



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA (IF)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTU SENSO EM FÍSICA

RAFAEL DE SIQUEIRA VINHAL

Propriedades ópticas não lineares de um novo derivado de quinolinona

GOIÂNIA

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação       Tese       Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

**Exemplos:** Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

Rafael de Siqueira Vinhal

#### 3. Título do trabalho

Propriedades ópticas não lineares de um novo derivado de quinolinona

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

**[1]** Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

**a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Aparecido Pinto Osorio, Professor do Magistério Superior**, em 15/12/2022, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael De Siqueira Vinhal, Discente**, em 19/12/2022, às 09:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3407468** e o código CRC **49F2E61E**.

**Referência:** Processo nº 23070.050663/2022-61

SEI nº 3407468

RAFAEL DE SIQUEIRA VINHAL

Propriedades ópticas não lineares de um novo derivado de quinolinona

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Óptica Quântica e Informação Quântica.

Orientador: Professor Doutor Francisco Aparecido Pinto Osório

Goiânia

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do  
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Vinhal, Rafael de Siqueira

Propriedades ópticas não lineares de um novo derivado de  
quinolinona [manuscrito] / Rafael de Siqueira Vinhal. - 2022.  
XCIII, 93 f.

Orientador: Prof. Francisco Aparecido Pinto Osório.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto  
de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2022.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui gráfico, tabelas.

1. quinolinona. 2. óptica não-linear. 3. DFT. 4. CAM-B3LYP. 5.  
HOMO-LUMO. I. Osório, Francisco Aparecido Pinto, orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**

Ata nº 201 da sessão de Defesa de Dissertação de Rafael de Siqueira Vinhal, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 23 dias do mês de setembro de 2022, a partir das 10h00min, no Laboratório de Mídias do Instituto de Física, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Propriedades ópticas não lineares de um novo derivado de quinolinona”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Francisco Aparecido Pinto Osório (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Elber Magalhães Torres (CCET/UEG), membro titular externo; e Professor Doutor Tertius Lima da Fonseca (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Francisco Aparecido Pinto Osório, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora, aos 23 dias do mês de setembro de 2022.

## TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Aparecido Pinto Osorio, Professor do Magistério Superior**, em 26/09/2022, às 10:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tertius Lima Da Fonseca, Professor do Magistério Superior**, em 26/09/2022, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elber Magalhães Torres, Usuário Externo**, em 27/09/2022, às 21:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3191288** e o código CRC **657EB058**.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, pois desde o dia que eu O aceitei em minha vida, ela mudou completamente. Percebi que muito antes de eu O reconhecer, Ele já havia trabalhado tanto por mim, zelado de cada detalhe, e creio que sem Ele, nada do que vivo hoje seria possível, e nada do que viverei em meus dias futuros terá sentido.

Ao Prof. Dr. Francisco Aparecido Pinto Osório, pela sua orientação, pois se não fosse por ele, creio que eu teria me perdido há muito tempo.

Ao Prof. Dr. Clodoaldo Valverde, que desde a graduação tem sido uma referência tanto profissionalmente, quanto como ser humano.

À minha namorada que esteve em meu lado desde o início, me apoiando e incentivando, e nos momentos mais sombrios trouxe sua luz, possibilitando que eu enxergasse mesmo perante a penumbra dos problemas e dificuldades.

Aos meus amigos e familiares, que neste período buscaram entender minhas ausências em encontros, reuniões e confraternizações, me apoiaram em todos os momentos, sempre me perguntando como eu estava, como estavam meus estudos e projetos.

## RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas lineares e não lineares de um derivativo de quinolinona  $4(IH)$ -quinolinone- $(E)$ -4-bromobenzylidene-4-chlorophenyl-phenylsulfonyl (QBCP) com fórmula  $C_{28}H_{19}BrClNO_3S$ . Os cálculos teóricos das propriedades elétricas do cristal QBCP foram realizados no nível da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional  $CAM - B3LYP$  e a função de base  $6 - 311 + +G(d, p)$ , tanto no regime estático como no regime dinâmico. Para melhor compreensão das propriedades ópticas da molécula de QBCP, obtivemos os orbitais de fronteira HOMO-LUMO e através de suas energias calculamos os parâmetros globais de reatividade como a energia de gap, a energia de ionização, a afinidade eletrônica, a dureza global, entre outras. Calculamos também usando a teoria TD-DFT o espectro de absorção no ultravioleta (UV-Vis) e o espectro de emissão do QBCP, possibilitando calcular o deslocamento de Stokes, estudamos também o espectro de absorção no infravermelho (IR) da molécula do QBCP. E as interações intermoleculares do QBCP foram estudadas através da análise da Superfície de Hirshfeld. Os resultados obtidos para as propriedades ópticas da molécula de QBCP foram muito bons quando comparados com os resultados obtidos para outros cristais orgânicos, sugerindo que ela pode ser estudada como um possível material óptico não linear.

Palavras-chave: quinolinona, óptica não-linear, DFT, CAM-B3LYP, HOMO-LUMO, absorção de UV-Vis, Hirshfeld.

## ABSTRACT

In this work we have studied the linear and nonlinear optical properties of a quinolinone derivative 4(1H)-quinolinone-(E)-4-bromobenzylidene-4-chlorophenyl-phenylsulfonyl (QBCP) with formula  $C_{28}H_{19}BrClNO_3S$ . The theoretical calculations of the electrical properties of the QBCP crystal were performed at the Density Functional Theory (DFT) level with the CAM-B3LYP functional and the 6-311++G (d,p) basis function, both in the static and dynamic regime. To better understand the optical properties of the QBCP molecule, we obtained the HOMO-LUMO boundary orbitals and through their energies we calculated the global reactivity parameters such as the gap energy, the ionization energy, the electronic affinity, the global hardness, among others. We also calculated using the TD-DFT theory the absorption and emission spectrum in the ultraviolet (UV-Vis) of QBCP, making it possible to calculate the Stokes shift, we also studied the absorption spectrum in the infrared (IR) of the QBCP molecule. And the intermolecular interactions of QBCP were studied through the Hirshfeld Surface analysis. The results obtained for the optical properties of the QBCP molecule were very good when compared with the results obtained for other organic crystals, suggesting that it can be studied as a possible nonlinear optical material.

Keywords: quinolinone, nonlinear optics, DFT, CAM-B3LYP, HOMO-LUMO, UV-Vis absorption, Hirshfeld.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	9
2.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER .....	9
2.3 A APROXIMAÇÃO DE HARTREE .....	10
2.4 DETERMINANTE DE SLATER E A TEORIA DE HARTREE-FOCK .....	11
3. A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	17
3.1 A RELAÇÃO DE THOMAS-FERMI .....	17
3.2 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN .....	18
3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM .....	22
3.4 CICLO DE AUTOCONSISTÊNCIA.....	25
3.5 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO .....	26
3.5.1 LDA .....	27
3.5.2 GGA .....	27
3.5.3 FUNCIONAIS HÍBRIDOS.....	28
B3LYP.....	28
CAM-B3LYP .....	28
4. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES .....	30
5. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO QBCP.....	35
6. O MÉTODO ELETROSTÁTICO ITERATIVO PARA SIMULAÇÃO DO AMBIENTE CRISTALINO. .	38
7. RESULTADOS OBTIDOS.....	41
7.1 MEP e ANÁLISE DE CARGAS NA MOLÉCULA DE QBCP .....	41
7.2 ORBITAIS HOMO e LUMO e DESCRITORES DE REATIVIDADE.....	43
7.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO NO UV-Vis .....	46
7.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	48
7.5 A SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD .....	50
8. RESULTADOS PARA AS PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES DO QBCP ....	56
8.1 POLARIZABILIDADE LINEAR .....	56
8.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO $n$ .....	57
8.3 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE $\gamma - \omega; \omega, \mathbf{0}, \mathbf{0}$ .....	58
8.4 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE IDRI $\gamma - \omega; \omega, \omega, -\omega$ .....	58
8.5 SUSCEPTIBILIDADE NÃO LINEAR DE TERCEIRA ORDEM $\chi^3 - \omega; \omega, \omega, -\omega$ .....	59
9. CONCLUSÃO .....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

APÊNDICE A – COORDENADAS DAS UNIDADES ASSIMÉTRICAS.....	69
APÊNDICE B – CARGAS CHELPG DAS UNIDADES ASSIMÉTRICAS .....	77
APÊNDICE C – TABELA DO MOMENTO DE DIPOLO .....	85
APÊNDICE D – INTERAÇÕES FORTES NA SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD .....	86
APÊNDICE E – PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	90

## 1. INTRODUÇÃO

A criação do LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) em 1961, contribuiu diretamente para a geração de campos de pesquisa como a fotônica, responsável pela criação de tecnologias de comunicação baseados na substituição de recursos eletrônicos por ópticos. O difundido uso dessas tecnologias como as fibras ópticas em sistemas de processamento e transmissão de dados, tornaram necessário o surgimento de uma nova área de pesquisa responsável pela análise de novos materiais através de métodos teóricos e computacionais, podendo simular ou modelar o comportamento das moléculas e cristais, prevendo suas propriedades ópticas, a chamada de Modelagem Molecular (MM) [1,2].

Essa demanda pelo desenvolvimento de novos materiais intensificou o estudo de materiais orgânicos não lineares com grandes valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem, isto devido à sua grande flexibilidade estrutural e tempo de resposta muito rápido [3–7]. Nas últimas duas décadas, uma regra geral que serve para a seleção e escolha de materiais orgânicos com boas propriedades ópticas não lineares, ainda não foram estabelecidas.

Projetos comuns para projetar materiais ópticos potencialmente bons são aqueles que envolvem estruturas conjugadas de elétrons doadores e/ou aceitadores de elétrons [6–10], e estruturas orgânicas com boa fluidez de carga, como compostos diradicaís e compostos que possuem dois grupos funcionais. Recentemente, essas estruturas foram sugeridas como estruturas-chave para este campo de pesquisa. Neste contexto, as propriedades ópticas não lineares de estruturas derivadas de quinolinona têm aparecido com certa frequência na literatura, devido às características de deficiência de elétrons dessas estruturas [8–10] e ao seu grande potencial de aplicação no campo de Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs) [11–14].

Particularmente as 4(1H)-quinolinonas compõem uma classe de compostos que ocorrem naturalmente na natureza e são encontrados em muitas plantas, além de serem sintetizados artificialmente. Entre todos os heterocíclicos, os derivados de quinolinona formam um grupo com estruturas privilegiadas que exibem atividades biológicas como antibiótica, anticancerígena, anti-inflamatória, antidiabética e ações antipsicóticas. Nos últimos anos este amplo espectro de atividades biológicas atraiu ampla atenção no campo da química aplicada à medicina [15,16].

No presente trabalho, estudamos as propriedades ópticas lineares e não lineares de um novo cristal derivado de quinolinona a saber, 4(1H)-quinolinona-(E)-4-bromobenzilideno-4-clorofenil-fenilsulfonil (QBCP, do inglês 4(*IH*)-quinolinone-(*E*)-4-bromobenzylidene-4-chlorophenyl-phenylsulfonyl), com a fórmula C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>BrClNO<sub>3</sub>S.

Para simular o ambiente cristalino foi construído um bulk com 2.197 (13x13x13) celas unitárias, cada uma com 4 unidades assimétricas da molécula QBCP, que conta com 54 átomos cada, totalizando 474.552 átomos no bulk [17,18]. O método eletrostático iterativo começa com o ajuste do potencial eletrostático molecular via CHELPG [19], considerando as distribuições de carga no vácuo e calculando as cargas parciais da molécula. Nos passos seguintes, as moléculas vizinhas à unidade assimétrica são substituídas pelas cargas parciais, num processo iterativo que continua com a substituição das cargas atômicas parciais, até que ocorra a convergência do momento de dipolo[1,2]. Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional *CAM – B3LYP* e a função de base 6 – 311 + +*G(d,p)*, para o caso estático  $\omega = 0,0 a.u.$  e para o caso dinâmico, para as frequências  $\omega = 0,086 a.u.$  ( $\lambda = 532 nm$ ),  $\omega = 0,0428 a.u.$  ( $\lambda = 1064 nm$ ) e  $\omega = 0,024 a.u.$  ( $\lambda = 1906,4 nm$ ).

Objetivando analisar as propriedades ópticas lineares e não-lineares da molécula QBCP, foram calculados tanto para a molécula isolada como para a molécula envolvida nos casos estáticos e dinâmicos, os valores do momento de dipolo ( $\mu$ ), da polarizabilidade linear média  $\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle$ , a segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma(-\omega; \omega, 0,0)$ , e a segunda hiperpolarizabilidade levando em consideração o fato do índice de refração ser dependente da intensidade (IDRI, do inglês *Intensity Dependent Refractive Index*) do campo elétrico aplicado  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ . Também calculamos a susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ .

Para melhor compreensão das propriedades da molécula QBCP, foram calculadas as energias HOMO-LUMO, que possibilita estimar propriedades como: Energia de Ionização ( $I_E$ ), Afinidade Eletrônica ( $A_E$ ), Dureza global ( $\eta$ ), entre outras [20]. Adicionalmente realizamos estudos sobre os espectros de absorção e de emissão na região do ultravioleta (UV-VIS) e o espectro no infravermelho (IR) do QBCP. Assim como a análise das interações intermoleculares através da análise da Superfície Hirshfeld e ferramentas associadas, como o fingerprint e shape index.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos brevemente o hamiltoniano do sistema estudado e a teoria de Hartree-Fock. Em seguida no capítulo 3 introduzimos brevemente a teoria DFT, com seus teoremas básicos e o desenvolvimento da

teoria, assim como as equações de Kohn-Sham. Apresentamos resumidamente os funcionais DFT, com foco no B3LYP e CAM-B3LYP que foram os funcionais utilizados nesse trabalho.

No capítulo 4 apresentamos os parâmetros relacionados as propriedades ópticas como o momento de dipolo ( $\mu$ ), a polarizabilidade linear média  $\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle$ , a segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$ , a segunda hiperpolarizabilidade IDRI  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  e a susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ . Apresentamos no capítulo 5 as propriedades estruturais da molécula QBCP são apresentadas, no capítulo 6 é mostrado o método eletrostático iterativo para simulação do ambiente cristalino e a convergência do momento de dipolo elétrico.

No capítulo 7 apresentamos o Mapa de Potencial Eletrostático (MEP) e a análise de cargas na molécula QBCP, bem como os orbitais HOMO-LUMO, os descritores de reatividade, o espectro de absorção e de emissão no ultravioleta (UV-Vis), o espectro de absorção de infravermelho (IR) da molécula do QBCP e a análise da Superfície de Hirshfeld. No capítulo 8 são apresentados os resultados das propriedades ópticas lineares e não lineares do QBCP, nossas conclusões estão no capítulo 9, posteriormente as referências bibliográficas e os apêndices do trabalho são apresentados.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Para analisar as propriedades de um sistema quântico utilizamos a equação de Schrödinger, para isso utilizaremos sua forma independente do tempo e não relativística em um sistema de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, com coordenadas  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  respectivamente, que pode ser escrita na seguinte forma [21–23]

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1)$$

Sendo  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  uma função de onda do sistema,  $(E)$  é a energia total do sistema e  $\hat{H}$  o operador hamiltoniano que pode ser escrito como sendo,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{\alpha}^M \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Os termos do hamiltoniano são respectivamente, a energia cinética dos núcleos, a energia cinética dos elétrons; a interação repulsiva elétron-elétron; interação atrativa elétron-núcleo; interação repulsiva núcleo-núcleo.

Para um sistema com apenas um elétron é possível resolver analiticamente a equação de Schrödinger, porém para sistemas com muitos átomos e moléculas, torna-se praticamente impossível resolver essa equação analiticamente, e, portanto, são necessárias aproximações para tratar o problema de sistemas poliatômicos.

### 2.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A primeira aproximação que iremos abordar neste estudo foi desenvolvida em 1927 por Max Born (1882-1970) e Julius Robert Oppenheimer (1904-1967) com a finalidade de simplificar o problema de sistemas poliatômicos [24].

Devido a diferença entre as massas do elétron e do núcleo, os elétrons se movimentam em uma velocidade muito maior que a do núcleo, a aproximação de Born-Oppenheimer desacopla o movimento dos elétrons e o movimento dos núcleos.

Dessa forma, ao analisar a eq. 1.2 podemos negligenciar o termo descritor da energia cinética dos núcleos e ainda considerar constante a repulsão eletrostática entre eles [23,25,26].

Assim, a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico pode ser descrito através do Hamiltoniano eletrônico, expresso por

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.3)$$

que descreve o movimento eletrônico do sistema para uma determinada configuração nuclear.

### 2.3 A APROXIMAÇÃO DE HARTREE

O matemático e físico Douglas Rayner Hartree (1897-1958), propôs em seus artigos [27,28] a conhecida aproximação de Hartree para tentar resolver a Equação de Schrödinger.

Hartree propôs a ideia de analisar a função de onda com mais de um elétron com interação de  $N$  funções de onda monoelétrica, em que todos os elétrons se movem sob a ação de potencial médio formado pelos outros  $(N - 1)$  elétrons e núcleos.

$$\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (1.4)$$

Contudo esta função de onda não satisfaz o Princípio da Exclusão de Pauli, que em resumo, nos diz que em cada orbital podem existir até dois elétrons, um com spin “up” e outro com spin “down”.

## 2.4 DETERMINANTE DE SLATER E A TEORIA DE HARTREE-FOCK

Devido ao princípio de exclusão de Pauli não ter sido satisfeito por Hartree, Vladimir Aleksandrovich Fock (1898-1974) fomentou em 1930 [29], uma proposta para corrigir tal problema.

Para se assegurar o princípio de exclusão de Pauli, a função de onda deve ser antissimétrica, mediante a troca de coordenadas de dois elétrons quaisquer, ou seja

$$\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_1(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (1.5)$$

Para descrever suas propostas, iremos representar os spin-orbitais pela letra  $\vec{\chi}$  e para representar as coordenadas espaciais e de spins das partículas de um sistema utilizaremos  $\vec{x}$ . No entanto, na mecânica quântica não podemos seguir as trajetórias das partículas, devido ao princípio da incerteza, e, portanto, partículas idênticas são indistinguíveis. Neste caso, o produto de Hartree poderia também ser escrito como [23,30]

$$\psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2) = \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1) \quad (1.6)$$

de forma que

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} [\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)] \quad (1.7)$$

Em (1.7) o termo  $\left(\frac{1}{\sqrt{2!}}\right)$  é a constante de normalização da função de onda. Esta combinação linear pode ser representada mnemonicamente na forma de um determinante denominado Determinante de Slater (1.8).

Tratando-se de uma técnica matemática da mecânica quântica utilizada para gerar funções de onda antissimétricas, que por sua vez, devem descrever os estados coletivos de vários férmions que cumpram o princípio de exclusão de Pauli.

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

onde a letra  $\chi_i (i = 1, 2, \dots, n)$  representa os spins-orbitais e a letra  $\vec{x}_i (i = 1, 2, \dots, n)$  representa as coordenadas de spin das partículas e as coordenadas espaciais.

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_n(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_n) & \chi_2(\vec{x}_n) & \dots & \chi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (1.9)$$

onde, (1.7) também pode ser escrita da seguinte forma

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{P_i} P_i(\chi_1(\vec{x}_1) \dots \chi_n(\vec{x}_n)) \quad (1.10)$$

em que,  $P_i$  é o operador de permutação responsável por permutar os índices das coordenadas  $\vec{x}_i$ ,  $P_i$  representa o número de operações de permutações que devemos fazer para restaurar a sequência original dos índices das coordenadas  $\vec{x}_i$ . Por exemplo, para o produto  $\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\chi_3(\vec{x}_3)$ ,  $P_i = 0$ , pois os índices  $\vec{x}_i$  já estão na sequência correta [23,30].

Para o produto  $\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_3)\chi_3(\vec{x}_2)$ ,  $P_i = 1$  afinal, precisamos fazer uma operação de permutação para restaurar a sequência correta, isto é, 1, 2, 3. Para o produto  $\chi_1(\vec{x}_3)\chi_2(\vec{x}_1)\chi_3(\vec{x}_2)$ ,  $P_i = 2$ , pois precisamos realizar duas operações de permutação para restaurar a sequência certa [23,30]

Com o objetivo de simplificar a nossa notação, vamos separar o operador do Hamiltoniano total  $\hat{H}$  dado, em unidades atômicas, por

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.11)$$

Para isso, iremos separá-lo em uma soma de dois operadores,  $\hat{M}_1$  que representa o operador de um elétron e  $\hat{M}_2$  que representa o operador de dois elétrons, teremos [23,30],

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{M}_1 + \hat{M}_2 \quad (1.12)$$

onde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

$\hat{M}_1$  que representa o operador de um elétron dado por

$$\hat{M}_1 = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i$$

e  $\hat{M}_2$  que representa o operador de dois elétrons

$$\hat{M}_2 = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \equiv \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Onde  $r_{ij}$  representa a distância do elétron  $i$  ao elétron  $j$ . A energia total do sistema, nesta nova notação, será dada por

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{M}_1 + \hat{M}_2 | \psi \rangle, \\ E &= \langle \psi | \hat{M}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{M}_2 | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.13)$$

em que  $\langle \psi | \hat{M}_1 | \psi \rangle = \sum_a^N \langle \chi_a(\vec{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_a(\vec{x}_1) \rangle$

$$\langle \psi | \hat{M}_1 | \psi \rangle \equiv \sum_a^N \langle a | \hat{h}_1 | a \rangle, \quad (1.14)$$

Usando a distribuição binomial para calcular o número de integrais de dois elétrons e posteriormente usando a função de onda dada pelo determinante de Slater, teremos que

$$\begin{aligned}\langle \psi | \widehat{M}_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \left[ \left\langle \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right\rangle \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \left[ \left\langle \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right\rangle \right], \\ \langle \psi | \widehat{M}_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle,\end{aligned}\tag{1.15}$$

Caso os valores dos spin-orbitais sejam conhecidos, pode-se calcular a energia total do sistema, basta substituir as equações (1.14) e (1.15) na equação (1.13)

$$E = \sum_a^N \langle a | \hat{h}_1 | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle].\tag{1.16}$$

Na Eq. 1.16 temos um problema que é o fato de não conhecermos os spin-orbitais, e para contornar esse problema podemos utilizar o *teorema variacional*.

Usando o *teorema variacional*, podemos minimizar a Eq. (1.16) sujeita a restrição de ortonormalidade dos spin-orbitais  $(\chi_1, \chi_2, \chi_3 \dots \chi_n)$  e assim, construir um novo funcional dado por  $\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_a^n \sum_b^n \mathcal{E}_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab})$

$$(1.17)$$

Onde,  $\mathcal{E}_{ab}$ 's representam os multiplicadores de Lagrange.

Ao expandir  $E[\chi]$  em termos dos spin-orbitais, e minimizando este funcional em relação ao spin-orbital  $\langle \chi_a |$  e igualando à zero, teremos

$$\begin{aligned}\hat{h} | \chi_a(x_1) \rangle + \sum_b^n \left[ \left\langle \chi_b(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right\rangle - \left\langle \chi_b(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right\rangle \right] \\ - \sum_b^n \mathcal{E}_{ab} | \chi_b(\vec{x}_1) \rangle = 0\end{aligned}\tag{1.18}$$

Expandindo a Eq. (1.18) definiremos o chamado *Operador de Coulomb* ( $\hat{J}$ ) do elétron 1 e o *Operador de troca* ( $\hat{K}$ ) também do elétron 1 [23,30], sendo representados por

$$\hat{J}|\chi_a(x_1)\rangle = \left\langle \chi_b(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \chi_b(\vec{x}_2) \right\rangle |\chi_a(\vec{x}_1)\rangle, \quad (1.19)$$

e

$$\hat{K}|\chi_a(x_1)\rangle = \left\langle \chi_b(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \chi_a(x_2) \right\rangle |\chi_b(\vec{x}_1)\rangle, \quad (1.20)$$

que possibilitam definir o operador de *Fock* como sendo

$$\hat{F} = \hat{h}(x_1) + \sum_{b=1}^n [\hat{J}(x_1) - \hat{K}(x_1)] \quad (1.21)$$

assim podemos reescrever a Eq. (1.18) como

$$\hat{F}_a|\chi_a(x_1)\rangle = \sum_b^n \varepsilon_{ba}|\chi_b(\vec{x}_1)\rangle \quad (1.22)$$

A Eq. (1.22) não é uma equação de autovalor, pois seu lado direito é uma combinação linear dos  $n$  spin-orbitais, expandindo-a e reescrevendo na forma matricial, de forma que a matriz seja unitária, preservando a ortonormalidade, assim, fazendo com que a matriz seja hermitiana, onde seus autovalores são reais e seus autovetores são ortogonais, teremos que

$$\hat{F}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a, \quad (1.23)$$

logo

$$\langle \chi_a | \hat{F} | \chi_a \rangle = \langle \chi_a | \varepsilon_a | \chi_a \rangle \quad (1.24)$$

Substituindo a Eq. (1.21) em (1.24), teremos,

$$\varepsilon_a = \langle \chi_a | \hat{h}_1 | \chi_a \rangle + \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle]. \quad (1.25)$$

A energia obtida pelo Método de Hartree-Fock pode ser escrita em função da energia dos orbitais, como descrito na Equação canônica de Hartree-Fock Eq. (1.26) e não apenas uma soma das energias, possuindo um termo de correção.

$$E^{HF} = \sum_a^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (1.26)$$

### 3. A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, Density Functional Theory, DFT) difere-se do Método de Hartree-Fock por basear-se no fato que a energia do sistema e as propriedades eletrônicas podem ser calculadas através da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  no lugar da função de onda de Schrödinger [31–33].

Com isso é possível estabelecer o valor da energia do sistema sem o “problema dos muitos corpos”, além de em muitos casos, os resultados obtidos a nível DFT concordarem satisfatoriamente com os dados experimentais, tendo custos computacionais relativamente baixos quando comparados ao método de Hartree-Fock [32].

Mas nem sempre foi assim, somente após a geração de funcionais de troca e correlação na década de 90, que seus cálculos foram refinados para equilibrar a relação entre o custo computacional e a precisão dos resultados.

Uma evidência da extrema relevância científica do desenvolvimento da DFT ocorreu em 1998, quando o químico Walter Kohn (1923-2016) foi laureado com o Prêmio Nobel de Química, devido aos seus estudos sobre a DFT.

#### 3.1 A RELAÇÃO DE THOMAS-FERMI

Os primeiros trabalhos precursores ao campo do DFT, ou seja, aqueles que deram base para o surgimento do DFT foram publicados independentemente, o primeiro foi publicado em 1927 por Llewellyn Thomas (1903-1992) e intitulado “*Cálculo de campos atômicos*” [34], enquanto o segundo trabalho foi publicado por Enrico Fermi (1901-1954) em 1928 [35], originando a aproximação de Thomas-Fermi [32].

A obra de Thomas tem como base quatro hipóteses, sendo elas:

- I. Correções relativísticas são desprezíveis;
- II. No átomo há um campo efetivo dado por um potencial  $v$ , dependendo somente da distância  $r$  dos núcleos de carga nuclear  $Ze$ , tal que

$$v \rightarrow 0 \text{ quando } r \rightarrow \infty$$

$$vr \rightarrow Ze \text{ quando } r \rightarrow 0;$$

- III. Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de  $h^3$ , sendo  $h$  a constante de Planck;
- IV. O potencial  $v$  é por si mesmo determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

Essa é a primeira teoria a propor a determinação da estrutura eletrônica em termos da densidade, invés das funções de onda individuais de cada elétron. Contudo, esse modelo só é válido no limite de uma carga nuclear infinita e usá-lo para sistemas reais produz previsões quantitativas pobres [32]. Porém, o principal problema deste modelo é o fato de não estabelecer se é possível, ou não, utilizar a densidade eletrônica como uma variável fundamental.

### 3.2 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Buscando preencher as lacunas deixadas pela aproximação de Thomas-Fermi, em 1964 dois teoremas que alicerçariam a DFT principalmente por serem provados de forma simples [32,36], foram propostos por Walter Kohn (1923-2016) e Pierre Hohenberg (1934-2017).

Para entender o que foi proposto analisaremos os dois teoremas e como comprová-los. Consideremos um sistema com  $N$  elétrons, cada um com suas coordenadas e vetor posição, onde  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  é o vetor posição do  $i$ -ésimo elétron.

**1º Teorema:** *O potencial externo  $v(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .*

**Prova:** Para comprovar tal teorema utilizaremos um argumento lógico binário chamado Reductio ad absurdum (latim para "redução ao absurdo"), que assume uma ou mais hipóteses e, a partir destas, deriva uma consequência absurda ou ridícula, e então conclui que a suposição original deve estar errada.

Seja o estado fundamental do sistema  $\psi$ , caracterizado por um hamiltoniano  $\hat{H}$  com um potencial externo  $v(\vec{r})$ , onde este hamiltoniano  $\hat{H}$  é dado pela somatória da energia cinética  $\hat{T}$ , energia de interação elétron-elétron  $\hat{U}$  e energia potencial  $\hat{V}$ .

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.1)$$

Agora suponhamos que há um outro potencial externo  $v'(\vec{r})$ , resultando em um hamiltoniano  $\hat{H}'$  com estado fundamental  $\psi'$ . Por hipótese, consideremos que ambos os potenciais levem a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ , teremos então pelo teorema variacional que:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (2.2)$$

sabendo que:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad (2.3)$$

e

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

temos:

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) v(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)$$

podendo ser reescrita como

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r \quad (2.5)$$

utilizando o resultado da equação (2.2), teremos

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.6)$$

se repetirmos o processo para  $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$ , teremos:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.7)$$

ou seja

$$E + E' < E' + E \quad (2.8)$$

Então como assumimos a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  para  $v \neq v'$ , obtemos um absurdo decorrente do fato de  $\psi \neq \psi'$ . Para evitar tal absurdo devemos concluir que a unicidade da densidade  $\rho(\vec{r})$  exige considerar  $\psi = \psi'$ . Logo, do ponto de vista prático, um observável físico  $\hat{O}$  é determinado da seguinte forma

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Este será um funcional único da densidade, logo, o conhecimento da densidade eletrônica implica no conhecimento da função de onda e do potencial externo que determina o

hamiltoniano do sistema e, conseqüentemente, todos os observáveis no estado fundamental [32].

**2º Teorema:** *A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata,*

$$E_0[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.10)$$

Prova: A densidade  $\rho(\vec{r})$  de um determinado estado  $\rho(\vec{r})$ , não é necessariamente a densidade proveniente do hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  que é  $\rho_0$ , então

$$\rho \neq \rho_0 \rightarrow \psi \neq \psi_0, \quad \text{ou seja,} \quad E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \rightarrow \psi = \psi_0, \quad \text{ou seja,} \quad E = E_0$$

Ou seja, este segundo teorema expressa que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade, então seu valor mínimo será obtido através da densidade eletrônica no estado fundamental. Sendo assim, podemos reescrever a equação (2.10) da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.11)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.12)$$

Onde  $F[\rho]$  é um funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano e  $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$  depende do sistema em questão, logo

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (2.13)$$

aplicando o teorema variacional, teremos

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (2.14)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.15)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.16)$$

concluindo que

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.17)$$

Algo que em primeiro momento não é tão diferente do que a maioria esperava, uma vez que na física é atribuído que o estado de menor energia é o chamado estado fundamental.

### 3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Em 1965 dois cientistas revolucionariam os estudos sobre teoria quântica de moléculas e sólidos, Walter Kohn (1923-2016) e Lu Jeu Sham [37,38].

Kohn e Sham foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de  $E[\rho]$ . Como as interações coulombianas são de longo alcance, torna-se interessante separá-la do funcional universal  $F[\rho]$ . Sendo assim, teremos a seguinte expressão [32]:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.18)$$

tal que, a energia do estado fundamental de um gás eletrônico não homogêneo interagindo com um potencial externo estático  $v(\vec{r})$  é descrito na forma da equação

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + F[\rho] \quad (2.19)$$

logo

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.20)$$

onde,  $G[\rho]$  também é um funcional universal e pode ser escrito da seguinte forma [32,38]

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.21)$$

Sendo  $T_0[\rho]$  a energia cinética de um sistema eletrônico que não interage com a densidade  $\rho(\vec{r})$ , enquanto  $E_{xc}[\rho]$  possui a energia de *troca* e a energia de *correlação* de um sistema que interage com a densidade. Ainda não há uma fórmula exata para obter o valor de  $E_{xc}[\rho]$ , então buscamos relacioná-la com o funcional da energia  $E[\rho]$  [32].

$$\begin{aligned} E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ + T_0[\rho] + \int \rho(\vec{r})E_{xc}[\rho(\vec{r})]d^3r \end{aligned} \quad (2.22)$$

tomando a variação do funcional energia  $E[\rho]$ , com a carga eletrônica total fixa e aplicando o teorema variacional, teremos

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N \quad (2.23)$$

da condição de extremo

$$\delta \left( E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right] \right) = 0, \quad (2.24)$$

Obtemos

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (2.25)$$

onde  $v_{xc}(\rho)$  é o potencial de *Exchange-correlação*, dado por

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.26)$$

considerando

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (2.27)$$

e dada a densidade de carga auxiliar

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.28)$$

teremos que a solução da equação (2.25) satisfazendo (2.26) e (2.28) pode ser obtida resolvendo a Equação de Schrödinger de uma partícula [32]

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.29)$$

que pode ser escrita como a canônica Equação de Kohn-Sham

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

onde  $\hat{h}^{KS}$  é o chamado Hamiltoniano de Kohn-Sham e  $v^{KS}[\rho]$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS}[\rho] = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) \quad (2.31)$$

### 3.4 CICLO DE AUTOCONSISTÊNCIA

A equação de Kohn-Sham pode ser resolvida por um cálculo autoconsistente [32], onde a partir de uma densidade inicial  $\rho^I(\vec{r})$  é calculado o potencial efetivo de Kohn-Sham  $v^{KS}(\vec{r})$  que determinam as funções de onda  $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})$ .

Em seguida, é calculada a densidade do estado fundamental a partir desses orbitais  $\rho^{I+1}(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$  e compara-se com a densidade inicial, a fim de analisar se as densidades convergiram.

Caso o cálculo tenha convergido, ou seja,  $\rho^{I+1}(\vec{r}) = \rho^I(\vec{r})$  o resultado pode ser utilizado para determinar os observáveis físicos; caso contrário, é utilizado para calcular o potencial efetivo de Kohn-Sham  $v^{KS}(\vec{r})$  novamente, assim, como mostra a Figura 1, o ciclo de autoconsistência é reiniciado e esse processo continua até o cálculo da densidade convergir [32].

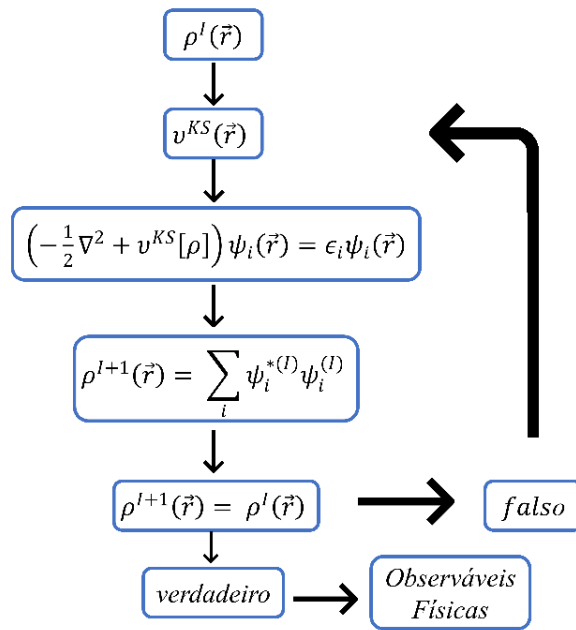


Figura 1. Ciclo de autoconsistência da DFT.

Fonte: adaptado de [32].

A densidade eletrônica inicial é arbitrária e, normalmente, é uma distribuição aleatória. Repare que para calcular o potencial efetivo de Kohn-Sham  $v^{KS}(\vec{r})$  é preciso, inicialmente escolher o funcional de *troca-correlação*  $E_{xc}$ , para isto existem alguns funcionais para este termo.

### 3.5 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

A escolha do funcional de *troca-correlação* é um fator decisivo para a precisão da DFT e seu custo computacional, pois funcionais mais complexos demandam maior custo computacional, porém, um dos aspectos mais interessantes dessa teoria é que mesmo os funcionais de *troca-correlação* mais simples podem fornecer resultados precisos [32].

As aproximações para a energia de *troca*  $E_{xc}[\rho]$  podem ser separadas em funcionais locais, funcionais dependentes do gradiente e funcionais não locais. Daremos enfoque na aproximação LDA (do inglês, Local Density Approximation e na aproximação GGA (do inglês, Generalized Gradient Approximation).

### 3.5.1 LDA

Esta aproximação supõe que a energia de *troca-correlação* para um sistema de gás eletrônico, com densidade homogênea  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$  igual à energia de *troca-correlação* de um gás idêntico [32]. Nela supõe-se que a densidade  $\rho(\vec{r})$  varia suavemente nas proximidades do ponto  $\vec{r}$ , sendo assim, podemos escrever

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (2.32)$$

sendo  $\epsilon_{xc}^h(\rho)$  a energia de *troca-correlação* por elétron de um gás eletrônico homogêneo de densidade  $\rho = \rho(\vec{r})$ , com isso o potencial de *troca-correlação* depende apenas de  $\vec{r}$ , pode-se descrever a energia de *troca-correlação* como

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))] d^3r \quad (2.33)$$

onde o termo de *troca*  $\epsilon_x$  do gás homogêneo é conhecido analiticamente e o termo de *correlação*  $\epsilon_c$  deve ser parametrizada através de simulações computacionais.

### 3.5.2 GGA

Esta aproximação vem como uma forma de resolver sistemas onde a densidade eletrônica não é uniforme. Em sistemas reais, a aproximação LDA não consegue os descrever bem, pois os elétrons estão sujeitos a variação do campo elétrico dos núcleos e se repelem mutuamente [32]. Como ela considera a variação da densidade  $\rho(\vec{r})$ , propõe-se que o funcional *troca-correlação* seja expresso em termos de  $\rho(\vec{r})$ , e  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Sendo assim, a energia *troca-correlação* poderá ser calculada da seguinte forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (2.34)$$

Existem várias escolhas para o funcional  $f$ , influenciando diretamente em diferentes formas de aproximações do GGA, como os funcionais PBE e BLYP.

As aproximações GGA não são perfeitas, pois apesar de descrever bem as ligações químicas, falham ao descrever interações fracas. Porém para minimizar tal problema as aproximações GGA permitem a formação dos chamados funcionais híbridos.

### 3.5.3 FUNCIONAIS HÍBRIDOS

Os métodos baseados na DTF e Hartree-Fock estão basicamente buscando as mesmas respostas, porém, cada uma delas tem suas dificuldades [32]. Pensando nisso foram desenvolvidos os chamados funcionais híbridos, que conciliam uma fração do funcional *troca* de Hartree-Fock com o funcional de *troca* da DFT. Esse procedimento parte de dados empíricos de sistemas moleculares bem conhecidos, portanto, possuem parâmetros ajustáveis, possuindo uma forma semiempírica de resolver o problema apresentado. Daremos enfoque em dois destes funcionais, o B3LYP e o CAM-B3LYP.

#### B3LYP

O B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) onde o 3 indica um funcional de três parâmetros, foi idealizado em 1993 [39–41], e sua energia *troca-correlação* é definida como sendo

$$E_{ex}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_x E_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} + a_0 E_x^{exact} \quad (2.35)$$

Onde  $E_x^{LSDA}$  é o funcional da densidade local do spin (LSDA),  $E_x^B$  é o funcional *troca* B,  $E_c^{VWN}$  é o funcional de *correlação* de Vosko, Wilk e Nusair. Os valores atribuídos aos parâmetros  $a_0 = \frac{1}{5} = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  foram ajustados de acordo com resultados empíricos, a fim de fornecer energias de atomização molecular em boa concordância com os resultados experimentais, enquanto  $E_x^{exact}$  usa uma definição de Hartree-Fock.

#### CAM-B3LYP

Os funcionais *troca* geralmente decrescem muito rapidamente, o que resulta em uma menor precisão dos dados à grandes distâncias, sendo imprópria para modelar alguns processos

mais complexos, como a polarizabilidade de cadeias longas e excitações com transferências de cargas parciais.

Na tratativa de correção de longo alcance do B3LYP, foi desenvolvido o Método de Coulomb Atenuado ou CAM (do inglês, Coulomb Attenuating Method) [42], surgindo assim um novo funcional *troca-correlação* híbrido, o chamado CAM-B3LYP, que se trata de uma extensão do B3LYP para longas distâncias.

#### 4. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES

A relação entre a polarização ( $P$ ) de um material em função do campo elétrico  $E$  aplicado, pode ser expresso como a expansão em série que envolve apenas magnitudes [1]. Teremos então que

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^{(2)} + \chi^{(3)} E^{(3)} + \dots + \chi^{(n)} E^{(n)}), \quad (4.2)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear, sendo muito maior que os coeficientes não lineares  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$  e assim por diante, logo

$$\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)} \gg \dots \gg \chi^{(n)} \quad (4.3)$$

se os campos aplicados possuírem a forma  $E$ , então

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)} E \varepsilon_0^{-i\omega t} + \chi^{(2)} E^{(2)} \varepsilon_0^{-2i\omega t} + \chi^{(3)} E^{(3)} \varepsilon_0^{-3i\omega t} + \dots + \chi^{(n)} E^{(n)} \varepsilon_0^{-ni\omega t}) \quad (4.4)$$

a parte associada de segunda ordem ou maiores são responsáveis pela geração de harmônicos ópticos.

Em meios cristalinos, onde certas propriedades físicas dependem da direção em que são medidas, a polarização e o campo elétrico não possuem necessariamente a mesma direção, logo a polarização deve ser representada de acordo com as direções do campo elétrico

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)} E_J + \chi^{(2)} E_J E_K + \chi^{(3)} E_J E_K E_L + \dots + \chi^{(n)}) \quad (4.5)$$

sendo  $\chi^{(1)}$  o tensor de susceptibilidade linear, enquanto os coeficientes  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$ , são tensores de ordem superior. Esta expansão também pode ser representada como a soma da polarização linear  $P^L$  e a polarização não linear  $P^{NL}$ .

$$P = P^L + P^{NL} \quad (4.6)$$

onde

$$P^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E. \quad (4.7)$$

e

$$P^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_J E_K + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \quad (4.8)$$

A energia eletromagnética do segundo harmônico depende principalmente do tensor  $\chi^{(2)}$ , caso o cristal possua simetria de inversão, ou seja, seja centrossimétrico o tensor  $\chi^{(2)}$  desaparece, sendo assim, não é formada luz no segundo harmônico.

O valor do parâmetro macroscópico linear  $\chi^{(1)}$ , não linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  e as suscetibilidades não lineares de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  de um cristal, podem ser estimadas na primeira aproximação seguindo algumas relações, sendo elas [1,33]

$$\chi^{(1)} = \frac{N\alpha}{V} \quad (4.9)$$

$$\chi^{(2)} = \frac{N\beta}{V} \quad (4.10)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{N}{V} \langle \gamma \rangle \quad (4.11)$$

onde  $N$  é o número de moléculas na cela unitária,  $V$  é o volume ocupado pela cela; os índices  $i, j$  e  $k$  referem-se aos eixos cartesianos  $x, y$  e  $z$  no nível macroscópico.

Outras incógnitas surgiram ao analisar as relações, sendo elas,  $\alpha$  que é a polarizabilidade linear,  $\beta$  é a hiperpolarizabilidade, responsável pela geração do segundo harmônico e efeito Pockels; por fim,  $\gamma$  que é a segunda hiperpolarizabilidade, gerador do terceiro harmônico e efeito Kerr [43]

O momento de dipolo da molécula  $\mu_i$ , dado em função do momento dipolar estático  $\mu$ , e pode ser representado pela expressão

$$\mu_i = \mu + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (4.12)$$

Como os tensores de hiperpolarizabilidade dependem da frequência angular, podemos reescrever a equação (4.12) da seguinte forma

$$\mu(-\omega) = \varepsilon_0 \sum_j \alpha_{ij}(-\omega, \omega)E_j(\omega) +$$

$$\begin{aligned} & \varepsilon_0 \sum_{j \leq k} \beta_{ijk}(-\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_K(\omega_2) + \\ & \varepsilon_0 \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_K(\omega_2) E_L(\omega_3). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Cada uma das susceptibilidades dependentes da frequência estão relacionadas a processos físicos distintos, por exemplo,  $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$  responsável por controlar o índice de refração,  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  responsável pela geração do segundo harmônico,  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  responsável pela geração do terceiro harmônico, agindo como triplicador da frequência, e por último e não menos importante,  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  responsável pela combinação degenerada de quatro ondas ou a dependência da intensidade do índice de refração [1,33,43].

Nesta dissertação, calculou-se o momento de dipolo total ( $\mu$ ), a polarizabilidade linear média  $\langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle$  e o valor médio da segunda hiperpolarizabilidade ( $\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle$ ), utilizando respectivamente as seguintes expressões,

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}, \quad (4.14)$$

$$\langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \alpha_{ii}(-\omega; \omega), \quad (4.15)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle = & \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz}) + \frac{1}{15} [\gamma_{xxyy} + \gamma_{yyxx} + \gamma_{xxzz} + \\ & \gamma_{zzxx} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{zzyy} + 4(\gamma_{yxyx} + \gamma_{zxzx} + \gamma_{zyzy})], \end{aligned} \quad (4.16)$$

Através da equação de Clausius-Mossotti o índice de refração ( $n$ ) pode ser calculado como,

$$\frac{n(\omega)^2 - 1}{n(\omega)^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3 V_{uc}} \langle \alpha(-\omega; \omega) \rangle, \quad (4.17)$$

onde  $N$  é o número de unidades assimétricas na cela unitária e  $V_{uc}$  representa o volume da cela unitária.

Já a susceptibilidade não linear de terceira ordem ( $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ) é dada pela equação [1,33,44]

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = f^4 \cdot \frac{N}{V_{uc}} \langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle \quad (4.18)$$

Onde  $f(\omega)$  é o fator de Lorentz que leva em consideração correções do campo local que é dado por:

$$f(\omega) = \left( \frac{n^2(\omega) + 2}{3} \right)$$

O termo  $\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$  presente na equação (4.18) corresponde a segunda hiperpolarizabilidade considerando o Índice de Refração Dependente da Intensidade (IDRI, do inglês *Intensity Dependent Refractive Index*), é importante considerar o Gama-IDRI pois quando um feixe intenso se propaga por um meio material o índice de refração do meio sofre uma mudança e essa mudança no índice de refração, que influencia a propagação do feixe de luz e conseqüentemente as respostas de terceira ordem são afetadas. Este termo pode ser calculado através da equação (4.19)

$$\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle \cong 2\langle \gamma(-\omega; \omega, 0, 0) \rangle - \langle \gamma(0; 0, 0, 0) \rangle. \quad (4.19)$$

As hiperpolarizabilidades medem o grau de distorção da nuvem eletrônica e governam o comportamento de processos ópticos não lineares, que possuem diversas aplicações, tais como o processamento quântico de informação e computação óptica, dentre estas aplicações estão a duplicação de frequência, o efeito eletro-óptico, que é a propagação da radiação óptica através

de determinados materiais, em cristais assimétricos e na presença de um campo elétrico, o triplicador de frequência, a absorção de dois fótons e outros.

Para a hiperpolarizabilidade, ou susceptibilidade molecular de segunda ordem  $\beta$ , responsável pela geração do segundo harmônico e efeito Pockels, as moléculas devem apresentar quebra na simetria, que podem ser obtidas através da troca de átomos, por aceitadores ou doadores de elétrons, sendo associada a energia do orbitais [1,33].

## 5. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO QBCP

A molécula de QBCP é um derivado de 4(1H)-quinolinona (anel A) com substituintes (E)-4-bromobenzylidene (anel B), 4-clorofenil (anel C) e fenilsulfonyl (anel D), como mostrado na Figura 2.

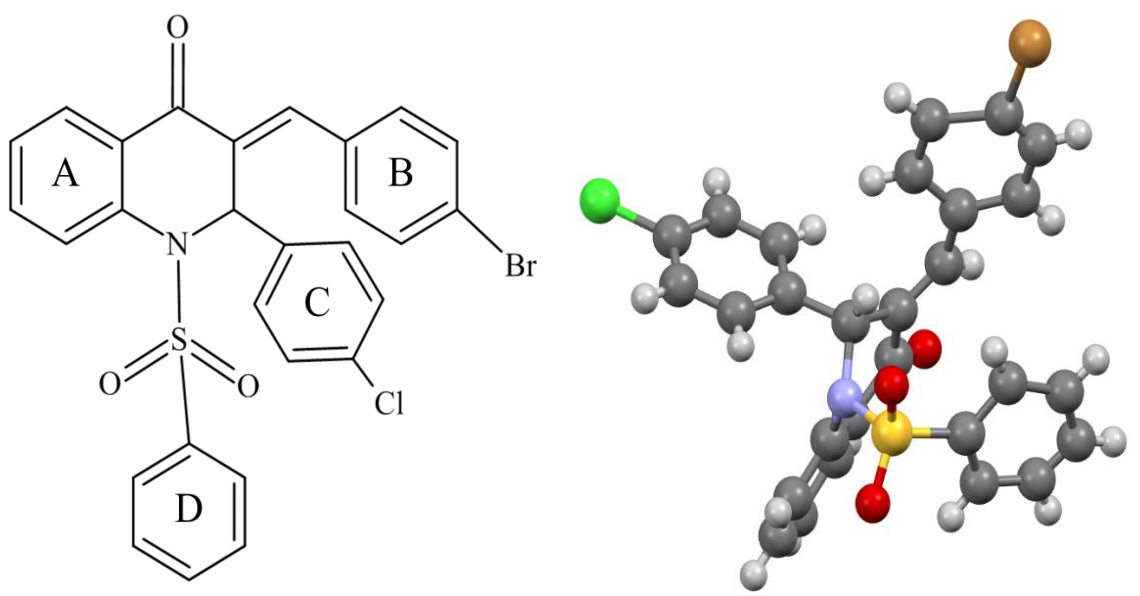


Figura 2. Representação 2D e 3D da molécula QBCP.

A estrutura sólida do QBCP cristaliza-se no grupo espacial monoclinico centrossimétrico P21/n com quatro unidades assimétricas por célula unitária como mostrado na Figura 3, as coordenadas de cada unidade assimétrica podem ser vistas no APÊNDICE A. Na Tabela 1 apresentamos os principais dados cristalográficos do QBCP obtidos por difração de Raios X e os parâmetros de refinamento.

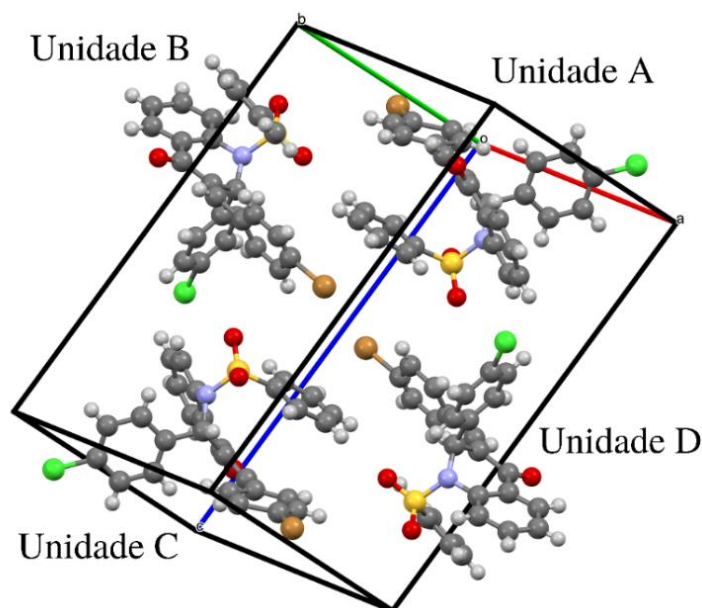


Figura 3. Cada uma das quatro unidades assimétricas da molécula QBCP dentro da cela unitária.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos do cristal de QBCP.

<b>Crystal data</b>	
Chemical formula	$C_{28}H_{19}BrClNO_3S$
$M_r$	564.86
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$
Temperature (K)	296
$a, b, c$ (Å)	11.7216 (4), 11.8413 (5), 18.7222 (8)
$\beta$ (°)	102.166 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2540.26 (18)
$Z$	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.84
Crystal size (mm)	0.40 × 0.40 × 0.35
Diffractometer	Bruker APEX-II CCD
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	70693, 4473, 3747
$R_{int}$	0.032
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.595

---

**Refinement**

---

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$ 

0.036, 0.090, 1.03

No. of reflections

4473

No. of parameters

375

H-atom treatment

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

 $\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$  ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )0.35, -0.36

---

Na Figura 4 apresentamos o mapa ORTEP da molécula de QBCP com a numeração e a nomenclatura de cada átomo.

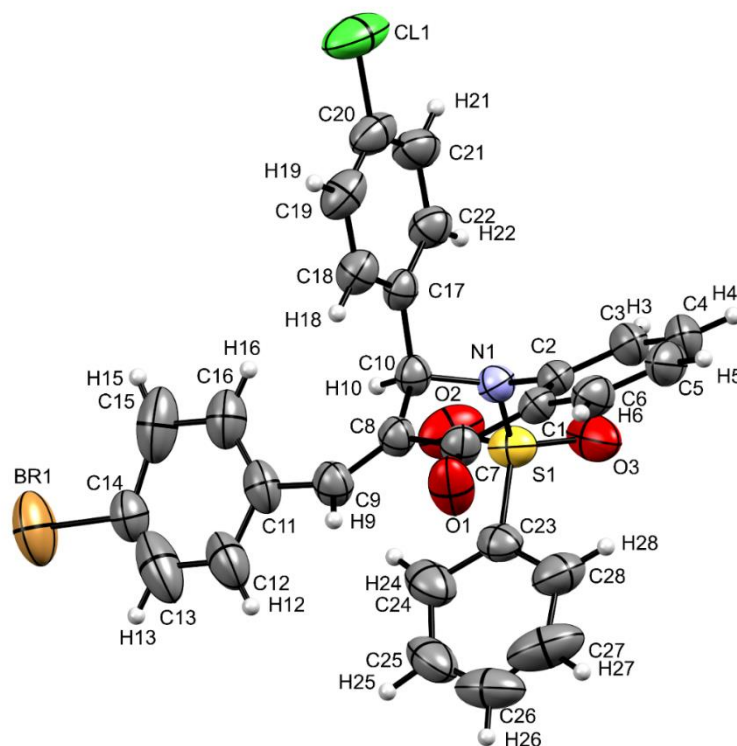
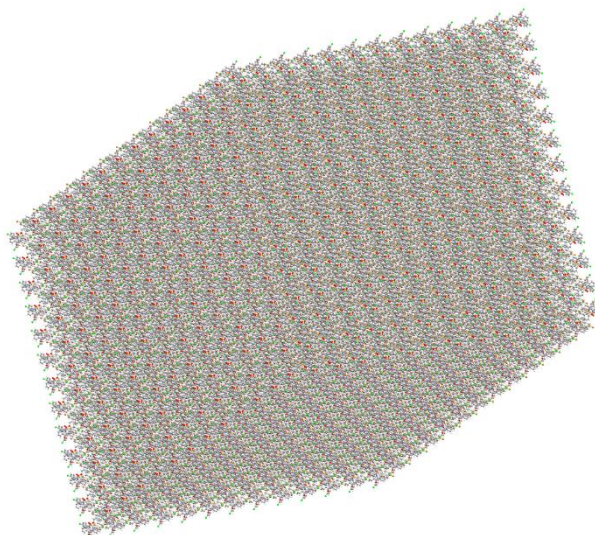


Figura 4. Mapa ORTEP da molécula QBCP.

## 6. O MÉTODO ELETROSTÁTICO ITERATIVO PARA SIMULAÇÃO DO AMBIENTE CRISTALINO.

Iniciamos a geração de um bulk em tamanho  $13 \times 13 \times 13$ , no software Mercury, onde replicamos nossa cela unitária nas 3 dimensões, de forma que a cela unitária inicial fique centralizada no bulk, como ilustra a Figura 5. O bulk do QBCP foi construído com o total de 2197 celas unitárias, em que cada uma possui 4 unidades assimétricas, com 54 átomos em cada unidade assimétrica, totalizando 216 átomos por cela unitária, resultando em um total de 474.522 átomos. É importante notar que a geometria do QBCP usada na simulação foi aquela determinada a partir da cristalografia.



*Figura 5. Bulk do QBCP com 13 X 13 X 13 celas unitárias.*

O método eletrostático iterativo é iniciado com o ajustamento do potencial eletrostático molecular através do esquema CHELPG, considerando a distribuição de cargas elétricas no vácuo e as cargas parciais da unidade assimétrica. Em seguida, todas as cargas dos átomos circundantes da unidade assimétrica são substituídas pelas cargas parciais previamente calculadas. Por fim, o momento de dipolo e a nova configuração de cargas moleculares parciais são calculados (APÊNDICE B). O processo de substituição de cargas parciais é continuado até a convergência do momento do dipolo total [19]

Para checar se a escolha da unidade assimétrica influenciaria as propriedades elétricas da estrutura, foi construído um ambiente cristalino para cada uma dessas unidades assimétricas (A, B, C e D). Na Figura 6 mostramos a convergência do momento de dipolo total do cristal

considerando cada uma das quatro unidades assimétricas da cela unitária em função do número de iterações. Como podemos notar não há diferença relacionada com a escolha da unidade assimétrica.

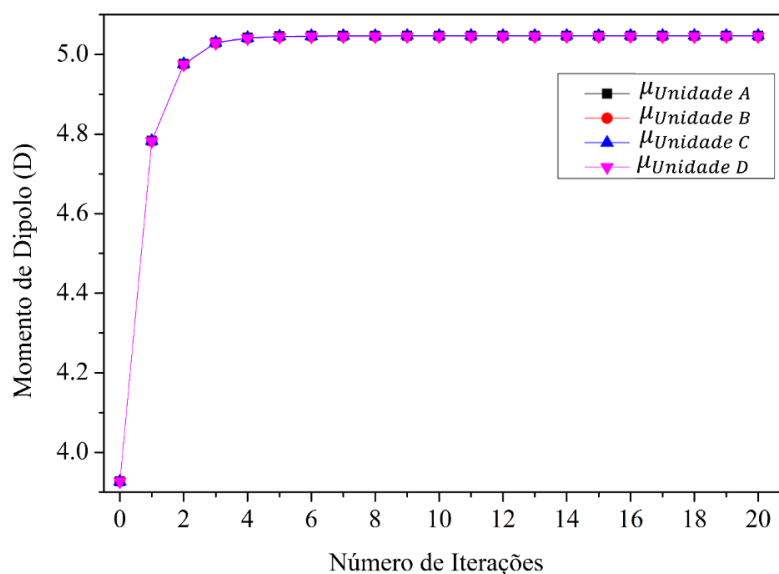


Figura 6. Momento de dipolo das unidades assimétricas A, B, C e D da molécula QBCP.

Ao comparar os momentos de dipolos obtidos com as quatro unidades assimétricas (APÊNDICE C) nota-se que a variação entre elas é extremamente pequena, tornando-se desprezível. Mostrando que as análises das propriedades ópticas lineares e não lineares do QBCP independem da escolha da unidade assimétrica. Notem que a convergência do momento de dipolo foi alcançada após cinco iterações e com o valor de 5.05D.

O momento de dipolo total é dado por:  $\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$ , onde as componentes de  $\mu$  nos eixos x, y e z são representados como  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  respectivamente. A convergência das componentes do momento de dipolo em função do número de iterações é apresentada na Figura 7, onde nota-se, que a maior contribuição para o momento de dipolo total vem da componente  $\mu_y$ .

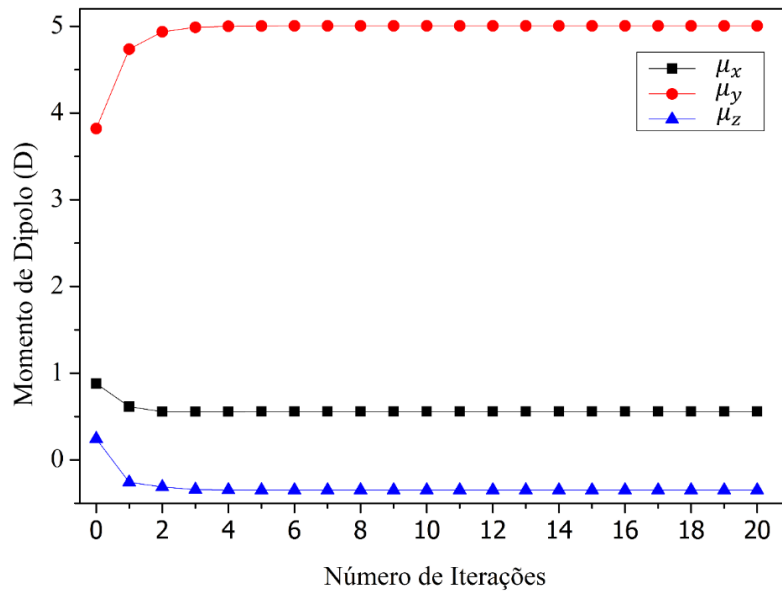


Figura 7. Componentes do momento de dipolo nos eixos x, y e z da unidade assimétrica de QBCP.

## 7. RESULTADOS OBTIDOS

Nesta seção apresentamos nossos resultados para o mapa de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) e uma análise da distribuição de cargas na molécula isolada e envolvida de QBCP. Calculamos também os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO, e os descritores de reatividade, calculados a partir da energia desses orbitais. Apresentamos também os espectros de absorção UV-Vis e de emissão da molécula isolada de QBCP. Em adição apresentamos a ferramenta da superfície de Hirshfeld e suas várias formas que são utilizadas para a identificação das interações intermoleculares de estruturas cristalinas.

### 7.1 MEP e ANÁLISE DE CARGAS NA MOLÉCULA DE QBCP

O mapa do Potencial Eletrostático Molecular (MEP, do inglês Molecular Electrostatic Potential) está mostrado na Figura 8 tanto para a molécula isolada, como para a molécula envolvida (molécula sob o feito da polarização do ambiente cristalino). A cor azul representa as regiões de potenciais eletrostáticos positivos, enquanto a vermelha representa as regiões com potenciais eletrostáticos negativos. No MEP tanto para a molécula isolada, quanto para a molécula envolvida, os tons avermelhados estão presentes nas regiões onde estão os átomos de oxigênio.

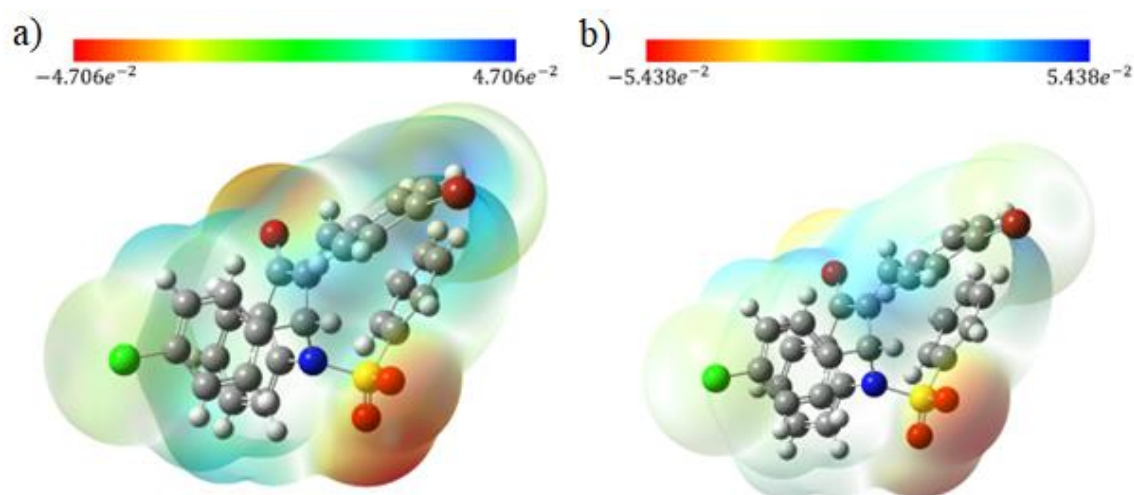


Figura 8. Mapa do Potencial Eletrostático Molecular (MEP) para a molécula QBCP a) isolada e b) envolvida.

Para entender como ficou a distribuição de cargas na molécula QBCP, dividimos a molécula em cinco grupos, intitulados Grupo 1, Grupo 2, Grupo 3, Grupo 4 e Grupo 5, como

mostra a Figura 9. Essa separação foi feita para entender o comportamento dos anéis aromáticos e conjuntos de átomos ligados tanto na molécula isolada, quanto na molécula envolvida do QBCP.

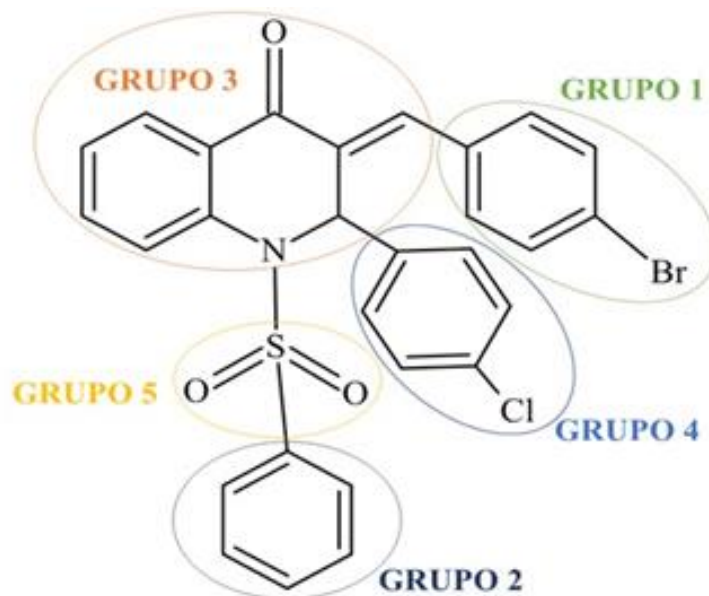
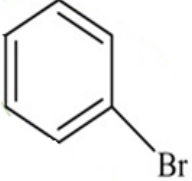

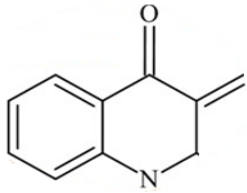
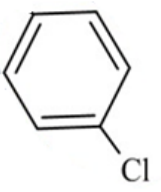
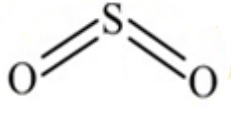


Figura 9. Divisão dos Grupos de Cargas QBCP.

Os valores das cargas elétricas dos grupos da molécula isolada e da molécula envolvida podem ser analisados na Tabela 2, assim como a razão entre os valores da Carga elétrica envolvida ( $Q_{env}$ ) e Carga elétrica isolada ( $Q_{iso}$ ).

Tabela 2. Cargas elétricas dos Grupos da molécula QBCP isolada e envolvida.

Grupos		Carga do grupo na molécula isolada ( $Q_{iso}$ )	Carga do grupo na molécula envolvida ( $Q_{env}$ )	Razão entre $\frac{(Q_{env})}{(Q_{iso})}$

1		0,0786	0,1121	1,43
2		0,0073	0,0420	5,75
3		-0,0551	-0,0710	1,29
4		-0,0817	-0,0808	0,99
5		0,0474	-0,0024	-0,05

As cargas da molécula envolvida nos Grupos 1, 2 e 3 apresentam valores absolutos maiores em comparação com as cargas da molécula isolada, com destaque para o Grupo 2 (anel benzênico) onde a carga da molécula envolvida apresentou um aumento de 5,75 vezes o valor da carga deste grupo na molécula isolada.

Todos os grupos apresentaram alterações sob afeito da polarização do meio, contudo o Grupo 4 teve uma variação mínima, os Grupos 3 e 5 se tornaram mais negativos, e o Grupo 5 (SO<sub>2</sub>) apresentou uma forte redução no valor absoluto da carga, acompanhada de uma mudança do sinal da carga, de positiva para negativa.

## 7.2 ORBITAIS HOMO e LUMO e DESCRITORES DE REATIVIDADE.

O orbital molecular de mais alta energia, ocupado por elétrons é denominado HOMO (em inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*), enquanto o orbital molecular de menor

energia, não ocupado por algum elétron, é chamado de LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [20,33].

A energia dos orbitais HOMO e LUMO determinam os Parâmetros de Reatividade Molecular e a capacidade de uma molécula absorver e emitir luz, pois eles desempenham o papel de doador e aceitador de elétrons. Existe uma quantidade exata de energia que o elétron necessita absorver para saltar do HOMO ao LUMO, esse valor de separação energética entre o HOMO e LUMO, é denominado energia de gap[33,45].

A energia de gap é um indicador da estabilidade molecular, pois, compostos que possuem um grande valor desta energia são mais estáveis, e são classificadas como duros, pois a nuvem eletrônica estará fortemente presa ao núcleo e será pouco distorcida, sendo então, pouco polarizável.

Ao analisar os orbitais moleculares HOMO e LUMO para a molécula isolada e envolvida do QBCP, mostrados na Figura 10, é possível observar que no orbital HOMO em ambos os casos, a densidade eletrônica está localizada sobre a porção (E)-4-bromobenzylidene. Na Figura 10 (a), o orbital LUMO para a molécula isolada a densidade eletrônica está localizada em toda molécula, com exceção do 4-chlorophenyl e no anel de benzeno, e seu gap energético é igual a 6,53 eV. A Figura 10 (b) mostra os orbitais de fronteira para a molécula envolvida que para o orbital HOMO, a densidade elétrica não é distribuída sobre a porção de fenil, e sua energia de gap é 6,43 eV. Logo a diferença entre as energias de gap da molécula isolada, para a molécula envolvida é de apenas 0,1 eV, devido a um pequeno efeito de polarização cristalina.

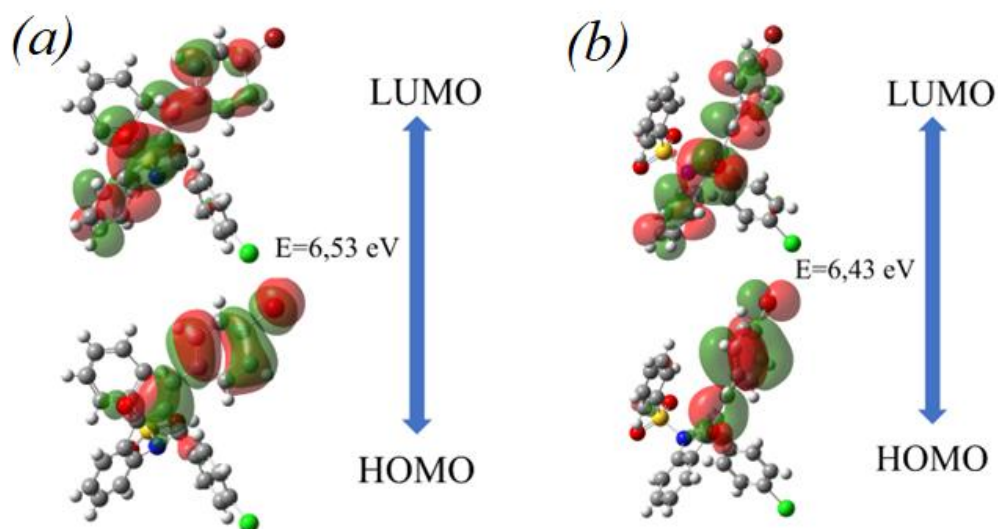


Figura 10. (a) HOMO-LUMO na molécula isolada (b) HOMO-LUMO na molécula envolvida.

Os valores dos principais descritores de reatividade globais da molécula QBCP, são especificados na Tabela 3, esses descritores são frequentemente utilizados como ferramentas complementares na descrição dos aspectos termodinâmicos da reatividade química em conexão com os princípios de mínima polarizabilidade e máxima dureza. Eles são obtidos a partir das energias dos orbitais HOMO ( $\epsilon_{HOMO}$ ) e LUMO ( $\epsilon_{LUMO}$ ), como definidos na Tabela 3, onde vemos a energia de ionização, a eletro afinidade, a dureza, o potencial químico, a maciez, a eletrofilicidade, e as capacidades de doar e receber elétrons, definidas por:

$$\omega^- = \frac{(3I_E + A_E)^2}{16(I_E - A_E)} \quad (6)$$

and

$$\omega^+ = \frac{(I_E + 3A_E)^2}{16(I_E - A_E)} \quad (7)$$

Tabela 3. Descritores de Reatividade Globais da molécula QBCP (todas as energias em (eV)).

Descritores de Reatividade Globais	Isolada	Envolvida
------------------------------------	---------	-----------

Energia HOMO ( $\epsilon_{HOMO}$ )	-8.27	-8.07
Energia LUMO ( $\epsilon_{LUMO}$ )	-1.73	-1.63
Energia de Ionização: ( $I_E = -\epsilon_{HOMO}$ )	8.27	8.07
Eletroafinidade: ( $A_E = -\epsilon_{LUMO}$ )	1.73	1.63
Dureza: $\eta = (I_E - A_E)/2$	3.27	3.22
Potencial Químico $\mu = [(I_E + A_E)/2]$	5.00	4.85
Maciez: $\sigma = 1/\eta$	0.31	0.31
Eletrofilicidade global $\omega = \mu^2/2\eta$	3.82	3.65
Capacidade de doar elétrons ( $\omega^-$ )	6.73	6.48
Capacidade de receber elétrons ( $\omega^+$ )	1.73	1.63

Ao comparar os valores apresentados na Tabela 3, não houve mudanças expressivas nos valores obtidos entre a molécula envolvida e a molécula isolada, não somente isso, mas os efeitos da polarização do ambiente cristalino diminuíram os descritores globais, com exceção da maciez, que se manteve constante, isso indica que a estrutura estudada possui maior estabilidade cinética e maior capacidade de doação de elétrons, ou seja,  $(\omega^-) > (\omega^+)$ .

### 7.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO NO UV-Vis

Os espectros normalizados de absorção e de emissão da molécula isolada de QBCP, calculados no nível da teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) está mostrado na Figura 11. O pico máximo do espectro de emissão sofreu um deslocamento para o vermelho de 31,8 nm em relação ao pico de absorção. Esse deslocamento é o deslocamento de Stokes [46]. Infelizmente não dispomos de resultados experimentais para comparação com nossos resultados teóricos.

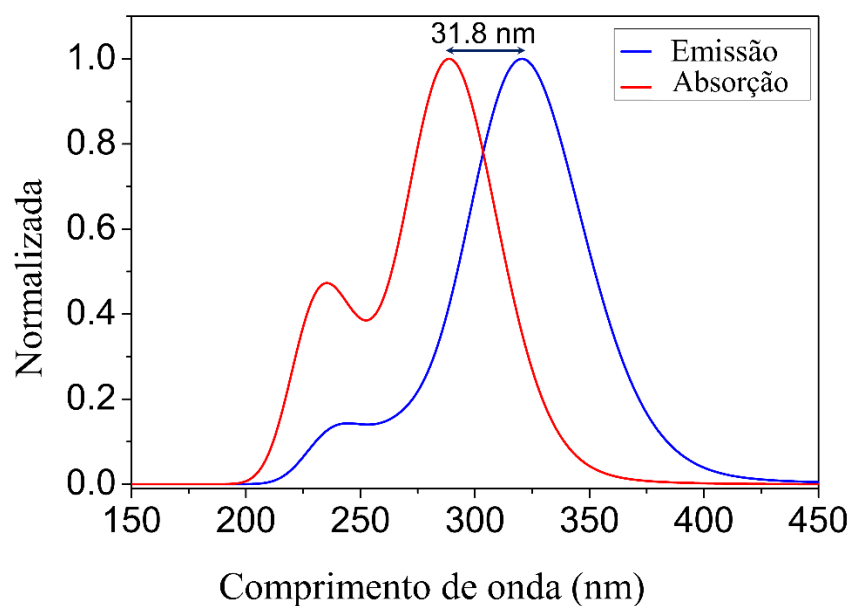


Figura 11. Espectroscopia de Emissão e Absorção no Ultravioleta.

Verificamos na Figura 11 que o espectro de absorção apresenta dois picos proeminentes relacionados com a transição mais forte em  $\lambda = 286,68 \text{ nm}$  com força de oscilador 0,315, e  $\lambda = 235,24 \text{ nm}$  com força de oscilador igual a 0,138. Na Tabela 4 apresentamos os resultados da energia de transição (eV), comprimento de onda e força do oscilador para 10 estados excitados, correspondente ao espectro de absorção do QBCP.

Tabela 4. Força de oscilador da QBCP.

Estado Excitado	Energia (e.V)	$\lambda$ (nm)	Força do oscilador
1	3,5156	352,67	0,0032
2	4,2146	294,18	0,2208
3	4,3249	286,68	0,3146
4	4,6929	264,19	0,0252
5	4,8543	255,41	0,0117
6	4,9229	251,85	0,0354
7	5,1031	242,96	0,0255
8	5,2705	235,24	0,1375
9	5,3852	230,23	0,0123
10	5,4797	226,26	0,0789

## 7.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra, a espectroscopia no infravermelho (IR) (do inglês, Infrared Spectroscopy), onde ao absorver energia no espectro infravermelho, as ligações podem vibrar de seis modos distintos, sendo eles: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção, balanço e por último rotação [47].

A espectroscopia no IR baseia-se no fato das ligações químicas das substâncias e moléculas possuírem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais, que são níveis de energia da molécula, estas frequências dependem da geometria molecular, da forma da superfície de energia potencial da molécula, das massas dos átomos e da interação entre estados eletrônicos e estados vibratórios [47].

O gráfico da Figura 12, mostra um pico de energia no número de onda  $\tilde{\nu} = 1700,5 \text{ cm}^{-1}$ , da molécula QBCP. Utilizando o software Chemcraft, tornou-se perceptível que a maior parte dessa energia é absorvida pelos átomos  $H9 - C9 - C8 - C7 - O1$ , que ficam excitados e realizam estirações assimétricas, conforme mostra a variação da posição dos átomos na Figura 13.

Espectroscopia de Infravermelho da molécula QBCP  
RCAM-B3LYP/6-311++G

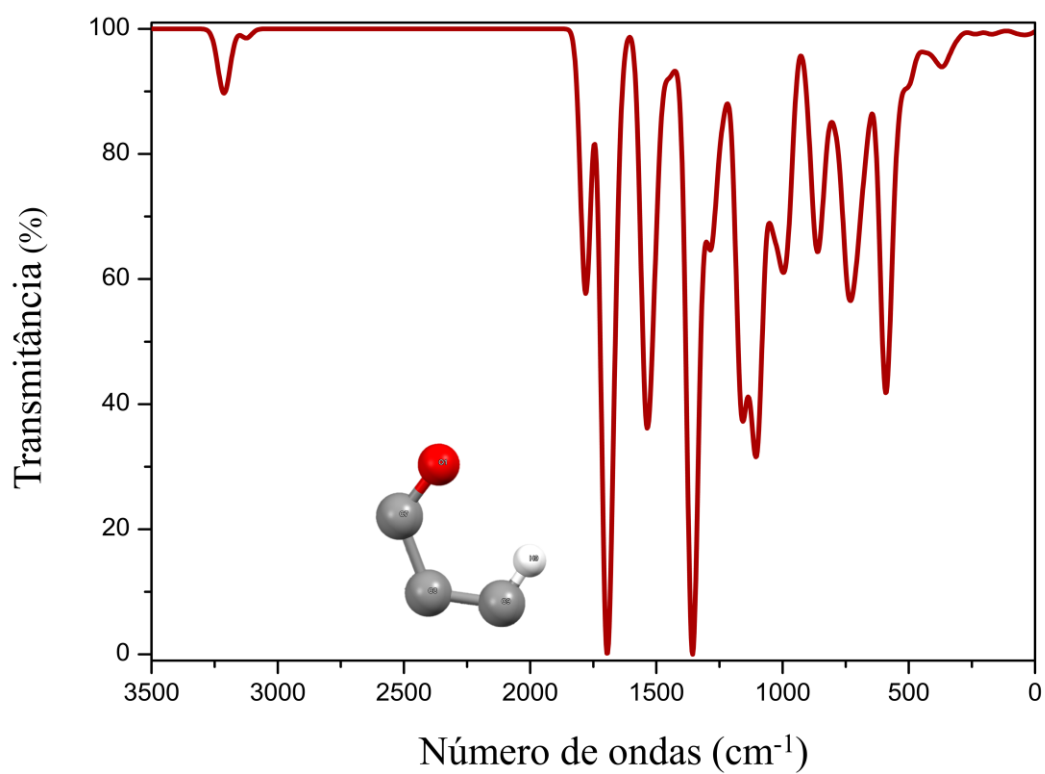


Figura 12. Espectroscopia de infravermelho.

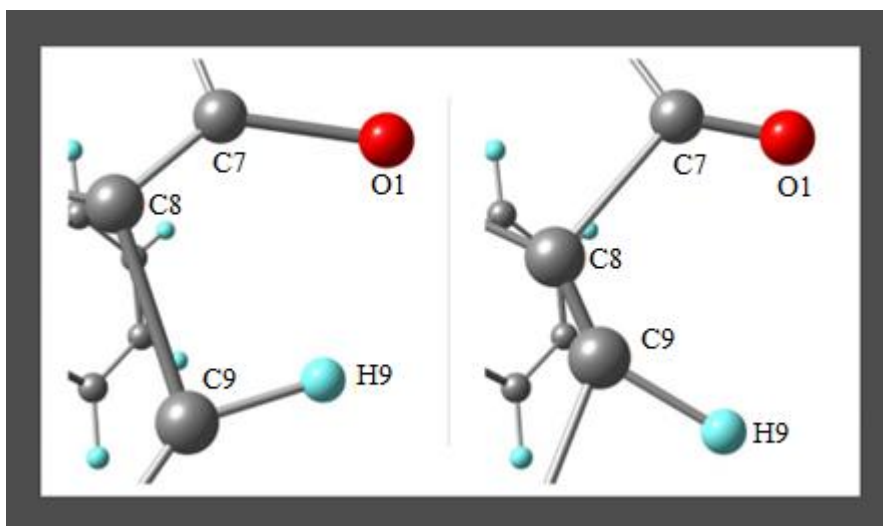


Figura 13. Átomos H9-C9-C8-C7-O1 ficam excitados e realizam estirações assimétricas.

## 7.5 A SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD

A superfície de Hirshfeld (SH) representada por  $\omega(\vec{r})$ , é definida pela região onde a contribuição da densidade eletrônica da molécula para o cristal ( $\rho_{pró-molécula}$ ) supera a contribuição da densidade eletrônica de outras moléculas sobre o cristal ( $\rho_{pró-cristal}$ ) [48,49], como descrito pela expressão,

$$\omega(\vec{r}) = \frac{\rho_{pró-molécula}(\vec{r})}{\rho_{pró-cristal}(\vec{r})} \quad (4.24)$$

Existem diferentes formas de analisar a SH, sendo elas: a superfície  $d_{norm}$  que fornece uma descrição visual da força dos contatos em toda a molécula, a superfície *shape index* capaz de fornecer informações a respeito do encaixe das moléculas vizinhas na molécula de interesse e a superfície *curvedness* que fornece informações a respeito das áreas planas da molécula em estudo [50].

Também é possível analisar o gráfico de impressão digital 2D (*Fingerprint plot*) [51–53] que descreve a ocorrência de todos os contatos ao redor da molécula em termos do percentual de importância das interações.

A superfície ( $d_{norm}$ ) é gerada através da soma das distâncias de contato normalizadas ( $d_{|e|}$ ) e ( $d_{|i|}$ ). As propriedades são normalizadas pelo raio de van der Waals ( $\vec{r}_{vdw}$ ), onde  $d_e$  é a distância entre a SH e o núcleo mais próximo fora da superfície, e  $d_i$  é relativo à distância entre a SH e o núcleo mais próximo dentro da superfície [48–53]

$$d_{norm} = d_{|i|} + d_{|e|} \quad (4.25)$$

ou,

$$d_{norm} = \frac{d_i - \vec{r}_{vdw}}{\vec{r}_{vdw}} + \frac{d_e - \vec{r}_{vdw}}{\vec{r}_{vdw}} \quad (4.26)$$

As cores geradas na superfície  $d_{norm}$  através do software *CrystalExplorer* são dadas em função da soma dos raios de van der Waals. Se os átomos fazem contatos intermoleculares menores do que a soma de seus raios de van der Waals, esses contatos serão destacados em

vermelho na superfície, contudo caso os contatos sejam maiores que a soma de seus raios de van der Waals, são destacados de azuis e os contatos em torno da soma dos raios de van der Waals são brancos. Na Figura 14 podemos identificar essas regiões para o cristal de QBCP.

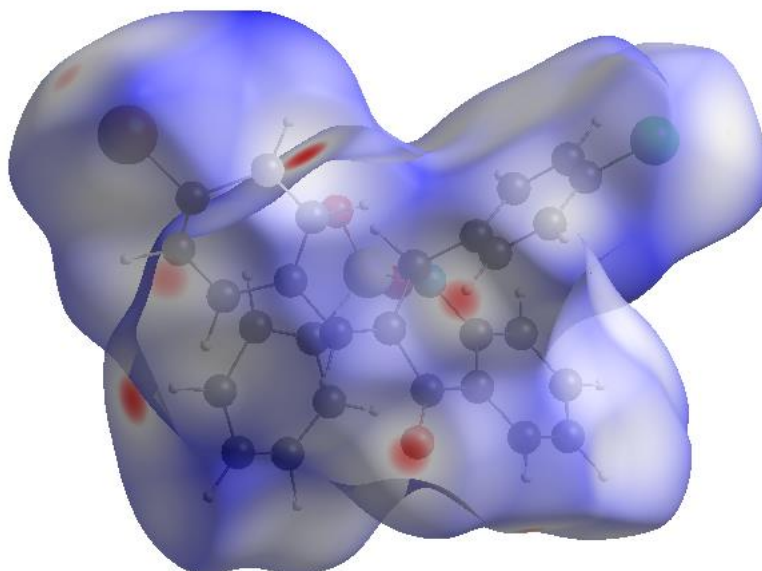


Figura 14. Superfície de Hirshfeld modelo *d*-norm da molécula QBCP.

Já a Figura 15 mostra algumas das principais interações fortes na SH, *a)* mostra a interação  $C18 - H18 \cdots O1$ , ou seja, a ligação  $C18 - H18$  da molécula QBCP analisada na SH, possui uma forte interação com o  $O1$  de uma molécula QBCP próxima, ao mesmo tempo que essa interação também ocorre inversamente, sendo  $O1 \cdots H18 - C18$ , ou seja, o átomo  $O1$  da molécula QBCP analisada na SH tem forte interação com a ligação  $H18 - C18$  da mesma molécula próxima. *b)* nos mostra a interação forte entre  $C6 - H6 \cdots O3$ , *c)* mostra a interação entre  $C25 - H25 \cdots O2$  e por fim *d)* com a interação entre  $C20 - C19 \cdots Br$ , estas e outras interações podem ser vistas no (APÊNDICE D).

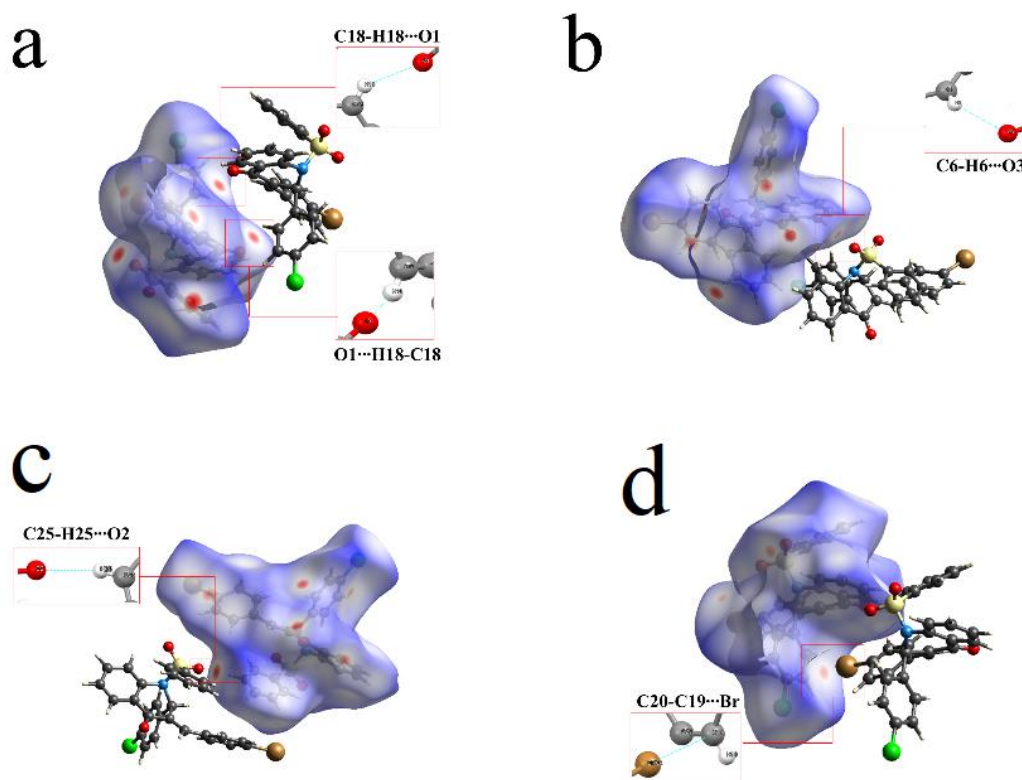


Figura 15. Iterações fortes na Superfície de Hirshfeld

A superfície *shape index* ( $S$ ) representada na Figura 16 é uma medida qualitativa da forma da superfície, sendo sensível a mudanças muito sutis na curvatura da superfície, particularmente em regiões onde a curvatura é muito baixa. Um atributo importante da *shape index* é a forma que o índice difere pares complementares que destoam-se por um sinal. Isso significa que mapas de shape index podem ser usados para identificar cavidades complementares [50].

O índice de forma (Shape Index) é definido em termos das curvaturas principais  $k_1$  e  $k_2$  como mostrado na equação 4.27. O índice vai de -1 (superfície côncava, em vermelho) passando pelo zero (superfície mínima, em verde) até +1 (superfície convexa, em azul) e essa medida pode ser usada para identificar cavidades complementares (spots vermelhos) e bumps (sobressaltos, spots azuis).

$$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} \right) \quad (4.27)$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são curvaturas principais e representam a curvatura em relação as direções perpendiculares ao vetor normal à SH [50].

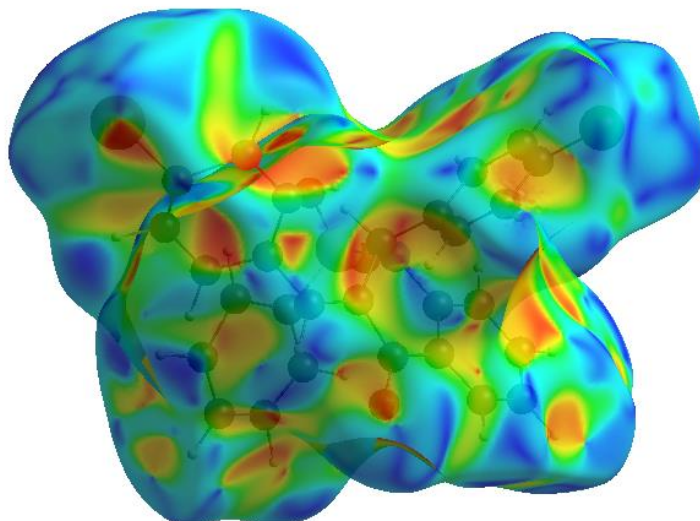


Figura 16. Shape index da molécula QBCP.

A superfície *curvedness* é uma função da curvatura quadrática média da superfície, com áreas planas da superfície tendo *curvedness* baixa, ou também chamada de plana, como mostrado na Figura 17 sua coloração destaca-se a cor verde. Enquanto em áreas de curvatura acentuada tendo *curvedness* alta, ou a chamada curvatura positiva, destaca-se a cor azul.

A intensidade da curvatura na superfície *curvedness* pode ser encontrada a partir da seguinte expressão

$$C = \sqrt{\frac{k_1^2 + k_2^2}{2}} \quad (4.28)$$

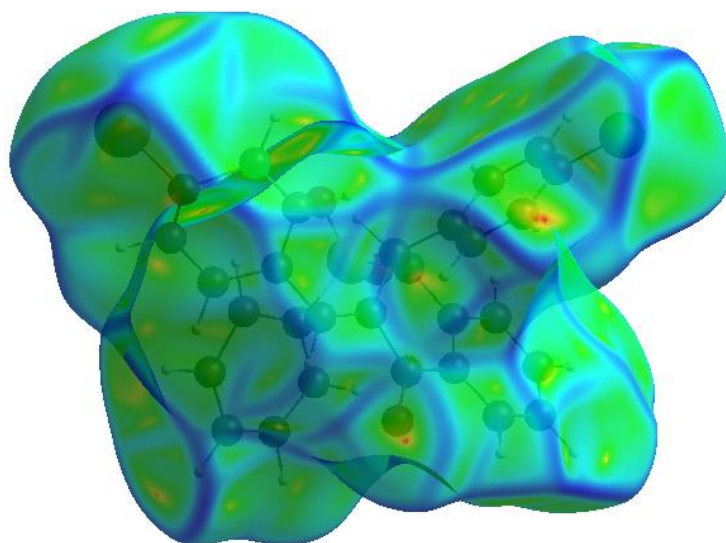


Figura 17. Curvedness da molécula QBCP.

Já o *Fingerprint plot* da Figura 18 representa as contribuições das interações intermoleculares da molécula QBCP. Esses gráficos fornecem um resumo visual da frequência de cada combinação de  $d_e$  e  $d_i$  na superfície de uma molécula, de modo que não apenas indiquem quais interações intermoleculares estão presentes, mas também a área relativa da SH.

Os pontos no gráfico sem contribuição na superfície são deixados sem cor, e os pontos com contribuição na superfície são coloridos de azul para uma pequena contribuição, passando de verde para vermelho para pontos com maior contribuição [50].

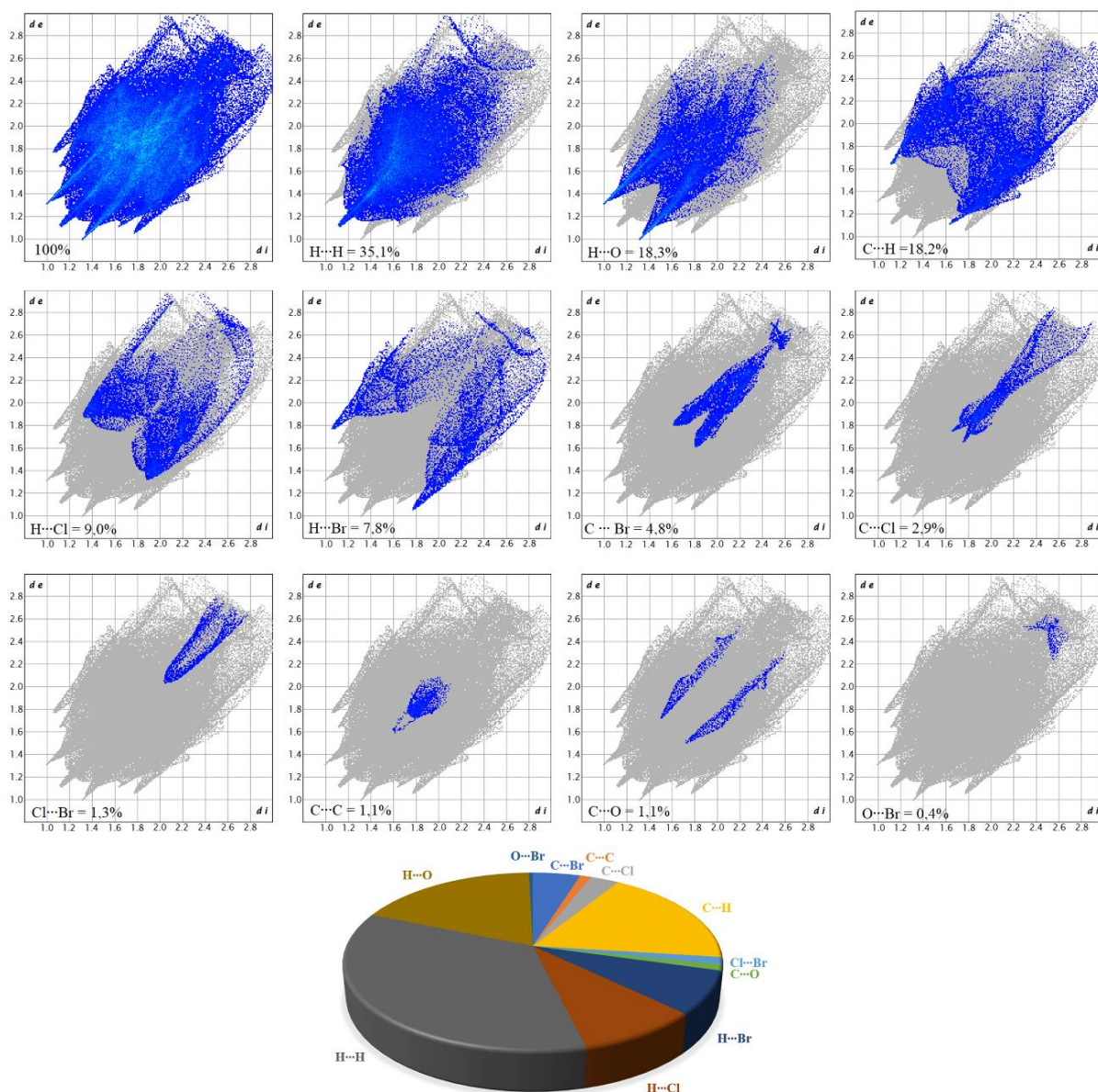


Figura 18. Fingerprint do QBCP.

O plot 2D do fingerprint da Figura 18 mostra a associação  $d_e \times d_i$  para 100% dos contatos do QBCP, as porcentagens correspondentes as interações são  $H \cdots H$  35,1%;  $H \cdots O$  18,3%;  $C \cdots H$  18,2%;  $H \cdots Cl$  9,0%;  $H \cdots Br$  7,8%;  $C \cdots Br$  4,8%;  $C \cdots Cl$  2,9%;  $Cl \cdots Br$  1,3%;  $C \cdots C$  1,1%;  $C \cdots O$  1,1% e  $O \cdots Br$  0,4%.

## 8. RESULTADOS PARA AS PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES DO QBCP

Nesta seção apresentamos nossos resultados teóricos para a polarizabilidade linear média  $\alpha(-\omega, \omega)$ , para o índice de refração linear ( $n$ ), para as segundas hiperpolarizabilidades,  $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$  e  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ , e para a susceptibilidade não linear de terceira ordem ( $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ). Todos os cálculos foram realizados no nível da teoria DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) utilizando o pacote Gaussian16. Calculamos esses parâmetros elétricos para a molécula isolada e envolvida do QBCP tanto no regime estático como no regime dinâmico. As frequências do campo elétrico escolhidas para os cálculos foram:  $\omega = 0,0$  a. u. ,  $\omega = 0,086$  a. u. ( $\lambda = 532$  nm),  $\omega = 0,0428$  a. u. ( $\lambda = 1064$  nm) e  $\omega = 0,024$  a. u. ( $\lambda = 1906,4$  nm).

### 8.1 POLARIZABILIDADE LINEAR

As componentes da polarizabilidade linear  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  e  $\alpha_{zz}$  são as responsáveis pelo cálculo da polarizabilidade linear média  $\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle$ , seus valores para a molécula isolada e envolvida de QBCP no regime estático e dinâmico são apresentados em  $\times 10^{-24}$  esu na Tabela 5 que segue abaixo.

Tabela 5. Polarizabilidade Linear da molécula isolada e envolvida de QBCP.

Polarizabilidade Linear Média $\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle$								
$[\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle \text{ em } \times 10^{-24}]$								
QBCP	Isolada				Envolvida			
$\lambda(\text{nm})$	$\sim\infty$	1906,4	1064	532	$\sim\infty$	1906,4	1064	532
$\alpha_{xx}$	66,08	66,54	67,64	73,55	66,22	66,7	67,81	73,93
$\alpha_{xy}$	-3,03	-3,06	-3,12	-3,46	-2,95	-2,98	-3,04	-3,35
$\alpha_{yy}$	48,45	48,63	49,04	51,03	48,53	48,71	49,13	51,12
$\alpha_{xz}$	4,78	4,86	5,04	6,08	4,88	4,96	5,15	6,26
$\alpha_{yz}$	5,71	5,76	5,85	6,32	5,63	5,67	5,77	6,23
$\alpha_{zz}$	45,29	45,47	45,88	47,91	45,32	45,5	45,91	47,97
$\langle\alpha(-\omega, \omega)\rangle$	53,27	53,55	54,19	57,5	53,36	53,64	54,29	57,67

Comparando os valores da polarizabilidade linear média da molécula QBCP entre a molécula isolada e a molécula envolvida, observamos um discreto aumento que pode ser considerado desprezível. Contudo quando comparamos os valores da polarizabilidade linear média no regime estático com os valores da polarizabilidade linear média no regime dinâmico, tanto para a molécula isolada quanto para a molécula envolvida, verificamos aumento dos valores. O valor da polarizabilidade linear média da molécula isolada no regime dinâmico com  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , em comparação com o valor da mesma grandeza, porém em regime estático, teve um aumento de 7,93%. Enquanto na molécula envolvida esse aumento foi de 8,08% também no regime dinâmico em relação ao regime estático.

Para os comprimentos de onda de  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  esses aumentos foram menores, de 1,71% e 1,74% respectivamente para a molécula isolada e para a molécula envolvida, no comprimento de onda  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$  esse aumento foi de aproximadamente 0,52% tanto na molécula isolada, quanto na molécula envolvida.

## 8.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO ( $n$ )

A Tabela 6 mostra que o índice de refração linear ( $n$ ) calculado através da equação de Clausius-Mossotti (4.17) não variou quando comparamos os índices de refração da molécula isolada com a envolvida, seja em regime estático, ou regime dinâmico.

*Tabela 6. Índice de refração da molécula em regime de campo estático e dinâmico.*

$n$ - Índice de Refração		
Comprimento de onda (nm)	Isolada	Envolvida
$\sim \infty$	1,62	1,62
1906,4	1,62	1,63
1064	1,63	1,63
532	1,68	1,69

Em comparação com o caso estático, no comprimento de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  houve uma variação no índice de refração de 3,70% e de 4,32% respectivamente para a molécula isolada e para a molécula envolvida. Para os outros comprimentos de onda analisados essa mudança não chegou nem a 1%, tanto para a molécula isolada, como para molécula envolvida.

### 8.3 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE $\gamma(-\omega; \omega, \mathbf{0}, \mathbf{0})$

Os valores da segunda hiperpolarizabilidade  $\gamma(-\omega; \omega, 0,0)$  para a molécula envolvida e para molécula isolada para os regimes estático e dinâmico estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Segunda hiperpolarizabilidade da molécula QBCP isolada e envolvida, nos regimes estático e dinâmico.

Segunda hiperpolarizabilidade [ $\gamma$ em $10^{-36}$ esu]		
Comprimento de onda (nm)	Isolada	Envolvida
$\sim\infty$	66,27	67,06
1906,4	68,73	69,68
1064	74,85	76,24
532	120,53	127,10

Ao comparar a segunda hiperpolarizabilidade percebemos que no regime estático e em todos os resultados no regime dinâmico houve um aumento no valor dessa grandeza para a molécula envolvida em relação à molécula isolada. Sendo esse aumento de 1,19% em regime estático, e respectivamente igual a 1,38% e 1,86% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$  e  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ . Por fim, em  $\lambda = 532 \text{ nm}$  verificamos um aumento de 5,45% no valor da segunda hiperpolarizabilidade na molécula envolvida em relação a molécula isolada.

Ao compararmos o valor de  $\gamma(-\omega; \omega, 0,0)$  entre os regimes, estático e dinâmico, os aumentos foram respectivamente de 3,71%, 12,95% e 81,89% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e  $\lambda = 532 \text{ nm}$  na molécula isolada. Enquanto na molécula envolvida o aumento na devida ordem, foram iguais a 3,91%, 13,70% e 89,55%.

### 8.4 SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE IDRI $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$

A Tabela 8 mostra que as mudanças na segunda hiperpolarizabilidade IDRI foram mais expressivas.

Tabela 8. Segunda hiperpolarizabilidade IDRI do QBCP.

Segunda hiperpolarizabilidade IDRI
------------------------------------

[ $\gamma$ em $10^{-36}$ esu]		
Comprimento de onda (nm)	Isolada	Envolvida
$\sim\infty$	66,27	67,06
1906,4	71,19	72,30
1064	83,43	85,43
532	174,80	187,15

Ao compararmos os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula isolada, com os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula QBCP envolvida, notamos que em regime estático houve um aumento de 1,19%, já na molécula em regime dinâmico esse valor foi de 1,56%, 2,39% e 7,07% nos respectivos comprimentos de onda  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula isolada em regime estático em comparação com os valores encontrados no regime dinâmico obtemos um aumento percentual na ordem de 7,42%, 25,90% e 163,77% para os respectivos comprimentos de onda  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Ao realizar o mesmo comparativo, porém com a molécula envolvida, temos valores ainda maiores, sendo a taxa de aumento, de 7,82% para  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ , 27,40% quando  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e um grande aumento de 179,10% quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , em relação aos valores da molécula envolvida em regime estático.

### 8.5 SUSCEPTIBILIDADE NÃO LINEAR DE TERCEIRA ORDEM $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$

Os valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  da molécula QBCP, para a molécula isolada e para a molécula envolvida, para os regimes estático e dinâmicos são apresentados na Tabela 9. O efeito da polarização do ambiente cristalino provoca um aumento nos valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  da molécula QBCP envolvida, em relação à molécula QBCP isolada, aumento esse de 1,53% em regime estático, 1,92% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ; 2,80% para  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e por fim, 7,86% quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Tabela 9. Susceptibilidade Não Linear de Terceira Ordem da molécula QBCP, valores estático e dinâmico.

Susceptibilidade Não Linear de Terceira Ordem [ $\chi^{(3)}$ em $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ]		
Comprimento de onda (nm)	Isolada	Envolvida
$\sim\infty$	0,82	0,83
1906,4	0,89	0,91
1064	1,08	1,10
532	2,59	2,79

Ao comparar os valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  na molécula QBCP isolada, no comprimento de onda  $\lambda = 1906,4$  nm em relação a molécula isolada em regime estático, verifica-se um aumento de 8,64%, ainda no mesmo comparativo com a molécula em regime estático, essa variação chega a 30,69% quando  $\lambda = 1064$  nm, e 214,42% quando  $\lambda = 532$  nm.

Na molécula envolvida obtemos um aumento nos valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  quando em regime dinâmico em comparação os valores da mesma grandeza em regime estático, sendo cerca de 9,06% quando  $\lambda = 1906,4$  nm, 32,33% quando  $\lambda = 1064$  nm, e por último, para  $\lambda = 532$  nm ocorre uma variação de 234,02%.

Tabela 10. Susceptibilidade Não Linear de Terceira Ordem [ $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ] para diversas moléculas orgânicas com comprimento de onda de  $\lambda=532$  nm.

Compostos orgânicos	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$
QBCP (trabalho presente) [54]	2,79
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [55]	2,77
(2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [56]	1,76
4,6-dichloro-2-(methylsulfonyl)pyrimidine [45]	0,57
(E)-3-(2-bromophenyl)-1-(2-((phenylsulfonyl)amine)-phenyl)prop-2-en-1-one [57]	0,26

1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one [55,58]	0,24
1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dichlorophenyl)prop-2-en-1-one [59]	0,16
2-(4-methylphenoxy)-N0-[(1E)-(4-nitrophenyl)methylene]acetohydrazide [60]	0,10
1-(4-aminophenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one [61]	0,09
(2E)-3 [4 (methylsulfanyl)phenyl]-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [62]	0,02
(2E)-1-(4-bromophenyl)-3-[4-methylsulfanyl phenyl]prop-2-en-1-one [62]	0,02
(2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4 (methylsulfanyl) phenyl]prop-2-en-1-one [62]	0,02

Conforme mostra a Tabela 10, ao compararmos o valor de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  obtido na molécula envolvida com comprimento de onda de  $\lambda = 532$  nm, com os valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  de outras moléculas orgânicas, o resultado é significativo, apresentando valores substancialmente maiores, indicando propriedades ópticas não lineares muito boas para a QBCP.

## 9. CONCLUSÃO

No presente trabalho calculamos as propriedades ópticas não lineares do cristal QBCP, para a molécula envolvida e para molécula isolada, nos regimes estático e dinâmico, no nível DFT/ CAM-B3LYP/6-311++G(d,p). Para isso simulamos um ambiente cristalino, onde construímos um bulk do cristal QBCP, com dimensões  $13 \times 13 \times 13$  totalizando 2197 celas unitárias, cada uma com 4 unidades assimétricas, com 54 átomos em cada uma. Possuindo 216 átomos por cela unitária, resultando em um bulk com 474522 átomos. Utilizamos o método iterativo eletrostático via CHELPG, em um processo iterativo, para garantir a convergência do momento de dipolo elétrico.

Em seguida apresentamos nossos resultados para o mapa de Potencial Eletrostático Molecular (MEP), que nos permitiu fazer uma análise da distribuição de cargas na molécula isolada e envolvida de QBCP. Posteriormente calculamos os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO, obtendo que devido a um pequeno efeito de polarização cristalina a diferença entre as energias de gap da molécula isolada, para a molécula envolvida é de apenas 0,1 eV. Com os valores das energias de HOMO e LUMO calculamos os principais descritores de reatividade globais, sendo eles: energia de ionização, eletroafinidade, dureza, potencial químico, maciez, eletrofilicidade global, capacidade de doar elétrons e a capacidade de receber elétrons. calculados a partir da energia desses orbitais.

Apresentamos também uma análise dos espectros de absorção e emissão no UV-Vis da molécula isolada QBCP, calculada no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p). Verificamos que o espectro de absorção apresenta dois picos proeminentes relacionados com a transição mais forte em  $\lambda = 286,68 \text{ nm}$  e  $\lambda = 235,24 \text{ nm}$ . O pico do espectro de emissão está deslocado 31,8 nm para a direita em relação ao pico máximo do espectro de absorção, o que nos fornece o valor do deslocamento de Stokes.

No nível DFT/ CAM-B3LYP/6-311++G (d, p), foram realizadas as análises teóricas no espectro do infravermelho, com isso verificamos que na molécula QBCP há um pico de energia no número de onda  $\tilde{\nu} = 1700,5 \text{ cm}^{-1}$ , onde a maior parte dessa energia é absorvida pelos átomos  $H9 - C9 - C8 - C7 - O1$ , que ficam excitados e realizam estirações assimétricas.

Foram feitas diferentes análises da Superfície de Hirshfeld, sendo elas a superfície  $d_{norm}$  que fornece uma descrição visual da força dos contatos em toda a molécula, a superfície

*shape index* capaz de fornecer informações a respeito do encaixe das moléculas vizinhas na molécula de interesse e a superfície *curvedness* que fornece informações a respeito das áreas planas da molécula em estudo, além do *fingerprint* que descreve a ocorrência de todos os contatos ao redor da molécula. Com a realização da análise da Superfície de Hirshfeld notou-se 12 pontos de forte interação intermolecular. Conforme mostra o Apêndice algumas interações como  $C3 - H3 \cdots O1$ ,  $O1 \cdots H3 - C3$ ,  $Cl \cdots C25$  e  $C25 \cdots Cl$  existem, porém não são fortes suficientes para destacar o Shape Index.

Os estudos das propriedades ópticas lineares e não lineares do QBCP foram realizados no nível da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, Density Functional Theory) com o funcional  $CAM - B3LYP$  e a função de base  $6 - 311 + +G(d, p)$ , no caso estático  $\omega = 0,0 \text{ a.u.}$  (*Estático*) e dinâmico para as seguintes frequências e comprimentos de onda  $\omega = 0,086 \text{ a.u.}$  ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ),  $\omega = 0,0428 \text{ a.u.}$  ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) e  $\omega = 0,024 \text{ a.u.}$  ( $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ).

Os valores da polarizabilidade linear média da molécula QBCP para a molécula isolada e da molécula envolvida praticamente não variou, em contrapartida ao comparamos os valores da polarizabilidade linear média no regime estático com os valores da polarizabilidade linear média no regime dinâmico, tanto para a molécula isolada quanto para a molécula envolvida, verificamos aumento dos valores. Em comparação com o estado estático, quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$  o valor da polarizabilidade linear média da molécula isolada aumenta cerca de 7,93%, enquanto na molécula envolvida aumenta 8,08%.

Os valores do índice de refração linear não apresentaram alterações significantes ao comparar os valores obtidos a partir da molécula isolada, com os valores do índice de refração linear obtidos a partir da molécula envolvida. Ao comparar o índice de refração linear da molécula QBCP no caso estático, com a mesma grandeza no comprimento de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , nota-se que houve uma variação no índice de refração de 3,70% e de 4,32% respectivamente para a molécula isolada e para a molécula envolvida. Para os outros comprimentos de onda analisados essa mudança não chegou nem a 1%, tanto para a molécula isolada, como para molécula envolvida.

Ao comparar a segunda hiperpolarizabilidade percebemos que houve um aumento no valor dessa grandeza para a molécula envolvida em relação à molécula isolada. Sendo esse aumento de 1,19% em regime estático, e respectivamente igual a 1,38% e 1,86% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$  e  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  por fim, em  $\lambda = 532 \text{ nm}$  verificamos um aumento de 5,45% no

valor da segunda hiperpolarizabilidade na molécula envolvida em relação a molécula isolada. Ao comparamos o valor de  $\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)$  entre os regimes estático e dinâmico, verifica-se um aumento na molécula isolada de 3,71% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ , 12,95% para  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e 81,89% quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Enquanto na molécula envolvida o aumento na devida ordem, foram iguais a 3,91%, 13,70% e 89,55%.

Ao comparamos os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula isolada, com os valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula QBCP envolvida, notamos que em regime estático houve um aumento de 1,19%, já na molécula em regime dinâmico esse valor foi de 1,56%, 2,39% e 7,07% nos respectivos comprimentos de onda  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Houve um aumento percentual na ordem de 7,42%, 25,90% e 163,77% para os respectivos comprimentos de onda  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , nos valores da segunda hiperpolarizabilidade IDRI da molécula isolada em regime estático em comparação com os valores encontrados no regime dinâmico. Ao realizar o mesmo comparativo, porém com a molécula envolvida, temos valores ainda maiores, sendo a taxa de aumento, de 7,82% para  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ , 27,40% quando  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e um grande aumento de 179,10% quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , em relação aos valores da molécula envolvida em regime estático.

O efeito da polarização do ambiente cristalino provoca um aumento nos valores da susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  da molécula QBCP envolvida, em relação à molécula QBCP isolada, aumento esse de 1,53% em regime estático, 1,92% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ ; 2,80% para  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  e por fim, 7,86% quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

Ao comparar os valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  na molécula QBCP isolada, no comprimento de onda  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$  em relação a mesma propriedade  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  da molécula isolada em regime estático, verifica-se um aumento de 8,64%, ainda no mesmo comparativo com a molécula em regime estático, essa variação chega a 30,69% quando  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , e 214,42% quando  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Já na molécula QBCP envolvida obtemos um aumento nos valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  no regime dinâmico em comparação os valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  em regime estático, sendo cerca de 9,06% quando  $\lambda = 1906,4 \text{ nm}$ , 32,33% quando  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , e por último, para  $\lambda = 532 \text{ nm}$  ocorre uma variação de 234,02%.

Para melhor compreender a real significância do resultado obtido, comparamos o valor de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  obtido na molécula QBCP envolvida com comprimento de onda de  $\lambda = 532$  nm, sendo  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = 2,79 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$  com os valores de  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  de outras moléculas orgânicas, o resultado torna-se significativo, indicando que a QBCP possui boas propriedades ópticas não lineares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 2008).
2. M. Fox, *Optical Properties of Solids: 3*, 2nd ed. (Oxford University Press, 2010).
3. H. S. Nalwa, *Advanced Materials* **5**, 341 (1993).
4. T. Kaino and S. Tomaru, *Advanced Materials* **5**, 172 (1993).
5. J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, and B. M. Pierce, *Chem Rev* **94**, 243 (1994).
6. T. L. Fonseca, M. A. Castro, H. C. B. de Oliveira, and S. Cunha, *Chem Phys Lett* **442**, 259 (2007).
7. T. L. Fonseca, H. C. B. de Oliveira, and M. A. Castro, *Chem Phys Lett* **457**, 119 (2008).
8. N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö. Tamer, D. Avci, M. Tuna, N. Dege, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, and F. Hamzaoui, *J Mol Struct* **1194**, 112 (2019).
9. S. Uzun, Z. Esen, E. Koç, N. C. Usta, and M. Ceylan, *J Mol Struct* **1178**, 450 (2019).
10. S. Vijayakumar, A. Adithya, K. N. Sharafudeen, K. Balakrishna, and K. Chandrasekharan, *J Mod Opt* **57**, 670 (2010).
11. M. L. Martinez, W. C. Cooper, and P.-T. Chou, *Chem Phys Lett* **193**, 151 (1992).
12. E. Herrero, W. Chrzanowski, and A. Wieckowski, *J Phys Chem* **99**, 10423 (1995).
13. M. L. Clapp, D. R. Worsnop, and R. E. Miller, *J Phys Chem* **99**, 6317 (1995).
14. G. d'Oliveira, A. Moura, M. de Moraes, C. Perez, and L. Lião, *J Braz Chem Soc* (2018).
15. L. Michelini, W. Vaz, L. Naves, C. Pérez, and H. Napolitano, *J Braz Chem Soc* (2020).
16. T. Shiro, T. Fukaya, and M. Tobe, *Eur J Med Chem* **97**, 397 (2015).
17. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed. (Cengage Learning, 1976).
18. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, 2004).
19. Y. Mei, A. C. Simmonett, F. C. Pickard, R. A. DiStasio, B. R. Brooks, and Y. Shao, *J Phys Chem A* **119**, 5865 (2015).
20. P. W. Atkins and L. Jones, *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 5th ed. (Bookman, 2011).
21. E. Schrödinger, *Physical Review* **28**, 1049 (1926).
22. Attila Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, 1996).
23. R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1994).
24. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann Phys* **389**, 457 (1927).

25. R. Eisberg and R. Resnick, *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 1st ed. (GEN LTC, 1979).
26. D. J. Griffiths, *Mecânica Quântica*, 2nd ed. (Pearson Universidades, 2011).
27. D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (1928).
28. D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 111 (1928).
29. V. Fock, *Zeitschrift Für Physik* **61**, 126 (1930).
30. A. J. Camargo, (2021).
31. R. F. N. Rodrigues, L. R. Almeida, F. G. dos Santos, P. S. Carvalho, W. C. de Souza, K. S. Moreira, G. L. B. de Aquino, C. Valverde, H. B. Napolitano, and B. Baseia, *PLoS One* **12**, e0175859 (2017).
32. J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, 1st ed. (Livraria da Física, 2004).
33. A. N. de Castro, *Hiperpolarizabilidade Molecular de Segunda Ordem e HOMO-LUMO de Derivados de Cumarinas e Neolignanas*, Universidade Estadual de Goiás (UEG), 2018.
34. L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542 (1927).
35. E. Fermi, in *Rendiconti Accademia Dei Lincei* (1927), pp. 602–607.
36. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
37. W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
38. R. F. de Souza, *Caracterização Das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro.*, Universidade Federal de Alagoas (UFAL), 2008.
39. A. D. Becke, *J Chem Phys* **98**, 1372 (1993).
40. A. D. Becke, *J Chem Phys* **98**, 5648 (1993).
41. A. D. Becke, *Phys Rev A (Coll Park)* **38**, 3098 (1988).
42. T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem Phys Lett* **393**, 51 (2004).
43. G. C. de Oliveira, *Estudo Teórico de Propriedades Espectroscópicas de Bases Nitrogenadas e Derivados de Vitamina A Em Solução*, Universidade Federal de Goiás (UFG), 2012.
44. I. D. Borges, J. A. v. Danielli, V. E. G. Silva, L. O. Sallum, J. E. Queiroz, L. D. Dias, I. Iermak, G. L. B. Aquino, A. J. Camargo, C. Valverde, F. A. P. Osório, B. Baseia, and H. B. Napolitano, *RSC Adv* **10**, 22542 (2020).
45. P. K. Murthy, C. Valverde, V. Suneetha, S. Armaković, S. J. Armaković, N. U. Rani, and N. V. Naidu, *J Mol Struct* **1186**, 263 (2019).
46. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer, 2006).
47. B. Stuart, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005).
48. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **11**, 19 (2009).

49. M. A. Spackman and P. G. Byrom, *Chem Phys Lett* **267**, 215 (1997).
50. C. Shruthi, V. Ravindrachary, B. Guruswamy, D. J. Prasad, and J. Goveas, *SN Appl Sci* **1**, 1697 (2019).
51. M. A. Spackman and J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **4**, 378 (2002).
52. P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman, *J Appl Crystallogr* **54**, 1006 (2021).
53. J. J. McKinnon, M. A. Spackman, and A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr B* **60**, 627 (2004).
54. C. Valverde, R. S. Vinhal, L. F. N. Naves, J. M. F. Custódio, B. Baseia, H. C. B. de Oliveira, C. N. Perez, H. B. Napolitano, and F. A. P. Osório, *Molecules* **27**, 2379 (2022).
55. S. R. Prabhu, A. Jayarama, K. Chandrasekharan, V. Upadhyaya, and S. W. Ng, *J Mol Struct* **1136**, 244 (2017).
56. C. Valverde, F. A. P. Osório, T. L. Fonseca, and B. Baseia, *Chem Phys Lett* **706**, 170 (2018).
57. J. M. F. Custodio, G. D. C. D'Oliveira, F. Gotardo, L. H. Z. Cocca, L. de Boni, C. N. Perez, L. J. Q. Maia, C. Valverde, F. A. P. Osório, and H. B. Napolitano, *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 5931 (2019).
58. A. N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama, and K. Subrahmanya Bhat, *Mater Chem Phys* **138**, 179 (2013).
59. A. N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama, and K. S. Bhat, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **637**, 76 (2016).
60. K. Naseema, K. V. Sujith, K. B. Manjunatha, B. Kalluraya, G. Umesh, and V. Rao, *Opt Laser Technol* **42**, 741 (2010).
61. H. J. Ravindra, K. Chandrashekar, W. T. A. Harrison, and S. M. Dharmaparakash, *Applied Physics B* **94**, 503 (2009).
62. E. D. D'silva, G. K. Podagatlapalli, S. Venugopal Rao, and S. M. Dharmaparakash, *Mater Res Bull* **47**, 3552 (2012).

## APÊNDICE A – COORDENADAS DAS UNIDADES ASSIMÉTRICAS

Tabela S 1. DFT/CAM-B3LYP/6-311 ++ G (d,p) Coordenadas da unidade assimétrica A QBCP.

Átomo	Label	Coordenadas		
		Átomo	Label	Átomo
C	C26	3.611025	7.491398	5.614547
H	H26	3.368886	8.387193	5.676937
C	C27	4.651666	7.098030	5.936108
H	H27	5.155880	7.819402	6.236732
S	S1	4.957502	3.181627	5.233981
Cl	CL1	8.389842	0.122072	-1.494116
N	N1	5.943850	3.205393	3.896034
O	O1	6.356634	6.818339	2.100726
C	C10	5.289782	3.329596	2.563851
H	H10	4.399835	2.923179	2.620056
C	C18	6.331324	3.022279	0.273830
H	H18	6.002989	3.860323	0.039770
C	C17	6.112105	2.540444	1.548399
C	C7	6.298515	5.656696	2.480304
C	C1	7.406937	5.056271	3.258603
C	C8	5.121100	4.795158	2.205046
C	C2	7.205862	3.884823	3.993655
C	C23	4.320223	4.808420	5.405029
O	O2	3.892968	2.298017	4.910809
C	C6	8.648608	5.685849	3.304540
H	H6	8.799056	6.451969	2.799266
C	C3	8.228765	3.375114	4.776511
H	H3	8.101573	2.595210	5.266887
C	C5	9.651281	5.178283	4.093967
H	H5	10.474578	5.608821	4.135365
O	O3	5.798760	2.916453	6.349837
C	C9	4.011195	5.369213	1.734674
H	H9	4.060786	6.290572	1.618824

---

C	C4	9.436677	4.036451	4.820545
H	H4	10.120376	3.701022	5.354351
C	C19	7.028952	2.282991	-0.659631
H	H19	7.173608	2.620349	-1.514120
C	C21	7.302413	0.535475	0.945357
H	H21	7.627325	-0.306903	1.168382
C	C22	6.611027	1.285610	1.874114
H	H22	6.477184	0.946629	2.729720
C	C11	2.725933	4.763601	1.373599
C	C20	7.505123	1.048417	-0.313527
C	C12	1.558318	5.484606	1.631983
H	H12	1.613392	6.316149	2.044741
C	C16	2.626515	3.531230	0.744075
H	H16	3.397277	3.043179	0.563254
C	C15	1.384613	3.017886	0.380328
H	H15	1.400762	2.176928	-0.016453
C	C24	3.045082	5.090587	4.985590
H	H24	2.572753	4.357291	4.662931
C	C28	5.136336	5.800852	5.892257
H	H28	5.996670	5.605695	6.186604
C	C13	0.321480	4.976330	1.281175
H	H13	-0.472522	5.425269	1.462143
C	C25	2.783081	6.543029	5.143369
H	H25	1.938824	6.833851	4.883247
Br	BR1	-1.574167	3.341603	0.349398
C	C14	0.178961	3.997504	0.804818

---

Table S 2. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) Coordenadas da unidade assimétrica B QBCP.

Átomo	Label	Coordenadas		
		Átomo	Label	Átomo
C	C26	0.276973	13.412048	3.536313
H	H26	0.519112	14.307843	3.473923
C	C27	-0.763668	13.018680	3.214752
H	H27	-1.267883	13.740052	2.914128
S	S1	-1.069505	9.102277	3.916879
Cl	CL1	-4.501845	6.042722	10.644976
N	N1	-2.055852	9.126043	5.254827
O	O1	-2.468637	12.738989	7.050134
C	C10	-1.401785	9.250246	6.587009
H	H10	-0.511837	8.843829	6.530804
C	C18	-2.443327	8.942929	8.877030
H	H18	-2.114992	9.780973	9.111091
C	C17	-2.224108	8.461094	7.602461
C	C7	-2.410518	11.577346	6.670556
C	C1	-3.518940	10.976921	5.892257
C	C8	-1.233102	10.715808	6.945814
C	C2	-3.317865	9.805473	5.157205
C	C23	-0.432225	10.729070	3.745831
O	O2	-0.004971	8.218667	4.240051
C	C6	-4.760610	11.606499	5.846320
H	H6	-4.911058	12.372619	6.351594
C	C3	-4.340768	9.295764	4.374349
H	H3	-4.213575	8.515860	3.883973
C	C5	-5.763284	11.098933	5.056893
H	H5	-6.586581	11.529471	5.015495
O	O3	-1.910763	8.837103	2.801023
C	C9	-0.123198	11.289863	7.416187
H	H9	-0.172789	12.211222	7.532036
C	C4	-5.548680	9.957101	4.330315
H	H4	-6.232379	9.621672	3.796509

---

C	C19	-3.140955	8.203641	9.810491
H	H19	-3.285611	8.540999	10.664980
C	C21	-3.414416	6.456125	8.205503
H	H21	-3.739328	5.613747	7.982478
C	C22	-2.723030	7.206260	7.276746
H	H22	-2.589187	6.867279	6.421140
C	C11	1.162064	10.684251	7.777261
C	C20	-3.617126	6.969067	9.464387
C	C12	2.329679	11.405256	7.518878
H	H12	2.274606	12.236799	7.106119
C	C16	1.261482	9.451880	8.406785
H	H16	0.490720	8.963829	8.587606
C	C15	2.503384	8.938536	8.770532
H	H15	2.487236	8.097578	9.167313
C	C24	0.842916	11.011237	4.165270
H	H24	1.315244	10.277941	4.487930
C	C28	-1.248339	11.721502	3.258603
H	H28	-2.108673	11.526345	2.964256
C	C13	3.566517	10.896980	7.869685
H	H13	4.360520	11.345919	7.688717
C	C25	1.104916	12.463679	4.007491
H	H25	1.949173	12.754501	4.267613
Br	BR1	5.462164	9.262253	8.801462
C	C14	3.709037	9.918154	8.346042

---

Table S 3. DFT/CAM-B3LYP/6-311 ++ G (d,p) Coordenadas da unidade assimétrica C QBCP.

Átomo	Label	Coordenadas		
		Átomo	Label	Átomo
C	C26	4.164970	4.349902	12.687174
H	H26	4.407109	3.454107	12.624783
C	C27	3.124329	4.743270	12.365612
H	H27	2.620114	4.021898	12.064988
S	S1	2.818493	8.659673	13.067740
Cl	CL1	-0.613848	11.719228	19.795836
N	N1	1.832145	8.635907	14.405687
O	O1	1.419360	5.022961	16.200994
C	C10	2.486212	8.511704	15.737869
H	H10	3.376160	8.918121	15.681664
C	C18	1.444670	8.819021	18.027890
H	H18	1.773005	7.980977	18.261951
C	C17	1.663890	9.300856	16.753322
C	C7	1.477479	6.184604	15.821416
C	C1	0.369057	6.785029	15.043117
C	C8	2.654895	7.046142	16.096674
C	C2	0.570133	7.956477	14.308065
C	C23	3.455772	7.032880	12.896692
O	O2	3.883027	9.543283	13.390911
C	C6	-0.872613	6.155451	14.997180
H	H6	-1.023061	5.389331	15.502454
C	C3	-0.452770	8.466186	13.525209
H	H3	-0.325578	9.246090	13.034833
C	C5	-1.875286	6.663017	14.207754
H	H5	-2.698583	6.232479	14.166355
O	O3	1.977234	8.924847	11.951884
C	C9	3.764799	6.472087	16.567047
H	H9	3.715208	5.550728	16.682897
C	C4	-1.660683	7.804849	13.481175
H	H4	-2.344381	8.140278	12.947369

---

C	C19	0.747042	9.558309	18.961351
H	H19	0.602386	9.220951	19.815840
C	C21	0.473581	11.305825	17.356363
H	H21	0.148669	12.148203	17.133339
C	C22	1.164967	10.555690	16.427606
H	H22	1.298811	10.894671	15.572001
C	C11	5.050061	7.077699	16.928121
C	C20	0.270871	10.792883	18.615247
C	C12	6.217676	6.356694	16.669738
H	H12	6.162603	5.525151	16.256979
C	C16	5.149480	8.310070	17.557646
H	H16	4.378718	8.798121	17.738467
C	C15	6.391382	8.823414	17.921392
H	H15	6.375233	9.664372	18.318174
C	C24	4.730913	6.750713	13.316130
H	H24	5.203242	7.484009	13.638790
C	C28	2.639658	6.040448	12.409463
H	H28	1.779324	6.235605	12.115117
C	C13	7.454514	6.864970	17.020545
H	H13	8.248517	6.416031	16.839578
C	C25	4.992913	5.298271	13.158351
H	H25	5.837170	5.007449	13.418474
Br	BR1	9.350161	8.499697	17.952322
C	C14	7.597034	7.843796	17.496902

---

Tabela S 4. DFT/CAM-B3LYP/6-311 ++ G (d,p) Coordenadas da unidade assimétrica D QBCP.

Átomo	Label	Coordenadas		
		x	y	z
C	C26	7.499022	-1.570748	14.765407
H	H26	7.256883	-2.466543	14.827798
C	C27	8.539663	-1.177380	15.086968
H	H27	9.043878	-1.898752	15.387592
S	S1	8.845499	2.739023	14.384841
Cl	CL1	12.277840	5.798578	7.656744
N	N1	9.831847	2.715257	13.046894
O	O1	10.244632	-0.897689	11.251587
C	C10	9.177780	2.591054	11.714712
H	H10	8.287832	2.997471	11.770916
C	C18	10.219322	2.898371	9.424691
H	H18	9.890987	2.060327	9.190630
C	C17	10.000102	3.380206	10.699259
C	C7	10.186513	0.263954	11.631164
C	C1	11.294935	0.864379	12.409463
C	C8	9.009097	1.125492	11.355906
C	C2	11.093859	2.035827	13.144515
C	C23	8.208220	1.112230	14.555889
O	O2	7.780965	3.622633	14.061669
C	C6	12.536605	0.234801	12.455401
H	H6	12.687053	-0.531319	11.950127
C	C3	12.116762	2.545536	13.927371
H	H3	11.989570	3.325440	14.417748
C	C5	13.539278	0.742367	13.244827
H	H5	14.362575	0.311829	13.286225
O	O3	9.686758	3.004197	15.500697
C	C9	7.899193	0.551437	10.885534
H	H9	7.948784	-0.369922	10.769684
C	C4	13.324675	1.884199	13.971405
H	H4	14.008373	2.219628	14.505212

---

C	C19	10.916950	3.637659	8.491230
H	H19	11.061606	3.300301	7.636741
C	C21	11.190411	5.385175	10.096217
H	H21	11.515323	6.227553	10.319242
C	C22	10.499025	4.635040	11.024975
H	H22	10.365181	4.974021	11.880580
C	C11	6.613931	1.157049	10.524459
C	C20	11.393121	4.872233	8.837333
C	C12	5.446316	0.436044	10.782843
H	H12	5.501389	-0.395499	11.195602
C	C16	6.514512	2.389420	9.894935
H	H16	7.285274	2.877471	9.714114
C	C15	5.272610	2.902764	9.531188
H	H15	5.288759	3.743722	9.134407
C	C24	6.933079	0.830063	14.136450
H	H24	6.460750	1.563359	13.813791
C	C28	9.024334	0.119798	15.043117
H	H28	9.884668	0.314955	15.337464
C	C13	4.209478	0.944320	10.432036
H	H13	3.415475	0.495381	10.613003
C	C25	6.671079	-0.622379	14.294229
H	H25	5.826822	-0.913201	14.034107
Br	BR1	2.313831	2.579047	9.500258
C	C14	4.066958	1.923146	9.955678

---

## APÊNDICE B – CARGAS CHELPG DAS UNIDADES ASSIMÉTRICAS

Tabela S 5. DFT/CAM-B3LYP/6-311 ++ G (d,p) cargas ChelpG da unidade assimétrica A QBCP.

Label	Atom	Unit A	
		Isolated	Embedded
C26	C	-0,033813	-0,032238
H26	H	0,107402	0,10515
C27	C	0,00859	0,015539
H27	H	0,046906	0,050461
S1	S	1,211185	1,20862
CL1	Cl	-0,154639	-0,183823
N1	N	-0,541968	-0,55772
O1	O	-0,531583	-0,576697
C10	C	0,418622	0,553889
H10	H	0,019569	-0,047367
C18	C	-0,152862	-0,17318
H18	H	0,09943	0,153286
C17	C	0,006301	-0,023313
C7	C	0,584556	0,604549
C1	C	-0,258506	-0,246862
C8	C	-0,193979	-0,278361
C2	C	0,360587	0,331762
C23	C	-0,118941	-0,088825
O2	O	-0,583204	-0,612898
C6	C	-0,007289	-0,022094
H6	H	0,104395	0,130218
C3	C	-0,250174	-0,235405
H3	H	0,176343	0,186495
C5	C	-0,164473	-0,179525
H5	H	0,1203	0,132794
O3	O	-0,580642	-0,598071
C9	C	-0,044023	-0,012329

H9	<b>H</b>	0,061901	0,061358
C4	<b>C</b>	-0,003794	-0,013096
H4	<b>H</b>	0,094457	0,09743
C19	<b>C</b>	-0,063935	-0,050963
H19	<b>H</b>	0,108649	0,107361
C21	<b>C</b>	-0,032172	-0,057853
H21	<b>H</b>	0,105453	0,106844
C22	<b>C</b>	-0,213931	-0,190932
H22	<b>H</b>	0,141631	0,132254
C11	<b>C</b>	0,12697	0,14619
C20	<b>C</b>	0,077901	0,099572
C12	<b>C</b>	-0,199912	-0,226716
H12	<b>H</b>	0,14486	0,156823
C16	<b>C</b>	-0,167947	-0,178597
H16	<b>H</b>	0,107597	0,137139
C15	<b>C</b>	-0,098218	-0,047682
H15	<b>H</b>	0,117348	0,111599
C24	<b>C</b>	-0,06471	-0,048405
H24	<b>H</b>	0,08527	0,049035
C28	<b>C</b>	-0,083637	-0,124861
H28	<b>H</b>	0,081566	0,092318
C13	<b>C</b>	0,077816	0,111957
H13	<b>H</b>	0,047043	0,048659
C25	<b>C</b>	-0,08953	-0,085927
H25	<b>H</b>	0,068175	0,109722
BR1	<b>Br</b>	-0,132929	-0,145865
C14	<b>C</b>	0,055989	-0,001419

Tabela S 6. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) cargas ChelpG da unidade assimétrica B QBCP.

Label	Atom	Unit B	
		Isolated	Embedded
C26	C	-0,033813	-0,032209
H26	H	0,107402	0,105151
C27	C	0,00859	0,015461
H27	H	0,046905	0,050433
S1	S	1,211185	1,208649
CL1	Cl	-0,154639	-0,183784
N1	N	-0,541968	-0,557693
O1	O	-0,531583	-0,576719
C10	C	0,418622	0,554083
H10	H	0,019569	-0,047502
C18	C	-0,152862	-0,17319
H18	H	0,09943	0,153306
C17	C	0,006301	-0,02336
C7	C	0,584556	0,604575
C1	C	-0,258506	-0,246865
C8	C	-0,193978	-0,278485
C2	C	0,360587	0,331768
C23	C	-0,118941	-0,088887
O2	O	-0,583204	-0,612884
C6	C	-0,007288	-0,022106
H6	H	0,104394	0,130199
C3	C	-0,250174	-0,235336
H3	H	0,176343	0,186504
C5	C	-0,164473	-0,179566
H5	H	0,120301	0,132759
O3	O	-0,580641	-0,5981
C9	C	-0,044023	-0,012256
H9	H	0,061901	0,061395
C4	C	-0,003793	-0,013109

H4	<b>H</b>	0,094457	0,097423
C19	<b>C</b>	-0,063935	-0,050948
H19	<b>H</b>	0,108649	0,10736
C21	<b>C</b>	-0,032172	-0,057823
H21	<b>H</b>	0,105453	0,106856
C22	<b>C</b>	-0,213931	-0,190933
H22	<b>H</b>	0,141631	0,13225
C11	<b>C</b>	0,126972	0,146168
C20	<b>C</b>	0,0779	0,099545
C12	<b>C</b>	-0,199913	-0,226721
H12	<b>H</b>	0,14486	0,156843
C16	<b>C</b>	-0,167948	-0,178522
H16	<b>H</b>	0,107597	0,137113
C15	<b>C</b>	-0,098218	-0,047692
H15	<b>H</b>	0,117348	0,111565
C24	<b>C</b>	-0,064711	-0,048329
H24	<b>H</b>	0,08527	0,048981
C28	<b>C</b>	-0,083638	-0,124761
H28	<b>H</b>	0,081566	0,092196
C13	<b>C</b>	0,077817	0,111997
H13	<b>H</b>	0,047042	0,048709
C25	<b>C</b>	-0,089529	-0,085949
H25	<b>H</b>	0,068175	0,109745
BR1	<b>Br</b>	-0,132929	-0,145872
C14	<b>C</b>	0,055988	-0,001433

Tabela S 7. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) cargas ChelpG da unidade assimétrica C QBCP.

Label	Atom	Unit C	
		Isolated	Embedded
C26	C	-0,033812	-0,032238
H26	H	0,107402	0,10515
C27	C	0,008589	0,01554
H27	H	0,046906	0,050461
S1	S	1,211184	1,208619
CL1	Cl	-0,154639	-0,183823
N1	N	-0,541967	-0,557719
O1	O	-0,531583	-0,576697
C10	C	0,41862	0,553888
H10	H	0,01957	-0,047367
C18	C	-0,152863	-0,173181
H18	H	0,09943	0,153286
C17	C	0,006303	-0,023311
C7	C	0,584555	0,604548
C1	C	-0,258506	-0,246862
C8	C	-0,193978	-0,278361
C2	C	0,360587	0,331762
C23	C	-0,118941	-0,088824
O2	O	-0,583203	-0,612898
C6	C	-0,007288	-0,022093
H6	H	0,104394	0,130218
C3	C	-0,250174	-0,235405
H3	H	0,176343	0,186496
C5	C	-0,164473	-0,179526
H5	H	0,1203	0,132794
O3	O	-0,580642	-0,59807
C9	C	-0,044024	-0,012329
H9	H	0,061902	0,061358
C4	C	-0,003794	-0,013096

H4	<b>H</b>	0,094457	0,09743
C19	<b>C</b>	-0,063934	-0,050962
H19	<b>H</b>	0,108649	0,107361
C21	<b>C</b>	-0,032171	-0,057852
H21	<b>H</b>	0,105452	0,106844
C22	<b>C</b>	-0,213933	-0,190934
H22	<b>H</b>	0,141632	0,132255
C11	<b>C</b>	0,126973	0,14619
C20	<b>C</b>	0,0779	0,099572
C12	<b>C</b>	-0,199914	-0,226716
H12	<b>H</b>	0,144861	0,156823
C16	<b>C</b>	-0,167949	-0,178596
H16	<b>H</b>	0,107597	0,137138
C15	<b>C</b>	-0,098217	-0,047683
H15	<b>H</b>	0,117347	0,111599
C24	<b>C</b>	-0,06471	-0,048405
H24	<b>H</b>	0,08527	0,049035
C28	<b>C</b>	-0,083638	-0,124863
H28	<b>H</b>	0,081566	0,092318
C13	<b>C</b>	0,077818	0,111956
H13	<b>H</b>	0,047042	0,04866
C25	<b>C</b>	-0,08953	-0,085926
H25	<b>H</b>	0,068175	0,109722
BR1	<b>Br</b>	-0,132929	-0,145866
C14	<b>C</b>	0,055988	-0,001418

Tabela S 8. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) cargas ChelpG da unidade assimétrica D QBCP.

Label	Atom	Unit D	
		Isolated	Embedded
C26	C	-0,033813	-0,032209
H26	H	0,107402	0,105151
C27	C	0,00859	0,015461
H27	H	0,046905	0,050433
S1	S	1,211184	1,208648
CL1	Cl	-0,154639	-0,183783
N1	N	-0,541967	-0,557692
O1	O	-0,531583	-0,576719
C10	C	0,41862	0,55408
H10	H	0,01957	-0,047502
C18	C	-0,152863	-0,173191
H18	H	0,09943	0,153306
C17	C	0,006304	-0,023357
C7	C	0,584556	0,604576
C1	C	-0,258507	-0,246866
C8	C	-0,193978	-0,278484
C2	C	0,360587	0,331768
C23	C	-0,118941	-0,088887
O2	O	-0,583203	-0,612883
C6	C	-0,007288	-0,022105
H6	H	0,104394	0,130199
C3	C	-0,250174	-0,235335
H3	H	0,176343	0,186504
C5	C	-0,164473	-0,179565
H5	H	0,1203	0,132758
O3	O	-0,580642	-0,5981
C9	C	-0,044023	-0,012256
H9	H	0,061901	0,061395
C4	C	-0,003794	-0,01311

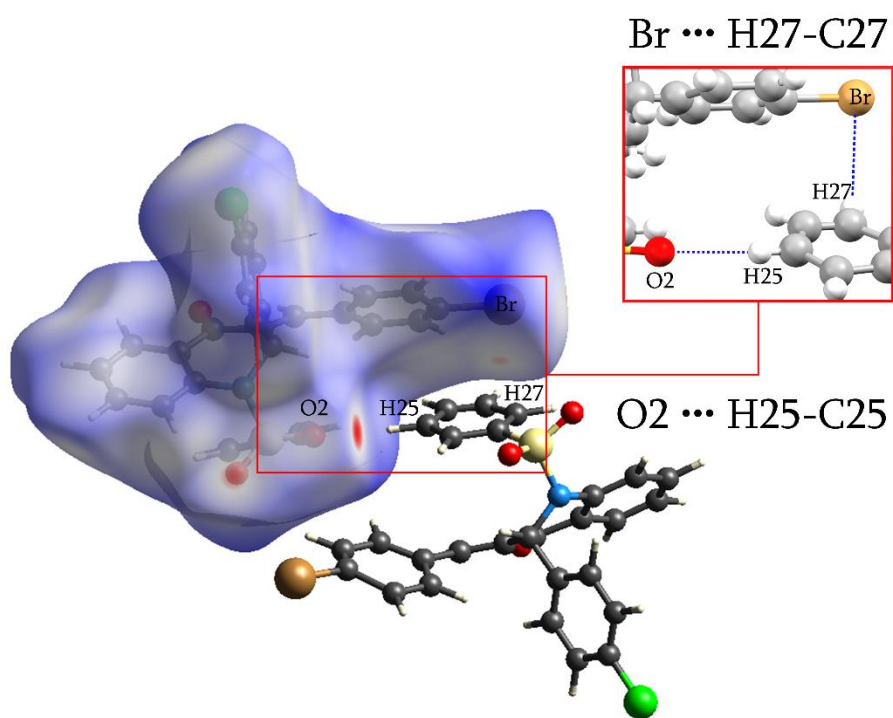
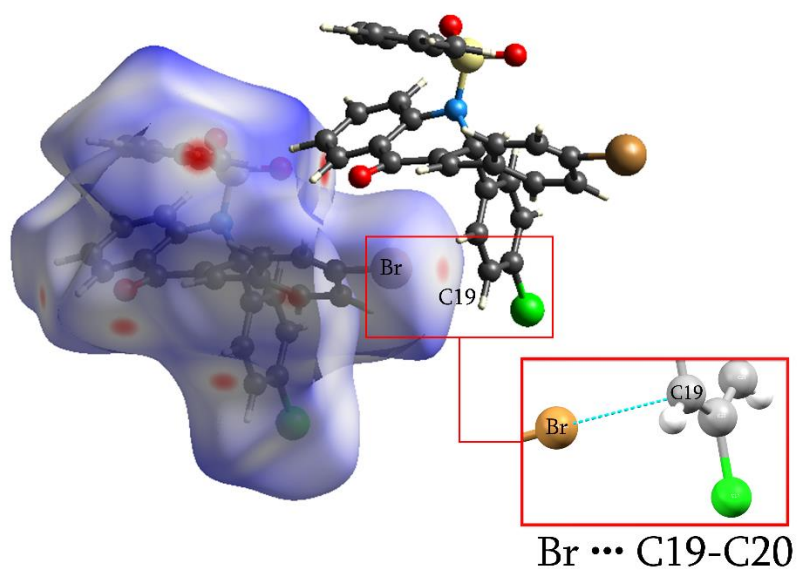
H4	<b>H</b>	0,094457	0,097424
C19	<b>C</b>	-0,063933	-0,050946
H19	<b>H</b>	0,108648	0,107359
C21	<b>C</b>	-0,032171	-0,057821
H21	<b>H</b>	0,105452	0,106856
C22	<b>C</b>	-0,213934	-0,190936
H22	<b>H</b>	0,141632	0,132251
C11	<b>C</b>	0,126972	0,146167
C20	<b>C</b>	0,077899	0,099543
C12	<b>C</b>	-0,199914	-0,226721
H12	<b>H</b>	0,14486	0,156843
C16	<b>C</b>	-0,167948	-0,178521
H16	<b>H</b>	0,107597	0,137113
C15	<b>C</b>	-0,098217	-0,047692
H15	<b>H</b>	0,117348	0,111565
C24	<b>C</b>	-0,064711	-0,048329
H24	<b>H</b>	0,08527	0,048981
C28	<b>C</b>	-0,083638	-0,124761
H28	<b>H</b>	0,081566	0,092195
C13	<b>C</b>	0,077818	0,111996
H13	<b>H</b>	0,047042	0,048709
C25	<b>C</b>	-0,089529	-0,085949
H25	<b>H</b>	0,068175	0,109745
BR1	<b>Br</b>	-0,132929	-0,145873
C14	<b>C</b>	0,055988	-0,001432

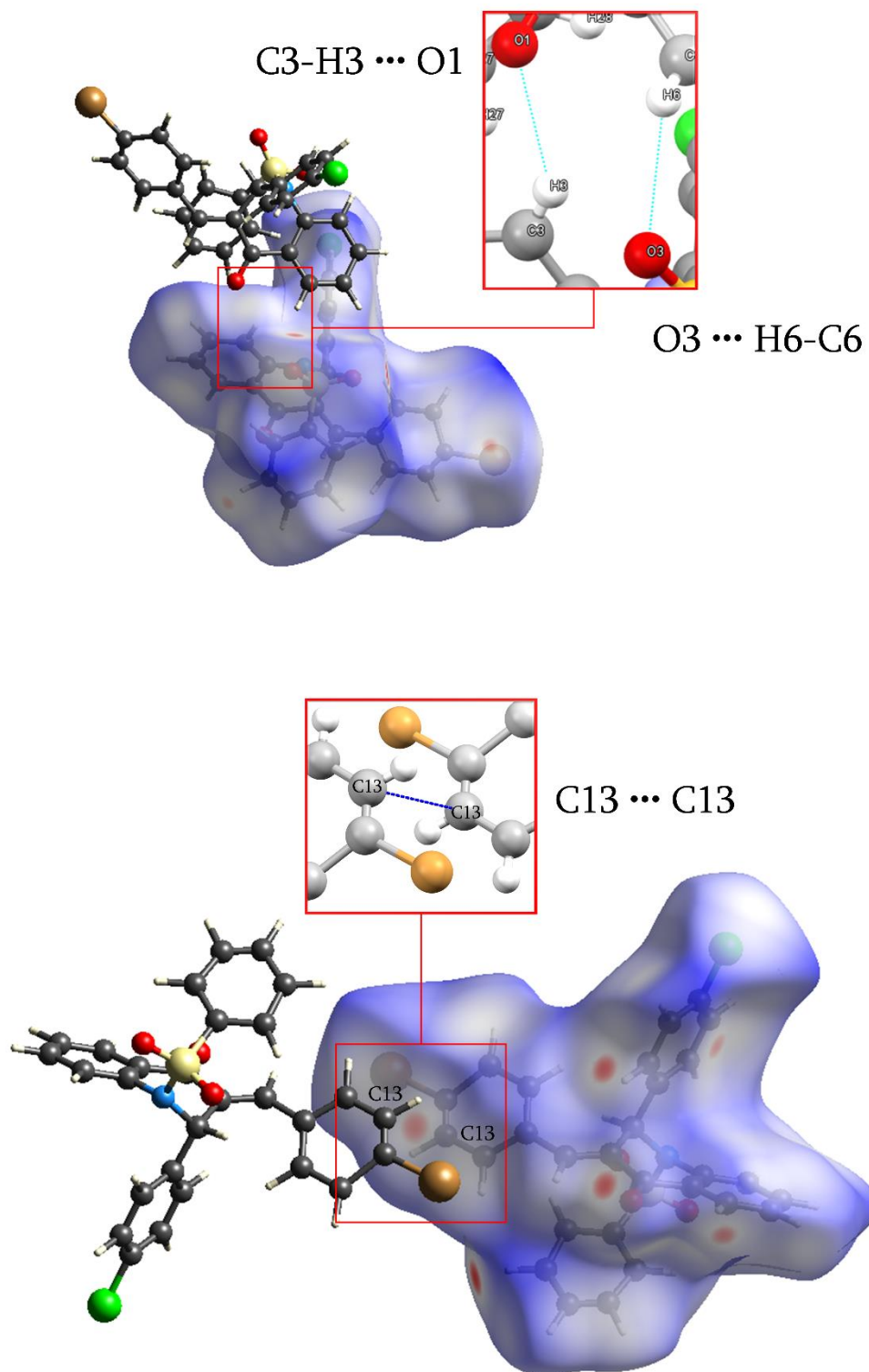
## APÊNDICE C – TABELA DO MOMENTO DE DIPOLO

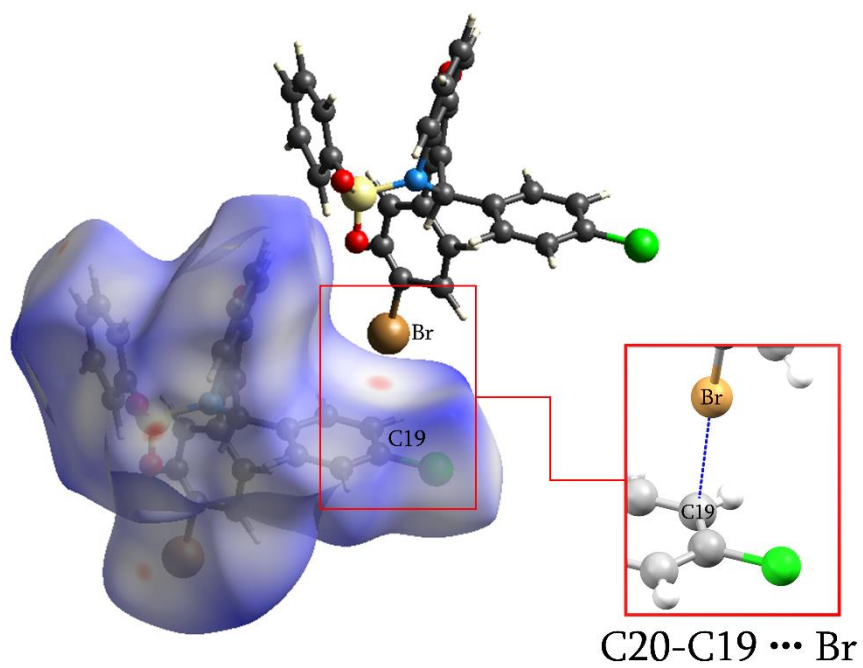
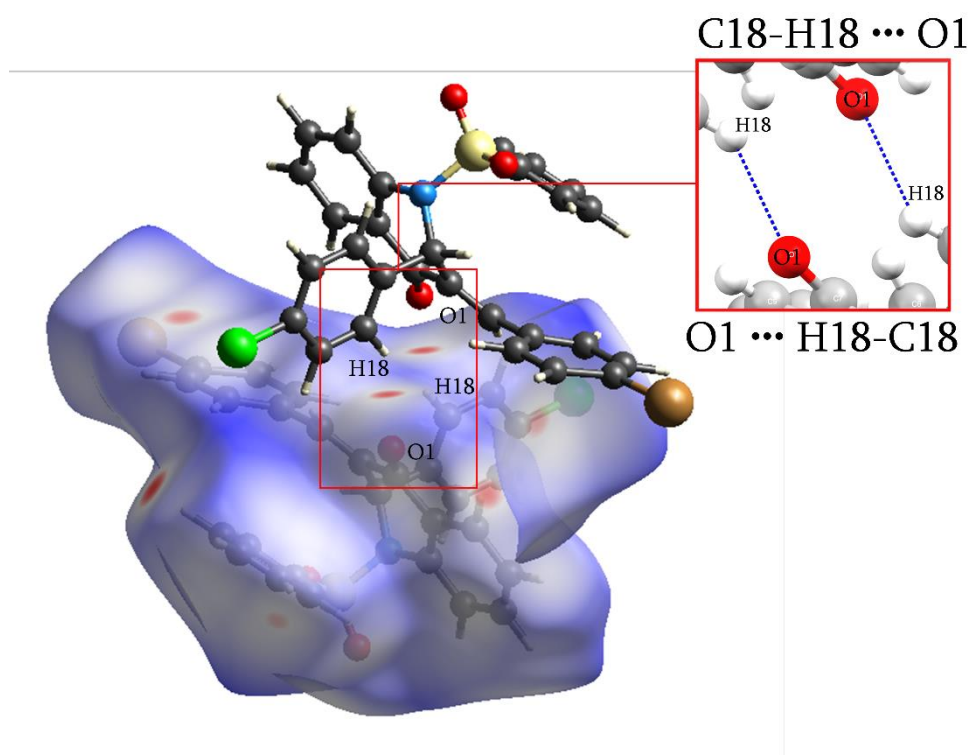
Tabela S 9. Momento de Dipolo nas Unidades assimétricas A, B, C e D da molécula QBCP.

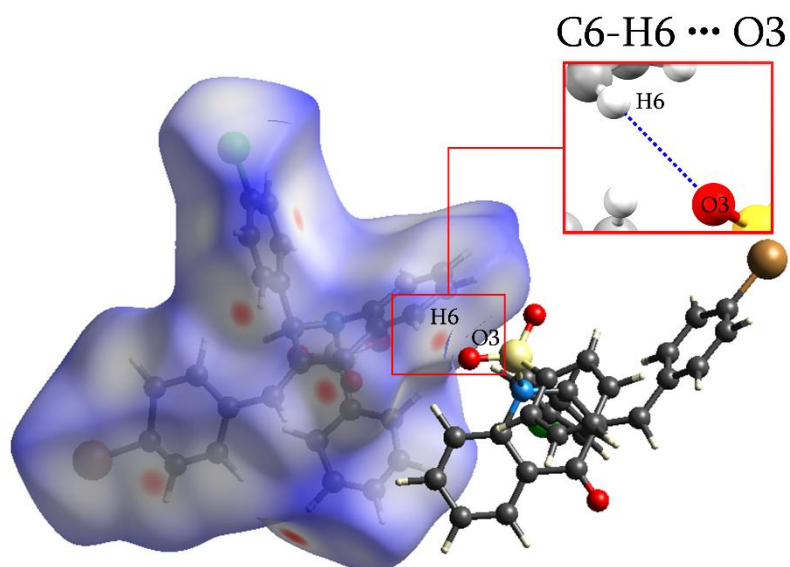
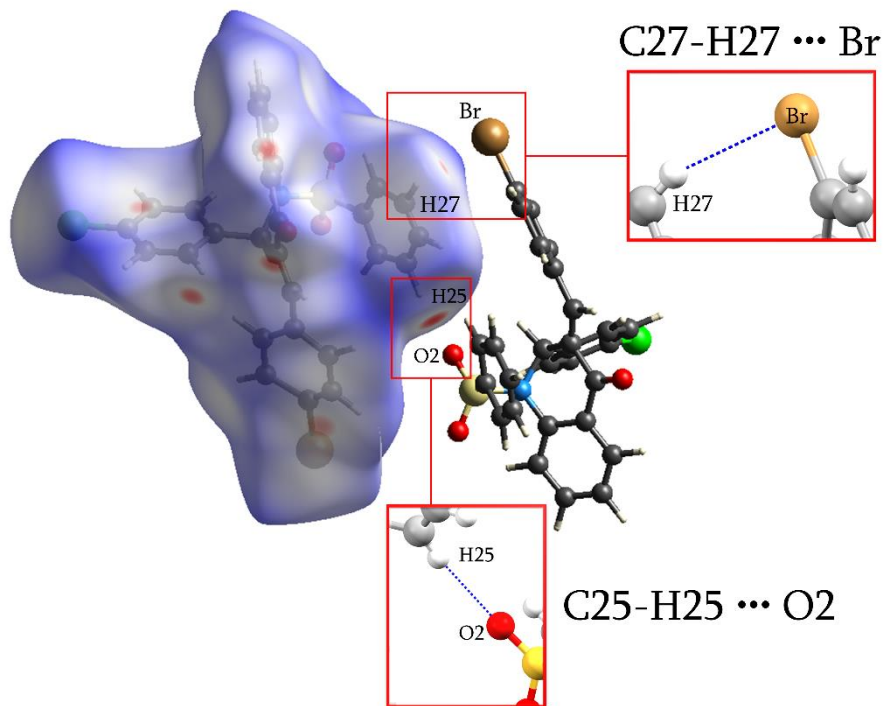
Passos de iteração	$\mu_A$ em (D)	$\mu_B$ em (D)	$\mu_C$ em (D)	$\mu_D$ em (D)
0 (Isolada)	3,9269	3,9269	3,9269	3,9269
1	4,7831	4,7820	4,7831	4,7820
2	4,9763	4,9748	4,9763	4,9748
3	5,0302	5,0286	5,0302	5,0286
4	5,0421	5,0404	5,0421	5,0404
5	5,0459	5,0443	5,0459	5,0443
6	5,0468	5,0451	5,0468	5,0451
7	5,0472	5,0454	5,0472	5,0454
8	5,0472	5,0455	5,0472	5,0455
9	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
10	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
11	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
12	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
13	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
14	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
15	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
16	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
17	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
18	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
19	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456
20	5,0473	5,0456	5,0473	5,0456

## APÊNDICE D – INTERAÇÕES FORTES NA SUPERFÍCIE DE HIRSHFELD









## APÊNDICE E – PROPRIEDADES ÓPTICAS

Tabela S 10. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) Segunda Hiperpolarizabilidade IDRI (ESU)

<b>Segunda Hiperpolarizabilidade IDRI (ESU)</b>		
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Isolada</b>	<b>Envolvida</b>
$\sim\infty$	6,62678E-35	6,70564E-35
1906,4	7,11892E-35	7,22992E-35
1064	8,34326E-35	8,54306E-35
532	1,74796E-34	1,87154E-34

Tabela S 11. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) polarizabilidade linear

<b>Polarizabilidade Linear (ESU)</b>		
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Isolada</b>	<b>Envolvida</b>
$\sim\infty$	5,32776E-23	5,33605E-23
1906,4	5,35542E-23	5,36412E-23
1064	5,4191E-23	5,42883E-23
532	5,75016E-23	5,76748E-23

Tabela S 12. DFT / CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) Susceptibilidade Não Linear de Terceira Ordem.

<b><math>X(3)</math> (-w; w, w, -w)</b>		
<b>Susceptibilidade Não Linear de Terceira Ordem (S.I) <math>m^2/V^2</math></b>		
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Isolada</b>	<b>Envolvida</b>
$\sim\infty$	8,23533E-21	8,3615E-21
1906,4	8,94719E-21	9,11902E-21
1064	1,07629E-20	1,10648E-20
532	2,58936E-20	2,79292E-20

Tabela S 13. DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) Índice de Refração, Clausius-Mossotti Relation

<b><i>n</i> – Índice de Refração</b>		
<b><i>Clausius-Mossotti Relation</i></b>		
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Isolada</b>	<b>Envolvida</b>
~∞	1,620376849	1,621580878
1906,4	1,624398594	1,625666197
1064	1,633706209	1,635134391
532	1,683230353	1,685875792