



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MARIANA DOS SANTOS ALVES**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS  
DOS CRISTAIS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS DA MANTEIGA DE CACAU  
(PALMÍTICO, ESTEÁRICO, OLEICO E LINOLEICO) CALCULADAS USANDO A  
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

**FORTALEZA**

**2024**

MARIANA DOS SANTOS ALVES

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DOS  
CRISTAIS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS DA MANTEIGA DE CACAU  
(PALMÍTICO, ESTEÁRICO, OLEICO E LINOLEICO) CALCULADAS USANDO A  
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentada ao Programa de Graduação  
em Física da Universidade Federal do  
Ceará, como requisito parcial à obtenção  
do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Valder Nogueira  
Freire

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A48a     Alves, Mariana dos Santos.

Análise das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos Cristais dos Principais Ácidos Graxos da Manteiga de Cacau (Palmítico, Esteárico, Oleico e Linoleico) Calculadas Usando a Teoria do Funcional da Densidade / Mariana dos Santos Alves. – 2024.

55 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire.

1. DFT. 2. Cristais. 3. Ácidos Graxos. 4. Chocolate. 5. Propriedades Optoeletrônicas. I. Título.

CDD 530

---

MARIANA DOS SANTOS ALVES

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DOS  
CRISTAIS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS DA MANTEIGA DE CACAU  
(PALMÍTICO, ESTEÁRICO, OLEICO E LINOLEICO) CALCULADAS USANDO A  
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentada ao Programa de Graduação  
em Física da Universidade Federal do  
Ceará, como requisito parcial à obtenção  
do título de Bacharel em Física.

Aprovada em 11/03/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire (Orientador).  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. José Ramos Gonçalves.  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha mãe, Márcia Maria.

## **AGRADECIMENTOS**

À Instituição Universidade Federal do Ceará (UFC), expresso minha profunda gratidão pelo apoio oferecido desde o início da minha graduação. Como aluna beneficiária dos projetos da PRAE posso afirmar que foram essenciais para a continuidade da minha trajetória acadêmica, e fundamentais para que eu pudesse superar desafios e chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Valder Nogueira Freire, registro minha imensa gratidão pela orientação, pelas oportunidades concedidas e pelo apoio inestimável ao longo desta jornada. Seus conselhos, incentivo diário e até mesmo suas brincadeiras tornaram esse percurso mais leve e motivador. Obrigada por compartilhar comigo seu conhecimento e experiência, sempre acreditando no meu potencial.

A minha amiga Liciane, meu mais sincero agradecimento. Foi por seu convite para integrar o laboratório que hoje me encontro aqui. Sua ajuda foi crucial para enfrentar esse caminho tão desafiador, e, juntamente com o Professor Valder e os colegas de laboratório, me proporcionou crescimento pessoal e acadêmico.

Aos professores que compõem a banca examinadora, agradeço pelo tempo dedicado à avaliação deste trabalho, bem como pelas valiosas sugestões e contribuições que enriqueceram ainda mais meu trabalho.

Aos professores que tive ao longo do curso, expresso minha gratidão. Cada disciplina cursada representou um novo desafio e aprendizado, contribuindo significativamente para o meu amadurecimento acadêmico e pessoal. Sem dúvida, cada ensinamento me ajudou a me tornar a pessoa que sou hoje.

Aos meus amigos e colegas que tive a felicidade de encontrar ao longo desta trajetória acadêmica, expresso minha sincera gratidão. Sezanildo da Silva, Liciane Lourenço, Ronaldo, Ingrid, Adriano, José Barbosa, Victor, Vanessa, Caio, João Pedro e Micael, agradeço não apenas pela amizade e parceria, mas também pelo aprendizado mútuo e pelo compartilhamento de conhecimentos que enriqueceram minha formação. Os desafios enfrentados durante o curso foram mais leves graças à convivência com vocês, e cada troca de experiência contribuiu significativamente para meu crescimento acadêmico e pessoal. Levo comigo não apenas as memórias de momentos compartilhados, mas também os valiosos ensinamentos que cada um proporcionou ao longo dessa caminhada. Menção honrosa a Ana Lúcia e seu famoso café no corredor da física.

À minha família, expresso minha mais profunda gratidão pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Em especial, minha mãe, Márcia Maria, cuja dedicação, amor e incentivo diário foram fundamentais para que eu pudesse superar os desafios e perseverar até a conclusão desta etapa. Ao meu noivo, Francisco Augusto, agradeço por sua paciência, compreensão e constante encorajamento, sendo uma presença indispensável em minha vida acadêmica e pessoal. Sem o amparo e a confiança de ambos, esta conquista não teria sido possível.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu mais sincero muito obrigada!

“Você não acha um paradoxo? Ao longo da vida, descobrimos aos poucos o nosso verdadeiro eu. E, quanto mais descobrimos, mais nos perdemos.”  
(Haruki Murakami, 2014).



## RESUMO

Foram efetuados cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em quatro cristais de ácidos graxos encontrados no chocolate, revelando propriedades eletrônicas e ópticas distintas. Os cálculos DFT dependentes do tempo (TD-DFT) dos espectros de absorção UV/Vis mostraram que os ácidos graxos saturados, palmítico e esteárico, apresentam padrões de absorção semelhantes. Em contrapartida, os ácidos graxos insaturados, oleico e linoleico, apresentam características espectrais únicas devido às suas ligações duplas C=C. A análise da densidade eletrônica dos estados indicou que os ácidos oleico e linoleico têm menores lacunas HOMO-LUMO em comparação com os seus homólogos saturados. Os cálculos DFT, utilizando o funcional GGA-PBE com correção de dispersão, demonstraram uma forte concordância com os dados experimentais de difração de raios-x para os parâmetros de rede e comprimentos de ligação de hidrogênio. A análise da estrutura de banda revelou que os ácidos palmítico e esteárico possuem intervalos de banda indiretos de 5,16eV e 5,11eV, respectivamente, revelando características isolantes, enquanto os ácidos oleico e linoleico apresentam intervalos de banda indiretos menores, de 4,35eV e 4,18eV, respectivamente. As simulações de absorção óptica corresponderam de perto os intervalos de Kohn-Sham estimados, com comportamentos de absorção anisotrópicos observados em diferentes planos de polarização da luz incidente. Estas descobertas proporcionam uma compreensão abrangente das propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas dos cristais de ácidos graxos no chocolate, contribuindo com informações valiosas para potenciais aplicações.

**Palavras-chave:** DFT; cristais; ácidos graxos; chocolate; propriedades optoeletrônicas.

## ABSTRACT

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed on four fatty acid crystals found in chocolate, revealing distinct electronic and optical properties. Time-Dependent DFT (TD-DFT) calculations of the UV/Vis absorption spectra showed that saturated fatty acids, palmitic and stearic, exhibit similar absorption patterns. In contrast, the unsaturated fatty acids, oleic and linoleic, display unique spectral characteristics due to their C=C double bonds. Analysis of the electronic density of states indicated that oleic and linoleic acids have smaller HOMO-LUMO gaps compared to their saturated counterparts. The DFT calculations, employing the GGA-PBE functional with dispersion correction, demonstrated strong agreement with experimental X-ray diffraction data for lattice parameters and hydrogen-bond lengths. Band structure analysis revealed that palmitic and stearic acids possess indirect band gaps of 5.16 eV and 5.11 eV, respectively, revealing insulating characteristics, while oleic and linoleic acids show smaller indirect band gaps of 4.35 eV and 4.18 eV, respectively. Optical absorption simulations closely matched the estimated Kohn-Sham gaps, with anisotropic absorption behaviors observed across different polarization planes of incident light. These findings provide a comprehensive understanding of the electronic, structural, and optical properties of fatty acid crystals in chocolate, contributing valuable insights for potential applications.

**Keywords:** DFT; crystals; fatty acids; chocolate; optoelectronic properties.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCDC	Centro de dados cristalográficos de Cambridge
CSD	Database estrutural de Cambridge
DFT	Teoria funcional da densidade
DOS	Densidade de estados
FBZ	Primeira zona de Brillouin
GGA	Aproximação de gradiente generalizado
GW	Relação função de Green x potencial de Coulomb
HDL	Lipídios de alta densidade
HOMO	Maior orbital molecular ocupada
LDA	Aproximação de densidade local
LUMO	Menor orbital molecular desocupada
PCM	Modelo contínuo polarizável
PBE	Perdew, Burke e Ernzerhof
POLY	Amostra policristalina
SCF	Campo autoconsistente
TD-DFT	Teoria funcional da densidade dependente de tempo
TS	Tkatchenko–Scheffler
VdW	Van der Waals

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Moléculas dos ácidos palmítico, esteárico e oleico com etiquetas de seus átomos. As ligações duplas estão em destaque na cor roxa.....	20
Figura 2	– Células unitárias dos cristais monoclinicos dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico.....	21
Figura 3	– Espectro UV/Vis TD-DFT para as moléculas de ácidos graxos. As transições eletrônicas com a força de oscilador mais forte são mostradas para casa pico de absorção.....	24
Figura 4	– Densidade parcial de estados (PDOS) TD_DFT para as moléculas de ácidos graxos utilizando o método de Hirshfeld.....	26
Figura 5	– Orbitais moleculares HOMO e LUMO e intervalos de banda HOMO-LUMO para as moléculas dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico calculados com TD-DFT.....	27
Figura 6	– Primeira zona de Brillouin do cristal de ácido linoleico. São indicados os pontos de alta simetria e os caminhos selecionados da estrutura de bandas (os outros três cristais têm os mesmos pontos de alta simetria FBZ).....	31
Figura 7	– Estruturas de banda de Kohn-Sham para os cristais de ácidos graxos. Os principais intervalos de banda (em eV) são indicados por setas vermelhas.....	32
Figura 8	– Densidade de estados parcial de elétrons (PDOS) para os cristais de ácidos palmítico e esteárico. São indicadas as contribuições por átomo e por orbital.....	35
Figura 10	– Cargas de Mulliken e Hirshfeld para os átomos não-hidrogenados nos cristais moleculares de ácidos graxos.....	37
Figura 11	– Raiz quadrada de absorção óptica (unidades arbitrárias) em função da energia do fóton calculada ao nível de aproximação GGA+TS830eV para os cristais de ácidos graxos monoclinicos.....	40

- Figura 12 – Espectros de absorção óptica calculados ao nível de aproximação GGA+TS830eV para os cristais de ácidos graxos monoclinicos considerando luz polarizada incidente ao longo dos planos cristalinos 001, 010 e 100, e luz incidente numa amostra policristalina (POLY)..... 41
- Figura 13 – Função dielétrica complexa calculada para os quatro cristais de ácidos graxos, considerando a luz polarizada incidente ao longo dos planos cristalinos 001, 010 e 100, e a luz incidente numa amostra policristalina (POLY). A curva preta representa a parte real enquanto a curva vermelha representa a parte imaginária..... 43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de rede ( $a, b, c$ , volume da célula $V$ , e ângulo da célula monoclínica $\beta$ ) das estruturas cristalinas otimizadas para os ácidos graxos usando o formalismo GGA-PBE com correção de dispersão TS e uma energia de corte de 830eV. São também indicados os valores experimentais dos parâmetros de rede. Os desvios $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta V$ , e $\Delta \beta$ medem a diferença entre os valores teóricos e experimentais correspondentes. Os comprimentos são medidos em Å, e os volumes em Å <sup>3</sup> , e os ângulos em graus.....	28
---	----

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
2.1	Estruturas moleculares e cristalinas.....	19
2.2	Metodologia de cálculo de DFT.....	21
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
3.1	Simulações moleculares.....	24
3.2	Simulações de cristal.....	28
3.2.1	<i>Otimização da célula unitária.....</i>	28
3.2.2	<i>Estrutura eletrônica.....</i>	30
3.2.3	<i>Propriedades ópticas.....</i>	38
4	CONCLUSÃO .....	45
	REFERÊNCIAS .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

O mercado mundial do chocolate tem uma importância econômica substancial, com receitas anuais que atingem cerca de 185 mil milhões de dólares em 2023 [1]. Esta indústria lucrativa engloba vários segmentos, incluindo confeitaria, ingredientes para panificação e bebidas à base de cacau. Em comparação com o mercado farmacêutico, embora ambos sejam sectores de dimensão considerável, o mercado do chocolate tende a apresentar uma maior resistência às flutuações econômicas e mantém um crescimento constante devido ao seu estatuto de produto de indulgência amplamente consumido [2], ao passo que as vendas de produtos farmacêuticos podem ser influenciadas por fatores como as políticas de cuidados de saúde, alterações regulamentares e expiração de patentes. Os produtos de chocolate são derivados de sementes de cacau, que provêm do fruto do cacaueiro *Theobroma cacao*. De acordo com Herrera-Rocha et al. [3], os perfis proteômicos e peptídicos das sementes de cacau são fundamentais para compreender o desenvolvimento do sabor do cacau. Uma quantidade considerável de proteínas pode ter origem na planta do cacau, levando a um perfil peptídico particular durante o processamento (e mais tarde, os polipeptídeos), dependendo da variedade de cacau [4]. A dureza dos produtos derivados do cacau desempenha um papel essencial na percepção da textura do produto [5]. Está associada às propriedades de cristalização e fusão depende diretamente dos ácidos graxos e triglicerídeos presentes [6], o que influencia diretamente a dureza e a aparência do chocolate, atributos-chave na escolha e aceitabilidade do consumidor [7].

O elevado teor nutricional do chocolate, que ultrapassa as 3000 kcal por kg, deve-se aos seus elevados teores de hidratos de carbono e ácidos graxos, que representam cerca de 45% e 30%, respectivamente [8,9]. Além disso, vários estudos indicam que o chocolate amargo pode também proporcionar vários benefícios para a saúde, com efeitos positivos na função cerebral [10,11], redução do risco de doença cardíaca coronária [12,13], doença renal crônica [14], hipertensão [15] e diabetes [13,16,17], aumento da capacidade antioxidante do plasma [18], aumento da concentração de colesterol HDL [19–21] e inibição da peroxidação lipídica [22]. Como um coloide, o chocolate é composto por micropartículas sólidas, como o açúcar, o cacau em pó contendo cristais de ácidos graxos e sólidos de leite dispersos numa fase líquida contínua de manteiga de cacau, composta



principalmente por ácidos graxos dissolvidos [23,24]. As propriedades do chocolate estão intrinsecamente ligadas ao comportamento destas moléculas constituintes. Os ácidos graxos na fase líquida contribuem para sua fluidez e sensação na boca, enquanto os microcristais formados por moléculas de ácidos graxos na fase sólida influenciam sua textura e estrutura. Esta composição de fase dupla confere ao chocolate os atributos sensoriais e a textura desejados, realçando o papel crucial desempenhado pelas moléculas individuais de ácidos graxos na fase líquida e pelos microcristais na fase sólida na formação das suas propriedades globais. Em particular, foram identificados oito tipos de ácidos graxos na pasta de cacau por Quispe-Sanchez et al. [25], agrupados em ácidos saturados (palmítico, margárico, esteárico e araquídico) e insaturados (palmitoleico, oleico, linoleico,  $\alpha$ -linolênico). Vale a pena mencionar que os principais ácidos graxos no plasma sanguíneo humano são o linoleico, palmítico, oleico, esteárico e araquidônico [26].

Focando especificamente as moléculas dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico, existem vários estudos teóricos que apresentam simulações destas moléculas a nível quântico utilizando cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT). Para a molécula de ácido palmítico, podem ser citadas investigações sobre sua estrutura, reatividade química, estabilidade e espectroscopia vibracional utilizando um funcional híbrido de troca-correlação [27,28], bem como estudos sobre a estrutura e a energética de monocamadas de Langmuir de ácido palmítico empregando um funcional corrigido por dispersão [29]. O nosso grupo de investigação também publicou um estudo sobre as propriedades estruturais e optoeletrônicas de cristais de ácido palmítico na forma C [30], mas empregando um funcional de troca e correlação que não foi capaz de aproximar com precisão os parâmetros experimentais da rede. No que respeita ao ácido esteárico, foram utilizados cálculos de primeiros princípios para descrever a sua adsorção em superfícies de calcita [31] e de níquel [32], para comparar a sua estabilidade e reatividade com as do ácido linolênico [33] e para descrever as propriedades vibracionais de dois dos seus polimorfos cristalinos (juntamente com dois polimorfos do ácido palmítico) [28]. Os cálculos DFT também foram utilizados para investigar o mecanismo de isomerização cis/trans do ácido oleico [34], a sua adsorção em superfícies de caulinita [35], para estimar a sua concentração (juntamente com o ácido linoleico) numa mistura de óleos de azeitona e de girassol [36], e para

investigar a sua estrutura e espectro vibracional quando cristalizado [37]. Finalmente, para a molécula de ácido linoleico, as suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais foram estudadas utilizando um método semi-empírico e o formalismo DFT empregando o funcional B3LYP [38,39]. A sua interação com nanotubos de carbono [40] e a caracterização dos seus sítios reativos [41] também foram investigadas.

A cristalização dos lipídios é influenciada por vários fatores internos e suas interações em várias escalas de tamanho, sendo afetada, por exemplo, pelo comprimento da cadeia de ácidos graxos, a presença de ligações duplas e ramificações [42]. Os cristais de ácidos graxos no chocolate exibem polimorfismo [43], que é uma característica estrutural amplamente estudada porque influencia as propriedades físicas das gorduras usadas em várias aplicações, como produtos alimentícios e cosméticos [44,45]. O polimorfismo dos ácidos graxos ocorre devido às diferentes formas de empacotamento das longas cadeias de hidrocarbonetos em uma rede cristalina. As formas polimórficas mais comuns nas gorduras são designadas por  $\alpha$ ,  $\beta'$  e  $\beta$  [45]. Estas formas diferem na sua estabilidade e densidade de empacotamento, sendo  $\alpha$  a menos estável e  $\beta$  a mais estável e densamente empacotada. Por exemplo, um estudo recente sobre o ácido araquídico [46], um ácido graxo monocarboxílico saturado com uma longa cadeia de carbono, revelou uma nova fase polimórfica. Esta fase foi caracterizada pela sua estrutura, interações intermoleculares e estabilidade a baixas temperaturas, conforme determinado por difração de raios-x e espectroscopia Raman combinadas com cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT). A compreensão do polimorfismo dos ácidos graxos é crucial para prever e controlar seu comportamento de cristalização, que afeta diretamente a textura, a estabilidade e a funcionalidade dos produtos que contêm gordura.

Como cristais moleculares, as propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais dos cristais de ácidos graxos devem ser mais bem descritas no âmbito do formalismo DFT, utilizando funcionais com correções de dispersão que levem em conta os efeitos de correlação de elétrons de longo alcance, muitas vezes referidos como interações de Van der Waals (VdW). A incorporação das forças de van der Waals em simulações de DFT é fundamental para uma descrição precisa de interações de dispersão, que são especialmente relevantes em sistemas onde as

interações fracas, mas cumulativas, determinam propriedades estruturais e energéticas. Essas forças, que surgem de correlações de flutuações instantâneas da densidade eletrônica, são frequentemente negligenciadas em aproximações padrão de DFT, levando a discrepâncias entre resultados teóricos e experimentais, principalmente em sistemas moleculares, superfícies e materiais de baixa dimensionalidade. Para corrigir essa deficiência, métodos como o DFT-D de Grimme ou o esquema Tkatchenko–Scheffler (TS) adicionam um termo de dispersão à energia total, geralmente expresso como:

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{i,j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij})$$

Onde  $C_6^{ij}$  representa os coeficientes de dispersão para os pares de átomos  $i$  e  $j$ ,  $R_{ij}$  é a distância entre eles, e  $f_{\text{damp}}(R_{ij})$  é uma função de amortecimento que evita divergências em curtas distâncias. Essa abordagem aprimora a predição de propriedades como a estabilidade de fases, energias de adesão e geometria de sistemas fracos, contribuindo para uma análise mais robusta e realista em simulações de DFT [47–52].

Estas interações são significativas em sistemas moleculares em que as forças fracas desempenham um papel vital na estabilidade e nas propriedades do cristal. As correções de dispersão podem ser adicionadas para melhorar a precisão dos cálculos DFT, permitindo que o DFT preveja melhor as energias de sublimação, as geometrias cristalinas e outras propriedades que são sensíveis às interações VdW [53]. No caso dos cristais moleculares, que são tipicamente mantidos juntos por uma combinação de ligações de hidrogênio e forças VdW, negligenciar as correções de dispersão pode resultar em erros significativos, tais como estruturas cristalinas demasiado densas ou demasiado soltas, empilhamento incorreto de camadas moleculares ou distâncias intermoleculares imprecisas [48]. Neste contexto, o nosso grupo de investigação tem utilizado com sucesso, cálculos DFT utilizando funcionais de correlação de troca com correção de dispersão para descrever várias propriedades físicas de cristais moleculares de diferentes tipos, incluindo aminoácidos [54–56], cristais de nucleotídeos de DNA e RNA [57], produtos farmacêuticos [58–60] e outras moléculas biologicamente relevantes [61].

Neste trabalho, apresentamos os resultados de simulações computacionais usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com correções de dispersão que descrevem sistematicamente, pela primeira vez, as propriedades estruturais (geometrias otimizadas), as estruturas de bandas e a densidade eletrônica de estados de Kohn-Sham para os quatro cristais de ácidos graxos mais importantes presentes no chocolate: ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e ácido linoleico. Foram também obtidas as propriedades optoeletrônicas destes cristais, nomeadamente, a sua absorção óptica e função dielétrica em função da frequência, considerando diferentes estados de polarização da radiação eletromagnética incidente. Adicionalmente, utilizando simulações DFT dependentes do tempo, obtivemos as curvas de absorção nos espectros visível e ultravioleta para as moléculas individuais destes ácidos graxos.

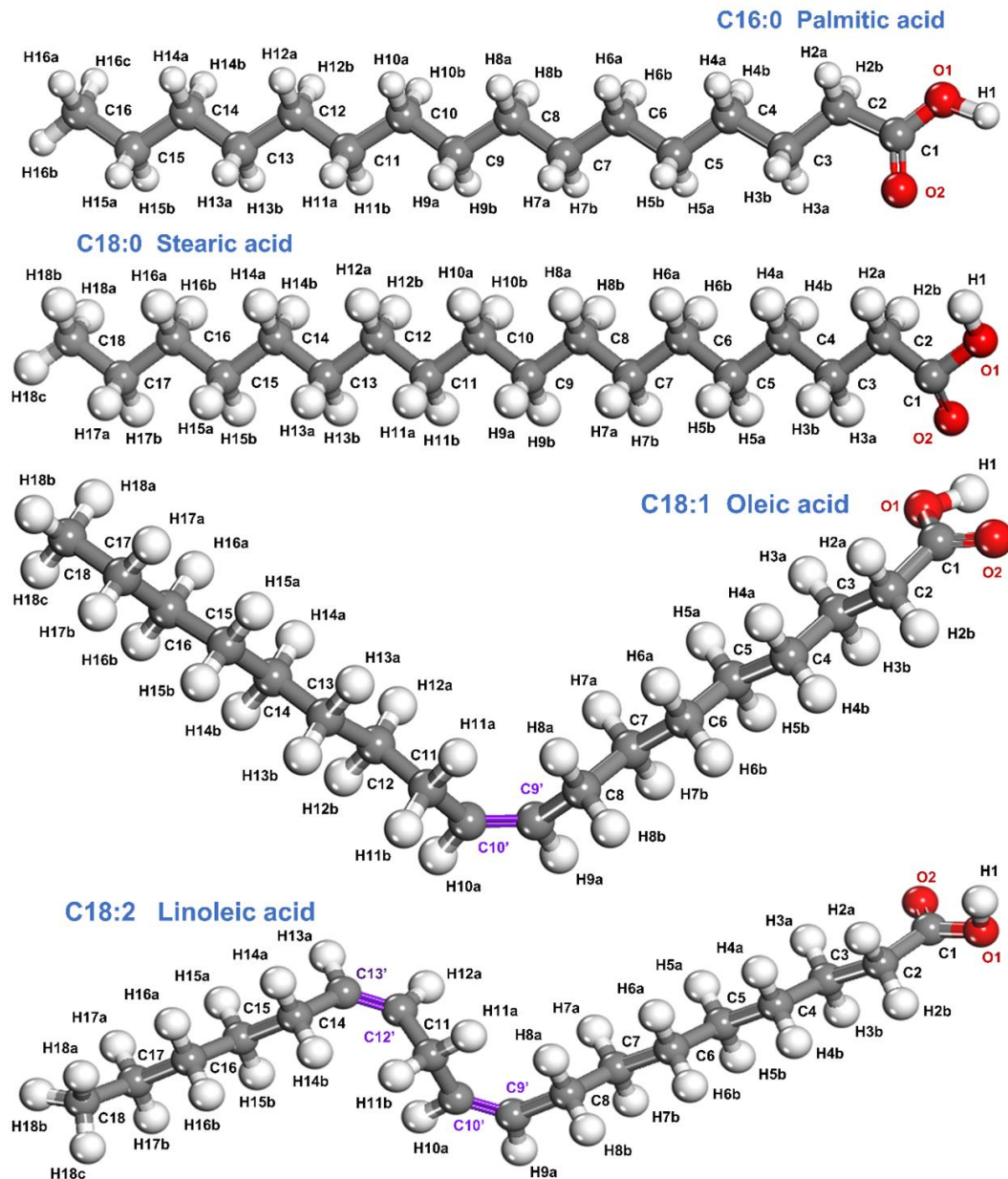
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Estruturas moleculares e cristalinas

A Figura 1 ilustra, de cima para baixo, as estruturas moleculares dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico. Os dois primeiros são ácidos graxos saturados com cadeias lineares desprovidas de ligações duplas, resultando em sólidos cerosos à temperatura ambiente. Em contrapartida, os dois últimos são  $C_{16}H_{32}O_2$ , número lipídico C16:0) é constituído por 14 grupos metilenos ( $-CH_2-$ ) entre um grupo metil terminal ( $CH_3-$ ) e um grupo ácido carboxílico ( $-COOH$ ). O ácido esteárico (ácido octadecanóico,  $C_{18}H_{36}O_2$ , número lipídico C18:0) difere do ácido palmítico por ter dois grupos metilenos adicionais na sua cadeia. O ácido oleico ((9Z) - ácido octadec-9-enóico,  $C_{18}H_{34}O_2$ , número lipídico C18:1) é um ácido graxo ómega-9 monoinsaturado caracterizado por uma cadeia de 18 átomos de carbono com uma única ligação dupla cis entre o nono e o décimo átomo de carbono a partir da extremidade carboxila. O ácido linoleico ((9Z,12Z) - ácido octadeca-9,12-dienóico,  $C_{18}H_{32}O_2$ , número lipídico C18:2) é um ácido graxo polinsaturado ómega-6 que contém duas ligações duplas cis no nono e no décimo segundo átomos de carbono ( $C9 = C10$  e  $C12 = C13$ ).

Os ácidos graxos saturados geralmente apresentam polimorfismo cristalino complexo, e sua caracterização por difração de raios-x é dificultada pela dificuldade de obter cristais únicos para análise. É comum obter-se uma mistura de diferentes polimorfos após o processo de cristalização, dependendo de vários fatores, como o comprimento da cadeia de carbono, a temperatura, o tipo de solvente e precipitante e a taxa de cristalização. Os diferentes polimorfos são normalmente designados seguindo o alfabeto maiúsculo para ácidos graxos com um número par de átomos de carbono (A, B, C, D, E, etc.) e o alfabeto maiúsculo com um apóstrofo para cadeias com um número ímpar de átomos de carbono (A', B', C', D', E', etc.). No presente estudo, consideramos apenas os polimorfos do tipo C para os ácidos graxos selecionados. O cristal de ácido palmítico (Figura 2, canto superior esquerdo) teve sua estrutura determinada por Moreno *et al.* [62] usando difração de raios-x. Ele possui uma célula unitária monoclinica com quatro moléculas por célula unitária, exibindo simetria de grupo espacial  $P2_1/c$ . As moléculas formam linhas de dímeros ao longo da direção, ligadas por duas ligações de hidrogênio. Estas linhas, por sua vez, formam fitas alinhadas paralelamente ao eixo c, organizadas em

Figura 1: Moléculas dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico com etiquetas de seus átomos. As ligações duplas estão em destaque na cor roxa.



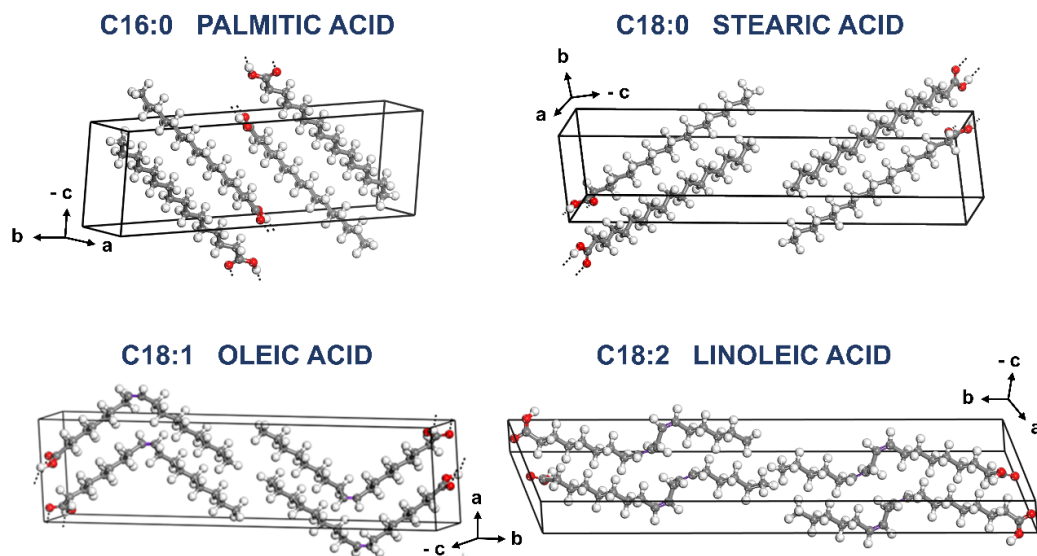
Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

camadas sustentadas por interações de van der Waals ao longo da direção b. O cristal C do ácido esteárico segue o mesmo padrão estrutural [63], diferindo apenas no tamanho da célula unitária devido à sua cadeia de carbono mais longa (Figura 2, canto superior direito).

Os cristais dos ácidos graxos oleico e linoleico exibem uma célula unitária monoclinica com quatro moléculas por célula unitária (Figura 2, parte inferior),

dispostas conforme os grupos espaciais  $P2_1/a$  e  $P2_1/c$ , respectivamente. O cristal de ácido oleico apresenta uma dobra no meio da sua cadeia, dando origem a um padrão alternado  $\gg, \ll$  ao longo da direção do parâmetro de rede  $c$ , com as moléculas paralelas ao plano  $ac$  e formando dímeros ligados por ligações de hidrogênio nas extremidades onde se encontram os seus grupos carboxila [64]. Estes dímeros, por sua vez, formam pilhas de fitas de ácido oleico ao longo da direção  $b$ , com as fitas alinhadas paralelamente à direção  $a$ . No caso do ácido linoleico, que tem uma molécula em forma de S (duas curvas na cadeia), formam-se dímeros ligados por hidrogênio ao longo da direção  $a$  e constituem fitas alinhadas com o eixo  $c$  e empilhadas ao longo da direção  $b$  [65]. O plano de cada molécula é paralelo ao plano  $ac$  do cristal.

Figura 2: Células unitárias dos cristais monoclínicos dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico.



Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

## 2.2 Metodologia de cálculo de DFT

Simulações computacionais dentro da estrutura da Teoria do Funcional da Densidade (DFT [66]) foram realizadas para cada um dos cristais monoclínicos de ácidos graxos usando o código CASTEP [67,68]. Os íons do núcleo e os elétrons de cada átomo são representados por pseudopotenciais [69] de conservação de normas, enquanto os elétrons de valência são distribuídos em orbitais Kohn-Sham.

Esses orbitais, por sua vez, são descritos matematicamente por uma superposição de ondas planas com uma energia de corte de 830eV. Esse valor de energia de corte foi estabelecido após um estudo de convergência que o revelou como tendo a melhor relação custo/benefício computacional. O potencial de correlação de troca escolhido para as simulações é o parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof de acordo com a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA-PBE [70]). Além disso, a energia de correção de dispersão proposta por Tkatchenko e Scheffler [71] é adicionada à energia potencial do elétron para levar em conta as interações de van der Waals entre as moléculas em cada sistema. Essa correção é importante para melhorar a precisão da estimativa dos parâmetros da rede e das coordenadas atômicas dentro da célula unitária. As integrais no espaço recíproco obtidas durante as simulações foram calculadas usando a amostragem Monkhorst-Pack [72,73] com grades  $1 \times 3 \times 2$  para os cristais de ácido palmítico, esteárico e linoleico e uma grade  $2 \times 3 \times 1$  para o cristal de ácido oleico, que têm, respectivamente, 432, 480, 464 e 472 elétrons de valência. Os átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio têm, nessa ordem, as configurações de valência  $1s^2$ ,  $2s^2 2p^2$ , e  $2s^2 2p^4$ .

Para otimizar as geometrias das células unitárias, foi usado um esquema de minimização de Newton-Raphson [74], permitindo o relaxamento dos parâmetros de rede e das coordenadas atômicas internas, considerando os seguintes limites de convergência: variação total de energia menor que 5  $\mu\text{eV}/\text{átomo}$ , força máxima por íon menor que 1  $\mu\text{eV}/\text{fm}$ , deslocamento iônico máximo menor que 50fm e componente máximo do tensor de tensão menor que 0,02 GPa. A janela de tolerância de convergência para a otimização da geometria foi estabelecida em duas etapas. Para a minimização da energia eletrônica, o limite de convergência de energia total por átomo na célula unitária foi definido em 0,5  $\mu\text{eV}$ , enquanto o limite escolhido para convergência nas autoenergias de elétrons foi de 0,4576  $\mu\text{eV}$ , com uma janela de convergência de três ciclos. Os dados estruturais cristalinos usados para fornecer geometrias iniciais para as simulações foram obtidos experimentalmente de arquivos de difração de raios X disponíveis no Cambridge Structural Database (CSD), hospedado pelo Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) com os seguintes códigos: 603196 (ácido palmítico), 738620 (ácido esteárico), 1226004 (ácido oleico) e 1207562 (ácido linoleico). Após a conclusão da otimização da geometria, as estruturas de banda de Kohn-Sham, as densidades



totais e parciais dos estados eletrônicos, as distribuições de carga e as propriedades ópticas (absorção óptica, função dielétrica complexa) foram calculadas para cada um dos sistemas de estado sólido de ácidos graxos.

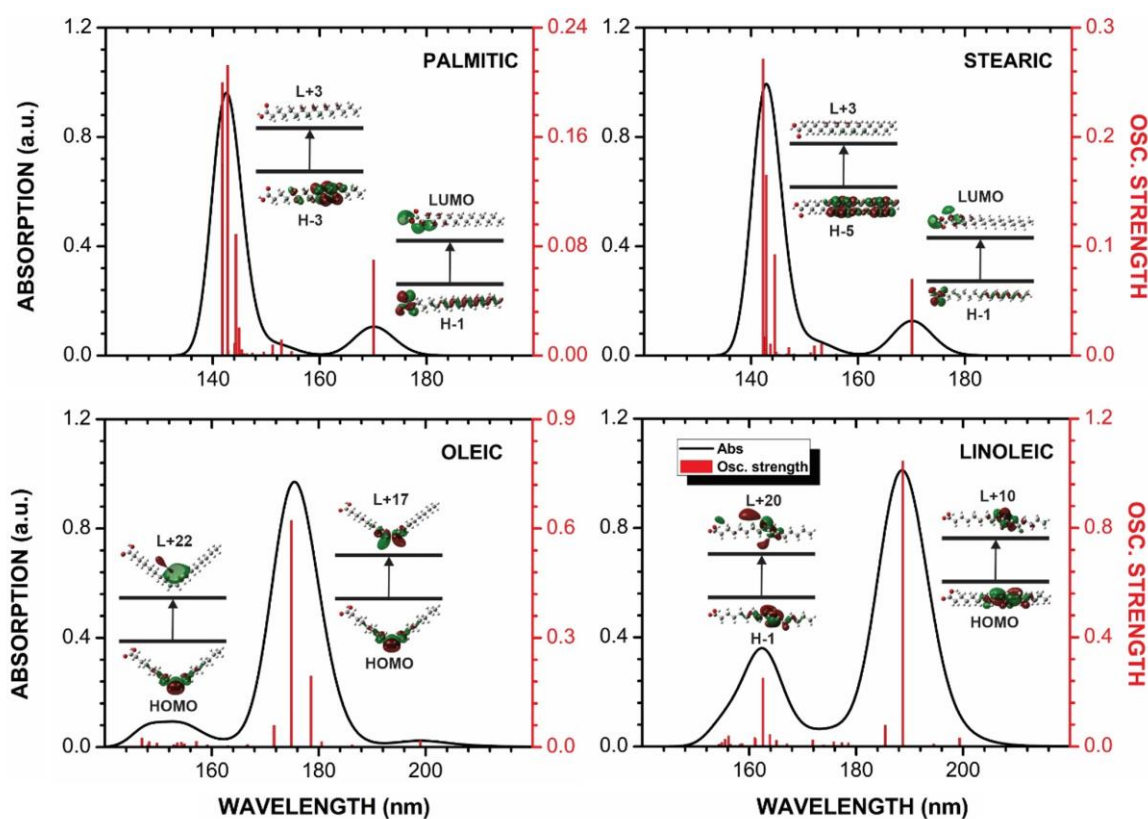
Cálculos DFT dependentes do tempo (TD-DFT [75,76]) também foram realizados para cada molécula de ácido graxo solvatada em n-hexano (devido ao caráter não polar dos ácidos graxos) usando o funcional híbrido de correlação de troca B3LYP [77,78] com um conjunto de bases 6-311++g(2d,2p) [79] conforme implementado no código Gaussian16 [80]. Nesse caso, o limite de convergência aplicado foi de 2  $\mu\text{Ha}/\text{\AA}$  para a força máxima com um RMS de 1  $\mu\text{Ha}/\text{\AA}$  e deslocamento máximo de 0,6 fm com um RMS de 0,4 fm. Para simular a interação entre o soluto e o solvente, foi aplicado o modelo contínuo polarizável (PCM [81]). Nos cálculos de campo autoconsistente (SCF), o critério de convergência adotado foi de 0,1 nHa para a variação da energia total. Os resultados foram analisados com os programas GaussSum [82], GaussView [83] e Multiwfn [84], nos quais foram extraídos o espectro UV/Vis, os orbitais e a densidade de estados (DOS). Para a DOS, o método Hirshfeld [85] foi aplicado para atribuir contribuições de átomos na formação de orbitais moleculares.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Simulações moleculares

A Figura 3 mostra os espectros de absorção TD-DFT UV/Vis dos ácidos graxos solvatados em n-hexano. As moléculas de ácido palmítico e esteárico exibem um padrão muito semelhante, com dois picos característicos. O primeiro pico é mais intenso e está centrado em torno de 143nm, enquanto o segundo pico é aproximadamente sete vezes menor e está localizado em torno de 170nm, com um pequeno ombro próximo ao pico mais intenso em aproximadamente 154nm. No caso do ácido palmítico, o pico mais intenso se deve principalmente à contribuição da transição eletrônica HOMO (H)-3  $\rightarrow$  LUMO (L)+3. Aqui, HOMO (H) significa Highest

Figura 3: Espectro UV/Vis TD-DFT para as moléculas de ácidos graxos. As transições eletrônicas com a força de oscilador mais forte são mostradas para cada pico de absorção.



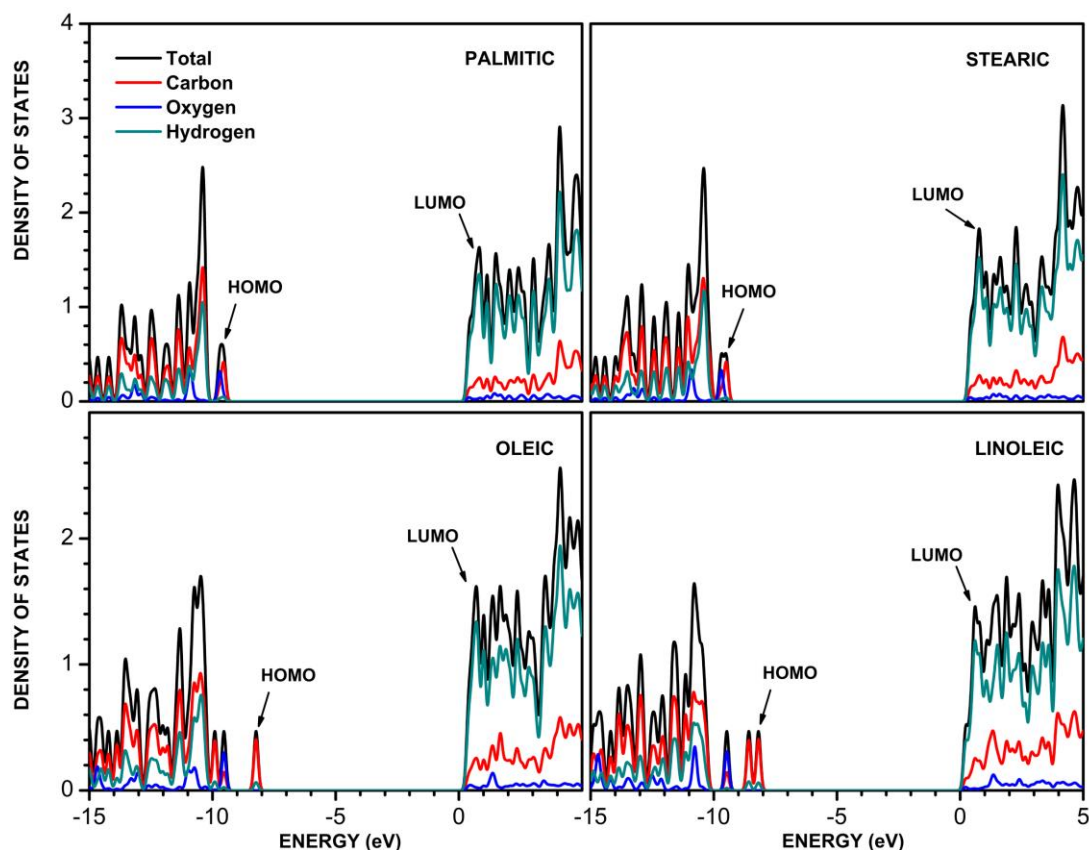
Fonte: Bruno P. Silva, 2024.

Occupied Molecular Orbital (Orbital molecular ocupado mais alto), que é o orbital de energia mais alta contendo elétrons, enquanto LUMO (L) significa Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital molecular desocupado mais baixo). O estado H-3 está localizado ao redor dos átomos de carbono no meio da porção não polar da molécula de ácido palmítico, composto principalmente de orbitais 2p, enquanto o estado L+3 está localizado aproximadamente na mesma região, mas com alguma contribuição de orbitais 2s. Por outro lado, o pico menos intenso surge principalmente da transição H-1  $\rightarrow$  L. O estado H-1 é significativamente localizado na região polar da molécula de ácido palmítico (grupo carboxila), mas também com contribuições relacionadas à hibridização de orbitais 2s e 2p dos átomos de carbono no lado não polar. O estado L é mais concentrado no grupo carboxila. O máximo de absorção UV/Vis na molécula de ácido esteárico resultam das mesmas contribuições observadas no ácido palmítico, exceto pelo pico mais intenso, que se deve principalmente à transição H-5  $\rightarrow$  L+3. Isso era esperado, já que a única diferença entre as duas moléculas é o tamanho maior da região não polar do ácido esteárico.

Para os ácidos oleico e linoleico, o espectro UV/Vis apresenta características distintas em comparação com os outros dois ácidos graxos saturados. No caso do ácido oleico, há uma banda de absorção relativamente plana e menos intensa entre 120 e 160nm, originada principalmente da transição H  $\rightarrow$  L+22 em 153nm. Esses orbitais estão fortemente localizados no vértice central da molécula, onde a ligação dupla cis C=C está localizada, indicando uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Em torno de 175nm, há um pico mais intenso, principalmente devido à transição H  $\rightarrow$  L+17, com o orbital L+17 também fortemente localizado em torno da ligação C=C. Além disso, há um pequeno pico próximo a 200nm, que é muito menos intenso do que as outras bandas de absorção calculadas. O ácido linoleico, por outro lado, tem dois picos de absorção UV/Vis localizados: um menos intenso em torno de 162nm e um mais intenso próximo a 189nm. O pico em torno de 162nm tem contribuições significativas da transição H-1  $\rightarrow$  L+20, enquanto o pico em 189nm se deve principalmente a H  $\rightarrow$  L+10. Todos esses orbitais estão localizados em torno das duas ligações duplas cis C=C no ácido linoleico, exibindo características  $\pi \rightarrow \pi^*$  com contribuições insignificantes do grupo carboxila.

A densidade eletrônica de estados por átomo prevista pelos cálculos TD-DFT é apresentada na Figura 4. Pode-se observar que as estruturas eletrônicas dos

Figura 4: Densidade parcial de estados (PDOS) TD-DFT para as moléculas de ácidos graxos utilizando o método de Hirshfeld.

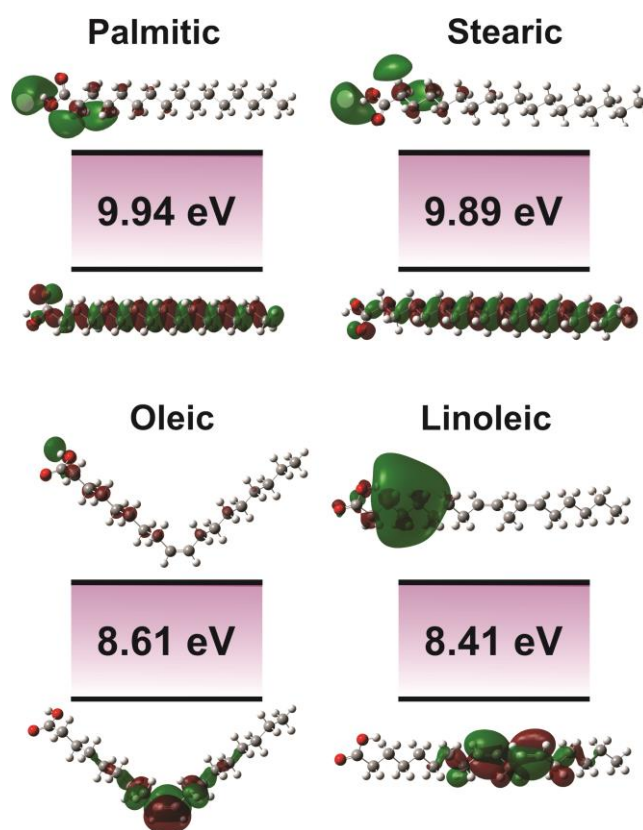


Fonte: Bruno P. Silva, 2024.

ácidos palmítico e esteárico são semelhantes, com os estados ocupados sendo dominados por contribuições de átomos de carbono e hidrogênio, ambos com importância quase igual, enquanto os estados desocupados têm contribuições significativas de átomos de hidrogênio. Nos ácidos palmítico e esteárico, o HOMO não tem uma lacuna de energia significativa que o separa dos outros estados ocupados. O ácido oleico, por outro lado, apresenta uma lacuna de energia notável entre o HOMO e os orbitais de energia mais baixa, com uma contribuição significativa dos orbitais  $2p$  do carbono. Esse isolamento do pico da densidade de estados para o HOMO se deve à sua localização em torno da ligação dupla  $C=C$ . O orbital H-1, no entanto, tem uma forte contribuição do oxigênio, indicando um estado localizado na parte polar da molécula. O ácido linoleico, com duas ligações duplas  $C=C$ , apresenta dois picos de densidade de estados bem espaçados, correspondentes aos orbitais HOMO e HOMO-1, que resultam de diferentes combinações lineares de orbitais  $2p$  dos átomos de carbono envolvidos nas duas

ligações C=C. Em uma energia mais baixa, um terceiro pico de densidade de estados está associado ao estado HOMO-2, localizado no grupo carboxila. Os estados desocupados, tanto para o ácido oleico quanto para o linoleico, não apresentam um grau significativo de localização em torno das ligações C=C. Em vez disso, eles têm contribuições mais substanciais dos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono que formam ligações simples entre si.

Figura 5: Orbitais moleculares HOMO e LUMO e intervalos de banda HOMO-LUMO para as moléculas dos ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico calculados com TD-DFT.



Fonte: Bruno P. Silva, 2024.

Por fim, a Figura 5 detalha as transições HOMO-LUMO. Ela revela que as moléculas de ácidos graxos com ligações duplas entre os átomos de carbono apresentam uma lacuna de energia menor. Isso ocorre porque os elétrons  $\pi$  são menos ligados em comparação com os elétrons  $\sigma$  devido à menor sobreposição orbital efetiva. Como resultado, a energia necessária para a excitação em sistemas com elétrons  $\pi$  é normalmente menor. Os intervalos de energia HOMO-LUMO

calculados, em ordem crescente, são 8,41eV para o ácido linoleico, 8,61eV para o ácido oleico, 9,89eV para o ácido esteárico e 9,94eV para o ácido palmítico.

## 3.2 Simulações de cristal

### 3.2.1 Otimização da célula unitária

A otimização da geometria para as células unitárias dos quatro cristais monoclinicos de ácidos graxos usando o funcional GGA-PBE com correção de dispersão apresentou boa concordância com os dados experimentais de difração de raios-x para os parâmetros de rede, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de rede ( $a, b, c$ , volume da célula  $V$ , e ângulo da célula monoclinica  $\beta$ ) das estruturas cristalinas otimizadas para os ácidos graxos usando o formalismo GGA-PBE com correção de dispersão TS e uma energia de corte de 830eV. São também indicados os valores experimentais dos parâmetros de rede. Os desvios  $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta V$ , e  $\Delta \beta$  medem a diferença entre os valores teóricos e experimentais correspondentes. Os comprimentos são medidos em Å, e os volumes em Å<sup>3</sup>, e os ângulos em graus.

#### C16:0 PALMITIC ACID

C. Level	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	V	$\Delta V$	$\beta$	$\Delta \beta$
Exp	35.62		4.95		9.41		1657.97		90.45	
GGA+TS <sub>830eV</sub>	35.56	-0.06	4.82	-0.13	8.90	-0.51	1520.63	-137.35	93.88	+3.44

#### C18:0 STEARIC ACID

C. Level	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	V	$\Delta V$	$\beta$	$\Delta \beta$
Exp	39.99		4.96		9.35		1848.28		95.00	
GGA+TS <sub>830eV</sub>	39.87	-0.12	4.81	-0.15	8.88	-0.47	1686.81	-161.47	98.15	-3.15

#### C18:1 OLEIC ACID

C. Level	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	V	$\Delta V$	$\beta$	$\Delta \beta$
Exp	9.51		4.74		40.60		1830.14		90.00	
GGA+TS <sub>830eV</sub>	9.29	-0.22	4.50	-0.24	40.55	-0.05	1694.73	-135.42	90.63	+0.63

#### C18:2 LINOLEIC ACID

C. Level	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	c	$\Delta c$	V	$\Delta V$	$\beta$	$\Delta \beta$
Exp	42.98		4.63		9.38		1761.03		109.38	
GGA+TS <sub>830eV</sub>	43.08	+0.10	4.59	-0.04	9.60	+0.22	1743.25	-17.78	113.29	+3.91

Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

Em geral, os parâmetros de rede calculados foram menores do que os estimados experimentalmente. Isso se deve ao esquema de correção de dispersão, que

neutraliza a tendência do funcional GGA de subestimar a força das forças interatômicas. Os cristais com a menor variação relativa no volume da célula unitária prevista em comparação com as estruturas medidas foram o ácido linoleico (-1%) e o ácido oleico (-7,4%), enquanto os cristais de ácido palmítico e ácido esteárico apresentaram os maiores desvios, -8,3% e -8,7%, respectivamente. Quanto à estimativa do ângulo  $\beta$ , ela foi mais precisa para o ácido oleico (+0,7%), seguida pelo ácido esteárico (-3,3%), ácido linoleico (+3,6%) e ácido palmítico (+3,8%).

O parâmetro de rede  $a$  corresponde à direção do comprimento mais longo de cada molécula de ácido graxo para os sistemas de ácido palmítico, esteárico e linoleico. No caso do ácido oleico, o mesmo ocorre com o parâmetro  $c$ . Observa-se que as simulações DFT conseguiram prever valores muito próximos para esses comprimentos, com erros que variam de -0,12% (ácido oleico) a +0,3% (ácido esteárico). As maiores discrepâncias são encontradas no parâmetro de rede  $c$  para o ácido palmítico (-5,4%),  $b$  para o cristal de ácido oleico (-5%) e  $c$  para o ácido esteárico (-5%). Vale ressaltar que, se compararmos, por exemplo, os resultados estruturais do cristal de ácido palmítico obtidos aqui com os resultados encontrados anteriormente por Santos et al. [30], que empregaram o funcional de correlação de troca de Aproximação de Densidade Local (LDA) em sua simulação, há uma melhoria significativa com a implementação de um funcional GGA com correção de dispersão, já que o funcional LDA tende a superestimar as interações entre os átomos, reduzindo significativamente os tamanhos dos parâmetros de rede em relação às medidas experimentais.

Em três dos cristais de ácidos graxos estudados, as ligações de hidrogênio envolvendo os átomos do grupo COOH, C1-O1-H1...O2, podem ser estimadas experimentalmente (somente a estrutura experimental do cristal de ácido linoleico não apresenta as posições dos átomos de hidrogênio). Nos cristais de ácido palmítico, esteárico e oleico, os comprimentos de ligação de hidrogênio são 1,51 Å, 1,67 Å e 1,77 Å, respectivamente. Em contraste, para todos os cristais (incluindo o ácido linoleico), as simulações DFT resultaram em quase o mesmo comprimento de ligação de hidrogênio, em torno de 1,53 Å, com variação muito pequena.

Considerando a geometria de cada molécula individual dentro da célula unitária, há um bom nível de concordância entre as simulações e os dados experimentais com relação aos comprimentos de ligação C-C, ângulos entre

ligações químicas C-C adjacentes e ângulos de torção C-C-C-C. No caso do ácido palmítico, o valor médio experimental para o comprimento da ligação C-C,  $l_{CC}$ , é de 1,51 Å, enquanto o valor calculado usando DFT é de 1,53 Å (um desvio de apenas 1,3%). Para as ligações C-H, por outro lado, a média experimental de  $l_{CH}$  é de 1,017 Å, enquanto o valor calculado com a simulação é de 1,102 Å (8% maior). O ângulo C-C-C,  $\theta_{CCC}$ , tem uma média experimental de 114,6° e um valor teórico de 113,7°. O valor absoluto médio do ângulo de torção C-C-C-C,  $\tau_{CCCC}$ , é 178,7° nos dados de difração de raios X e 178,5° de acordo com as simulações DFT. Para o ácido esteárico, temos os seguintes valores médios experimentais (teóricos):  $l_{CC} = 1,53$  Å (1,53 Å),  $l_{CH} = 1,10$  Å (1,10 Å),  $\theta_{CCC} = 113,0^\circ$  (113,7°),  $\tau_{CCCC} = 179,0^\circ$  (178,7°). Para o ácido oleico:  $l_{CC} = 1,53$  Å (1,53 Å),  $l_{CH} = 1,14$  (1,10 Å),  $\theta_{CCC} = 113,1^\circ$  (115,4°),  $\tau_{CCCC} = 158^\circ$  (159°). E, finalmente, para o ácido linoleico:  $l_{CH} = 1,53$  Å (1,53 Å),  $l_{CH} = 1,10$  Å (1,10 Å),  $\theta_{CCC} = 113,0^\circ$  (113,7°),  $\tau_{CCCC} = 179^\circ$  (178,7°). A maior diferença entre os valores teóricos e experimentais no comprimento da ligação C=O no grupo carboxila foi observada para o ácido linoleico (0,08 Å maior no cálculo DFT), seguido pelo ácido esteárico (0,03 Å). Para o comprimento da ligação cis C=C do ácido oleico, a medida experimental é 0,05 Å (3,6%) maior do que o valor teórico, enquanto para o ácido linoleico o comprimento médio das ligações cis C=C é 0,02 Å (1,5%) maior de acordo com a previsão teórica em comparação com o valor obtido no experimento.

### 3.2.2 Estrutura eletrônica

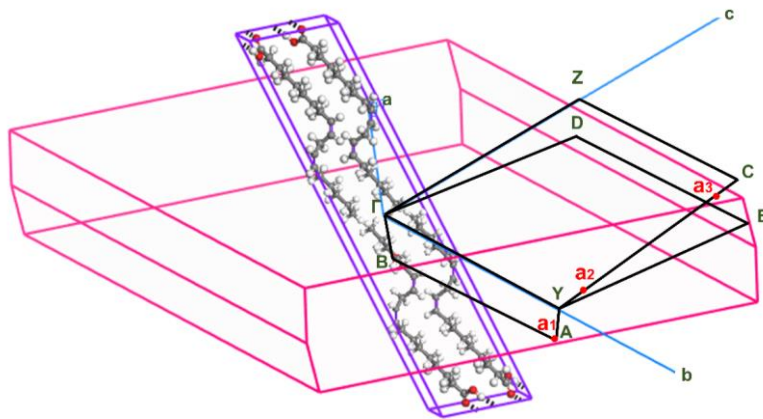
Em um sólido, a estrutura da banda eletrônica descreve as faixas de energia permitidas para seus elétrons. As funções de onda eletrônica em um potencial periódico podem ser completamente caracterizadas dentro de uma célula primitiva no espaço recíproco conhecido como a primeira zona de Brillouin. A plotagem da energia de um elétron como função de seu vetor de onda (que se encontra dentro da primeira zona de Brillouin) resulta em uma estrutura de banda da qual as propriedades elétricas e ópticas do material podem ser derivadas. Os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin são essenciais para a compreensão da estrutura de banda de um sólido, pois correspondem a posições no espaço recíproco



que permanecem invariantes sob as operações de simetria do grupo de pontos do cristal. Esses pontos geralmente estão relacionados a características significativas, como lacunas de banda (faixas de energia em que não podem existir estados de elétrons) e cruzamentos de banda (em que duas bandas de energia se cruzam). Ao traçar a estrutura da banda, os níveis de energia são geralmente tomados ao longo de linhas que conectam pontos de alta simetria na zona de Brillouin.

A Figura 6 mostra a primeira zona de Brillouin (FBZ) para o cristal de ácido linoleico, destacando os pontos de alta simetria escolhidos para representar a estrutura de banda Kohn-Sham calculada a partir das simulações DFT (coordenadas fracionárias na célula unitária primitiva do espaço recíproco):  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $Y(0,0,5,0)$ ,  $C(0,0,5,0,5)$ ,  $Z(0,0,0,5)$ ,  $D(-0,5,0,0,5)$ ,  $E(-0,5,0,5,0,5)$ ,  $A(-0,5,0,5,0)$ , e  $B(-0,5,0,0)$ . Como os outros ácidos graxos compartilham a mesma simetria de cristal, seus pontos de alta simetria FBZ são os mesmos. É importante observar que a estrutura

Figura 6: Primeira zona de Brillouin do cristal de ácido linoleico. São indicados os pontos de alta simetria e os caminhos selecionados da estrutura de bandas (os outros três cristais têm os mesmos pontos de alta simetria FBZ).



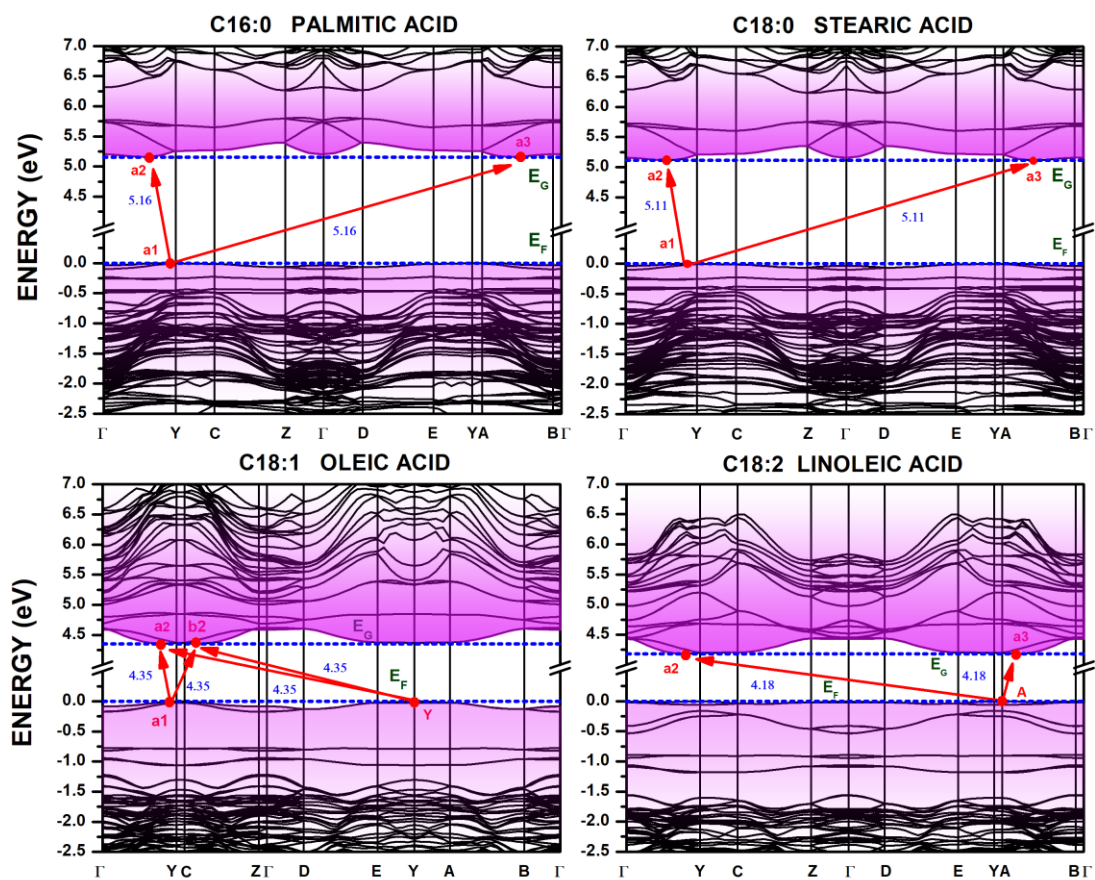
Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

de banda de Kohn-Sham está relacionada à estrutura de banda real de um sólido, mas é diferente dela, pois não inclui todos os efeitos de correlação de elétrons. A estrutura de banda real representa os verdadeiros níveis de energia dos elétrons em um sólido. A estrutura de banda de Kohn-Sham subestima frequentemente o intervalo de banda em comparação com a estrutura de banda real porque não inclui alguns efeitos de correlação de elétrons [86-88]. Para obter uma estrutura de banda

mais precisa e mais próxima da real, os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos, como a aproximação GW [89], são usados com frequência, embora sejam computacionalmente muito caros à medida que o número de elétrons aumenta.

A Figura 7 mostra as estruturas de banda de Kohn-Sham obtidas para os quatro cristais de ácidos graxos perto da lacuna principal entre as bandas de valência e de condução. Começando pelo canto superior esquerdo, temos as

Figura 7: Estruturas de banda de Kohn-Sham para os cristais de ácidos graxos. Os principais intervalos de banda (em eV) são indicados por setas vermelhas.



Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

bandas eletrônicas do cristal de ácido palmítico, que revelam uma lacuna indireta mínima de 5,16eV entre o ponto  $a_1$  no topo da banda de valência (localizado ao longo do segmento que passa pelos pontos Y e  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, mais próximo do ponto Y) e os pontos  $a_2$  (localizado aproximadamente dois terços ao longo do segmento  $\Gamma Y$ ) e  $a_3$  (ao longo de AB). Tanto a banda de valência superior quanto a banda de condução inferior são bastante planas, indicando que o cristal de ácido palmítico tem elétrons com grandes massas efetivas e, portanto, deve ter

características isolantes. O cristal de ácido esteárico (canto superior direito da Figura 6) apresenta bandas electrónicas muito semelhantes, exibindo também duas lacunas indiretas de 5,11eV entre os pontos  $a_1$  no topo da banda de valência e  $a_2$  e  $a_3$  na base da banda de condução, ambos localizados nos mesmos segmentos observados para os pontos  $a_1$ ,  $a_2$ , e  $a_3$  para o ácido palmítico.

O cristal de ácido oleico apresenta um gap indireto de 4,35eV, correspondente à diferença de energia entre os pontos  $a_1$  e Y na banda de valência e os pontos  $a_2$  (localizado ao longo do segmento  $\Gamma Y$ ) e  $b_2$  (ao longo da CZ) na banda de condução. A dispersão das bandas de valência e de condução mais próximas do gap é ligeiramente maior do que a observada no caso dos cristais de ácido palmítico e esteárico, mas ainda sugere que os portadores de carga no ácido oleico não podem se mover facilmente através do cristal. Por último, o ácido linoleico tem um gap direto mínimo de 4,18eV (o menor dos gaps calculados para estes sistemas) envolvendo o ponto A na banda de valência e os pontos  $a_2$  e  $a_3$  (ao longo do segmento AB) na banda de condução, com as bandas de valência perto do gap a exibirem um pequeno grau de dispersão (especialmente em torno do ponto  $\Gamma$ ).

Nas Figuras 8 e 9, apresentamos a densidade de estados (DOS) associada aos estados eletrónicos dos cristais de ácidos graxos, considerando as contribuições de cada átomo por tipo de orbital. Os cristais dos ácidos palmítico e esteárico (Figura 8), como seria de esperar, apresentam características muito semelhantes, uma vez que a principal diferença entre as duas moléculas é apenas a adição de dois átomos de carbono e dois átomos de hidrogénio na sua estrutura, o que apenas aumenta as intensidades das DOS correspondentes a estes dois tipos de átomos, sem alterar o seu perfil global. Para ambos os cristais, observam-se contribuições em torno de -20,7 e -18,5eV, correspondentes a máximos na densidade eletrónica relacionados com os estados O  $2s$  e C  $2s$ . Entretanto, a parte superior da banda de valência (entre -5 e 0eV) apresenta contribuições dominantes das orbitais C  $2p$  (com pico a -1,2eV) e contribuições menores das orbitais H  $1s$  (com pico a -1,2eV) e O  $2p$  (com pico a -0,5eV). A parte inferior da banda de condução (estados entre 5 e 6eV) deriva principalmente das orbitais C  $2p$  (máximo a

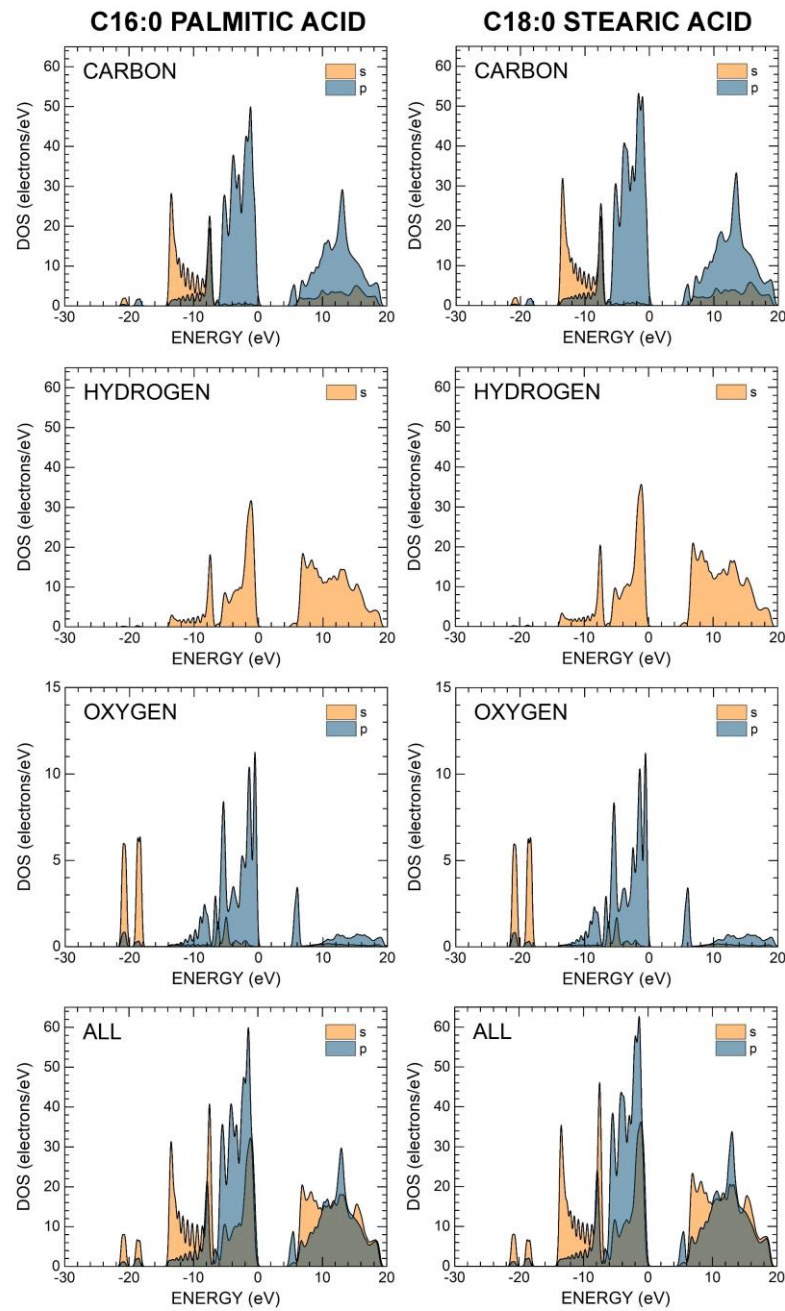
5,6eV) e O  $2p$  (máximo a 5,9eV), enquanto os estados acima de 6,2eV apresentam contribuições significativas dos estados H  $1s$ .

Na Figura 9, o cristal de ácido oleico apresenta, no topo da sua banda de valência, um pico característico na sua DOS a -0,1eV correspondente aos estados  $2p$  dos átomos de carbono envolvidos na ligação cis C9'=C10', enquanto na parte inferior da banda de condução, existe um máximo na densidade eletrônica a 5,4eV relacionado com os orbitais O  $2p$  e outro pico a 5,5eV devido aos estados C  $2p$ . Há também uma contribuição significativa dos estados C  $2p$  da ligação dupla em torno de 6eV, enquanto os estados H  $1s$  são notáveis pela formação de bandas entre -3,1 e -1,3eV e acima de 5,4eV. O cristal de ácido linoleico exibe um DOS máximos no topo da banda de valência, criado pelas contribuições dos estados C  $2p$  dos átomos de carbono das suas duas ligações duplas cis (C9'=C10', C12'=C13') a -0,7eV e dois picos de alta densidade na banda de condução a 4,7 e 5,6eV. As orbitais O  $2p$  são relevantes na formação de bandas entre -2 e -0,6eV, mas contribuem pouco para os estados de baixa energia da banda de condução do cristal.

As estimativas de carga de Mulliken e Hirshfeld são normalmente utilizadas em química computacional para estimar a distribuição da densidade eletrônica em uma molécula, fornecendo informações sobre cargas parciais em átomos. As cargas de Mulliken são derivadas da teoria das orbitais moleculares e envolvem a repartição da densidade eletrônica igualmente entre átomos ligados com base na população de sobreposição [90]. Embora este método seja simples e pouco dispendioso do ponto de vista computacional, é muito sensível à escolha do conjunto de bases e pode produzir cargas irrealistas, especialmente para conjuntos de bases grandes ou difusas. Por outro lado, as cargas de Hirshfeld, também conhecidas como cargas de stockholder, são calculadas comparando a densidade eletrônica de uma molécula com a densidade eletrônica de átomos isolados que não interagem [85].

Este método oferece uma distribuição de cargas mais estável e fisicamente significativa, uma vez que tem em conta a densidade de elétrons no

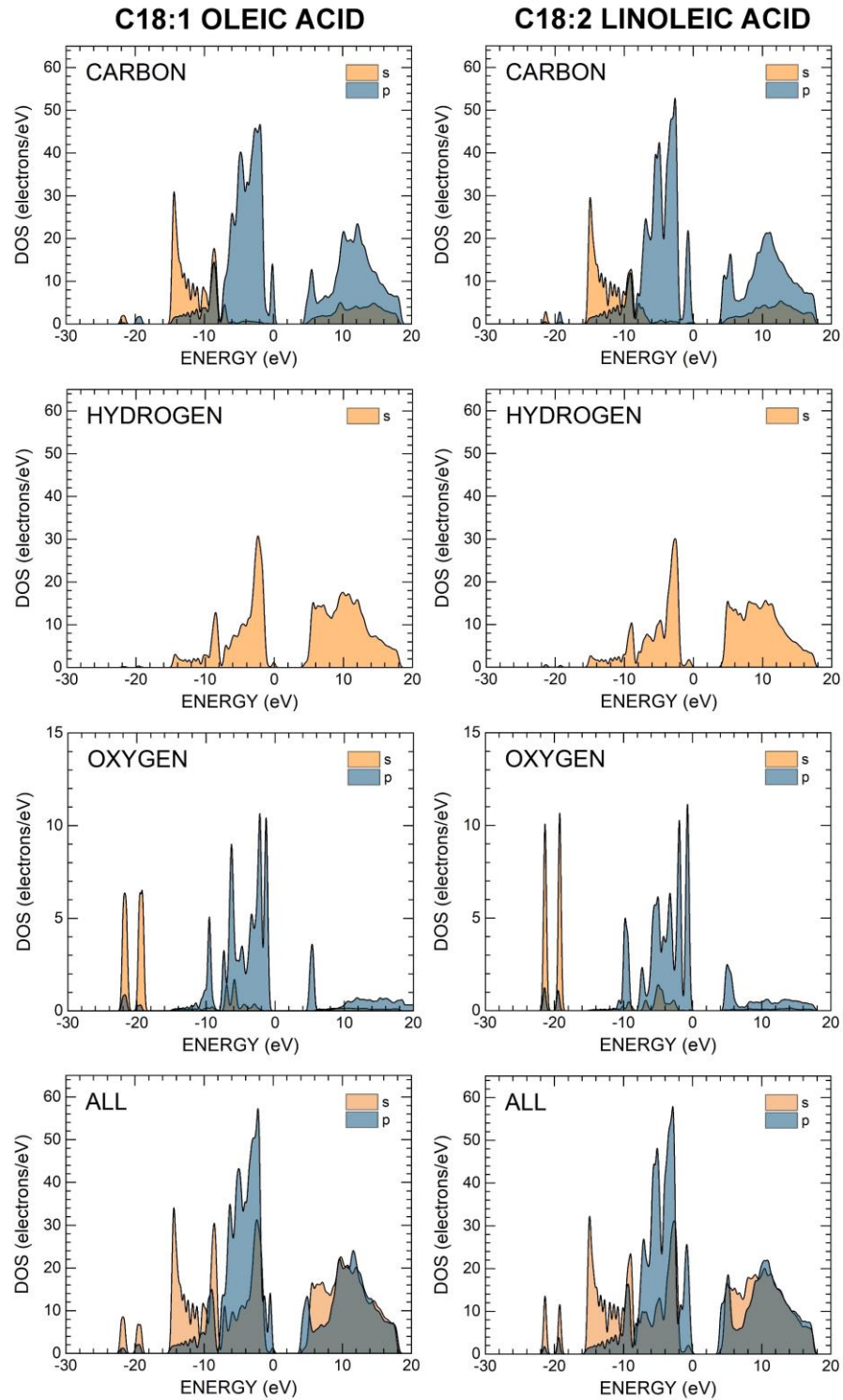
Figura 8: Densidade de estados parcial de elétrons (PDOS) para os cristais de ácido palmítico e esteárico. São indicadas as contribuições por átomo e por orbital.



Fonte: Bruno P. Silva, 2024.



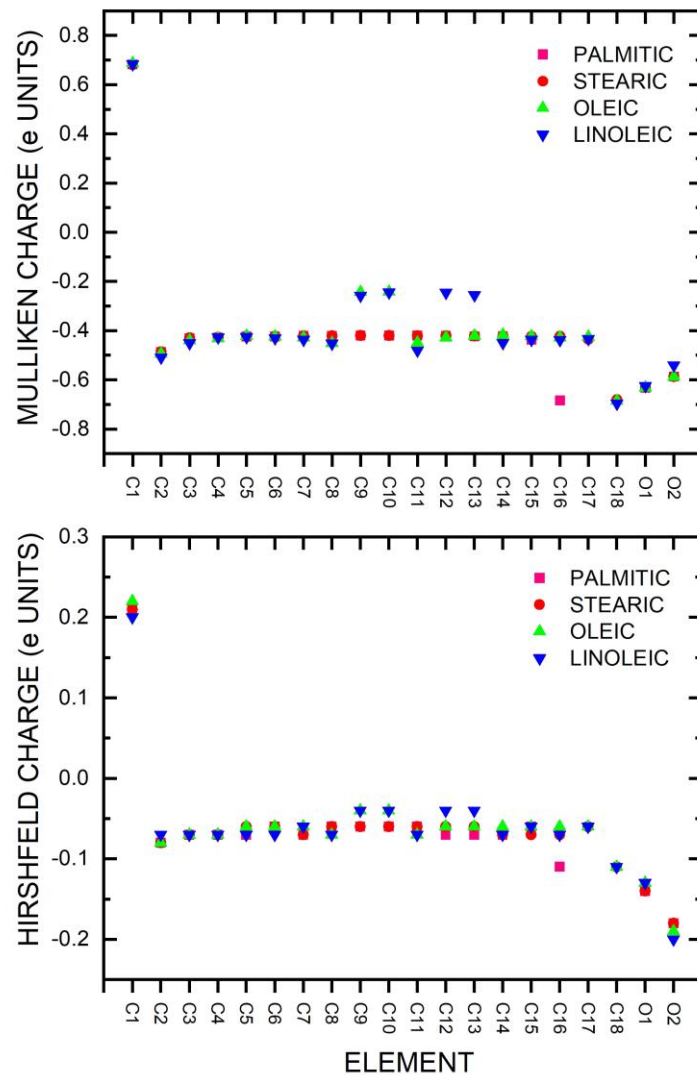
Figura 9: Densidade de estados parcial eletrônica (PDOS) para os cristais de ácido oleico e linoleico. São indicadas as contribuições de cada átomo e de cada orbital.



Fonte: Bruno P. Silva, 2024.

espaço real. No entanto, é mais exigente do ponto de vista computacional do que as cargas de Mulliken. As cargas de Hirshfeld fornecem geralmente resultados mais confiáveis e consistentes em diferentes métodos computacionais [91], enquanto as cargas de Mulliken são frequentemente criticadas pela sua dependência do conjunto de bases e podem por vezes conduzir a distribuições de cargas menos precisas. Os resultados das cargas de Mulliken e de Hirshfeld obtidos para os cristais de ácidos graxos são apresentados na Figura 10, considerando apenas os átomos pesados (carbono e oxigênio).

Figura 10: Cargas de Mulliken e Hirshfeld para os átomos não- hidrogenados nos cristais moleculares de ácidos graxos.



Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024

Para a análise da população de Mulliken, existe uma tendência para sobrestimar a magnitude ou o valor absoluto das cargas atômicas em comparação com os valores de Hirshfeld, como se pode observar na Figura 10, que apresenta as cargas elétricas estimadas dos átomos de carbono e oxigênio nos cristais de ácidos graxos. Considerando as estruturas dos ácidos palmítico e esteárico, a maioria dos átomos de carbono tem cargas de Mulliken próximas de  $-0.42e$  ( $e$  é a carga fundamental), com exceção dos átomos de carbono próximos das extremidades de cada molécula. Em particular, C1 (carbono do grupo carboxila) tem uma carga positiva de  $+0.68e$ , enquanto o carbono terminal C16 no ácido palmítico (C18 no ácido esteárico) tem uma carga de  $-0.68e$  ( $-0.68e$ ). Os átomos de oxigênio O1 e O2 em ambas as moléculas têm cargas de  $-0.63e$  e  $-0.59e$ , respectivamente. Nos cristais de ácido oleico e linoleico, os valores de carga Mulliken nas extremidades e na estrutura de carbono das respectivas moléculas são muito semelhantes, com variações significativas nos carbonos com ligações covalentes duplas, C9 e C10 (cerca de  $-0.25e$ ), e C12 e C13 (apenas no ácido linoleico, com uma carga de cerca de  $-0.25e$ ). As cargas de Hirshfeld para os átomos C1 e C16 (ácido palmítico) /C18 (outros ácidos graxos) são praticamente invariáveis entre os diferentes cristais, em torno de  $0.21e$  para C1 e  $-0.11e$  para C16/C18, enquanto os oxigênios O1 e O2 apresentam cargas em torno de  $-0.13e$  e  $-0.19e$ , respectivamente, e na estrutura de carbono têm cargas de Hirshfeld que variam de  $-0.06e$  a  $-0.07e$ . Os carbonos envolvidos nas ligações duplas nos ácidos oleico e linoleico têm cargas de Hirshfeld de cerca de  $-0.04e$ . Os átomos de hidrogênio (não mostrados na Figura 10) têm cargas Mulliken (Hirshfeld) que variam entre  $+0.21e$  e  $+0.27e$  ( $0.03e$  e  $0.045e$ ).

### 3.2.3 Propriedades ópticas

A partir da estrutura de bandas de Kohn-Sham, é possível determinar várias propriedades ópticas associadas à interação da luz com os elétrons em um cristal. Estas propriedades têm como ponto de partida a função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ . A parte real de  $\varepsilon(\omega)$ ,  $\varepsilon_1(\omega)$ , fornece informação sobre as propriedades de polarização e refração do sólido, enquanto a parte imaginária  $\varepsilon_2(\omega)$  está relacionada com os mecanismos de perda de energia, tais como transições



interbandas, absorção de portadores livres e interações fônicas. Pode-se avaliar  $\varepsilon_2(\omega)$  a partir de:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k},v,c} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega), \quad (1)$$

em que  $\Omega$  é o volume da célula unitária do cristal,  $\Psi_{\mathbf{k}}^v$  e  $\Psi_{\mathbf{k}}^c$  ( $E_{\mathbf{k}}^v$  e  $E_{\mathbf{k}}^c$ ) são as orbitais de Kohn-Sham (energias próprias) no vetor de onda  $\mathbf{k}$  para as bandas de valência  $v$  e de condução  $c$ , respetivamente, e  $\mathbf{u}$  é o vetor de polarização do campo elétrico incidente. A partir de  $\varepsilon_2(\omega)$ , a parte real da função dielétrica complexa pode ser determinada utilizando a relação de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2)$$

Aqui,  $\mathcal{P}$  é o valor principal da integral no plano complexo. Usando  $\varepsilon_1(\omega)$  e  $\varepsilon_2(\omega)$ , o índice de refração complexo  $n(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega)$  pode ser obtido através da relação:

$$[n(\omega)]^2 = \varepsilon(\omega). \quad (3)$$

E o coeficiente de absorção óptica é dado por:

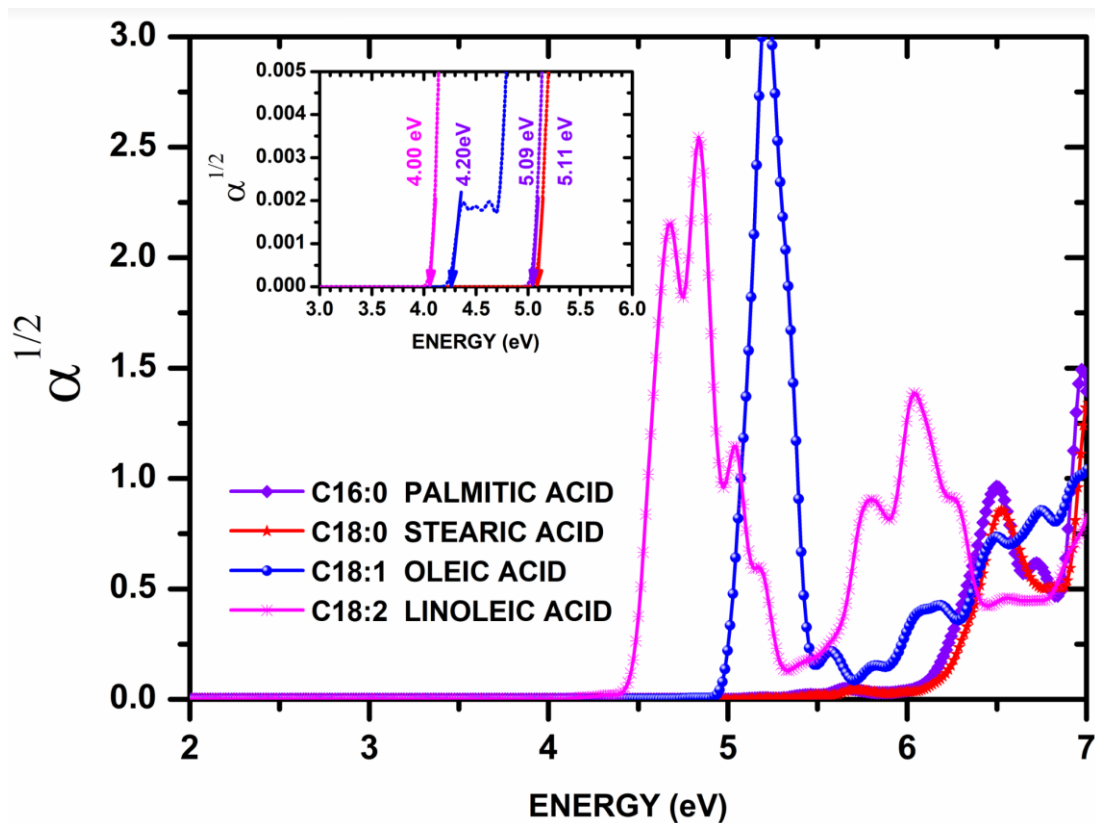
$$\alpha(\omega) = \frac{2n_2(\omega)\omega}{c}. \quad (4)$$

No caso de uma amostra policristalina, as propriedades ópticas são determinadas pela média das propriedades considerando diferentes planos de polarização da radiação incidente. Para cristais de band gap indireto, como os cristais de ácidos graxos conforme os cálculos DFT realizados neste trabalho, o início da absorção óptica  $\alpha(\omega)$  é proporcional ao quadrado da energia do fóton incidente  $\hbar\omega$  [92]:

$$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \pm E_{\text{fônons}})^2, \quad (5)$$

onde  $E_g$  é o intervalo de banda do material e  $E_{f\acute{o}non}$  é a energia do fônon envolvido no processo de absorção. Assim, a raiz quadrada do coeficiente  $\alpha(\omega)$  é uma função linear da energia do fóton  $\hbar\omega$ , o que permite estimar o  $E_g$  para um material de band gap indireto.

Figura 11: Raiz quadrada da absorção óptica (unidades arbitrárias) em função da energia do fóton calculada ao nível de aproximação GGA+TS830eV para os cristais de ácidos graxos monoclinicos. Foi considerada a luz incidente numa amostra policristalina.

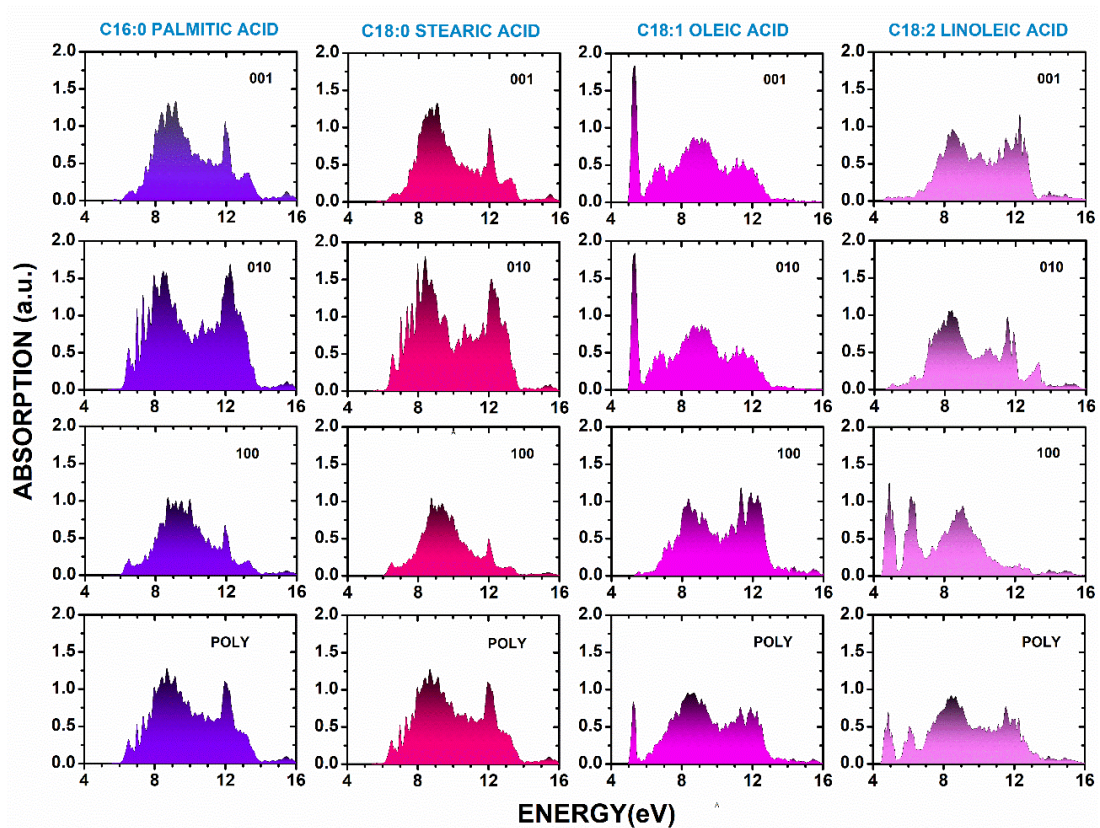


Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

A Figura 11 mostra os resultados obtidos conforme as simulações DFT para  $[\alpha(\omega)]^{1/2}$  considerando amostras policristalinas de cristais de ácidos graxos. Pode ser visto na figura que a absorção óptica começa em torno de 4,00eV para o ácido linoleico e 4,20eV para o ácido oleico, enquanto os cristais de ácido palmítico e esteárico têm seus inícios de absorção próximos a 5,10eV, segundo os gaps de Kohn-Sham estimados para cada sistema. A absorção óptica do ácido linoleico atinge dois máximos a 4,73eV e 4,88eV, caindo rapidamente para um mínimo a

5,24eV, e depois aumentando até atingir um máximo a 6,11eV. O ácido oleico, por outro lado, apresenta um pico de absorção muito intenso e concentrado a 5,25eV, que diminui rapidamente para um mínimo a uma energia de 5,50eV. Os cristais de ácido palmítico e esteárico, como esperado, têm espectros de absorção muito semelhantes, com baixa absorção entre 5,1 e 6,1eV e um pico de absorção em torno de 6,5eV.

Figura 12: Espectros de absorção óptica calculados ao nível de aproximação GGA+TS 830eV para os cristais de ácidos graxos monoclônicos considerando luz polarizada incidente ao longo dos planos cristalinos 001, 010 e 100, e luz incidente numa amostra policristalina (POLY).



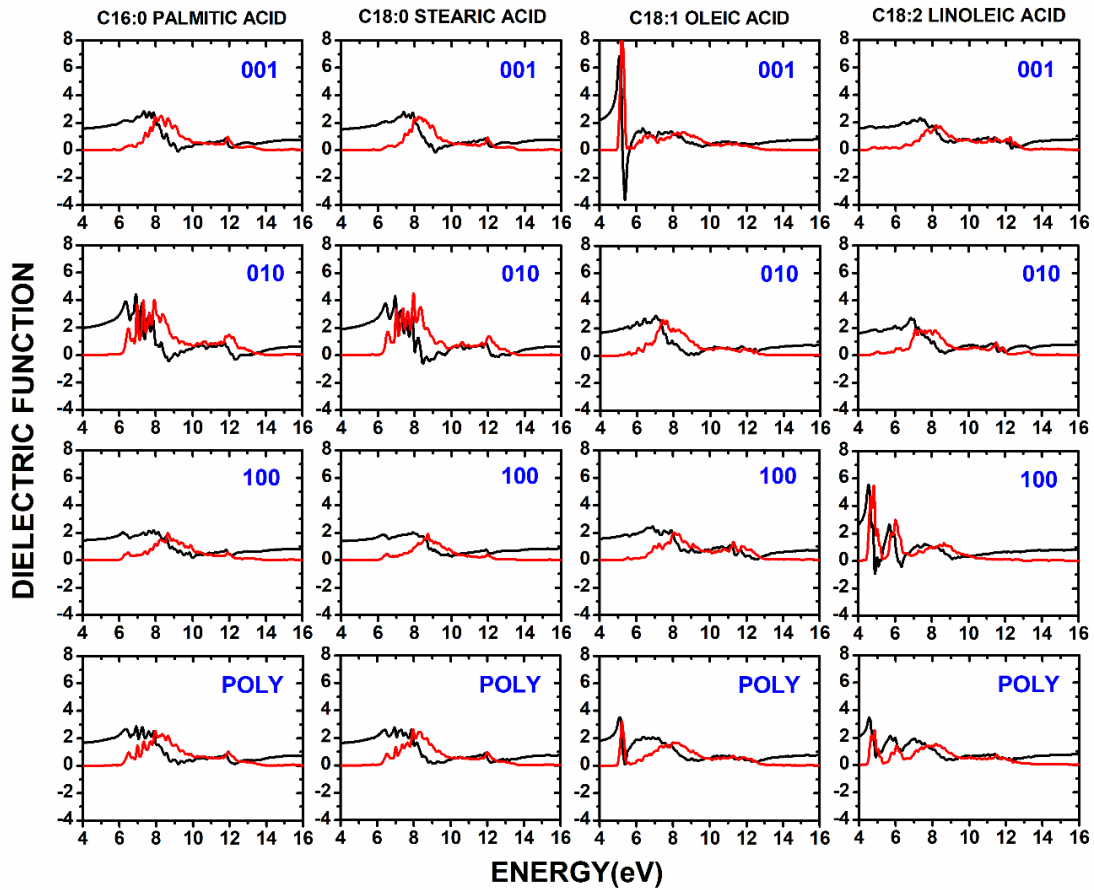
Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

Os resultados das simulações de absorção óptica para diferentes configurações de polarização da luz incidente sobre os cristais de ácidos graxos podem ser observados na Figura 12. A faixa de energia considerada nos cálculos varia de zero a 16 eV. Os planos de polarização foram alinhados com os planos

cristalinos 001, 010 e 100. A anisotropia óptica dos diferentes cristais é claramente perceptível à medida que o plano de polarização da luz é modificado. No caso dos cristais de ácido palmítico e ácido esteárico, que exibem um comportamento semelhante, nota-se que a intensidade de absorção integrada para a polarização 100 é menos intensa em comparação com as polarizações 001 e 010. Por outro lado, o ácido oleico e o ácido linoleico apresentam estruturas distintas de picos localizados entre as energias de 4 e 8 eV. No ácido oleico, para os casos 001 e 010, há um pico de alta intensidade em torno de 5,3eV, que não aparece para a polarização 100, enquanto o ácido linoleico tem dois picos de absorção pronunciados em 4,8 e 6,1 eV, mas apenas quando a luz incidente é polarizada ao longo do plano 100.

As partes real e imaginária da função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  obtidas a partir dos cálculos DFT são apresentadas na Figura 13 para diferentes planos de polarização da radiação eletromagnética incidente e para o caso de uma amostra policristalina. Uma vez que a parte imaginária de  $\epsilon(\omega)$  está diretamente relacionada com a absorção óptica (ver Eqs. (3) e (4)), a discussão aqui apresentada será centrada nos resultados para a parte real de  $\epsilon(\omega)$ ,  $\epsilon_1(\omega)$ . Os cristais de ácido palmítico e de ácido esteárico apresentam um comportamento muito semelhante no que respeita à função dielétrica, com  $\epsilon_1(\omega)$ . a mostrar uma clara anisotropia quando se compara o caso de luz incidente polarizada ao longo de diferentes planos cristalinos. Para  $\omega=0$ , no caso do ácido palmítico (ácido esteárico), encontramos  $\epsilon_1(\omega) = 1,44$  (1,41), 1,72 (1,68), 1,34 (1,29) e 1,51 (1,47) considerando, respectivamente, as polarizações 001, 010, 100 e uma amostra policristalina. A parte real da função dielétrica atinge

Figura 13: Função dielétrica complexa calculada para os quatro cristais de ácidos graxos, considerando a luz polarizada incidente ao longo dos planos cristalinos 001, 010 e 100, e a luz incidente numa amostra policristalina (POLY). A curva preta representa a parte real, enquanto a curva vermelha representa a parte imaginária.



Fonte: Liciane L. Ferreira, 2024.

seu máximo em torno de 7,3eV (001), 6,9eV (010, maior valor,  $\epsilon_1 = 4,4$ ) e 7,6eV (100, menor valor,  $\epsilon_1 = 2,14$ ). O cristal de ácido oleico, por outro lado, apresenta  $\epsilon_1(0) = 1,64, 1,49, 1,44$  e 1,52 para as polarizações 001, 010, 100 e o caso policristalino, nesta ordem. Há também uma anisotropia pronunciada em  $\epsilon_1$  para a polarização 001, atingindo um valor máximo de 6,9 para uma energia de 5,1eV e um mínimo de -3,6 para uma energia de 5,4eV. Finalmente, o ácido linoleico apresenta  $\epsilon_1(0) = 1,44$  (001), 1,44 (010), 1,72 (100) e 1,58 (POLY), com maior anisotropia no

caso de radiação incidente polarizada ao longo do plano 100, com  $\varepsilon_1$  máximo igual a 5,6 para uma energia de 4,5eV.

## 4 CONCLUSÃO

Os cálculos TD-DFT dos espectros de absorção UV/Vis e da densidade eletrônica de estados dos ácidos graxos no chocolate revelam características espectrais e propriedades eletrônicas distintas para os compostos analisados. Os ácidos palmítico e esteárico, ambos ácidos graxos saturados, apresentam padrões de absorção semelhantes, com picos intensos em torno de 143nm e picos secundários em torno de 170nm. Estes picos são atribuídos principalmente as transições eletrônicas envolvendo os estados HOMO e LUMO localizados em diferentes regiões moleculares. Em contrapartida, os ácidos oleico e linoleico insaturados apresentam características espectrais únicas devido às suas ligações duplas C=C. O ácido oleico apresenta uma banda de absorção mais larga e menos intensa entre 120 e 160nm, associada a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , enquanto o ácido linoleico apresenta dois picos distintos perto de 160 e 190nm. A densidade eletrônica de estados mostra que os ácidos palmítico e esteárico têm contribuições semelhantes de átomos de carbono e hidrogênio em estados ocupados e não ocupados. No entanto, o ácido oleico apresenta um acentuado gap de energia entre o HOMO e as orbitais de menor energia, enquanto o ácido linoleico apresenta picos estreitamente espaçados correspondentes aos seus estados HOMO e HOMO-1. As lacunas de energia HOMO-LUMO indicam que a presença de ligações duplas diminui a energia de excitação, com os ácidos linoleico e oleico a apresentarem lacunas menores em comparação com os seus homólogos saturados.

Os cálculos DFT para as células unitárias de quatro cristais monoclinicos de ácidos graxos, usando o funcional GGA-PBE com correção de dispersão, demonstraram uma forte correlação com os dados experimentais de difração de raios-x para os parâmetros de rede. Nomeadamente, os ácidos linoleico e oleico apresentaram os menores desvios no volume da célula unitária, com variações de -1% e -7,4%, respectivamente, enquanto os ácidos palmítico e esteárico apresentaram desvios maiores. Os cálculos foram particularmente precisos para o parâmetro de rede correspondente ao eixo molecular mais longo em cada cristal, com erros mínimos observados. Os resultados DFT para os comprimentos das ligações de hidrogênio que envolvem o grupo COOH foram consistentes em todos os cristais, aproximando-se de 1,53 Å. As geometrias moleculares individuais dentro das células unitárias, incluindo os comprimentos das ligações C-C e C-H, os ângulos

de ligação e os ângulos de torção, também mostraram uma boa concordância com os dados experimentais, sendo a maioria dos desvios pouco significativos. Em geral, a implementação do funcional GGA com correção de dispersão representou uma melhoria significativa em relação aos resultados anteriores do LDA.

Considerando as estruturas de bandas eletrônicas de Kohn-Sham para os cristais de ácidos graxos, deve-se destacar que as estruturas de bandas calculadas dos cristais de ácido palmítico e esteárico exibem um comportamento eletrônico semelhante, caracterizado por intervalos de bandas indiretas de 5,16eV e 5,11eV, respectivamente, com bandas de valência e de condução planas, apontando para altas massas efetivas de elétrons e características isolantes. Em contraste, os ácidos oleico e linoleico apresentam intervalos de banda menores, de 4,35eV e 4,18eV, respectivamente, com maior dispersão nas suas bandas eletrônicas, o que sugere uma mobilidade ligeiramente melhorada dos portadores de carga. A análise da densidade de estados (DOS) sublinha ainda mais as semelhanças entre os ácidos palmítico e esteárico, ao mesmo tempo que revela picos distintos para os ácidos oleico e linoleico associados às suas ligações duplas de carbono cis. Além disso, as análises de carga Mulliken e Hirshfeld demonstram variações na distribuição de carga entre os átomos, com as pontas moleculares dos ácidos graxos carregadas negativamente e alguma depleção de carga nas ligações cis dos cristais de ácido oleico e linoleico.

O início simulado da absorção óptica nos cristais de ácidos graxos está estritamente alinhado com as lacunas estimadas de Kohn-Sham, começando em cerca de 4,0eV para o ácido linoleico e 4,2eV para o ácido oleico, enquanto os ácidos palmítico e esteárico mostram inícios de absorção próximos a 5,1eV. O ácido linoleico apresenta múltiplos picos de absorção a 4,7eV, 4,9eV e 6,1eV, com uma queda notável a 5,2eV. O ácido oleico apresenta um pico de absorção concentrado a 5,2eV, que diminui a 5,5eV. Os espectros de absorção óptica dos ácidos palmítico e esteárico são semelhantes, com baixa absorção entre 5,1 e 6,1eV e um pico em torno de 6,5eV. Os resultados também destacam a anisotropia óptica destes cristais, com comportamentos distintos de absorção e função dielétrica observados quando o plano de polarização da luz incidente é alterado. Por exemplo, os ácidos palmítico e esteárico mostram uma absorção menos intensa para a polarização 100 em comparação com as polarizações 001 e 010, enquanto o ácido oleico tem um pico de alta intensidade em torno de 5,3eV para as polarizações 001 e 010, ausente na



polarização 100. O ácido linoleico apresenta dois picos proeminentes a 4,8 e 6,1 eV apenas com polarização 100. O presente trabalho ajuda a elucidar de forma sistemática as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas dos cristais de ácidos graxos no chocolate, contribuindo significativamente para a compreensão do seu comportamento molecular e interações. A representação exata dos parâmetros de rede e dos comprimentos das ligações de hidrogênio sublinha a confiabilidade do funcional GGA-PBE com correção de dispersão, destacando melhorias em relação a métodos anteriores. Adicionalmente, o estudo das propriedades ópticas, incluindo os espectros de absorção e as funções dielétricas, revela uma notável anisotropia óptica e comportamentos de absorção relevantes para potenciais aplicações em dispositivos óticos e eletrônicos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Globe Newswire, **Chocolate Confectionery Global Market Report 2023**, New York, 2023. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2023/06/28/2696487/0/en/Chocolate-Confectionery-Global-Market-Report-2023.html>. Acesso em: 21 maio. 2024.
- [2] PRETE, M. D.; SAMOGGIA, A. Chocolate consumption and purchasing behaviour review: Research issues and insights for future research, **Sustainability**, v. 12, n.14, p. 5586, 11 jul. 2020. <https://doi.org/10.3390/su12145586>.
- [3] HERRERA-ROCHA, F. et al. Omics approaches to understand cocoa processing and chocolate flavor development: A review. **Food Research International**, v. 165, p. 112555, mar. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.112555>.
- [4] SCOLLO, E. et al. UHPLC–MS/MS analysis of cocoa bean proteomes from four different genotypes, **Food Chemistry**, v. 303, p. 125244, jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125244>.
- [5] KALIC, M. et al. Impact of different sugar and cocoa powder particle sizes on crystallization of fat used for the production of confectionery products. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 12, p. e13848, 25 nov. 2018. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13848>.
- [6] CHAISERI, S.; DIMICK, P. S. Lipid and hardness characteristics of cocoa butters from different geographic regions, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 12, p. 1771–1776, dez. 1989. <https://doi.org/10.1007/BF02660745>.
- [7] E. OSTROWSKA-LIGEZA, A. Marzec, A. Górską, M. Wirkowska-Wojdyła, J. Bryś, A. Rejch, K. Czarkowska, **A comparative study of thermal and textural properties of milk, white and dark chocolates**, *Thermochim Acta* 671 (2019) 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.005>.
- [8] TORRES-MORENO, M. et al. Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. **Food Chemistry**, v. 166, p. 125–132, jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.141>.
- [9] MELO, C. W. B. DE et al. Chemical composition and fatty acids profile of chocolates produced with different cocoa (*Theobroma cacao* L.) cultivars, **Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 326–333, jun. 2020. <https://doi.org/10.1590/fst.43018>.
- [10] MARIA PATRIZIA CARRIERI; VINSON, J.A. Cocoa and Chocolate: Chemistry, Biochemistry, and Beneficial Brain Effects. **Humana Press**, p. 389–406, 1 jan. 2013. [https://doi.org/10.1007/978-1-61779-803-0\\_29](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-803-0_29).
- [11] PALCZEWSKI, K.; KISER, P.D. As Good as Chocolate, **Science**, v. 340, n. 6132, p. 562–563, 2 maio 2013. <https://doi.org/10.1126/science.1238521>.
- [12] CONNOR, W. E. Harbingers of coronary heart disease: dietary saturated fatty acids

and cholesterol. Is chocolate benign because of its stearic acid content? **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 70, n. 6, p. 951–952, 1 dez. 1999. <https://doi.org/10.1093/ajcn/70.6.951>.

- [13] YUAN, S. et al. Chocolate Consumption and Risk of Coronary Heart Disease, Stroke, and Diabetes: A Meta-Analysis of Prospective Studies, **Nutrients**, v. 9, n. 7, p. 688, 2 jul. 2017. <https://doi.org/10.3390/nu9070688>.
- [14] FANTON, S. et al. The sweet side of dark chocolate for chronic kidney disease patients, **Clinical Nutrition**, v. 40, n. 1, p. 15–26, jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2020.06.039>.
- [15] YANG, J. et al. Dark chocolate intake and cardiovascular diseases: a Mendelian randomization study, *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 968, 10 jan. 2024.. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50351-6>.
- [16] DUARTE, H. M. et al. Association Between Chocolate Consumption and Severity of First Infarction, **International Journal of Cardiovascular Sciences** (2019). <https://doi.org/10.5935/2359-4802.20190039>.
- [17] GREENBERG, J. A. Chocolate intake and diabetes risk, **Clinical Nutrition**, v. 34, n. 1, p. 129–133, fev. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2014.02.005>.
- [18] HALLIWELL, B. Health benefits of eating chocolate? **Nature**, v. 426, n. 6968, p. 787–787, dez. 2023. <https://doi.org/10.1038/426787a>.
- [19] MELLOR, D. D. et al. High-cocoa polyphenol-rich chocolate improves HDL cholesterol in Type 2 diabetes patients, **Diabetic Medicine**, v. 27, n. 11, p. 1318–1321, 18 out. 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1464-5491.2010.03108.x>.
- [20] TOKEDE, O. A.; GAZIANO, J. M.; DJOUSSÉ, L. Effects of cocoa products/dark chocolate on serum lipids: a meta-analysis, **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 65, n. 8, p. 879–886, 11 maio 2011. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2011.64>.
- [21] DE GRAAF, J. et al. Consumption of tall oil-derived phytosterols in a chocolate matrix significantly decreases plasma total and low-density lipoprotein-cholesterol levels, **British Journal of Nutrition**, v. 88, n. 5, p. 479–488, nov. 2002. <https://doi.org/10.1079/BJN2002690>.
- [22] MURSU, J. et al. Dark Chocolate Consumption Increases HDL Cholesterol Concentration and Chocolate Fatty Acids May Inhibit Lipid Peroxidation in Healthy Humans, **Free Radical Biology and Medicine**, v. 37, n.9, p. 1351–1359, nov. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2004.06.002>.
- [23] **The Science of Chocolate**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. <https://doi.org/10.1039/9781847558053>.
- [24] AFOAKWA, E. O. **Chocolate Science and Technology**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781118913758>.

- [25] QUISPE-SANCHEZ, L. et al. Fatty acid profile and rheological properties of cocoa paste from north-eastern Peru, **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 123, p. 105580, 31 jul. 2023. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2023.105580>.
- [26] QUEHENBERGER, O. et al. Lipidomics reveals a remarkable diversity of lipids in human plasma, **Journal of Lipid research**, v. 51, n. 11, p. 3299–3305, 1 nov. 2010. <https://doi.org/10.1194/jlr.M009449>.
- [27] E. B, I.; I, J, A.; O. R, O. Molecular structure, chemical reactivity, stability and vibrational spectroscopic investigation of stearic and palmitic acid using density functional theory, **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 08–12, 2014. <https://doi.org/10.9790/5736-07530812>.
- [28] SILVA et al. Polarized Raman and Infrared Spectroscopy and *ab Initio* Calculation of Palmitic and Stearic Acids in the B<sub>m</sub> and C Form. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 25, p. 4830–4842, 6 jun. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b04117>.
- [29] TOLEDANO, Ó.; ÓSCAR GÁLVEZ. Energetics and structure of Langmuir monolayers of palmitic acid: a DFT study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 21, p. 11203–11213, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1039/C9CP01563A>.
- [30] SANTOS, J. G. S. et al. Computational structural, electronic and optical properties of the palmitic acid in its C form, *Journal of Molecular Modeling*, v. 27, n.5, maio 2021. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04752-x>.
- [31] MACHIDA, N. et al. First-principles Analysis of Stearic Acid Adsorption on Calcite (104) Surface. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, v. 20, n. 4, p. 261–265, 5 ago. 2022. <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2022-041>.
- [32] LIANG, S. H. et al. Characterization of stearic acid adsorption on Ni(111) surface by experimental and first-principles study approach, **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, 31 mar.2011. <https://doi.org/10.1063/1.3562040>.
- [33] BASSEY, I. E.; EDWARD, A. J.; ROBERT, O. O. Comparative Stability-Reactivity Prediction for Stearic Acid and Linolenic Acid using Density Functional Theory, v. 2, n. 1, p. 467–473, 25 jan. 2015. <https://www.researchgate.net/publication/305771163>.
- [34] CHENG, N et al. Computational and experimental research on mechanism of cis/trans isomerization of oleic acid, **Heliyon**, v. 4, n.9, p. e00768, set. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00768>.
- [35] LIU, L. et al. The adsorption of dodecylamine and oleic acid on kaolinite surfaces: Insights from DFT calculation and experimental investigation, **Applied Surface Science**, v. 470, p. 27–35, 14 nov. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.104>.
- [36] BEREZIN, K. V. et al. The Use of IR Spectroscopy and Density Functional Theory for Estimating the Relative Concentration of Triglycerides of Oleic and Linoleic Acids in a Mixture of Olive and Sunflower Seed Oils, **Optics and Spectroscopy**, v. 127, n. 6, p.

955–961, dez. 2019. <https://doi.org/10.1134/S0030400X1912004X>.

- [37] MISHRA, S. et al. An ab initio and DFT study of structure and vibrational spectra of  $\gamma$  form of Oleic acid: Comparison to experimental data, **Chemistry Physics of Lipids**, v. 163, n. 2, p. 207–217, 1 fev. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2009.11.006>.
- [38] KURBAN, S.; FIGEN ERKOÇ; ŞAKIR ERKOÇ. Quantum-chemical treatment of the linoleic acid molecule and two of its conjugated isomers, **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 10, p. 1035–1041, 30 set. 2009. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900046>.
- [39] GOCEN, T.; HAMAN BAYARI, S.; HALUK GUVEN, M. Linoleic acid and its potassium and sodium salts: A combined experimental and theoretical study, **Journal of Molecular Structure**, v. 1150, p. 68–81, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.065>.
- [40] TORRES, A. M. et al. Theoretical study of the interaction between carbon nanotubes and the linoleic acid, an atherogenic polyunsaturated fatty acid. **IFMBE proceedings**, p. 492–495, 1 jan. 2017. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-4086-3\\_124](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4086-3_124).
- [41] WANG, M. et al. Comparison of reactive sites of different conjugated linoleic acid molecules by quantum chemical calculations. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 125, n. 12, 22 out. 2023. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202300089>.
- [42] YANG, D. et al. Internal Factors Affecting the Crystallization of the Lipid System: Triacylglycerol Structure, Composition, and Minor Components. **Molecules/Molecules online/Molecules annual**, v. 29, n.8, p.1847-1847, 18 abr. 2024. <https://doi.org/10.3390/molecules29081847>.
- [43] DECLERCK, A. et al. Characterisation of Fat Crystal Polymorphism in Cocoa Butter by Time-Domain NMR and DSC Deconvolution. **Foods**, v. 10, n. 3, p. 520, 1 mar. 2021. <https://doi.org/10.3390/foods10030520>.
- [44] NISSIM. GARTI; SATO, K. Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems, **Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems**. [s.l.] Informa, 2001. <https://doi.org/10.1201/9781482270884>.
- [45] ARITA-MERINO, N. et al. Quantitative Phase Analysis of Complex Fats during Crystallization, **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 8, p. 5193–5202. 18 jun. 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00416>.
- [46] LETÍCIA SILVEIRA CARDOSO et al. New polymorphic phase of arachidic acid crystal: structure, intermolecular interactions, low-temperature stability and Raman spectroscopy combined with DFT calculations, **RSC Advances**, v. 13, n.48, p. 34032–34044, 1 jan. 2023. <https://doi.org/10.1039/D3RA05388A>.
- [47] CUTINI, M.; MASCHIO, L.; PIERO UGLIENGO. Exfoliation Energy of Layered Materials by DFT-D: Beware of Dispersion! **Journal of Chemical Theory and**

**Computation**, v. 16, n. 8, p. 5244–5252, 1 jul. 2020.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00149>.

- [48] KIELY, E. et al. Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials, **CrystEngComm**, v. 23, n. 34, p. 5697–5710, 1 jan. 2021.  
<https://doi.org/10.1039/d1ce00453k>.
- [49] VAN; NEUMANN, M. A. Validation of experimental molecular crystal structures with dispersion-corrected density functional theory calculations. **Acta Crystallographica**, v. 66, n. 5, p. 544–558, 11 set. 2010. <https://doi.org/10.1107/S0108768110031873>.
- [50] KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 12, p. 120901, 28 set. 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4754130>.
- [51] ANTONY, J.; GRIMME, S. Density functional theory including dispersion corrections for intermolecular interactions in a large benchmark set of biologically relevant molecules., **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 45, p. 5287, 2006.  
<https://doi.org/10.1039/b612585a>.
- [52] MAZUREK, A.; ŁUKASZ SZELESZCZUK; DARIUSZ MACIEJ PISKLAK. Periodic DFT Calculations—Review of Applications in the Pharmaceutical Sciences. v. 12, n. 5, p. 415-415, 1 maio 2020. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12050415>.
- [53] BRANDENBURG, J. G.; GRIMME, S. Dispersion Corrected Hartree–Fock and Density Functional Theory for Organic Crystal Structure Prediction. **Topics in Current Chemistry**, p. 1, 2013. [https://doi.org/10.1007/128\\_2013\\_488](https://doi.org/10.1007/128_2013_488).
- [54] CAETANO, E. W. S. et al. Anhydrous proline crystals: Structural optimization, optoelectronic properties, effective masses and Frenkel exciton energy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 36-48, 9 maio 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.006>.
- [55] RODRÍGUEZ, J. S. et al. Structural and Optoelectronic Properties of the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Glycine Polymorphs and the Glycine Dihydrate Crystal: A DFT Study. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 9, p. 5204–5217, 21 ago, 2019.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00593>.
- [56] CAETANO, E. W. S. et al. Investigating the molecular crystals of L-Alanine, DL-Alanine,  $\beta$ -Alanine, and Alanine hydrogen chloride: Experimental and DFT analysis of structural and optoelectronic properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 1300, p. 137228-137228, 3 dez. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137228>.
- [57] SILVA et al. Improved description of the structural and optoelectronic properties of DNA/RNA nucleobase anhydrous crystals: Experiment and dispersion-corrected density functional theory calculations. **Physical Review**, v. 96, n. 8, 17 ago. 2017.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.085206>.
- [58] PAULA, V. F. DE et al. Optical absorption measurements and optoelectronic DFT calculations for ethanol solvated quercetin and anhydrous/hydrated quercetin crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 312, p. 123242, 21 maio 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123242>.

- [59] SILVA, J. B. et al. Vibrational spectroscopy and phonon-related properties of monoclinic GABA, a non-proteinogenic inhibitory neurotransmitter amino acid. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 52, n. 7, p. 1294–1307, 18 maio 2021. <https://doi.org/10.1002/jrs.6134>.
- [60] ZANATTA, G. et al. First-generation antipsychotic haloperidol: optical absorption measurement and structural, electronic, and optical properties of its anhydrous monoclinic crystal by first-principle approaches, **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 16, p. 13629–13640, 1 jan. 2018. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01548A>.
- [61] ALBUQUERQUE, E. L. et al. **Quantum Chemistry Simulation of Biological Molecules**, Cambridge University Press, 2020. <https://doi.org/10.1017/9781108774956>.
- [62] MORENO, E. et al. The C form of n-hexadecanoic acid, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, v. 62, n. 3, p. o129-o131, 11 fev. 2006. <https://doi.org/10.1107/S0108270106003106>.
- [63] MORENO-CALVO, E. et al. Competing intermolecular interactions in the high-temperature solid phases of even saturated carboxylic acids (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>H to C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>H), **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 47, p. 13141–13149, 27 out. 2009. <https://doi.org/10.1002/chem.200901831>.
- [64] S. ABRAHAMSSON; I. RYDERSTEDT-NAHRINGBAUER., The crystal structure of the low-melting form of oleic acid, **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 12, p. 1261–1268, 1 dez. 1962. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62003321>.
- [65] ERNST, J.; SHELDRIK, W. S.; JÜRGEN-HINRICH FUHRHOP. Die Strukturen der essentiellen ungesättigten Fettsäuren, Kristallstruktur der Linolsäure sowie Hinweise auf die Kristallstrukturen der α-Linolensäure und der Arachidonsäure / The Structures of the Essential Unsaturated Fatty Acids. Crystal Structure of Linoleic Acid and Evidence for the Crystal Structures of α-Linolenic Acid and Arachidonic Acid. **Zeitschrift für Naturforschung. B, A journal of chemical sciences**, v. 34, n. 5, p. 706–711, 1 maio 1979. <https://doi.org/10.1515/znb-1979-0512>.
- [66] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 14 maio 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4869598>.
- [67] CLARK, S. J. et al. First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 5/6, 1 jan. 2005.. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [68] SEGALL, M. D. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2717–2744, 8 mar. 2002.. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [69] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 12 nov. 1979.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.

- [70] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [71] TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 7, 20 fev. 2009.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.
- [72] PACK, J. D.; MONKHORST, H. J. “Special points for Brillouin-zone integrations”—a reply. **Physical Review B**, v. 16, n. 4, p. 1748–1749, 15 ago. 1977.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>.
- [73] J.D. PACK, H.J. Monkhorst, “Special points for Brillouin-zone integrations”—a reply, **Phys Rev B** 16 (1977) 1748–1749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>.
- [74] PFROMMER, B. G. et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. **Journal of Computational Physics**, v. 131, n. 1, p. 233–240, 1 fev. 1997.  
<https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>.
- [75] GROSS, U.; KOHN, W. Time-Dependent Density-Functional Theory. **Advances in Quantum Chemistry**, p. 255–291, 1 jan. 1990. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60600-0](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60600-0).
- [76] RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 19 mar. 1984.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [77] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [78] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 15 jan. 1988. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [79] KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 72, n. 1, p. 650–654, jan. 1980. <https://doi.org/10.1063/1.438955>.
- [80] M.J. FRISCH, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J. V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark,



J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, **Gaussian16 Revision C.01**, (2016).

- [81] MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117–129, fev. 1981. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2).
- [82] O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839–845, 2008. <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.
- [83] R. DENNINGTON, T.A. Keith, J.M. Millam, **GaussView Version 6**, (2019).
- [84] LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **J. Comput. Chem.**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 8 dez. 2011. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- [85] HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica Chimica Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977. <https://doi.org/10.1007/BF00549096>.
- [86] PERDEW, J. P. et al. Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory. v. 114, n. 11, p. 2801–2806, 14 mar. 2017. <https://doi.org/10.1073/pnas.1621352114>.
- [87] PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 28, n. S19, p. 497–523, 19 jun. 2009. <https://doi.org/10.1002/qua.560280846>.
- [88] PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. **Physical Review Letters**, v. 51, n. 20, p. 1884–1887, 14 nov. 1983. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.1884>.
- [89] HEDIN, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. **Physical Review**, v. 139, n. 3A, p. A796–A823, 2 ago. 1965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796>.
- [90] MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, out. 1955. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- [91] BULTINCK, P. et al. Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 14, p. 144111, 14 abr. 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2715563>.
- [92] FOX, M.; BERTSCH, G. F. Optical Properties of Solids. **American Journal of Physics**, v. 70, n. 12, p. 1269–1270, dez. 2002. <https://doi.org/10.1119/1.1691372>.