (-1,16 eV) estão dentro da faixa esperada para complexos metálicos com aminoácidos, reforçando a validade do modelo adotado e da metodologia empregada.

A partir dos estados eletrônicos do sistema dopado com Cobre, foi estimado o bandgap ($\sim 2,9$ eV), coerente com o comportamento previsto na literatura para centros de cor [7]. Esse resultado reforça a viabilidade do Cu como agente modificador das propriedades ópticas da alanina e é compatível com dados experimentais de absorção óptica já disponíveis para sistemas semelhantes [3]. Os cálculos referentes à dopagem com níquel e ferro ainda estão em andamento.

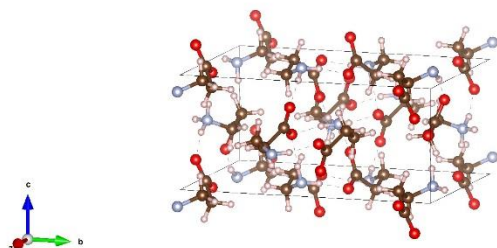


Figura 1: β -alanina (110)

Conclusões

Os resultados teóricos obtidos até o momento indicam que a dopagem da β -alanina (110) com metais de transição apresenta diferentes níveis de estabilidade e impacto eletrônico, com destaque para o cobre, cuja incorporação mostrou a menor energia de formação entre os elementos analisados. A análise da energia de incorporação por complexação revelou valores coerentes com o comportamento esperado para interações metal-aminoácido. O cálculo de bandgap para o sistema dopado com Cu mostrou alteração na estrutura eletrônica condizente com dados teóricos e experimentais da literatura. Esses resultados contribuem para a compreensão dos efeitos estruturais e eletrônicos da dopagem metálica em cristais moleculares e fornecem uma base sólida para a próxima etapa do projeto, voltada ao crescimento experimental dos cristais dopados.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPEMIG pelo apoio financeiro e a UFSJ pelo apoio institucional

Referências

- [1] Tulip, P. R.; Clark, S. J. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 195117.
- [2] Wang, W.-Q.; Shen, X.-C.; Gong, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, 24, 74.
- [3] Winkler, E.; Etchegoin, P.; Fainstein, A.; Fainstein, C. *Phys. Rev. B* **2000**, 51, 15756–15761.
- [4] Rodríguez, J. S. et al. *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 5204.
- [5] Gonze, X. et al. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, 180, 2582.
- [6] Zakharov, B. A.; Tumanov, N. A.; Boldyreva, E. V. *CrystEngComm* **2015**, 17, 2074.
- [7] De Oliveira, M. C. C.; Leite Alves, H. W. *Projeto de IC PIBIC/FAPEMIG/UFSJ*, 2022–2023.
- [8] Waldron, K. J.; Rutherford, J. C.; Ford, D.; Robinson, N. J. *Nature* **2009**, 460, 823.